

## Projet OZONE

### **polluant gazeux oxydant de l'atmosphère**

**Rapport final** de la convention d'attribution de subvention A2022-SEL-UDVN du 2022-09-14 à la fédération FNE83, géré par l'association membre ACTEnergies.

#### PREAMBULE

Les livrables demandés sont lités dans la convention à l'article 6 de [l'arrêté d'attribution de la subvention](#)

A ce titre, le bénéficiaire informera le SEL du déroulement de l'étude au fur et à mesure de son avancement et devra notamment fournir :

- *un rapport intermédiaire : mise en œuvre des matériels et des premiers essais départementaux (novembre 2022) permettant à l'administration de débloquer le solde de la subvention*
- *une nouvelle exploitation régionale des potentiels d'oxydation de mesures d'ozone, de dioxyde d'azote et de monoxyde d'azote par caractérisation des sites selon  $O3 = A * P_{nox} + B$  ;*
  - de mesures Atmosud (plus de 2/3 des sites)
  - de mesures circonstanciées avec le matériel acquis
- *une exploitation régionale des potentiels oxydatifs de mesures d'ozone et de dioxyde d'azote selon des formulations du type  $OXA = a * O3 + b * NO2$ ,*
  - de mesures Atmosud (plus de 1/2 des sites)
  - de mesures circonstanciées avec le matériel acquis
- *une exploitation statistique des données sans et avec les outils  $P_{nox}$  et OXA*
- *la publication de ces procédures et de ses résultats.*

Lors de la première année, deux réunions ont eu lieu les [4 nov 2021](#) et le [22 juin 2022](#).

Le rapport final **2021-2022** est daté du [15 juillet 2022](#)

Durant l'année **2022-2023** un rapport intermédiaire fut envoyé en date du [30 nov. 2022](#)

Une réunion s'est tenue le [11 janvier 2023](#) et la dernière le [19 octobre 2023](#) pour présenter les livrables selon le plan repris ci-après :

- 1 Potentiel oxydant Pnox.
- 2 Pollution oxydante OXA
- 3 Exploitation mesures Atmosud
- 4 Mesures circonstanciées
- 5 Bilans (financier., conclusions, perspectives...)

#### Les polluants de l'air ambiant affectent la population et la biodiversité.

L'ozone est non seulement un polluant mais aussi un GES, gaz à effet de serre pour 14 %. De plus, il contribue malheureusement à [diminuer la décarbonatation par les arbres et les plantes](#) qui réagissent et dépensent leurs énergies à produire des antioxydants néfastes pour la production d'oxygène. Les dommages des pluies acides furent d'abord attribués, en Allemagne et dans les Vosges, aux oxydes de soufre et d'azote. Le Pr Pierre Dizengremel note que l'attention s'est tournée vers l'ozone, principal polluant atmosphérique incriminé lors des mesures réalisées en forêt avec une prédominance en fin de printemps et en été.

Les études médicales mentionnent que **les radicaux libres engendrés par la pollution**, une alimentation déséquilibrée, **le tabac**, **le soleil**, l'excès de sport ou un mode de vie stressant peuvent endommager l'ADN et, à terme, participer à un état inflammatoire chronique favorisant la survenue de certains cancers. La surveillance du bon équilibre entre ces radicaux libres et les défenses de l'organisme pour les neutraliser est donc essentielle.

Les laboratoires médicaux proposent des tests de **stress oxydatif** du patient pour obtenir une vue sur les lésions potentielles associés à un stress oxydatif et réaliser le **dosage des principaux oligoéléments et vitamines impliqués dans le processus du stress oxydatif**. Source : <https://www.cerballiance.fr/fr/preparer-ma-visite/bilan-du-stress-oxydatif>

Si le test de stress oxydatif n'est pas remboursé par la sécurité sociale, celui du cholestérol LDL oxydé qui caractérise un diabète chronique de type 2 l'est. Ce marqueur très précoce, sub-clinique est **prédictif de la pathologie oxydative lipidique**. Son excès est le reflet d'une oxydation organique non maîtrisée et est un facteur de risque athéromateux et cardio-vasculaire. Source : [https://www.laboratoirebarbier.bio/bilans\\_specialises/ldl-oxyde/](https://www.laboratoirebarbier.bio/bilans_specialises/ldl-oxyde/).

Si les microparticules causent cinq fois plus de décès prématurés que les polluants gazeux oxydants, nul doute que les microparticules oxydantes en sont les principales responsables. Une mesure de leur potentiel oxydant intrinsèque (PO) a été proposée comme un indicateur complémentaire à la mesure réglementaire de leur masse afin de mieux caractériser leur toxicité. (étude Potox de l'ADEME).

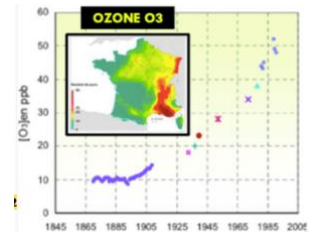
Les particules ultrafines de moins d'un micron, invasives jusque dans le cerveau, sont citées au nombre des causes de maladies neurodégénératives (Alzheimer, Parkinson, ...). Le nombre de patients invalides dépasse le million.

### L'ozone est un polluant naturel, en excès

Le gaz carbonique est un gaz aujourd'hui redouté car, en excès par sur-combustion de matières carbonées, il conduit à un dérèglement du cycle du carbone.

L'ozone stratosphérique à une concentration biocide de 10.000 µg/m<sup>3</sup> bloque le rayonnement solaire nocif. Toute la vie sur Terre s'est adaptée à ce rayonnement solaire filtré, protecteur.

Le mauvais ozone troposphérique à une concentration d'environ 100 µg/m<sup>3</sup>, cent fois plus faible, pose de sérieux problèmes parce que sa concentration a été multipliée par cinq en un siècle.



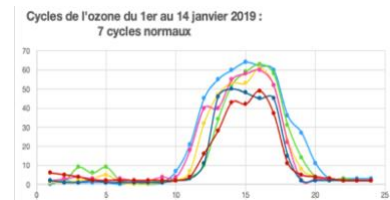
### L'ozone troposphérique : cycles journaliers de production – destruction

L'ozone est essentiellement produit par l'action diurne des rayons ultraviolets UV sur l'oxygène. Une partie (20%) provient d'échanges avec la stratosphère.

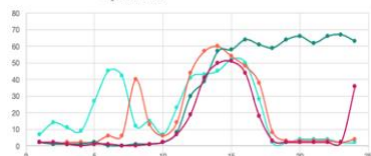
L'ozone est normalement détruit la nuit si bien que sur l'année le bilan devrait être nul si les cycles n'étaient pas déréglés.

Trois types de cycles journaliers peuvent être distingués comme ceux représentés ci-contre durant la période du 1<sup>er</sup> au 14 janvier 2023 (réf A19H Claret CYCLES) dont :

- 7 cycles normaux (en haut ci-contre) de formation photochimique diurne, sur une durée réduite, avec une intensité remarquable : l'hiver, le pic d'ozone est du tiers de ceux de l'été (pics de près de 150 µg/m<sup>3</sup>). La moyenne est faible, de **14 µg/m<sup>3</sup>**, alors que les pics culminent de 44 à 63 µg/m<sup>3</sup>

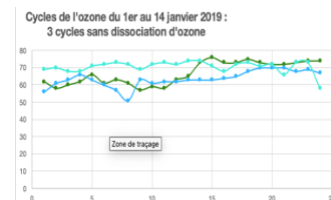


Cycles de l'ozone du 1er au 14 janvier 2019 : 4 perturbés



- 4 cycles perturbés qui présentent une moyenne améliorée de **23 µg/m<sup>3</sup>**. Un cycle montre que l'ozone formé peut ne pas être détruit. Un autre présente un taux d'ozone nocturne étonnant avant le lever du soleil.

- 3 cycles sans dissociation d'ozone avec accumulation d'ozone à **67 µg/m<sup>3</sup>**. Attestent-ils que, dans 20% des cas, l'ozone ne provient pas d'une production-destruction d'ozone mais d'échange avec les couches d'ozone en altitude ? L'augmentation d'ozone doit alors être attribué à des phénomènes météorologiques.



## 1 L'OZONE ET LES OXYDES D'AZOTE : Pnox

### 1.1 Pnox, potentiel oxydant des oxydes d'azote (ratio molaire)

La relation d'oxydo-réduction des couples (O<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>) et (NO<sub>2</sub>, NO), dite cycle de Chapman s'écrit : O<sub>2</sub> + NO<sub>2</sub> ⇌ O<sub>3</sub> + NO.

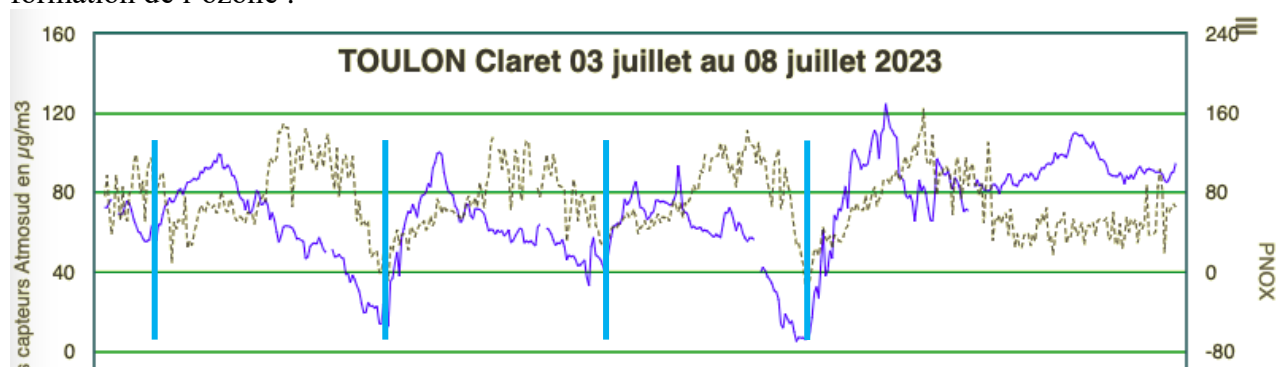
Elle implique une proportionnalité selon (O<sub>3</sub>) = K\*(NO<sub>2</sub>)/(NO)

Le potentiel oxydant du couple des oxydes d'azote Pnox est défini par le logarithme du ratio molaire oxydant sur réducteur, c'est-à-dire par Pnox = Log<sub>10</sub>((NO<sub>2</sub>)/(NO)).

Pnox est négatif lorsque le monoxyde d'azote domine notamment au moment d'une combustion et positif après l'oxydation rapide du monoxyde par l'oxygène de l'air :  $2\text{NO} + \text{O}_2 \Rightarrow 2\text{NO}_2$ .

### 1.2 Formation d'ozone, fonction du ratio molaire des oxydes d'azote lors

Les graphes de l'ozone (O3 en trait bleu) et du potentiel oxydant des oxydes d'azote (100\*Pnox en pointillés) montre clairement qu'ils augmentent concomitamment le matin lors de la formation de l'ozone :



L'observation montre que l'augmentation du ratio des oxydes d'azote intervient en même temps ou postérieurement à celle de l'ozone (trait bleu vertical) :



Lors de la première année, il a été observé une corrélation entre les moyennes d'ozone journalier ou mensuel (O3) avec les potentiels oxydants des oxydes d'azote (Pnox).

Il nous paraît intéressant de poursuivre l'approfondissement de la relation  $\text{O}_3 = K \cdot \text{Pnox}$  lors de la seule formation d'ozone, diurne ; ce qui impliquera de trier les données entre le jour et la nuit.

Dorénavant il faut considérer que les résultats obtenus avec un calcul de Pnox moyen ne peuvent être qu'indicatifs.

Les résultats de compilation de l'ozone O3 et des Pnox qui vont suivre sont néanmoins intéressants comme l'avaient été ceux consignés dans les rapports antérieurs.

### 1.3 Pnox et éloignement des mesures aux sources

L'exploitation de Pnox permet surtout de situer une station par rapport aux sources environnantes car plus la source est proche plus le monoxyde d'azote réducteur sera présent limitant le dioxyde d'azote qui est officiellement la référence.

C'est pourquoi l'implantation d'une station de mesure doit satisfaire un « *rapport R de la moyenne annuelle de monoxyde d'azote sur celle de dioxyde d'azote inférieur à 1,5* » précisant « *Il convient également de connaître les puits potentiels de pollution au point de mesure. Ainsi, pour l'ozone, il convient d'éviter la proximité de sources potentielles de précurseurs ou de destructeurs de l'ozone (type NO) : rues "canyon", bouches d'aération de parkings souterrains, débouchés de tunnels routiers, stations services, stations de taxis, de bus etc..* »

Une station de mesure doit être implantée à distance d'une source telle que  $\text{NO}/\text{NO}_2 < 1,5$  soit  $\text{NO}_2/\text{NO} > 0,66$  ou en fraction molaire  $(\text{NO}_2/\text{NO}) > (46/30) \cdot 0,66$  soit  $(\text{NO}_2/\text{NO})_{\text{molaire}} > 1$ .

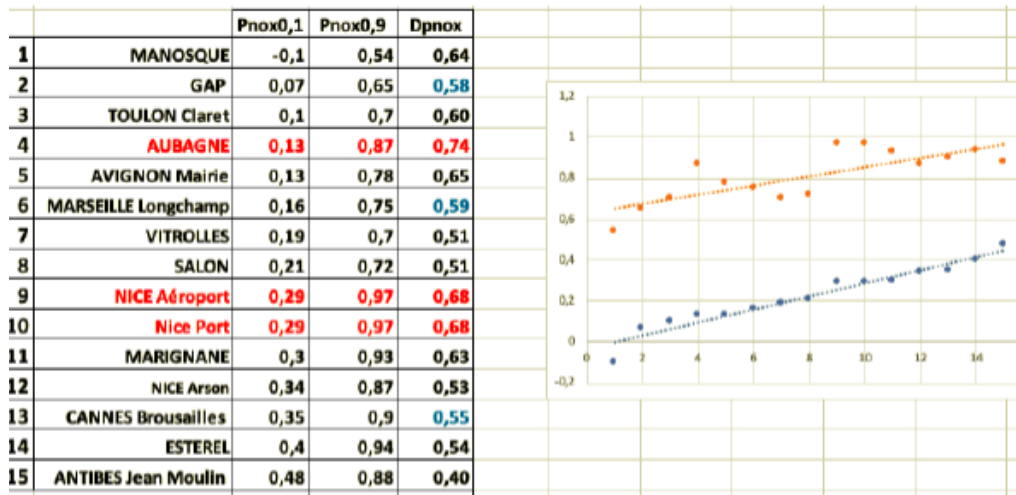
**Le potentiel oxydant Pnox moyen annuel doit être non réducteur tel que Pnox >0**

Les résultats des mesures d'Atmosud compilés sur les 15 stations de la région Sud-Provence-Alpes-Côte-d'Azur montrent que la condition est respectée : les moyennes des Pnox sont positifs.

Source : Ecole des Mines de Douai - Département Chimie et Environnement.

EVOLUTION DE LA CLASSIFICATION ET DES CRITERES D'IMPLANTATION DES STATIONS DE MESURE DE LA QUALITE DE L'AIR. PARTICIPATION A LA REACTUALISATION DU GUIDE DE CLASSIFICATION DES STATIONS. Novembre 2010. [https://www.lcsqa.org/system/files/media/documents/14\\_r\\_classtat\\_2010\\_v12-11-2010.pdf](https://www.lcsqa.org/system/files/media/documents/14_r_classtat_2010_v12-11-2010.pdf)

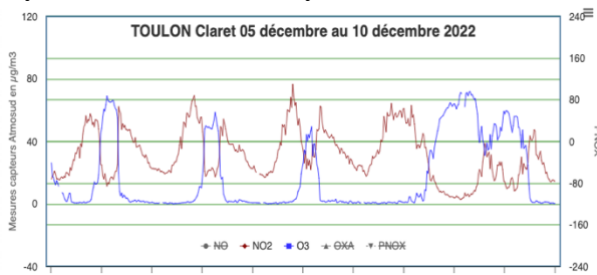
Exemple par exploitation des Pnox minimal (percentiles 10% en bleu) et Pnox maximal (percentiles 10% en bleu).



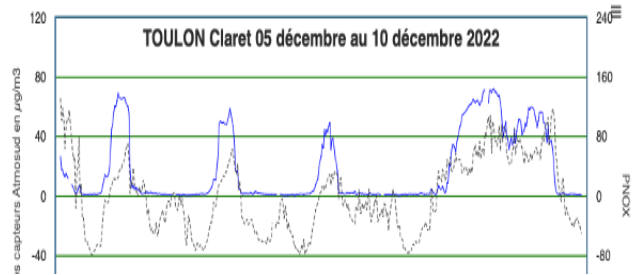
**Remarque :**

Sur les graphes ci-dessous, le taux d'ozone (O3) lorsque le monoxyde d'azote réducteur est prédominant sur le dioxyde d'azote (NO2) c'est-à-dire lorsque Pnox est négatif.

