

La Seyne sur Mer, le 30 novembre 2022

## Rapport intermédiaire de la convention OZONE

Arrêté attributif de subvention n°A2022-SEL-UDVN

### PLAN

1. **Résumé du bilan** de la première convention 2021-2022
2. **Objectifs de la deuxième année 2022-2023**
  - Travaux préparatoires depuis juin 2022
  - Réunions et présentation
  - Préparation des commandes de matériels : ozonmètre, UVmètre, filet de rosée
  - Mise en place des stations
  - Demande de subvention à la Région : difficultés informatiques
3. **Conclusions à fin novembre 2022 :**
  - A) L'ozone (O3) contribue à diminuer les particules (PM)
  - B) Le pic d'ozone (O3) journalier est encadré par les pics de dioxyde d'azote (NO2)
  - C) Evaluation de la rosée par le pluviomètre NETATMO
  - D) Les taux d'ozone à l'intérieur sont plus faibles qu'à l'extérieur de locaux

### 1 Résumé du bilan de la première année de la convention 2021

**Les polluants oxydants** de l'air, le dioxyde d'azote (NO2) et l'ozone (O3) varient spatio-temporellement et s'auto-régulent selon un pouvoir oxydatif  $OXA=(NO_2+O_3)/3$

**L'ozone augmente** proportionnellement au potentiel oxydant des oxydes d'azote, le jour, selon  $P_{nox} = \log(NO_2)/(NO)$  en concentrations molaires

**L'accumulation d'ozone**, la nuit conduit à son augmentation annuelle moyenne.

**La diminution des taux d'ozone** accompagne la formation de **rosée**.

**FNE83** dispose de **6 stations autonomes de mesures NO2-O3-PM**

### 2 Objectifs et travaux préparatoires de la deuxième convention 2022

#### # Objectifs de la deuxième année :

Poursuivre les observations sur

La formation diurne de l'ozone (O3) en fonction de P<sub>nox</sub>

Etudier les variations des taux d'ozone selon

- le rayonnement UV
- le dépôt humide (rosée)
- l'albédo (ombre naturelle, artificielle..)

Identifier les zones les plus et les moins polluées en gaz oxydants

- dans le Var : 6 sites d'observations gérés par des partenaires associatifs
- sur sites avec deux stations en comparatif (de lumière, d'exposition à une source..)

### # Réunions et présentations depuis juin 2022

- 220521 : Présentation OZONE à l'assemblée générale de l'UDVN-FNE83
- 220622 : [Réunion](#) avec Atmosud à Toulon
- 220701 : Présentation OZONE à FNE-PACA à Lambescq
- 221002 : Notice technique de 2 stations autonomes (batterie de 10h) par Bernengo
- 221027 : [Présentation](#) à Toulon Var déplacements
- 221116 : Formation interne aux [capteurs](#) par Pr JC Bernengo

### # Préparation des commandes de matériels pour 2023

- Demande de matériels à Atmosud de 6 « Module Air » : PM, CO2
  - Devis UVmètre : 160 à 820 euros pièce
- Devis Ozonomètre 2BTech : env. 6000€
- Devis filet de condensation de rosée « OPUR » : 880€ + transport
  - Devis de balance enregistreuse pour la rosée : recherche d'occasion
- A l'étude : Mesures de CO2 (accompagnant les émissions de NO2 anthropique)



### # Mise en place des stations

**Les 6 stations FNE83**, fixes ou mobiles, sont confiées à des associations locales : trois sur l'aire du PPA83 (ACTEnergies et MART), une à l'Est (livrée à l'association TVDN à Fréjus) et une autre au Nord-Ouest (association SERVA du Verdon).

A noter qu'il est très utile, avec deux stations, de réaliser des observations comparatives telles que à l'extérieur et à l'intérieur ; au-dessus de l'autoroute et en proximité.

### # Demande de subvention à la Région

A ce jour, des problèmes successifs de formalisme pour modifier la dernière demande puis pour en créer une nouvelle n'ont pas abouti. (Le président de l'UDVN ne reçoit pas le mail permettant de valider la procédure).

## 3 CONCLUSIONS A FIN NOVEMBRE 2022

Six stations de mesures de polluants gazeux et particulaires sont mises en place. Les dernières observations conduisent aux constats suivants :

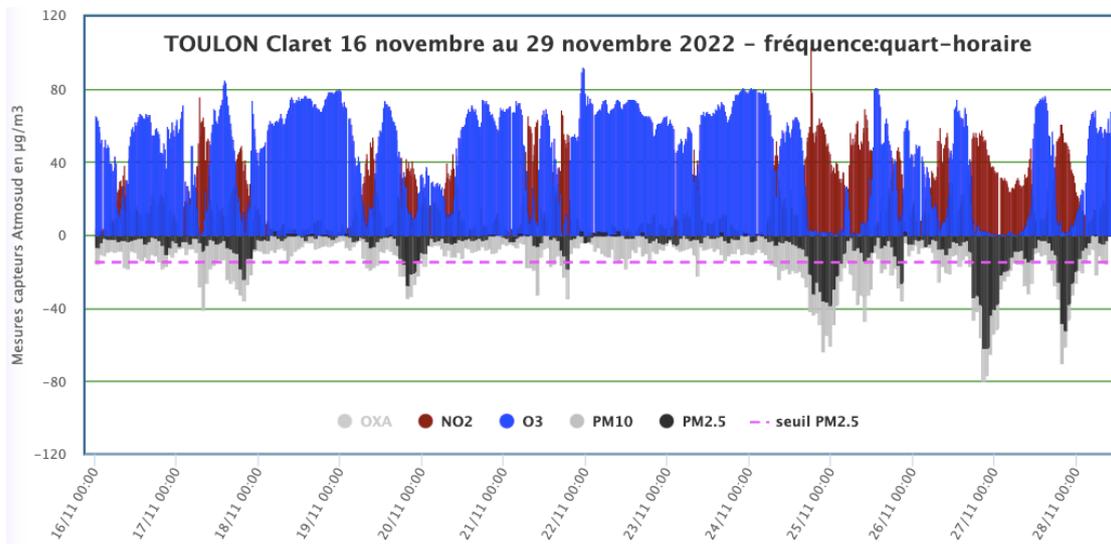
- A) L'ozone (O3) contribue à diminuer les particules (PM)
- B) Le pic d'ozone (O3) journalier est encadré par les pics de dioxyde d'azote (NO2)
- C) La rosée peut être évaluée par le pluviomètre NETATMO
- D) Les taux d'ozone à l'intérieur sont plus faibles qu'à l'extérieur

### A) L'ozone (O3) contribue à diminuer les particules (PM)

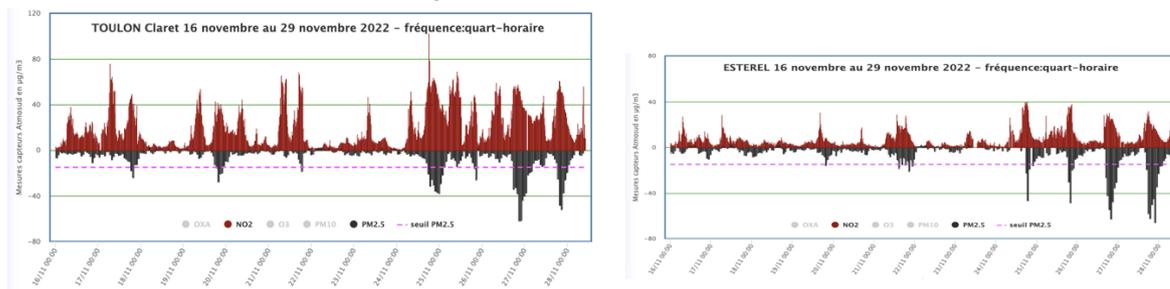
Ce n'est pas la première fois que l'on constate que l'ozone « écraserait » les particules fines et surtout les PM2,5 comme le montrent les observations des mesures Atmosud du mercredi 16 novembre au lundi 28 novembre (En bleu, l'ozone O3 ; en rouge NO2 ; en noir les PM2,5 et en gris les PM10).

L'ozone qui réagit avec les oxydes d'azote et l'ammoniac conduit à la formation de sels ou de particules très volatils (voir bibliographie).