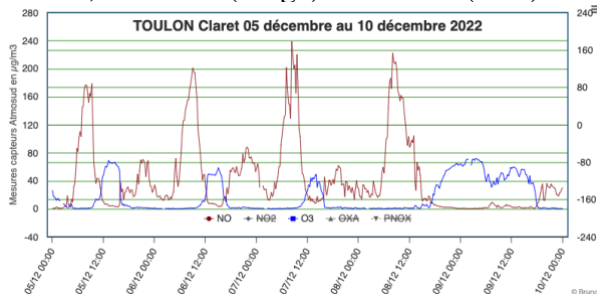
Cycle O3 (bleu) et dioxyde (NO2)



Jusqu'à O3 nul quand Pnox < 0 ou NO > NO2



En fait, NO émis (rouge) écrase O3 (bleu) :



## 1.4 La station TOULON-Foch de trafic n'est-elle pas trop près des sources ?

Durant trois à quatre mois d'hiver, le dioxyde d'azote (réglementé) est minoré par rapport au monoxyde d'azote car les Pnox mensuels y sont négatifs notamment en comparaison à Toulon Claret, station de fond.

**TOULON-Foch de 2016 à 2022**  
L'air y est réducteur en hiver ( $P_{nox} < 0$ ).  
Pnox mensuel varie de -0,36 et culmine à 0,4.



En s'éloignant, la proportion de dioxyde augmente comme l'atteste les potentiels oxydants plus élevés à la station Toulon Claret, 600 mètres au Nord-Ouest de celle de Toulon Foch :

**TOULON-Claret de 2017 à 2022**  
Pnox est généralement positif



## 1.5 Evolution des potentiels oxydants des oxydes d'azote

L'évolution des Pnox moyens annuels montre que le ratio  $NO_2/NO$  a évolué à la hausse sur la période 2012-2019.

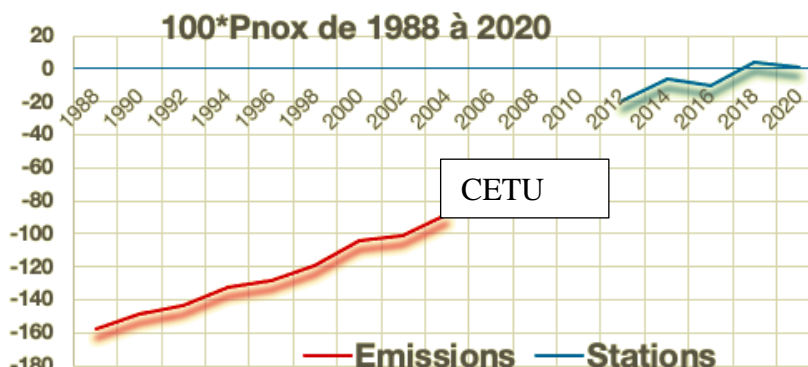
A l'émission des sources de combustions (carburants normes EURO, voitures, bateaux, fuel domestique) les efforts consentis ont conduit à augmenter le ratio moyen  $NO_2/NO$  devenu oxydant en 2017 ( $P_{nox} > 0$ )

L'étude du CETU en 2014 (résultats antérieurs à 2013) fait état de ratio  $NO_2/NO_x$  ( $NO_x = NO + NO_2$ ) les week-ends, sans camion, de 0,22. Cela correspond à des ratios  $NO_2/NO$  de 0,28 ( $P_{nox} = -0,74$ ) ou  $100 * P_{nox} = -74$ .

On constate que l'évolution technique favorise l'augmentation du potentiel oxydant des oxydes d'azote anthropiques.

Cette tendance favorise l'oxydation des composants chimiques de l'air par suppression des composés réducteurs d'ozone tels que le monoxyde d'azote NO mais

aussi le monoxyde de carbone CO, réglementé à la baisse lors des contrôles techniques.



## 1.6 Conclusions sur les potentiels oxydants des oxydes d'azote Pnox

$P_{nox} = \text{Log}_{10}(NO_2/NO \text{ molaires})$  caractérise l'éloignement des mesures aux sources.

$P_{nox}$  sur un site de mesures augmente avec les années démontrant que la réduction du dioxyde d'azote s'accompagne malheureusement d'une augmentation de  $P_{nox}$  favorable à celle de l'ozone.

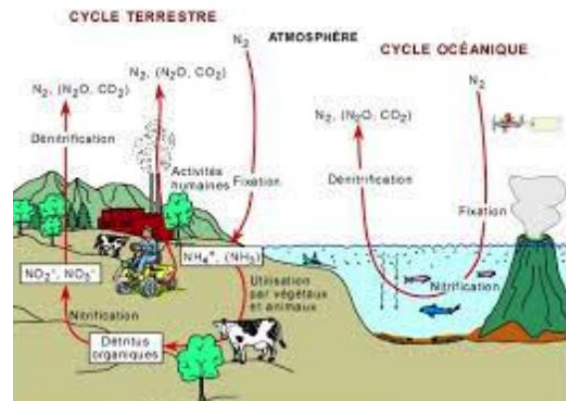
$P_{nox}$  augmente concomitamment avec la formation de l'ozone : cette propriété pourrait être étudiée pour déterminer la constante K de formation de l'ozone selon  $O_3 = K * P_{nox}$

Réduire  $P_{nox}$  ou  $NO_2/NO$  plutôt que le seul  $NO_2$

**Réduire le seul NO<sub>2</sub> n'est pas la solution ;  
il faudrait réduire NO<sub>2</sub>/NO**

**NO<sub>2</sub> conduit à l'acide nitrique HO-NO<sub>2</sub> (HNO<sub>3</sub>)  
bien plus acide que l'acide nitreux HO-NO  
(HNO<sub>2</sub>)**

**Pnox est un marqueur de l'oxydation  
de l'atmosphère :  
Quelle est l'influence de cette oxydation de l'air  
(Pnox et O<sub>3</sub>) sur le cycle de l'azote ?**



## 2 La pollution oxydante OXA, tiers de la somme O3+NO2, est un indice objectif fiable

### 2.1 Visualisation citoyenne des polluants par les associations

Nous respirons une douzaine de mètres cube d'air par jour contenant essentiellement les polluants gazeux oxydants O3, NO2 et les polluants micro-particulaires évalués par PM2,5, tous exprimés en µg/m3.

La pollution gazeuse à deux composantes doit être représentée par O3 et NO2 **ou OXA et NO2**.

Ces derniers s'affichent sur une même échelle avec le même seuil de 40 µg/m3.

La représentation graphique a été réalisée par Bruno Coiffier, administrateur de FNE83 et de l'APE de St Mandrier. Cette application est disponible à l'adresse : [www.ape83430.fr/actenergies/](http://www.ape83430.fr/actenergies/)

**Les taux de polluants dans la colonne de droite sont ceux au temps du téléchargement.**

La pollution oxydante OXA (en noir) dépend d NO2 et essentiellement de O3. Elle ne devrait pas dépasser la valeur seuil de 40 µg/m3. Cette valeur correspond au tiers de la limite horaire de 120 µg/m3 pour l'ozone durant 8 heures.

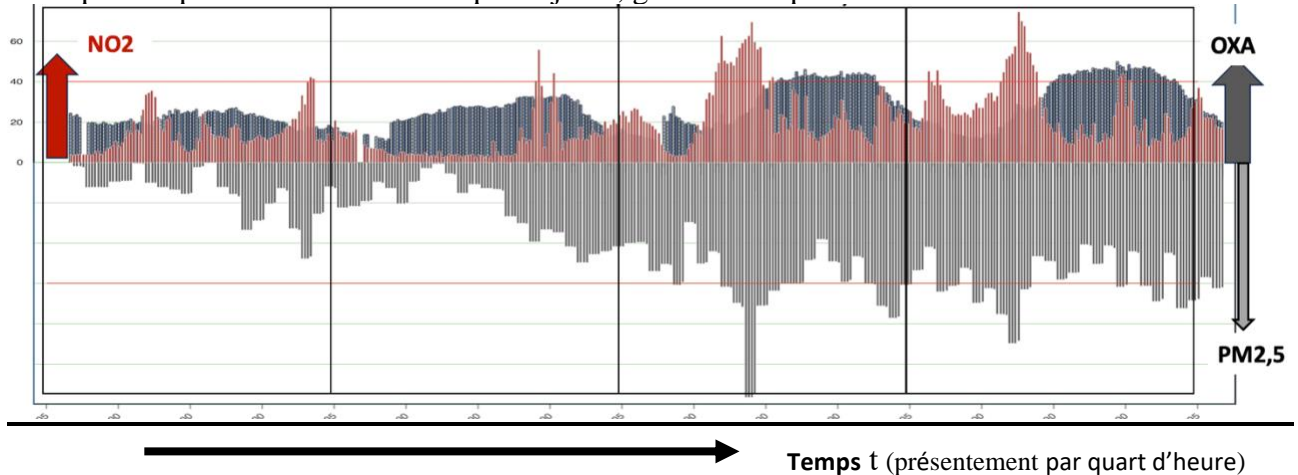
La pollution oxydante au dioxyde NO2 (en rouge) agit très vite car acide. Elle est réglementée à moins de 40 µg/m3, en moyenne annuelle.

La pollution particulaire PM2,5 (en gris) est représentée en sens inverse pour s'additionner d'un coup d'œil à la pollution gazeuse.

**La hauteur de chaque colonne, cumul des polluants, exprime la pollution totale au temps t.**

**L'épaisseur de ce serpent témoigne du degré de pollution de l'air ambiant.**

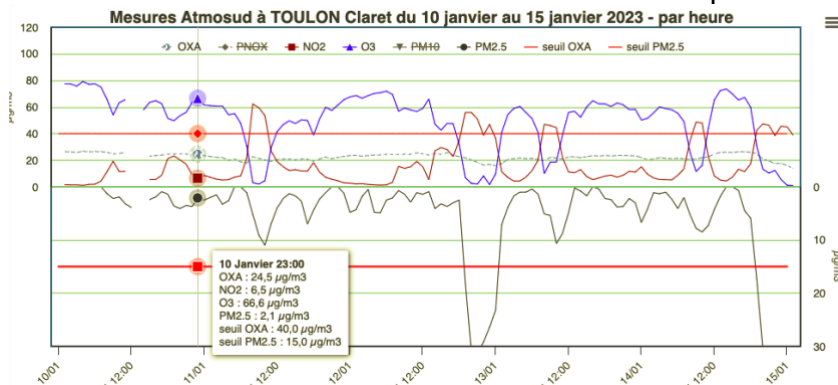
Exemple des polluants mesurés sur quatre jours, graduations par 6 h :



L'application demande les dates de début et de fin de la consultation puis le choix de la station ATMOSUD. Pour l'affichage le choix des graphes, en colonnes ou en courbe (ci-dessous), est requis ainsi que l'horaire d'été ou d'hiver. L'application permet d'afficher les polluants NO2, OXA, PM2,5 mais aussi O3 et Pnox, logarithme molaire de NO2/NO. Elle permet de télécharger le tableau des données mentionnant leurs moyenne, écart-type et percentiles.

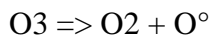
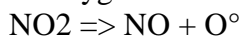
Exemple de courbes de 4 jours d'hiver :

Quand le taux d'ozone O3 est faible nous sommes confrontés au polluant acide NO2



## 2.2 L'hypothèse OXA = (O3 + NO2)/3

Les deux polluants oxydants de l'air NO2 et O3 sont susceptibles d'oxyder un composé en libérant un oxygène actif O° :



Selon ces considérations, la masse totale OXA d'oxygène potentiellement actif O° de ces deux polluants est la somme

$$\text{OXA} = 16 \cdot (\text{O}_3) / 48 + 16 \cdot (\text{NO}_2) / 46$$

**Théoriquement la somme est égale à (O3+1,04\*NO2)/3**

On admet que OXA moyenne l'action potentielle des polluants oxydants O3 et NO2 selon  $\text{OXA} = (\text{O}_3 + \text{NO}_2) / 3$

Nous disposons d'un appareil qui évalue la somme des deux polluants soit  $(\text{O}_3 + \text{NO}_2) = 3 \cdot \text{OXA}$

## 2.3 OXA existe en bibliographie

2.3.1 Christian Seigneur dans « La pollution photochimique : les polluants gazeux » Laboratoire commun École des Ponts ParisTech / EDF R&D déclare qu'à l'état stationnaire « **la somme de NO2 et O3 reste constante** ». (page 6/18).

La première égalité donne :

$$[\text{O}_3] = (k_2 [\text{NO}_2]) / (k_1 [\text{NO}])$$

Par ailleurs, la somme des oxydes d'azote doit rester constante :

$$[\text{NO}] + [\text{NO}_2] = [\text{NO}]_0 + [\text{NO}_2]_0$$

où l'indice 0 dénote la concentration initiale. Par ailleurs, puisque chaque molécule d'ozone consommée donne une molécule de NO2 et que chaque molécule de NO2 photolysée donne une molécule d'ozone, la somme de O3 et NO2 reste constante :

$$[\text{O}_3] + [\text{NO}_2] = [\text{O}_3]_0 + [\text{NO}_2]_0$$

Il conclut, page 17/18 : « Une réduction (du précurseur NOx ou COV) peut s'avérer contre-productive car elle peut mener à une concentration d'ozone ». Source [http://cerea.enpc.fr/fich/support\\_cours/POLU1\\_2012-2013/Pollution\\_photochimique\\_gazeuse.pdf](http://cerea.enpc.fr/fich/support_cours/POLU1_2012-2013/Pollution_photochimique_gazeuse.pdf)

Source : <https://drive.google.com/drive/u/0/search?q=oxo>

### 2.3.2 Analyse de la relation entre les taux de O3, NO2 et NO en Grade-Bretagne :

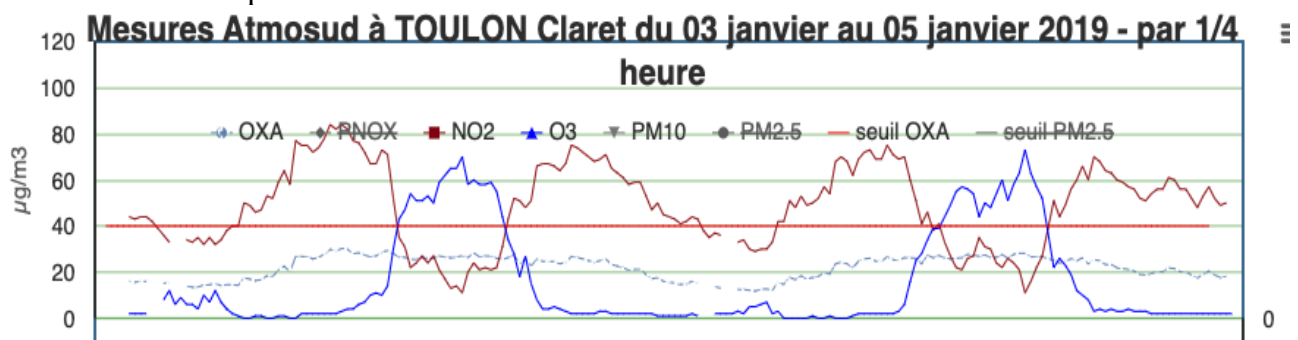
Clapp and Jenkin (2001) have analysed the relationships between ambient *daylight* concentrations of O<sub>3</sub>, NO and NO<sub>2</sub> as a function of NO<sub>x</sub> from rural and urban stations across the UK. They introduce a variable 'OX', which represents the total concentration of oxidant, by adding the concentrations of O<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> together. With ppb units:

$$[\text{OX}] = [\text{O}_3] + [\text{NO}_2]$$

NB Beaucoup d'analyses expriment O3 par rapport à NOx=NO2+NO c'est-à-dire à comparer un oxydant O3 par rapport à une somme incluant un oxydant et un réducteur ce qui revient en fait à évaluer le cycle de l'oxygène (O2>O3) par rapport à celui de l'azote (NO>NO2).

## 2.4 O3 et NO2 : Ozone et dioxyde d'azote sont interdépendants

2.4.1 Quand l'ozone (O3) augmente, le dioxyde d'azote (NO2) diminue et réciproquement comme le montre cet exemple :





La visualisation graphique suggère que OXA est constant le jour à une valeur OXA-diurne plus élevée que la nuit OXA-nocturne.

De fait la pollution oxydante OXA journalière est une moyenne de valeurs de jour et de nuit.

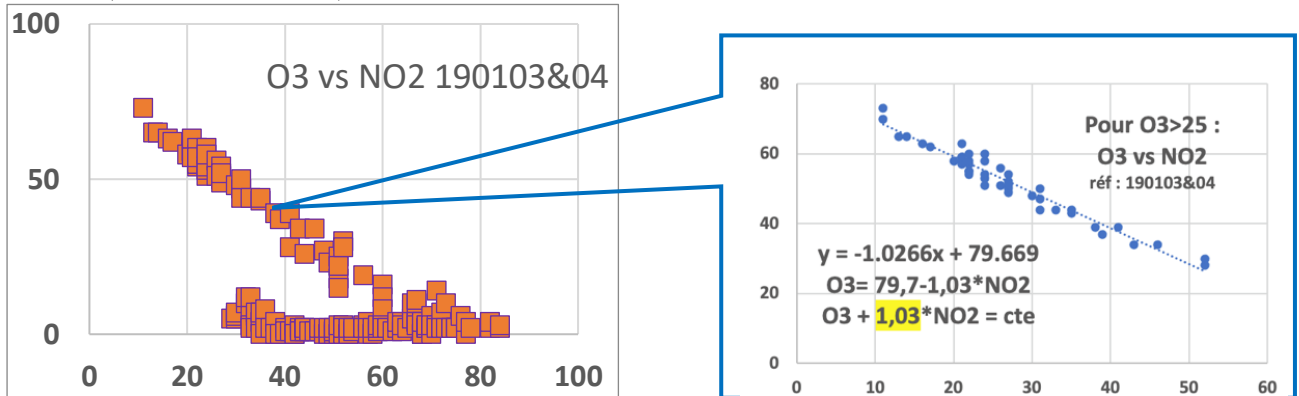
### 2.4.2 L'ozone O3, fonction linéaire des taux de dioxyde d'azote NO2 pour des taux d'ozone diurne

La représentation graphique des taux d'ozone (tri croissant en ozone) en fonction de ceux de dioxyde d'azote des mesures ATMOSUD des 3 et 4 janvier 2019 (graphe précédent de deux pics d'ozone similaires) montre que les taux d'ozone (O3), pour des valeurs d'ozone de plus de 25 µg/m3, sont en autorégulation avec le dioxyde d'azote (NO2) selon l'expression :

$$O3 = 79,7 - 1,03 * NO2$$

ou bien  $O3 + 1,03 * NO2 = \text{constante}$  ; relation peu différente de la relation théorique

$$OXA = (O3 + 1,043 * NO2) / 3$$

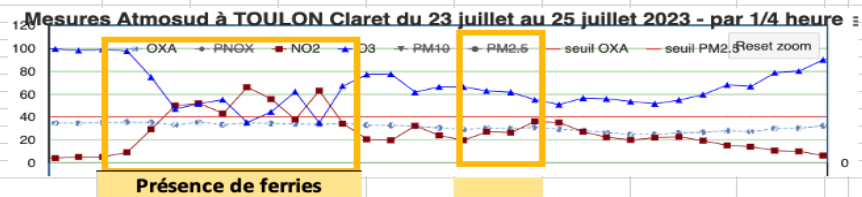


### 2.4.3 Validation de l'expression $O3 + c * NO2 = \text{constante}$ par variation du coefficient c

Le tableau recense les taux horaires de NO2, O3 et OXA du 23 juillet à 18h au 24 juillet 2023 à 6h à partir des mesures ATMOSUD relevées à Toulon-Claret, visualisées en graphes ci-dessous.

Les variations horaires de dioxyde d'azote DNO2 et d'ozone DO3 se compensent selon l'observation « Quand l'un augmente, l'autre diminue ».

	23-juil-23		Mesures Atmosud à Toulon Claret					24-juil-23		
Heure	18	19	20	21	22	23	24	1	2	6
NO2	4	29	66	34	24	36	20	15	6	4
O3	99	75	35	67	66	55	53	68	90	107
OXA	35	35	35	35	30	31	25	28	32	37
DNO2		25	37	-32	-10	12	-16	-5	-9	-2
DO3		-24	-40	32	-1	-11	-2	15	22	17
DOXA		0	0	0	-5	1	-6	3	4	5
		Présence de ferries			Ferry					



OXA=(O3+a*NO2)/3					Moy.	+/-
Heure	18	19	20	21		
a= 0.8	34.1	32.7	29.3	31.4	31.9	2.05
a= 0.9	34.2	33.7	31.5	32.5	33.0	1.22
a= 0.95	34.3	34.2	32.6	33.1	33.5	0.83
a= 1	34.3	34.7	33.7	33.7	34.1	0.50
a= 1.05	34.4	35.2	34.8	34.2	34.6	0.41
a= 1.1	34.5	35.6	35.9	34.8	35.2	0.67
a= 1.2	34.6	36.6	38.1	35.9	36.3	1.44
a=48/46	1.043	34.4	35.1	34.6	34.6	0.40

$$mO3/mNO2 = 48/46$$

$$OXA = (O3 + 1,043 * NO2) / 3$$

$$1.0435$$

formule massique à la neutralisation molaire de NO en NO2 par O3

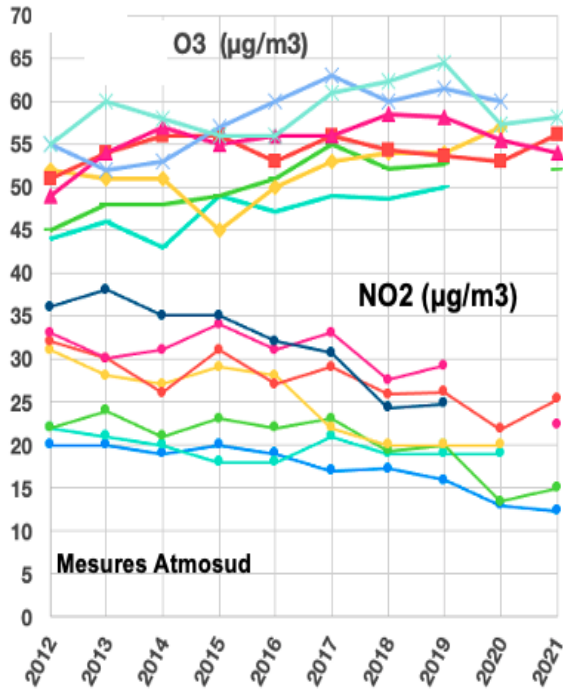
Réf : OXA 230723

A partir des valeurs Atmosud de NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub>, l'expression  $OXA = O_3 + c \cdot NO_2$  est calculée en moyenne sur 4 heures (Moy) en faisant varier le coefficient c. Par pas de c de 0,5, il s'avère que l'écart type (ou fiabilité de la constante OXA) est minimale pour c=1,05.

Pour la valeur théorique c=1,043, l'écart-type est abaissé de 0,41 à 0,40. Cqfd.

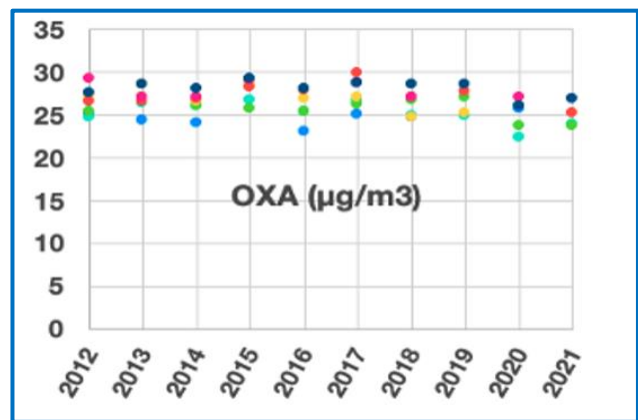
L'erreur sur  $OXA = (O_3 + NO_2)/3$  (c=1) est de  $0,5/34,1 = 1,5\%$ .

### 2.5 OXA est un indicateur objectif de la pollution gazeuse



Au fil des années 2018 à 2021, dans les stations Atmosud, l'ozone (O<sub>3</sub>) augmente et (NO<sub>2</sub>) diminue. Leurs taux varient de +/- 20% environ.

L'incertitude sur la pollution oxydante (OXA) somme des polluants (O<sub>3</sub>) et (NO<sub>2</sub>) devrait être aussi élevée. Il n'en est rien. Les indices OXA diffèrent de plus ou moins 10 %.



### 2.6 OXA est un indicateur global et objectif de la pollution gazeuse

En conclusion,

- Les deux polluants oxydants NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> sont interdépendants et s'auto-régulent
- Une application qui visualise les taux de chacun des polluants NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub> et calcule la pollution oxydante OXA ainsi que le potentiel oxydant des oxydes d'azote P<sub>nox</sub> en fonction du temps (au quart d'heure, heure, jour, mois, année) est disponible à partir des mesures de ATMOSUD : [www.ape83430.fr/actenergies/](http://www.ape83430.fr/actenergies/)
- La pollution oxydante OXA est environ le tiers de la somme des polluants oxydants selon  $OXA = (O_3 + 1,04 \cdot NO_2)/3$
- Il conviendrait de distinguer la pollution oxydante OXA diurne et nocturne pour des résultats plus précis de pollution oxydante mais surtout de potentiel oxydant des oxydes d'azote qui n'est en corrélation que le jour avec l'ozone en formation


### 3 Exploitation des mesures ATMOSUD

Cette exploitation consiste en l'analyse des données Atmosud ou de données publiques Godair).

#### 3.1 La pollution oxydante est spatio-temporelle

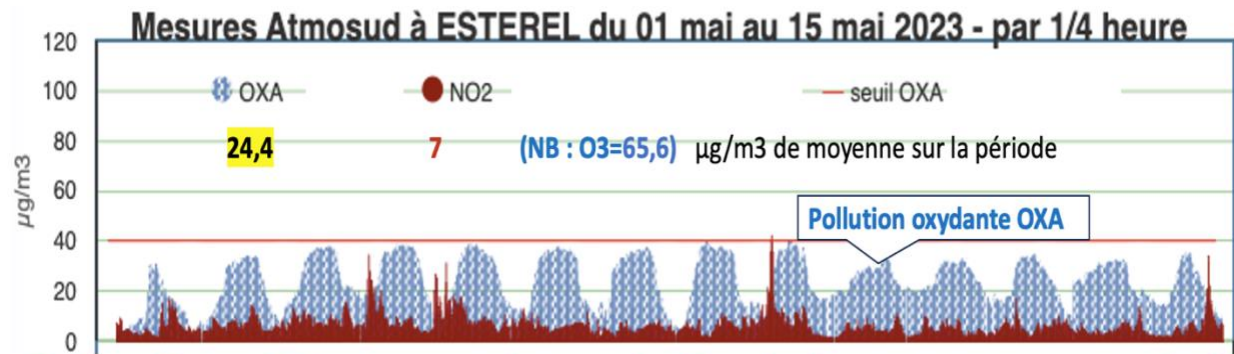
A Nice existent trois stations Atmosud qui mesurent les polluants NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> et PM<sub>2.5</sub>. La pollution oxydante OXA y varie de 2,5 µg/m<sup>3</sup> entre le site le moins pollué, l'aéroport (avec des pics de NO<sub>2</sub> de courtes durées) et le port.

Mesures à NICE OXA µg/m <sup>3</sup>	2018	2019 référence	2020 Covid	2021	2022	
Aéroport	24,8	24,8	22,3	23,9	24,4	# 24,5
Arson	26,8	27,0	24,7	25,3	26,3	# 26
<b>Port</b>				<b>26,5</b>	<b>27,5</b>	<b># 27</b>

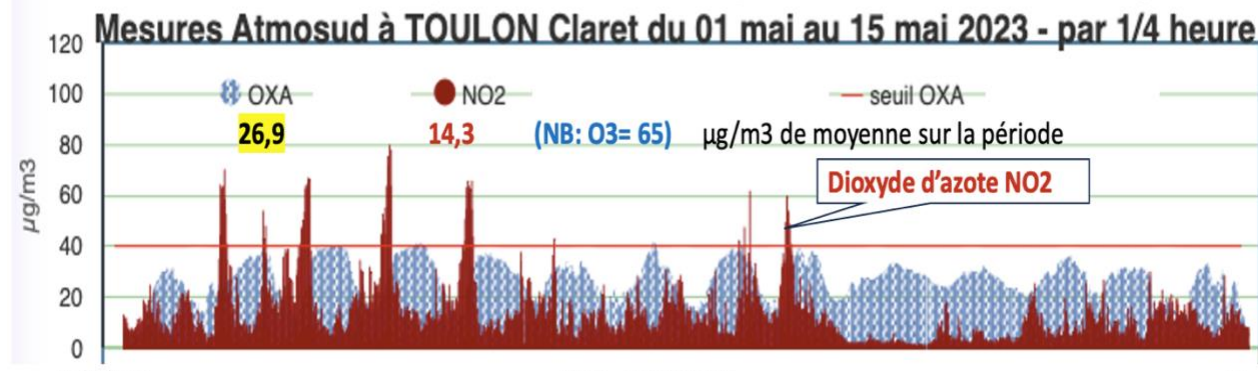


#### 3.2 Comparaison de deux sites du littoral varois : Toulon et Esterel (St Raphaël)

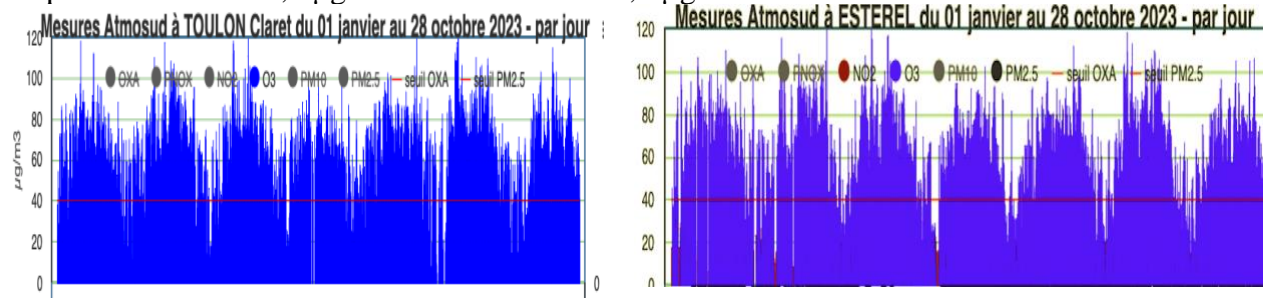
D'un coup d'œil, le site de Toulon se distingue par une pollution aux oxydes d'azote plus élevés. La pollution oxydante OXA diffère également de 2,5 µg/m<sup>3</sup> (10%) en moyenne annuelle.



**En Esterel, sans A57 et sans port, les taux de dioxyde d'azote sont nettement plus faibles!**

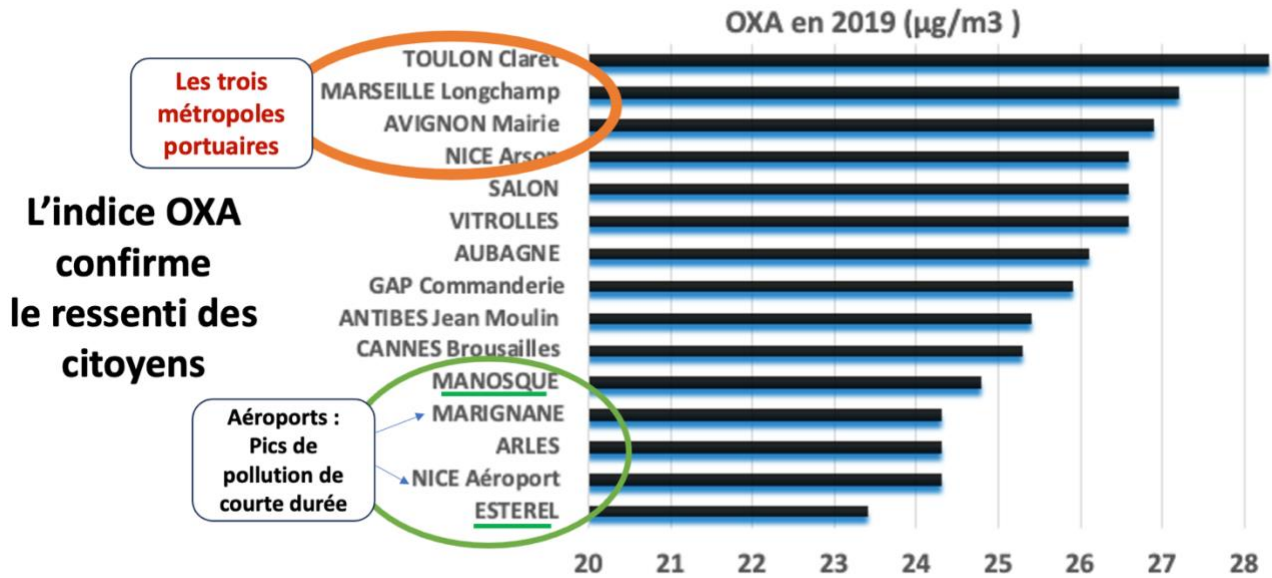


Les moyennes de taux d'ozone (O<sub>3</sub>) de 2017 à octobre 2023 sont quasi-identiques, respectivement de 61,9 µg/m<sup>3</sup> à Toulon et de 61,4 µg/m<sup>3</sup> en Estérel.



### 3.3 Evaluation de la pollution (OXA) oxydante des stations ATMOSUD de la région

Seules quinze stations ATMOSUD sur la cinquantaine mesurent à ka fois NO, NO2, O3 et PM2,5. En 2019, année de référence avant la COVID, le classement de ces quinze stations est le suivant :



A19 OXA Stations

Le classement de ces stations selon l'ozone (O3) ou le dioxyde d'azote (NO2) ne convenait pas. Le classement selon la pollution oxydante (OXA) placent les ports en tête : Marseille, Toulon, Nice.