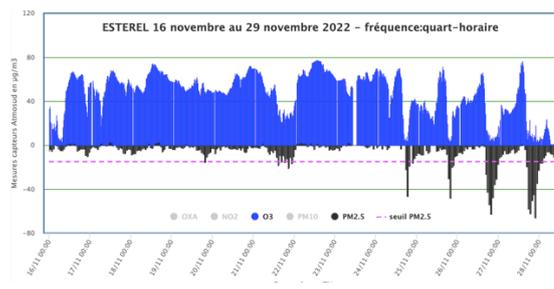
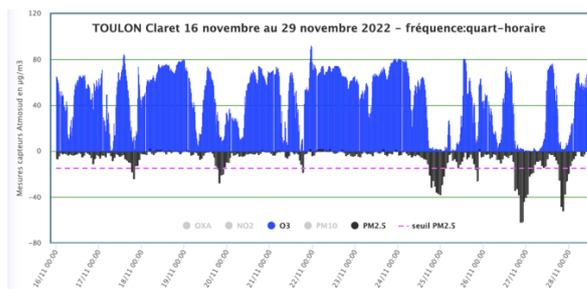
Fin novembre, sur 13 jours, du 16 novembre au 28 novembre inclus, les pollutions dominantes sont celles de la circulation et des chauffages récemment mis en service :



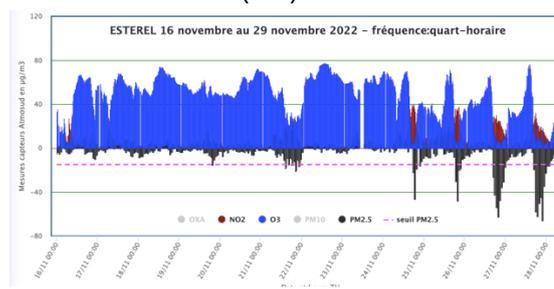
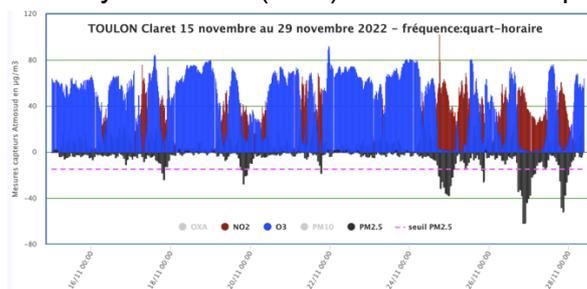
Les particules fines, notamment celles des combustions, sont en corrélation avec les teneurs de dioxyde d'azote NO2. Néanmoins bien que les taux d'oxyde d'azote soient plus élevés à Toulon, ville avec une autoroute et un port ; les taux de particules fines semblent équivalents à ceux de la station Esterel à Fréjus :



Fin novembre, pour des taux d'ozone (O3) élevés (de jour), ceux de particules (PM2,5) sont faibles. La nuit, en absence d'ozone, les PM2,5 sont élevés :



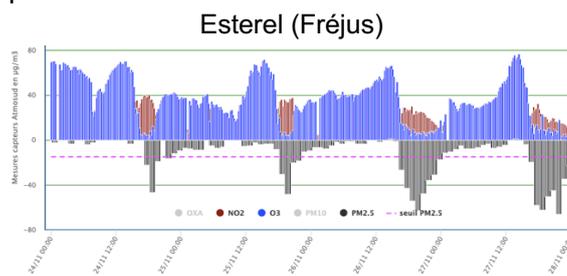
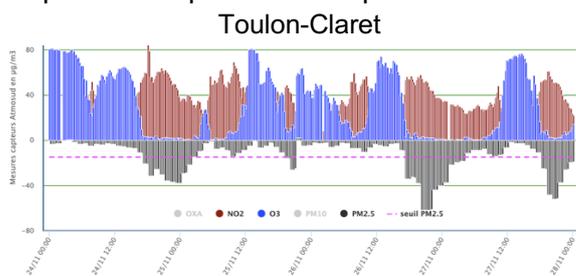
Globalement, les taux de particules fines (PM2,5) seraient importants dès lors que les taux de dioxyde d'azote (NO2) avoisinent ou dépassent ceux d'ozone (O3) :



Les mesures sur 4 jours, du jeudi 24 au dimanche 27 novembre 2022 montrent que les taux de particules fines PM2,5 débutent vers 18h en Esterel et coïncident nettement avec la suprématie du dioxyde d'azote sur l'ozone.

Cela confirmerait que les taux de particules sont plus élevés la nuit que le jour sans avoir à invoquer la mise en route des fours de boulangerie ou le réveil des chauffages.