### 3.4 Evaluation de la pollution oxydante (OXA) des stations en France par régions en 2019

Le même exercice à partir de la base de données Geodair place les deux régions méditerranéennes en tête des plus polluées par les polluants gazeux oxydants au côté de l'Ile de France :

OXA ( $\mu\text{g}-\text{m}^3$ )	mini	max	N	Moyenne
ATMO HAUTS DE FRANCE	19,7	23,6	21	22,0
ATMO NORMANDIE	18,2	26,9	11	22,4
AIR BREIZH	20,8	24,1	7	22,5
ATMO GRAND EST. (27 / Schlucht)	20	24,7	27	22,7
AIR PAYS DE LA LOIRE	21,7	24,5	9	23,0
ATMO NOUVELLE-AQUITAINE	19,4	25,3	20	23,1
ATMO BOURGOGNE-FRANCHE-COMTE	22	25,6	6	23,9
ATMO AUVERGNE-RHÔNE-ALPES	19	27,4	37	24,3
ATMO OCCITANIE	23,2	28,2	12	25,3
AIRPARIF (rural à 21,2 et 21,6)	23,4	28,3	12	25,4
ATMO SUD	24,2	28,4	11	26,9

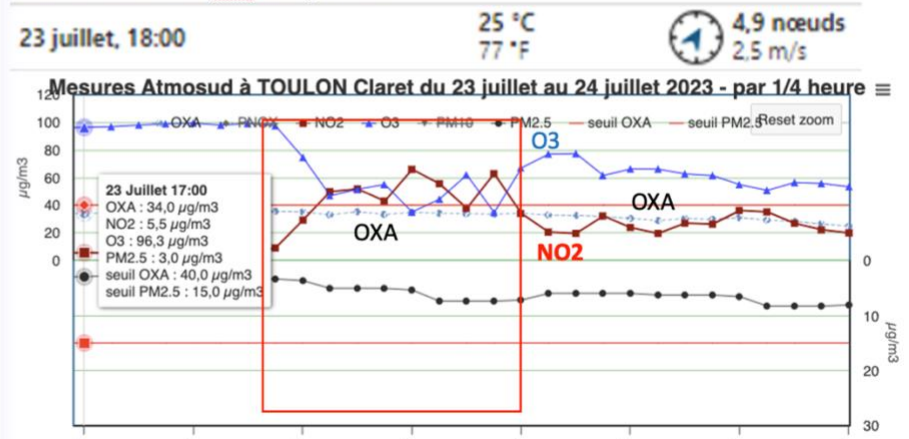
A19Fr OXA Geodair O3 NO2 OXA 2019

### 3.5 Evaluation de l'influence des bateaux sur la pollution oxydante

Bien que les émissions des bateaux perturbent les taux d'ozone et de dioxyde d'azote, la pollution oxydante OXA tend à rester constante selon le principe d'auto-régulation des deux polluants.

Arr : 18h56 Mega Esmeralda Navire Cargo/passagers  
 Dep : 18h54 Mega Regina Navire Cargo/passagers  
 Dep : 20h22 Mega Esmeralda Navire Cargo/passagers  
 Vent de ouest-sud (env 220°) à 18h

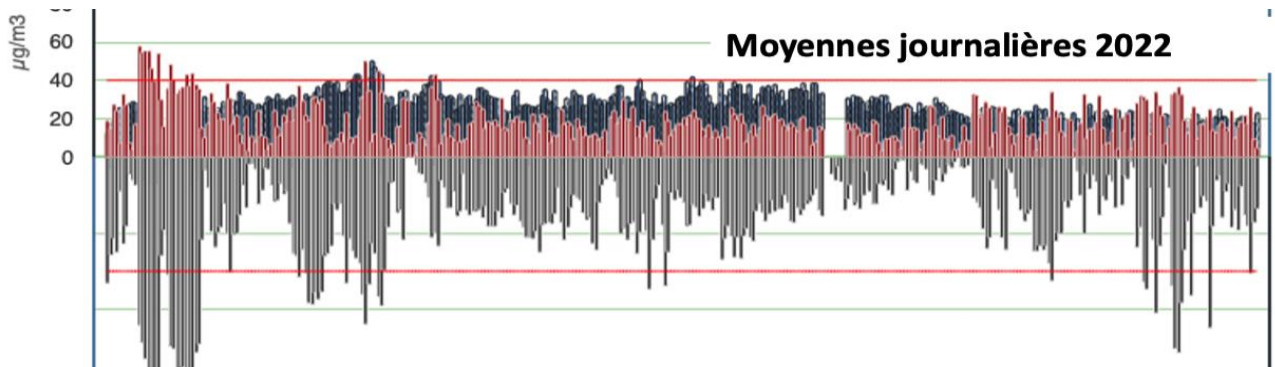
**BATEAUX  
 PERTURBATEURS  
 DU CYCLE  
 DE L'OZONE  
 (18h30-21h)  
 OXA constant**



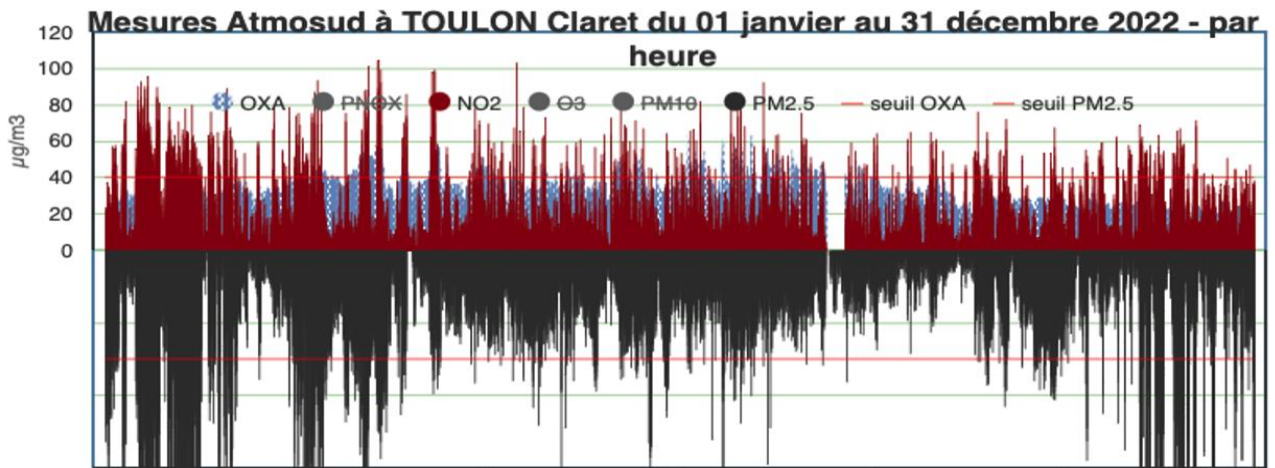
De 17h à 19h15 (carré rouge) les émissions de monoxyde d'azote de deux ferries ont consommé de l'ozone avant d'être transformé en dioxyde d'azote comme décrit au point 2.4.3.

### 3.6 La pollution journalière lamine les pics de pollution

La visualisation des mesures journalières (365 points) sur un an ne fait état que des différences saisonnières entre l'hiver avec chauffages (NO2 et PM) et été (pollution oxydante (NO2 et O3)) :



La même visualisation à partir des mesures horaires (8760 mesures) fait apparaître l'importance des pics de dioxyde d'azote.



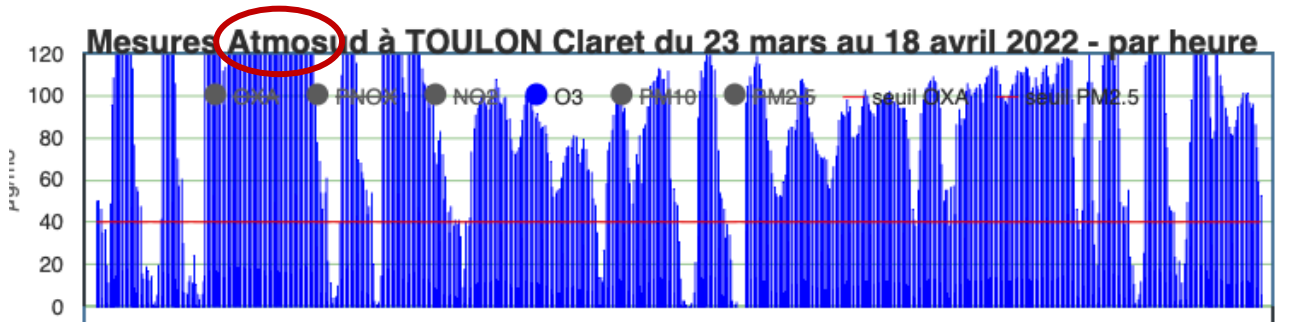
Cette représentation traduit le ressenti de la pollution par les riverains des sources (autoroute, port) exposés aux panaches d'importantes émissions répétitives.

### 3.7 Des pics de pollution oxydante OXA en fin de printemps et en été

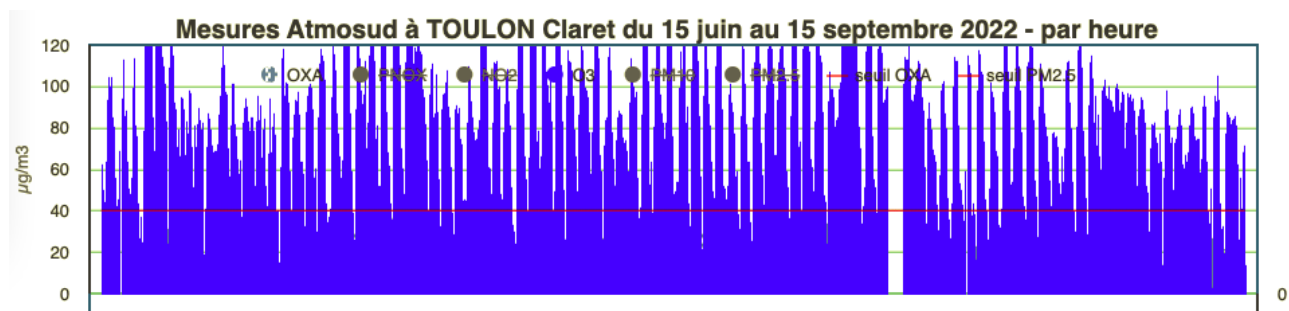
Les pics de pollution d'ozone (O3) interviennent en fin de printemps ou pendant l'été. Il sont légalisés si le taux d'ozone journalier dépasse 120 µg/m3 pendant plus de 8 heures.

La pollution oxydante (OXA) est alors de plus de 40 µg/m3 seuil préconisé par FNE83.

Les pics d'ozone au printemps de plus de 120 µg/m3 sont nombreux ; seuls ceux des 26 et 27 mars durent plus de 8 heures :



Les pics d'ozone en été 2022 ne durent pas plus de 8 heures. Néanmoins ce seuil de 120 g/m3 est dépassé plus d'une trentaine de fois en quelques 90 jours :



Voici le relevé des taux maximum d'zone (O3) et de pollution oxydante (OXA) des six dernières années :

Claret	2017	2018	2019	2020	2021	2022
<b>Printemps</b>	S 22/4	S7-8/4	S20-D21/4	L 13/4	L 26/4	S26-27/3
<b>O3</b>	119	111	120-118	103	103	143
<b>OXA</b>	42	39	45	36	38	48
<b>Ete</b>	S 24/6	D 29/5	S 29/6	S 17/9	J 9/9	S19/6 D13-8
<b>O3</b>	113	118	130	102	155	110
<b>OXA</b>	42	42	50	37	52	41

Certes les pics d'ozone (O3) sont en diminution :

Quatre jours au printemps (2019 & 2022) et deux en été (2019 & 2021) = SIX JOURS

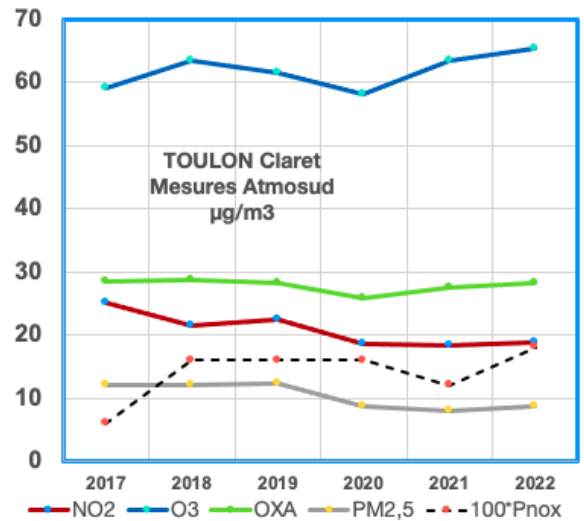
Mais la pollution oxydante (OXA) est toujours présente :  
Cinq jours au printemps (2017 & 2019 & 2022) et six en été (sauf 2020) = ONZE JOURS

Les pics de pollution sont attribués au rayonnement solaire et à la chaleur. Soit.

Mais comment se fait-il que les pics d’ozone à Toulon-Claret ont tous lieu (*sauf le jeudi 9/9/2021*) les samedi et/ou dimanche ou bien un lundi férié à Pâques le 13 avril 2020 ou le lundi 26 avril 2021 en période de confinement du 3 avril au 3 mai 2021 ?

Ne serait-ce pas par baisse des taux de dioxyde d’azote (NO2) anthropique se traduisant par autorégulation en une hausse de l’ozone (O3) ; ozone qui compte pour beaucoup dans l’indice OXA ?

En fait, figure ci-contre, le dioxyde d’azote (NO2) ne baisse plus les trois dernières années 2020-2021-2023 et l’ozone (O3) a tendance à augmenter. La pollution oxydante OXA après de légères baisses en 2020 et 2021 lors des confinements reviendrait à son niveau « constant ».



### 3.9 Mesures ATMOSUD et météo

#### 3.9.1 La pluie diminue NO2 et les PM mais non l’ozone

La pluie présente un effet de « scrubber » qui lessive les polluants atmosphériques sauf l’ozone - et d’autres COV, composés organovolatil (vapeur d’essence, isoprène) -

La pluie abat les poussières dont les microparticules (PM10 ; PM2,5)

La pluie transforme les oxydes de soufre et d’azote NO2 en pluie acide.

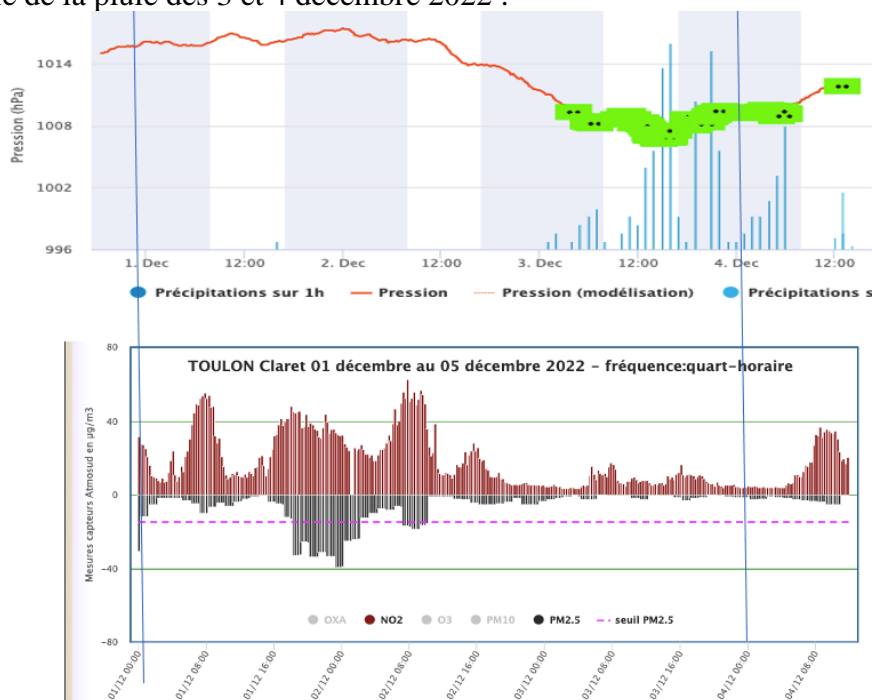
Exemple de la pluie des 3 et 4 décembre 2022 :

**Pluie « scrubber naturel »**  
**Vent (disperse NO2 et PM)**

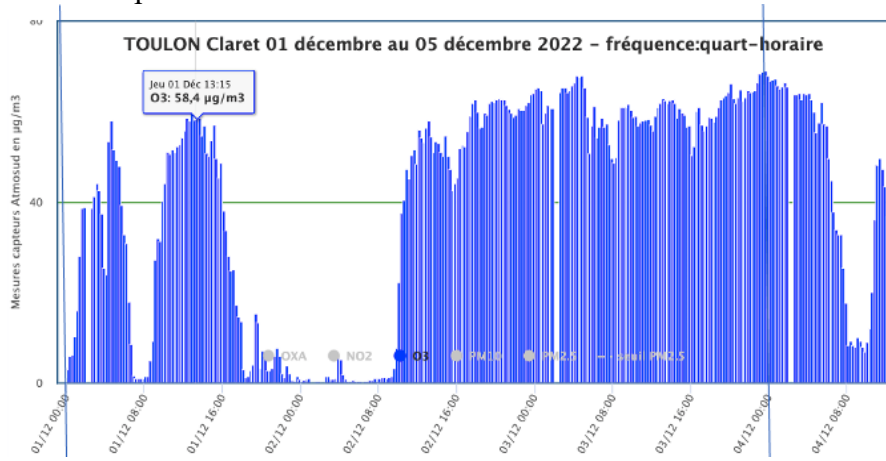
Ozone O3 #

Dioxyde d’azote NO2 ↘

Particules PM10 ↘



La pluie n'affecte pas l'ozone :

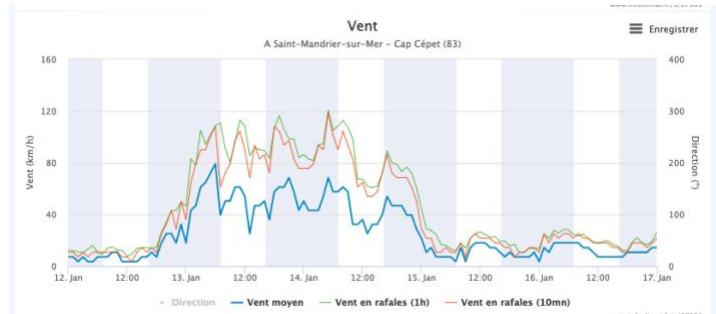


NB : Cependant l'action conjuguée de pluie acide en présence d'ozone est néfaste pour les plantes.

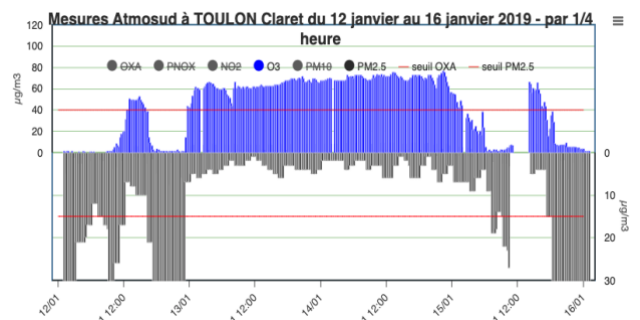
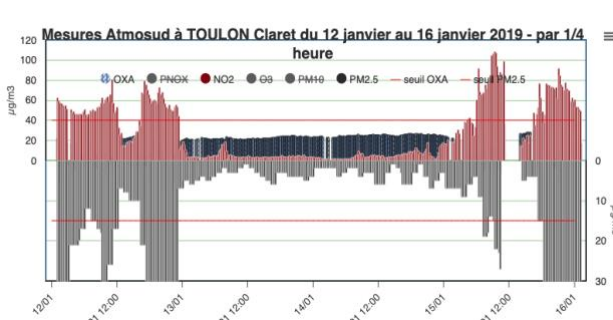
### 3.9.2 Le vent diminue NO2 et les PM mais » accumule » de l'ozone stratosphérique

Exemple en hiver :

Le vent, les 13 et 14 janvier 2019 souffle fort comme l'attestent les mesures à St Mandrier

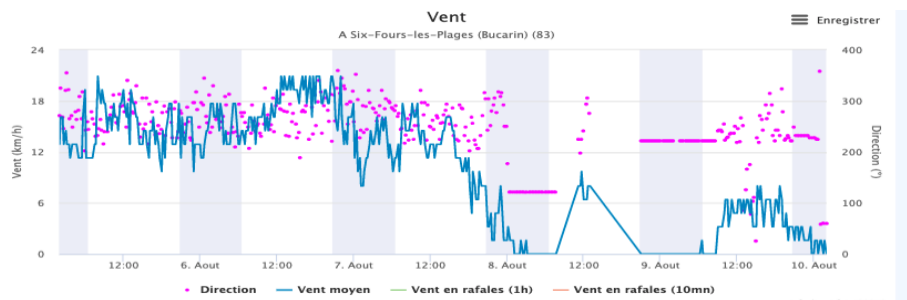


Le vent disperse les particules et les polluants gazeux (SO2, NO2) sauf l'ozone (OXA ne varie pas) :



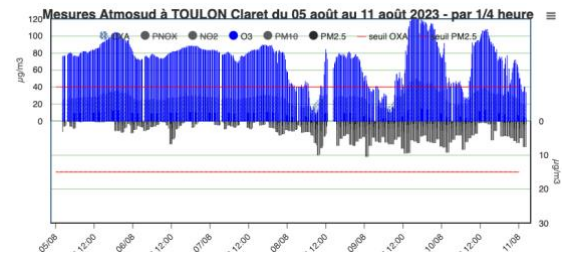
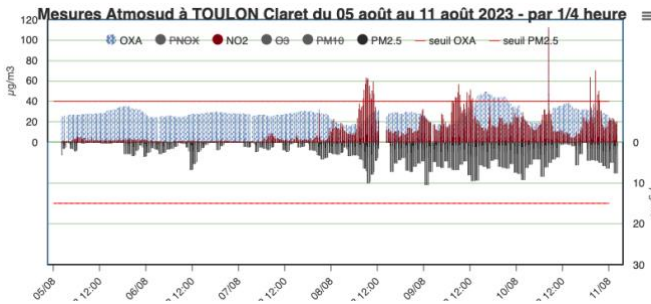
En aucun cas les taux d'ozone ne peuvent être produit de jour par le rayonnement UV pendant l'épisode venteux, à des taux plus élevés que ceux des pics diurnes d'avant et après l'épisode.

Exemple en été avec du mistral, vent d'ouest qui faiblit le 8 août :





Du 5 au 7 août souffle le mistral et l’ozone s’accumule à un taux moyen de 82 µg/m<sup>3</sup> (Max 104) puis du 8 au 10 août, les cycles d’ozone reviennent avec un taux moyen de 64 µg/m<sup>3</sup> (Max 138)



Le mistral a chassé NO<sub>2</sub> et diminué les taux de PM<sub>2,5</sub>.

L’ozone produit localement s’est accumulé ou a bénéficié d’apport de la stratosphère.

> Le vent favorise l’accumulation d’ozone la nuit et contribue à l’augmentation moyenne du taux annuel d’ozone tandis que la pluie est sans incidence sur les taux d’ozone.

### 3.10 Conclusion : La pollution oxydante (OXA), indice global, objectif, des polluants oxydants

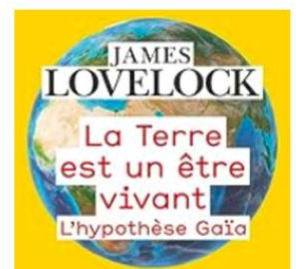
En conclusion,

- Application de visualisation des polluants mesurés par ATMOSUD et de la pollution oxydante (OXA) : [www.ape83430.fr/actenergies/](http://www.ape83430.fr/actenergies/)
- L’indice de pollution oxydante OXA est spatio-temporel
- Au classement des stations ATMOSUD en région celles de Marseille, Toulon, Nice et Avignon sont parmi les sites de fond les plus pollués
- Au classement selon Geodair, les régions de PACA, d’Occitanie, de Rhône-Alpes et d’Ile de France sont parmi les plus polluées
- Les émissions de NO<sub>2</sub> par les bateaux sont compensées par une baisse d’ozone O<sub>3</sub>
- La visualisation des taux de polluants au quart d’heure montre des pics de pollution lissés par une visualisation à l’heure.
- Les pics de pollution oxydante (OXA > 40 g/m<sup>3</sup>) sont plus révélateurs que ceux d’ozone (O<sub>3</sub> > 120 g/m<sup>3</sup>)
- La pluie est sans incidence sur les taux d’ozone tandis que le vent favorise son accumulation la nuit et contribue à l’augmentation de la moyenne annuelle du taux d’ozone.

Et nous recommandons :

- De mesurer systématiquement les deux polluants gazeux NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> car ils sont interdépendants
- De calculer la pollution oxydante OXA qui est environ le tiers de leur somme selon  $OXA = (O_3 + 1,04 \cdot NO_2) / 3$ .

l’auto-régulation de ces deux polluants oxydants ne serait-elle pas une preuve supplémentaire de l’hypothèse Gaïa émise par Lord James Lovelock ?



## 4 Mesures circonstanciées

### 4.1 Nos matériels

L'étude a démarré en septembre 2021 avec des indicateurs de pollution de l'air « Flow » de Plumelabs (200€) qui se sont révélés non fiables en inter-comparaison en janvier 2022.

Chacune de nos stations de mesures comporte :

- Un capteur de microparticules de la société PMS (environ 50€) monté sur une cornière complété d'un dispositif électronique de saisie des données réalisé par Jean-Claude Bernengo.
- Deux capteurs électrochimiques Cairsens de la société ENVEA un capteur NO2 sélectionné par AirParif et un capteur NO2&O3 qui devrait indiquer la pollution oxydante  $NO_2+O_3 = 3*OXA$ .

#### Six stations de mesures

PM NO2 NO2+O3#OXA



#### Deux ordinateurs multiports (5 et 8 ports USB)

Quatre micro-ordinateurs portables :



#### 2023 Ozonomètre :

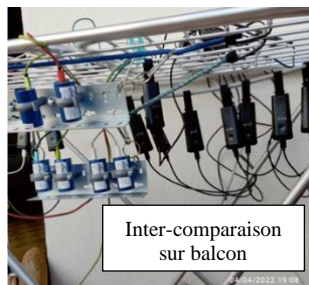


### 4.2 Listes des événements circonstanciés

Evénements significatifs du plus récent au plus ancien :

Nom, Date Objectifs	<u>Matériels</u> mis en œuvre Conclusions	Documents en liens : pdf
19 oct 2023	Diaporama de présentation à la DREAL	<a href="#">Rapport 2021-2023</a>
Oct 2023	Rosée : Bilan septembre	<a href="#">2309H</a> (Excel)
Sept 2023	Conférence à TVD : Autre station que Foch à l'est	<a href="#">230912 Pour une autre station</a>
Août 2023	Panoramic 18 <sup>ème</sup> étage Port de Toulon Est	<a href="#">EVE230820-01</a>
Août 2023	Influence du vent / mesures Atmosud	<a href="#">EVA230804-12</a> (Excel)
Juillet 2023	Polluants et bateaux	<a href="#">EVE230723</a>
Juin 2023	Rosée : Bilan juin	<a href="#">2306H</a> (Excel)
	Station comparée à Atmosud Claret	<a href="#">EVI230608</a>
Juin 2023	Mobilité de Janas à A50	<a href="#">EVE230603</a>
Mai 2023	Comparaison de O3 La Seyne - Toulon	<a href="#">EVO 230506</a>
Avril 2023	Aller-Retour dans le tunnelet mesures PM	<a href="#">EVE230416</a>
Mars 2023	A St Raphael Station FNE4 / Atmosud Esterel	<a href="#">EVE230311</a>

Jan 2023		<a href="#">EVE230118-30</a> (Excel)
Déc 2022	Mobilité en bus	<a href="#">EVE 221212</a>
Déc 2022	Aller Retour Collobrières sur D14	<a href="#">EVE 221208</a>
Nov 2022	Rosées	<a href="#">EVE 221122</a>
Nov La Seyne	Mesures Extérieur et Intérieur	<a href="#">EVE 221117</a>
Oct 2022	Pluie. Comparaison La Seyne - Toulon	<a href="#">EVE 221030</a>
Juillet 2022	Mesures Extérieur - Intérieur	<a href="#">EVE 220717</a>
Juin 2022	Immeuble rue de Suez / sortie tunnel	<a href="#">EVE 220610-16</a>
Mai 2022	Influence Pluie et UV / mesures Atmosud	<a href="#">EVAT 220501-04</a>
Imm Le Concorde	Matériels : Flow + Cairsens électrochimiques	<a href="#">Concorde 4 avril 2022.pdf</a>
Balade voiture Mars 2022	Flow + Stations Cairsens adaptées aux balades en voiture ; pic NO2 dans le tunnel mais ozone nul	<a href="#">Rapport balade 15 mars 2022.pdf</a>
Rapport sur le potentiel Pnox	Exploitation du logarithme du rapport molaire de NO2/NO	<a href="#">O3 Partie 2 Pnox .pptx</a>
Intercomparaison mars 2022 Toulon	Matériels : Flow + Cairsens ; électrochimie suit les tendances de Atmosud à concentrations élevées.	<a href="#">Rapport Roosevelt 25-29 mars 2022.pdf</a>
Siège à La Seyne janvier 2022 intercomparaison	Matériels : Flow + Cairsens. Cairsens N3B3 et N2B1 validées : ils suivent les tendances atmo même pour de faibles concentrations.	<a href="#">Rapport Janvier 17-28 janvier 2022.pdf</a>
Rapport sur l'indice OXA	Exploitation des données des stations Atmosud selon le pouvoir oxydatif de l'air OXA : La région en tête	<a href="#">O3 Partie 1 OXA .pptx</a>



Inter-comparaison sur balcon



Ozonomètre sous une haie le 11 juillet 2023

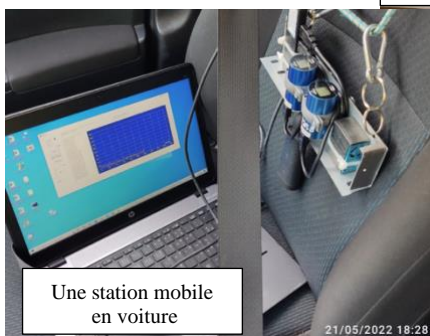
Ozonomètre



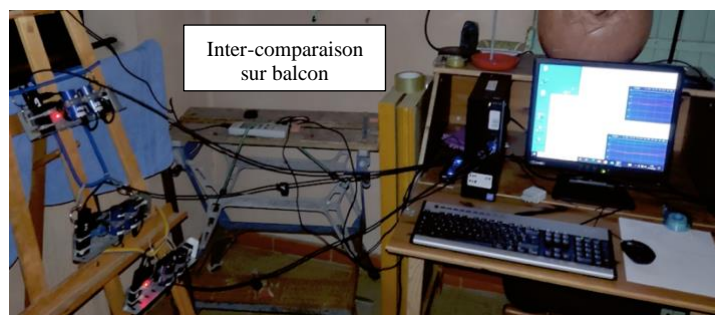
En mobilité pedestre



Une station FNE83



Une station mobile en voiture



Inter-comparaison sur balcon

Le présent rapport expose ci-après les événements les plus emblématiques.

### 4.3 Mesures extérieures en fixe

#### 4.3.1 Mesures extérieures en immeuble, rue de Suez, à quatre cent mètres d'une sortie de tunnel

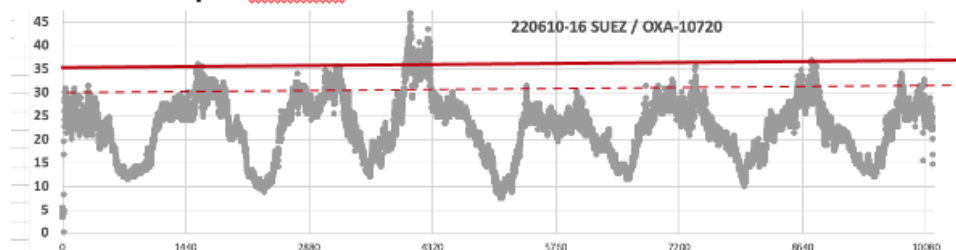
Les mesures électrochimiques de OXA sur site épousent celles enregistrées par Atmosud avec des différences qui doivent être attribuées au dioxyde d'azote.

Constatons que les taux de pollution oxydante OXA indiqués par l'électrochimie sont inférieurs d'au moins un tiers à ce qui est attendu :

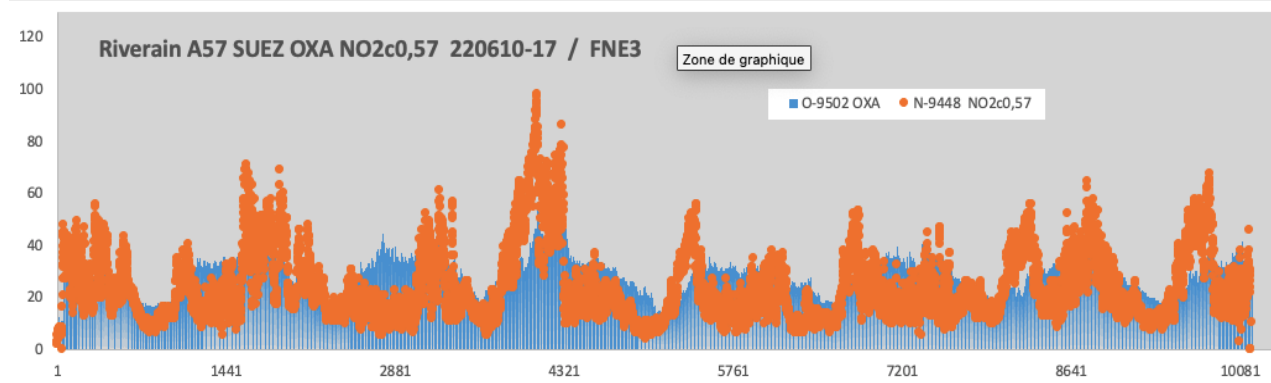
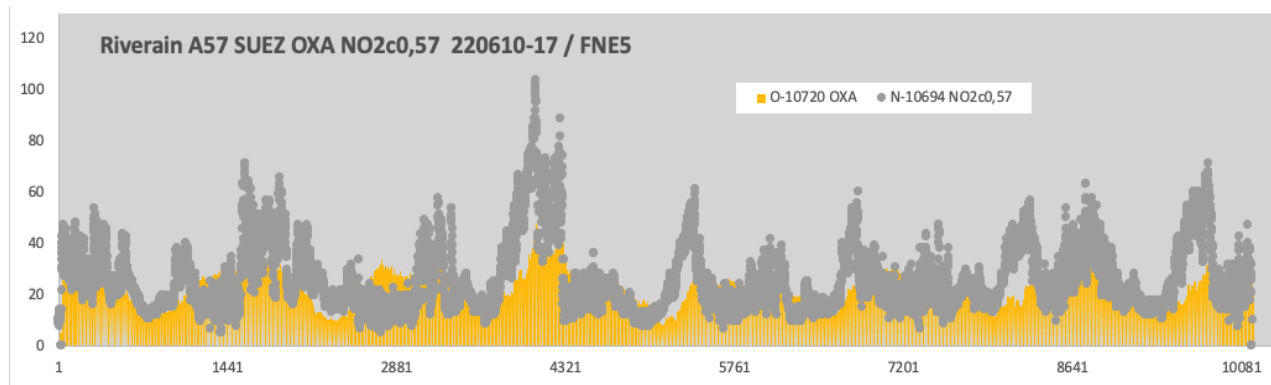
##### Mesures Atmosud de OXA en fond de ville à Toulon Claret où OXA dépasse le seuil de 40 µg/m3



##### Mesures électrochimiques Cairsens rue de Suez de OXA :

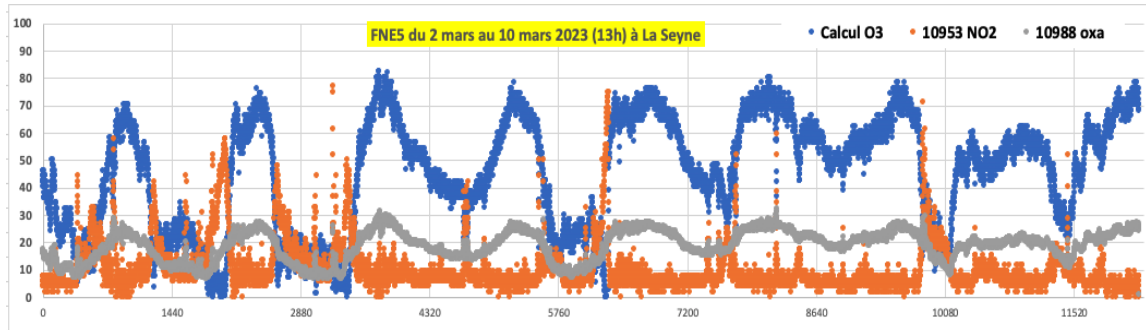


Par contre les valeurs affichées par les deux capteurs électrochimiques NO2 étant trop élevées, elles furent corrigées par un coefficient  $c=0,57$ , après inter-comparaison sur le toit de la station Toulon-Claret :

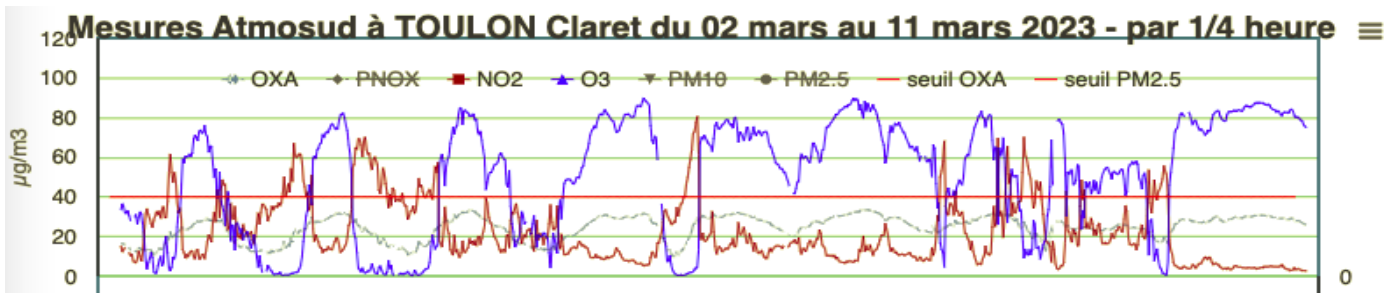


### 4.3.2 Mesures extérieures à La Seyne

Les mesures citoyennes montrent également l'interdépendance de NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> dont les pics matinaux de dioxyde :



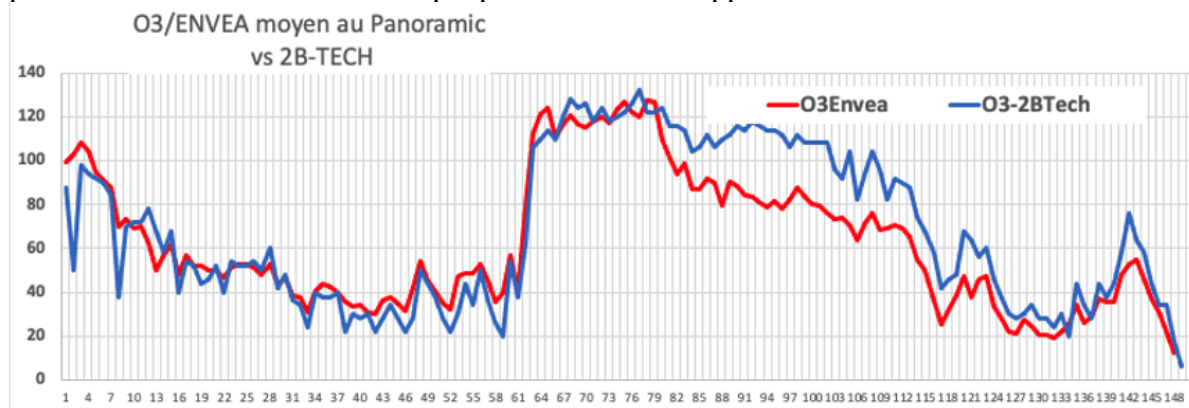
Cette visualisation, la première le 10 mars 2023, est conforme à celle obtenue pour Toulon-Claret.



A noter qu'à Toulon-Claret les taux de dioxyde NO<sub>2</sub> sont plus importants qu'à La Seyne et perturbent les teneurs en ozone, particulièrement les 9 et 10 mars 2023.

### 4.3.2 Mesures extérieures au 18<sup>ème</sup> étage Panoramic (EVE230820-01)

L'ozonomètre n'a fonctionné qu'un peu plus d'une trentaine d'heures. Les teneurs en ozone par électrochimie sont plus faibles dans l'après-midi. La raison en serait que les capteurs étaient alors plein soleil et il faut en tenir compte pour le reste du rapport.



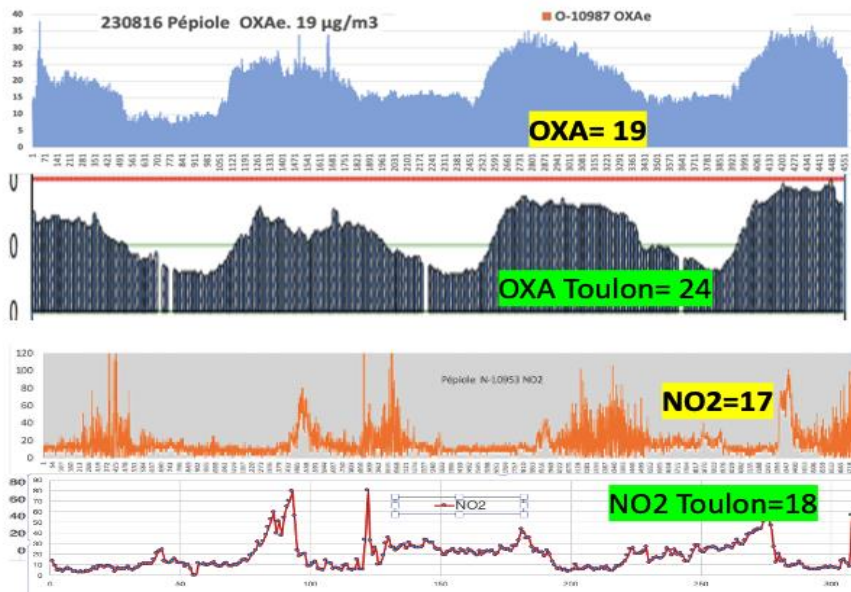
Conclusion : Il faut protéger le capteur du soleil direct (chaleur) même s'il l'est de la pluie.

### 4.3.3 Mesures extérieures à Pépiole « campagne » proche de l'autoroute A50

Les mesures électrochimiques de NO<sub>2</sub> à Pépiole et Toulon-Claret (500 m au nord de A57) sont semblables avec des pics plus importants à Pépiole.

Les mesures de la pollution oxydante OXA=(NO<sub>2</sub>+O<sub>3</sub>)/3 présentent des profils similaires mais conduisent à un calcul de l'ozone (O<sub>3</sub>c) à Pépiole, faible de 40 µg/m<sup>3</sup> par électrochimie.

#### Mesures électrochimiques FNE à Pépiole, à 300 m au sud de A50, 6 km à l'ouest de Toulon



**Pollution Oxydante OXA :**  
**Profils similaires mais valeurs différentes dus à l'ozone**

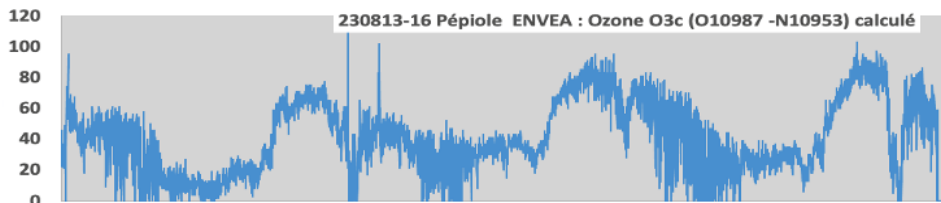
**Les profils de NO<sub>2</sub> très différents mais NO<sub>2</sub> = 17**

**NO<sub>2</sub> Toulon = 18**

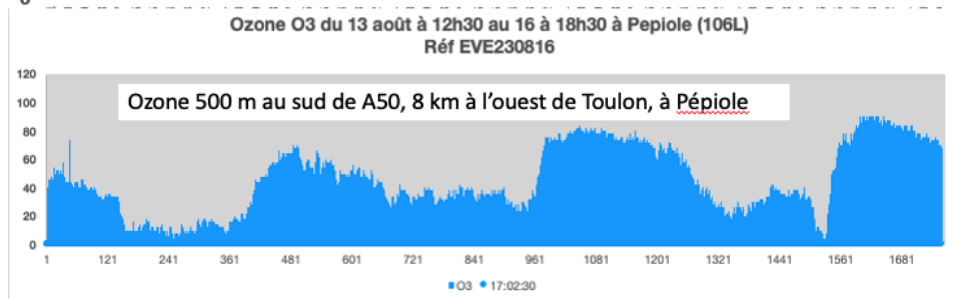
Sachant que les taux d'ozone sont plus faibles à La Seyne qu'à Toulon Claret, le résultat de l'ozonometre de 46 µg/m<sup>3</sup> paraît raisonnable alors que le taux moyen à Claret est de 53 µg/m<sup>3</sup>.

Auquel cas, à Pépiole la pollution oxydante serait de  $(46+17)/3 = 21 \mu\text{g}/\text{m}^3$  au lieu de 19 µg/m<sup>3</sup> par électrochimie (trop faible) ; à comparer à 24 µg/m<sup>3</sup> à Claret.

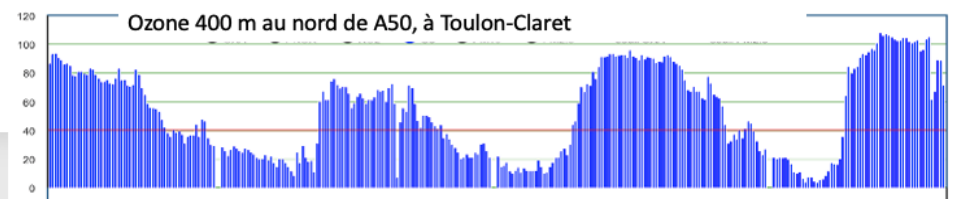
Cela ne serait pas absurde car à proximité de A50, avec des émissions de monoxyde d'azote NO, l'ozone doit y être plus faible qu'à Claret (46 µg/m<sup>3</sup> au lieu de 53 µg/m<sup>3</sup>)



**Capteurs FNE Electrochimie :**  
 OXA = 19  
 NO<sub>2</sub> = 17  
 => O<sub>3</sub> = 40



**Ozonometre FNE :**  
 O<sub>3</sub> = 46



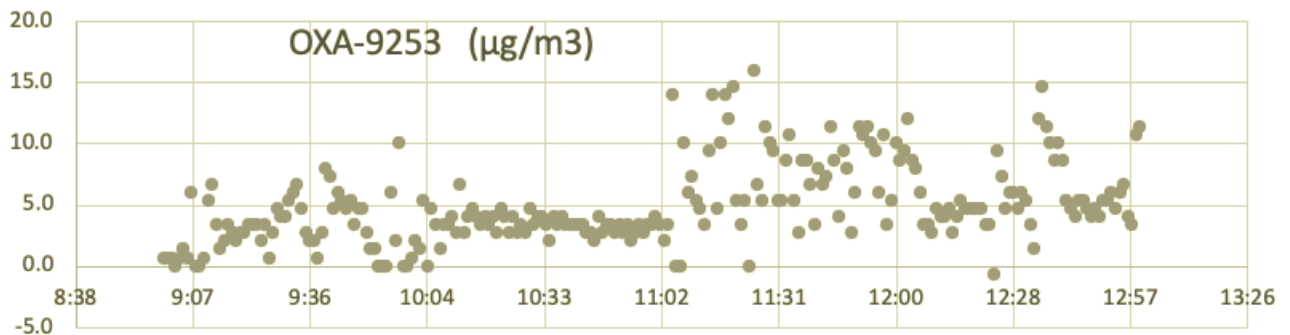
**TOULON-Claret Atmosud**  
 OXA = 24  
 NO<sub>2</sub> = 18  
 O<sub>3</sub> = 53

Une étude de la variation de NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>A en s'éloignant d'une source telle que l'autoroute est nécessaire. Celle précédemment tentée le 23/06/03 de Janas à l'A57 fut un échec en raison de rafales de vent.

#### 4.4 Mesures extérieures en mobilité

##### 4.4.1 De La Seyne (sud-ouest de Toulon) à La Farlède (à l'est de Toulon).

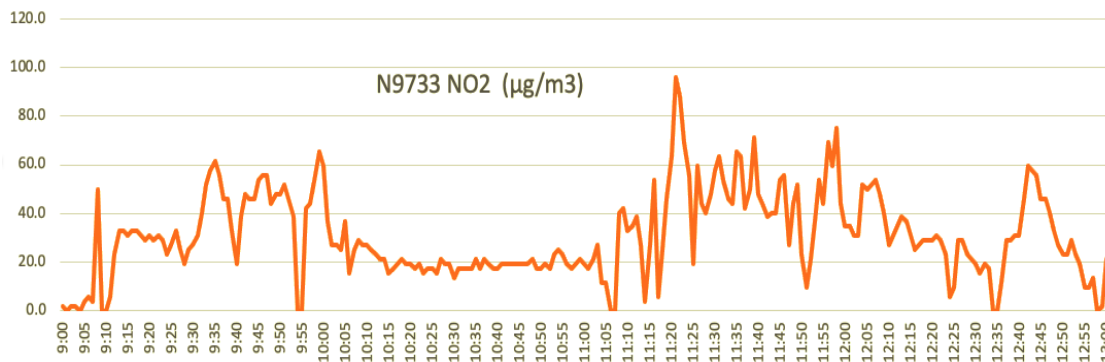
Le capteur O-9253 se révèle défaillant car ses valeurs O<sub>3</sub>A (lecture µg/m<sup>3</sup> /3) sont aberrantes bien que O<sub>3</sub>A soit constant de 21 à 22 µg/m<sup>3</sup> sauf un pic de 30 µg/m<sup>3</sup> à 9h45 que détecte le capteur. Ce mauvais capteur indique à partir de 11h les variations dues à la présence dioxyde d'azote.



Le dioxyde d'azote, à partir de 11h, ne dépasse pas 10 µg/m<sup>3</sup> à Toulon-Claret (OXA=23) et 30 µg/m<sup>3</sup> à Toulon-Foch.

Les mesures avec le capteur N-9733 ne dépassent pas 20 µg/m<sup>3</sup> pendant la réunion, en intérieur, de 10h10 à 11h10.

De 9h15 à 10h la pollution NO<sub>2</sub> dépasse les valeurs de Toulon-Foch de 30 µg/m<sup>3</sup>. Il en est de même après la réunion en mobilité à La Farlède.



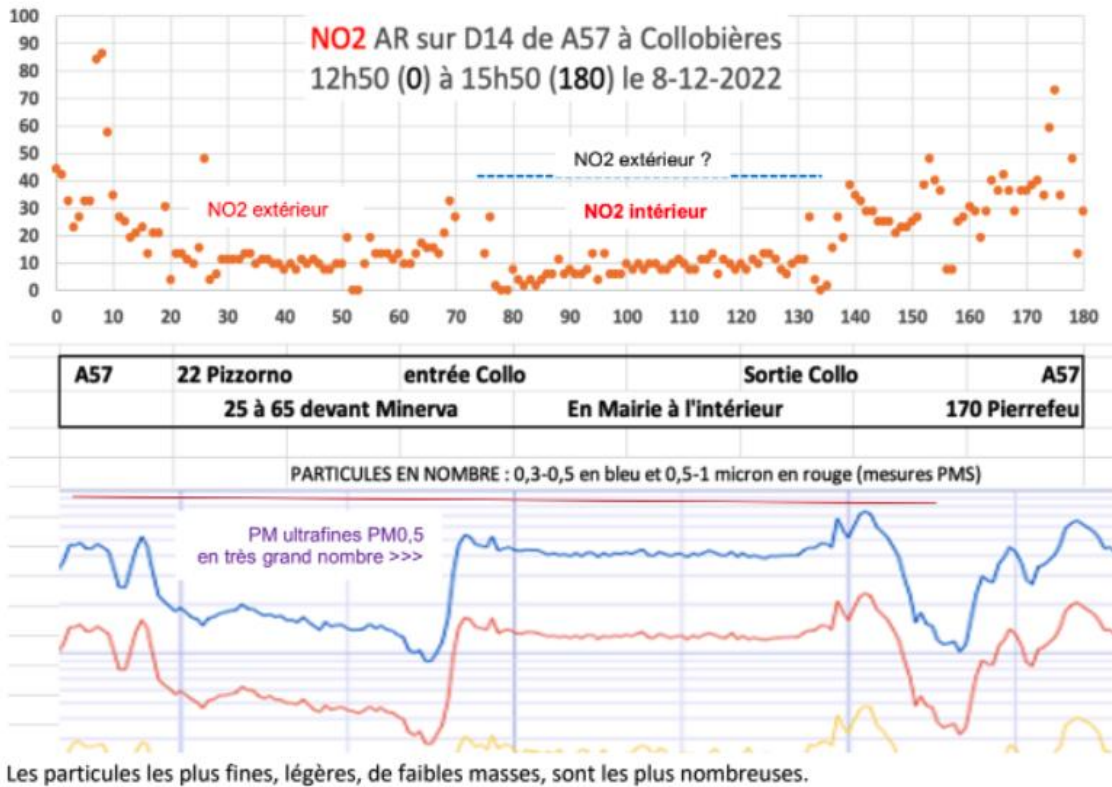
Cet événement montre que l'étalonnage des capteurs est nécessaire ou bien une vérification par un analyseur (comme l'ozonmètre).

##### 4.4.2 Sur la D54 de la sortie de l'autoroute A57 à Collobrières (EVE221208)

Ce déplacement montre que les taux de NO<sub>2</sub> varient à l'approche et sur l'autoroute A57 ainsi qu'aux environs de Collobrières au passage de l'ISDND, station de stockage de déchets ménagers, de Roumagayrol.

En réunion, en intérieur, le taux de NO<sub>2</sub> et d'ozone deviennent plus faibles.

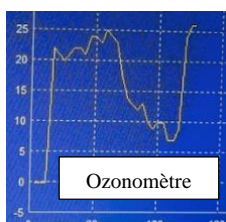
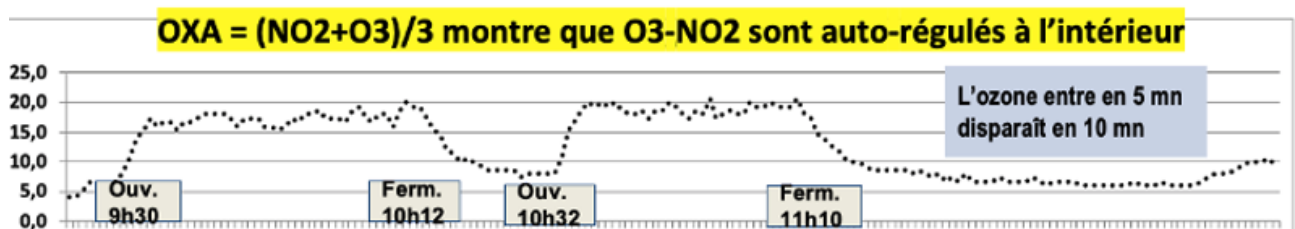
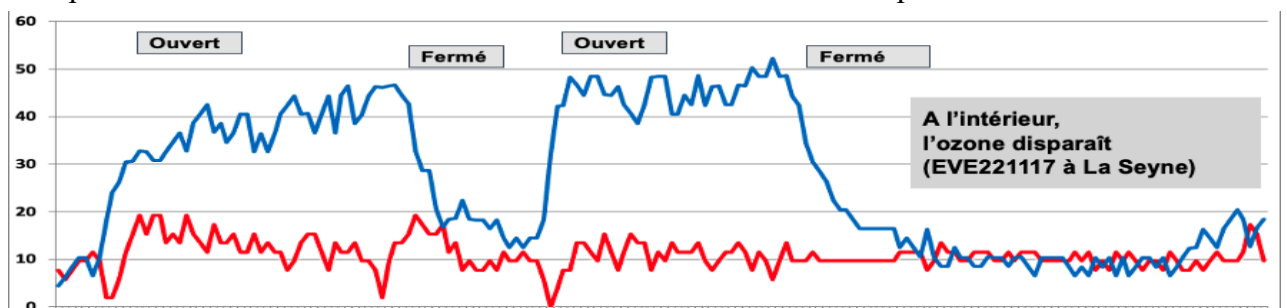
A noter, les mesures de microparticules exprimées en nombre sont plus élevées à l'intérieur qu'à l'extérieur.



L'ozone à Toulon est élevé et constant ce jour là (par accumulation).

#### 4.5 Mesures extérieures et/ou intérieures

Il est conseillé de rester chez soi lors d'un épisode de pollution à l'ozone, fenêtres fermées. L'expérience est réalisée en intérieur en laissant entrer l'air extérieur puis en refermant les fenêtres.



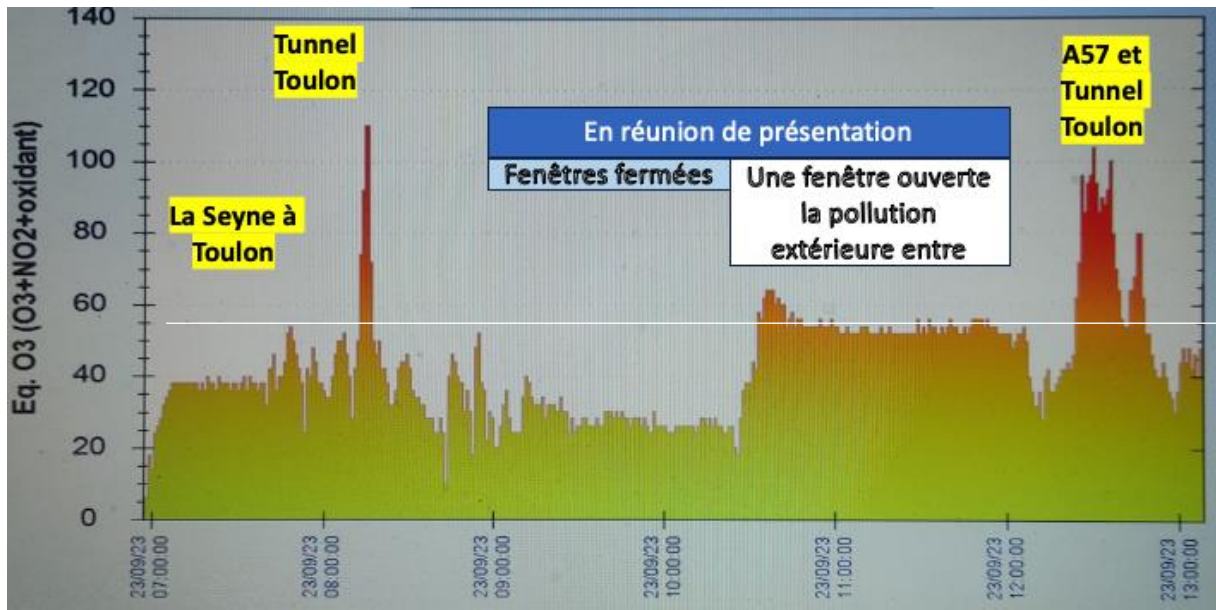
La recommandation est justifiée, la pollution à l'ouverture des fenêtres entre en moins de cinq minutes mais met une demi-heure pour pratiquement disparaître après leur fermeture.

<b>Pic de pollution</b>	
<b>Fermez. A l'intérieur :</b>	
Ozone O3	→
Dioxyde d'azote NO2	→
f 30 mn PM #	



#### 4.6 Mesures en mobilité et en intérieur

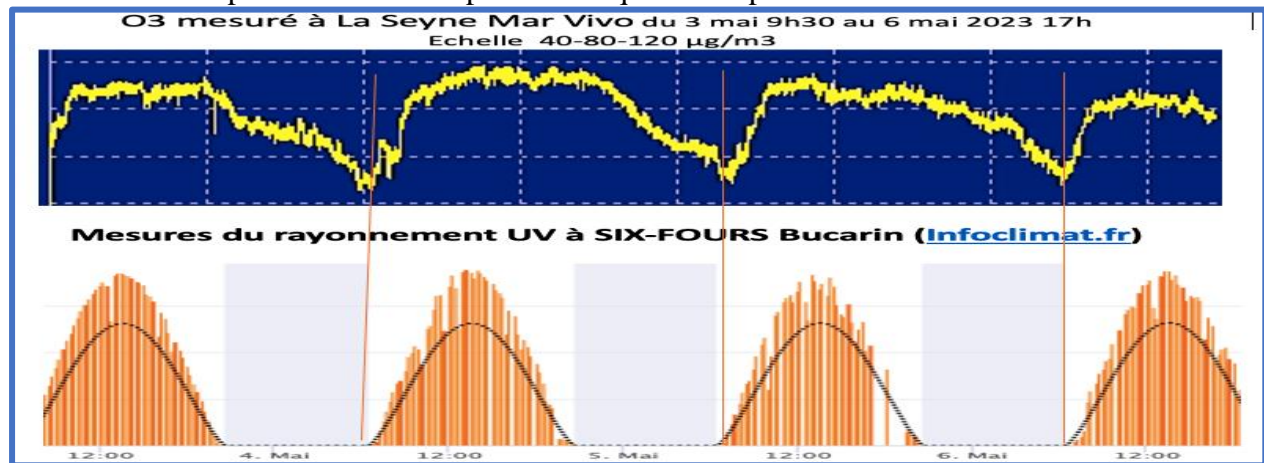
Lecture de l'écran (ppb) du logiciel Cairsoft de traitement des données du capteur NO<sub>2</sub> + O<sub>3</sub> qui correspond à OXA ; (Réf 230923)



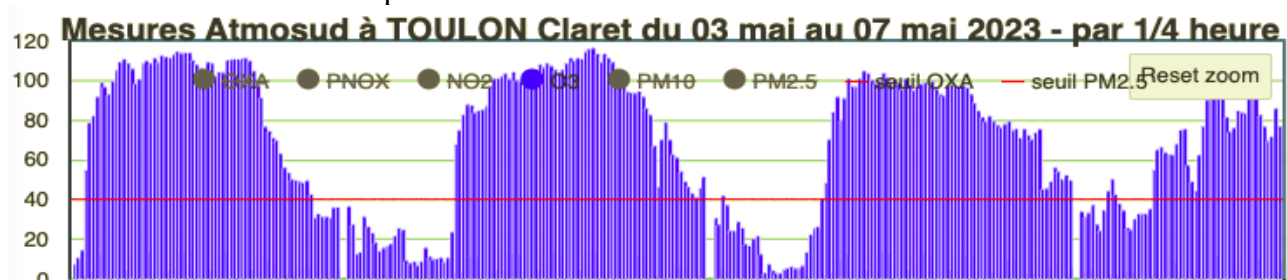
Ce capteur électrochimique permet d'évaluer la pollution oxydante ( $OXA = (NO_2 + O_3) / 3$ ) qui ne doit pas dépasser 40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  soit à l'écran la valeur de 60 ppb. (1 ppb = 2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

#### 4.7 Mesures liées au rayonnement UV

Les observations du 3 mai au 6 mai 2023 associent le début de formation de l'ozone mesuré à La Seyne avec l'ozonomètre 106L à l'émergence du rayonnement ultra-violet enregistré à Six-Fours, commune limitrophe. La formation photochimique est amplement illustrée.



Les mesures d'ozone à Toulon-Claret sont 5 à 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  plus faibles qu'à Toulon sauf le 6 mai où à Toulon les taux de NO<sub>2</sub> sont plus élevés.



#### 4.7 Pas d'ozone en tunnel, par filtration sur cartouche de fibres de carbone et en cave

Si l'ozone est relativement stable pouvant durer plusieurs jours ou semaines, il n'en demeure pas moins réactif notamment avec les surfaces que ce soit les meubles, les peintures sans oublier les microparticules dont la surface spécifique est très élevée.

En intérieur, sans renouvellement d'air la teneur en ozone baisse de deux-tiers environ (voir 4.5).

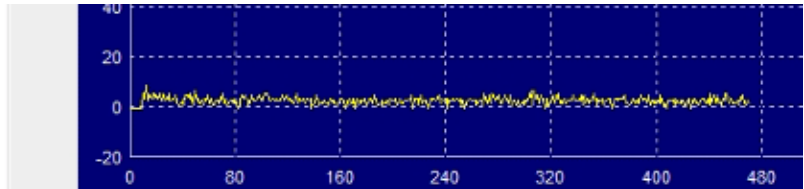
**En cave, sans renouvellement d'air**, la teneur en ozone est évaluée par l'ozonometre et les couples de capteurs n°10987 de NO<sub>2</sub>+O<sub>3</sub> et n°10952 de NO<sub>2</sub> avec lesquels la teneur en ozone est évaluée à 6 µg/m<sup>3</sup> :

µg/m <sup>2</sup>	O-10987	N-10952	O <sub>3</sub>
Moyenne	9.0	3.3	5,7
+/-	0.7	0.5	0.8

La teneur en ozone en mesurée par l'appareil 2B-Tech est de 3 ppb +/- 2 ppb soit de **6 µg/m<sup>3</sup> +/- 4 µg/m<sup>3</sup>**

```

4, 36.1, 947.9, 571
5, 36.0, 947.0, 518
2, 36.1, 948.3, 545
2, 36.0, 946.9, 519
1, 36.1, 947.9, 511
3, 36.1, 947.5, 520
1, 36.0, 947.0, 513
    
```



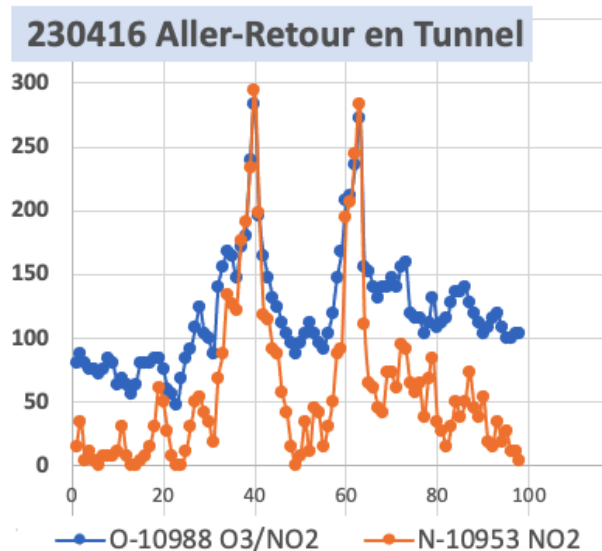
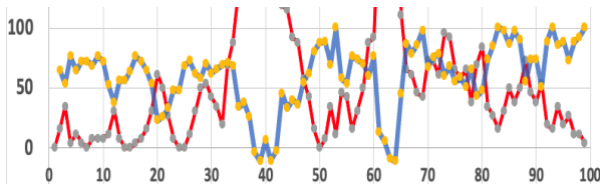
L'appareil est ensuite placé en extérieur où l'ozone de l'air ambiant s'élève à **72 µg/m<sup>3</sup>**

En tunnel, les mesures (µg/m<sup>3</sup>) sont effectuées avec les capteurs électrochimiques mobiles.

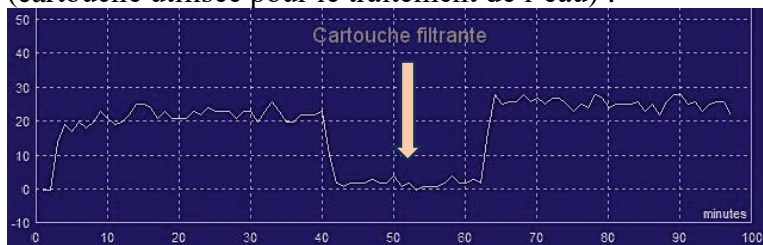
A l'extérieur du tunnel les courbes NO<sub>2</sub> et NO<sub>2</sub>+O<sub>3</sub> affichent une différence égale à la valeur de l'ozone O<sub>3</sub>.

Dans le tunnel les deux courbes viennent toujours à se confondre car les monoxydes d'azote neutralisent l'ozone à un taux nul.

NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> s'autorégulent en permanence :



**L'ozonometre indique zéro en filtrant l'air d'entrée avec une cartouche de fibres de coco (cartouche utilisée pour le traitement de l'eau) :**



#### 4.8 Mesures de la rosée

Il avait été noté une corrélation dans le [compte-rendu de novembre 2021](#)

Un condenseur de rosée de l'association OPUR a été mis en service début 202 mais la rosée y restait adhérente sans couler.

- De la rosée condense sur le « condenseur » OPUR, tôle peinte d'un revêtement spécial, mais l'eau ne s'écoule pas.
- Les quantités sont de l'ordre de 100 g/m<sup>2</sup> comme celles récupérables sur une surface plane.
- La rosée ne s'écoule pas du condenseur alors qu'il tombe de l'eau du toit.

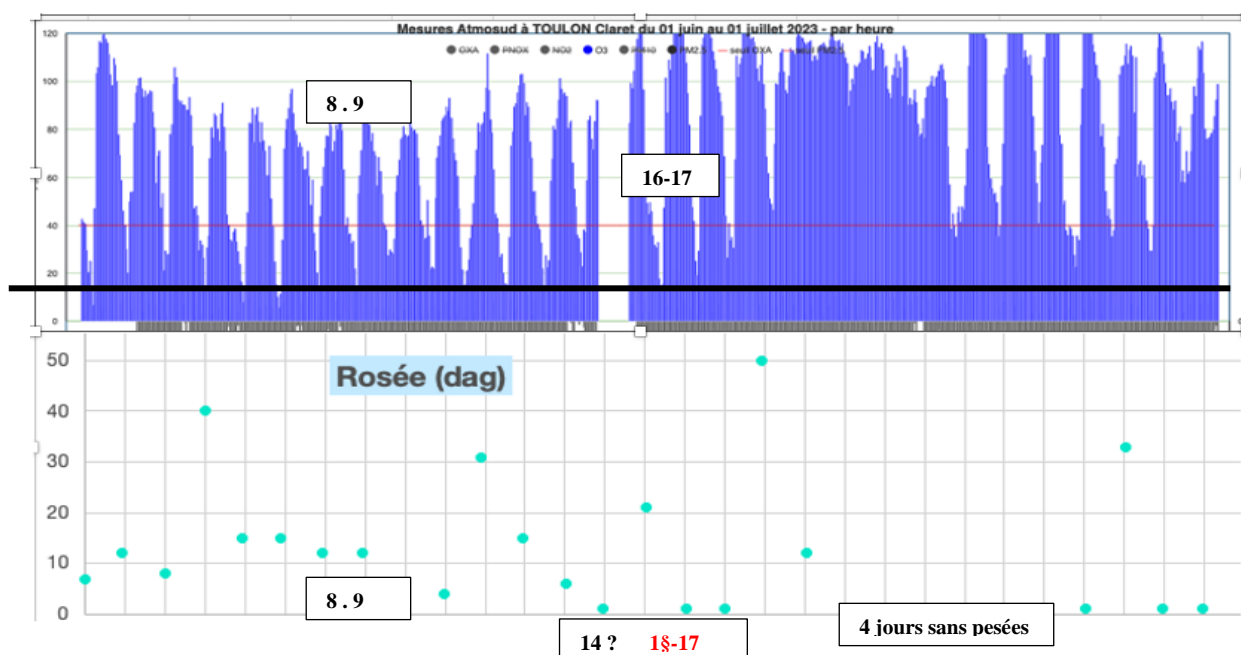


- Une gouttière est installée sur l'avant toit du garage au bas du toit où sont installés un capteur solaire d'eau chaude de 3 m<sup>2</sup> et des capteurs photovoltaïques de 12 m<sup>2</sup> encastrés dans le toit sur un grenier isolé.
- La rosée est récupérée dans un pluviomètre connecté qui sra mis hors service en raison d'une fuite d'une des deux piles rechargeables.
- A partir de juin 2023 jusqu'à début octobre les rosées sont rares. La règle de l'absence de rosée valant l'absence de remise à zéro du taux d'ozone est erronée car la chaleur ou le vent sont les seuls responsables de l'absence de rosée. **RESTE à vérifier si la présence de rosée sert à la baisse de l'ozone.**



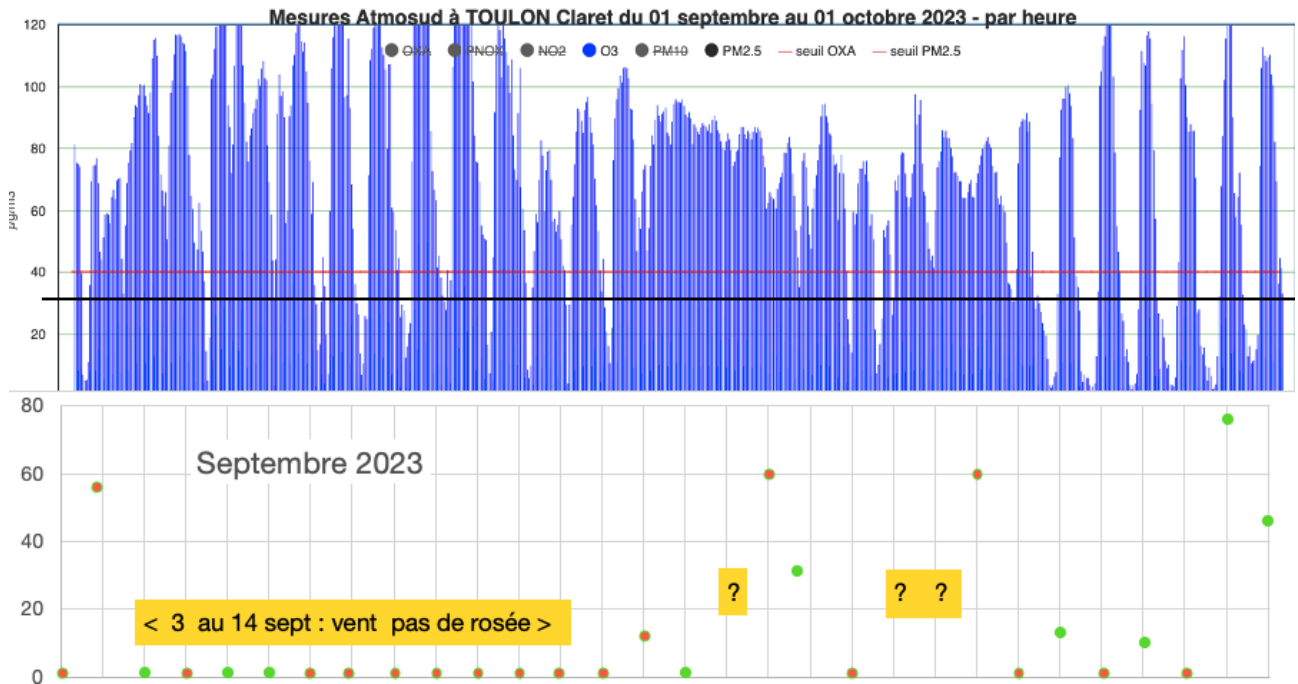
La rosée est revenue depuis le 3 octobre 2023 à raison d'environ un litre par nuit et l'ozone baisse le matin.

Depuis mai 2023, la rosée est évaluée par mesures, par mesures d'eau qui s'écoule du toit du garage chaque matin en dizaines de grammes (dag). Au mois de juin 2023, il y eut beaucoup de jours avec de la rosée le matin en corrélation avec les cycles journaliers de l'ozone :



Du 1<sup>er</sup> au 15 juin, seul le 9 juin est sans rosée et l'ozone ne baisse qu'à 30 µg/m<sup>3</sup> : la règle associant la rosée à la diminution matinale de l'ozone à moins de 30 µg/m<sup>3</sup> est vérifiée : 14 / 15  
 Les 16 et 17 juin il devrait y avoir de la rosée (erreur le 9) et ensuite ne plus y en avoir : 3 erreurs/10  
 Ainsi l'hypothèse en juin est vérifiée 21 jours sur 25 : rosée quand l'ozone < 30 µg/m<sup>3</sup> (Réf 2306H)  
 En juillet et août pas de rosée par évaporation ou séchage par le vent.

En septembre sur 30 jours, sans compter les 11 jours ventés et 3 jours non notés, il n'y a que 5 rosées avec peu d'ozone le matin soit un accord avec l'hypothèse réduite à 5 sur 16.



En deux mois l'hypothèse de la rosée favorisant l'abattement de l'ozone le matin à moins de 30 µg/m3 n'est vérifiée qu'à 63% (26/41).

#### 4.9 Conclusions des mesures circonstanciées

- Les capteurs électrochimiques indiquent les variations des taux de NO2 et de pollution oxydante > OXA
- Ces capteurs doivent être régulièrement contrôlés, recalibrés avec l'ozonometre dont nous disposons. Un contrôleur de dioxyde d'azote serait bienvenu.
- Les capteurs doivent être protégés non seulement de la pluie mais aussi du vent et du soleil.
- Le vent et la pluie dispersent, diluent le dioxyde d'azote et les microparticules
- Le vent n'a pas d'influence sur l'ozone. Il accompagne parfois des entrées d'ozone stratosphérique avec accumulation d'ozone ; ce qui concourt à une augmentation des moyennes journalières, mensuelles voire annuelles.
- En intérieur fermé, les taux de polluants gazeux O3 et NO2 diminuent. En cave ou tunnel, l'ozone est quasi nul.
- La formation d'ozone débute avec le rayonnement ultra-violet.
- Les capteurs électrochimiques peuvent être utilisés en fixe ou en mobilité.
- La présence de rosée (les jours sans vent ou sans chaleur d'évaporation) est concomitante avec l'abaissement de l'ozone le matin avec une faible probabilité de 63 % sur deux mois.

<b>Pluie « scrubber naturel »</b>	
<b>Vent (disperse NO2 et PM)</b>	
Ozone O3	#
Dioxyde d'azote NO2	↘
Particules PM10	↘

## 5. Bilans

### 5.1 Bilan comptable du projet Ozone

Voici les écritures comptables du projet Ozone géré par ACTEnergies :

COMPTES DU PROJET OZONE 2021 à 2023			
	Nature opération	Débit	Cr-Ozone
août 2021	Crowdfunding 3878€ / Helloasso		3878,00
3 sept.	Versement Subvention DREAL		3000,00
16-sept.	Matériel informatique LDLC	1454,54	
4-oct.	Vir Collet. AC1 : Frais Google	353,70	
22-nov.	Vir Collet AC2 : Frais Google	369,93	
23-nov.	Ch947006 Acompte Capteurs ENVEA	532,00	
24-nov.	Frais M PIERRE (capteurs et matériels)	1854,02	
1-déc.	Vir Collet AC3 : Frais Google	753,92	
7-déc.	Vir Collet AC4 : Frais Google	317,98	
8-déc.	Vir Collet AC5 : Frais Google	400,00	
20-déc.	UDVN Subv DREAL		7000,00
28-déc.	ENVEA2 ch947008	973,76	
31-déc.	Vir Collet AC6 : : Frais Google	890,00	
31 janvier 2022	Auto-virement Collet AC7 : : Frais Google	759,00	
24-mars	CH4009 Commande et acompte capteur ENVEA	455,05	
4-avr.	CH4010 Solde Frais M PIERRE (Cf AG)	573,40	
11-avr.	Ch4011 Envea solde commande	1061,77	
12-avr.	Dons AE et Ozone / CA UDVN 220521		640,00
23-juin	Ch9474014 Envea 4&5 acompte	910,09	
4-juil.	Frais Pierre début 2022	234,60	
4-juil.	Frais Bernengo début 2022	180,32	
5-août	CCP9474017 Envea4&5 Solde	2123,56	
18-oct.	CCP947401 16:9 Cotisation ATMOSUD	30,50	
28-nov.	UDVN (DREAL subvention)		3000,00
20-déc.	UDVN (DREAL subvention)		7000,00
23 jan 2023	Virement à OPUR (Condenseur rosée)	1090,00	
21-févr.	Vir Frais solde 2022 de M Pierre	943,18	
21-févr.	Vir Frais 2022 de JC Bernengo	170,48	
25-mars	Ozonomètre à OZONE.CH SARL	6756,00	
25-avr.	Virement transport condenseur OPUR	220,00	
4-sept.	VIR FNE83 fonds propres à août 2023		1523,00
14-sept.	Vir Frais Pierre avril-sept 2023 pour Ozone	704,98	
14-sept.	Vir. Membrapor (Capteurs électrochimiqueS)	1326,35	
	Totaux	25439,13	26041,00
	Solde créditeur		601,87

Le solde reste affecté à l'association ACTEnergies pour la maintenance des stations.

### 5.2 Bilan financier du projet Ozone :

Le bilan du projet Ozone a été présenté au conseil d'administration de FNE83 le 23 septembre 2023 par ACTEnergies :

BILAN DES CHARGES DU PROJET OZONE		2021-2022	2022-2023	2021-2023
60	Charges directes	10666	10461	21127
	Capteurs électrochimiques ENVEA	7550		7550
	Ozonomètre		6756	6756
	Indicateurs de pollution FLOW	636		636
	Fournitures pour capteurs dont PMS		584	584
	Achats matériels informatiques	1555	437	1992
	Mesure des ultraviolets		310	310
	Condenseur et gouttières rosée		1279	1279
	Achats fournitures	925	1095	2020
61	Services extérieurs informatiques	3844	20	3864
62	Frais de transports		310	310
	Charges indirectes	108	30	138
	<b>Total des charges du projet OZONE</b>	<b>14618</b>	<b>10821</b>	<b>25439</b>
BILAN DES PRODUITS DU PROJET OZONE		2021-2022	2022-2023	2021-2023
74		14518	11523	26041
	Subventions DREAL	10000	10000	20000
	Crowdfunding	3878		3878
	Dons à FNE83	640	1523	2163

Le conseil d'administration de FNE83 en a donné quitus.

### 5.3 Bilan de l'exploitation des mesures Atmosud :

- Visualisation des mesures Atmosud présentes et passées : [www.ape83430.fr/actenergies/](http://www.ape83430.fr/actenergies/)
- La pollution oxydante OXA, tiers de la somme des taux de NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub>, est plus précise que leurs valeurs individuelles.
- Comme l'ozone (O<sub>3</sub>) et le dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>) s'autorégulent ; le dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>) ne devrait pas être mesuré sans connaissance de l'ozone (O<sub>3</sub>) ou de (OXA).
- OXA permet le classement des sites de mesures selon leur pollution oxydante annuelle
- Le potentiel oxydant des oxydes d'azote  $P_{nox} = \text{Log}_{10}(\text{NO}_2/\text{NO})$  augmente avec la formation d'ozone.
- La pluie et le vent dispersent, diluent NO<sub>2</sub> et les PM mais sont sans effet sur l'ozone O<sub>3</sub>
- L'indice P<sub>nox</sub> est négatif à proximité d'une source et augmente en s'éloignant

### 5.4 Bilan de l'exploitation des mesures avec nos stations FNE83 :

- Nos stations mobiles mesurent la pollution gazeuse (NO<sub>2</sub>+O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>) et microparticules (PM)
- Protéger les stations du soleil direct et des vents comme de la pluie.
- Visualisation de nos mesures sur un seul graphe de la même manière que celles de Atmosud
- NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> diminuent en milieu fermé tout en s'autorégulant
- La rosée favoriserait la remise à zéro du cycle de l'ozone (O<sub>3</sub> # 0)

En cours :

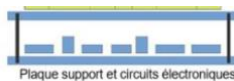
- Mise en place du site [actenergies.fr](http://actenergies.fr)
- Une station multi-polluants (O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CO, NO, COV, O<sub>3</sub>)
- Projet d'une connectique sur nos stations NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, PM

### 5.5 Bilan des perspectives par exploitation des mesures avec nos stations FNE83 :

- Mesurer l'ozone à Toulon-Foch (qui mesure NO<sub>2</sub> et PM) en accord avec Atmosud
- Mesures citoyennes pour justifier une deuxième station Atmosud à l'est mesurant NO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub>-PM<sub>2,5</sub> (3 stations à Nice)
- Cartographie de la pollution oxydante urbaine selon PM, OXA et O<sub>3</sub>
- Recherche de conditions favorables à la diminution de l'ozone :
  - Identifier les zones à faible pollution oxydante O<sub>3</sub> et NO<sub>2</sub>
  - Influence de la rosée, en cours
  - Influence de la fraîcheur citadine (ombre, fontaine..)
  - Influence de l'ombre (rues en canyons ombragées)
  - Rôle de la végétation citadine
  - Influence du revêtement de route, notamment neuf (émanations de COV)
  - Influence de l'albedo : murs blancs ou absorbants (feuillage..)

### 5.6 Bilan de nouvelles perspectives :

- Enrichir le nouveau site [www.actenergies.fr](http://www.actenergies.fr) ouvert en septembre 2023
- Mise en service d'une connectique sur nos stations NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, PM
- Station prototype début 2024
- Appareil de contrôle par mesure du dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>) en complément de l'ozonomètre
- Salle de contrôle (en cours) des stations fixes et mobiles avec des gaz étalons.

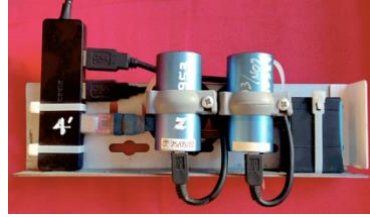


## LES CAPTEURS CITOYENS VAROIS SONT LES PREMIERS EN FRANCE A MESURER LES TROIS POLLUANTS MAJEURS NO2, O3, PM



Mesurés en temps réel, les taux de polluants dans l'air sont désormais accessibles en trois clics de souris. (Photo Frank Muller)

### DISPOSANT DE CINQ STATIONS MOBILES



### ET D'UN OZONOMETRE FIXE à déplacer sur site



subventionné par



A La Seyne sur Mer, le 30 octobre 2023  
Michel PIERRE, vice-président de FNE83 pour l'ouest Var  
président de ACTEnergies, association gérant ce projet Ozone.