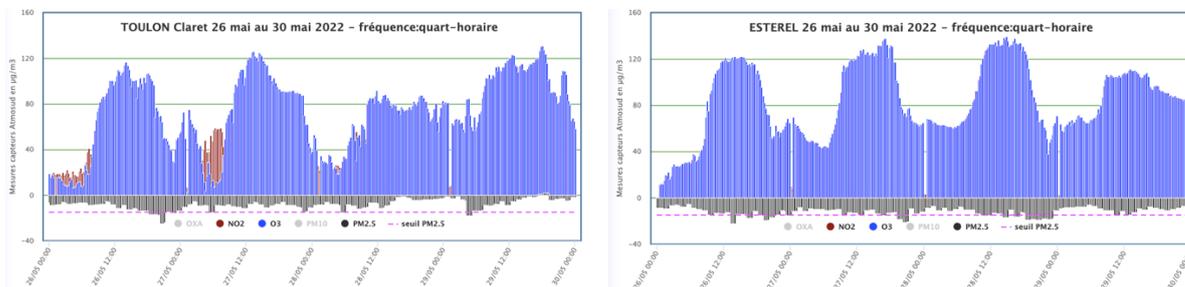
Sur ces 4 jours dont le week-end, la comparaison des pollutions à Toulon et Fréjus montre que les taux de dioxyde d'azote et d'ozone sont bien plus élevés à Toulon qu'en Esterel. Cependant la pollution aux particules fines est quasi similaire :



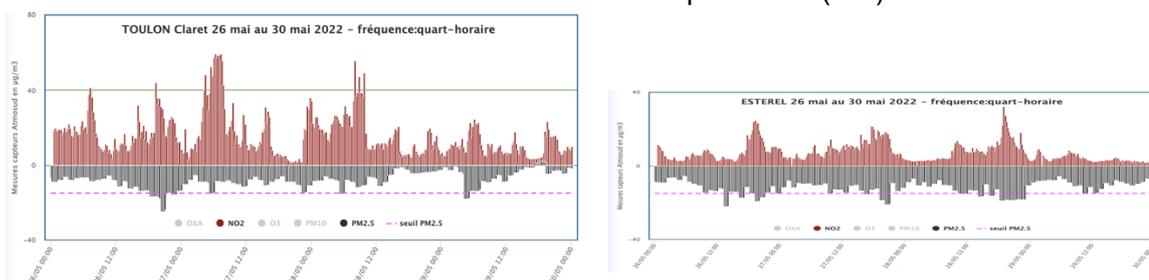
Un **paradoxe reste à lever** :

Le dioxyde d'azote (NO2) est co-produit avec les particules fines (PM) de combustion. On sait que les taux d'ozone (O3) réduisent les oxydes d'azote (NO précurseur du NO2) mais comment l'ozone peut-il réduire les taux de micro-particules (PM) ?

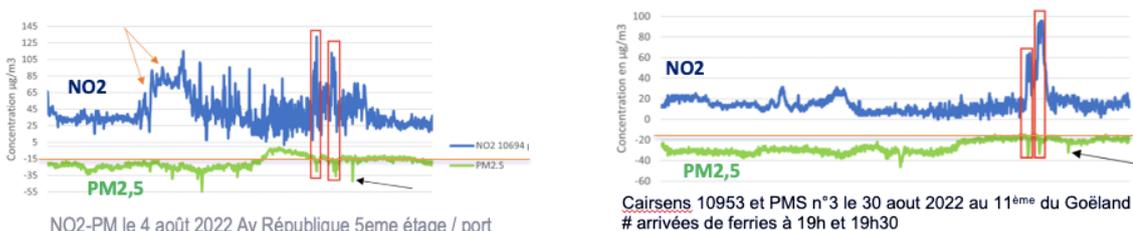
En effet en été, du jeudi 26 mai au dimanche 30, les taux d'ozone sont élevés à Toulon et en Esterel. Ils réduisent les taux de particules fines (pas de particules des chauffages).



Comme attendu, les taux de dioxyde d'azote (NO2) sont bien plus importants à Toulon qu'en Esterel **mais** sans incidence notable sur les taux de particules (PM).



Nos stations citoyennes identifient également des pics de PM en concordance avec des pics de NO2 comme à Toulon des pics de NO2 et PM attribués à des bateaux :

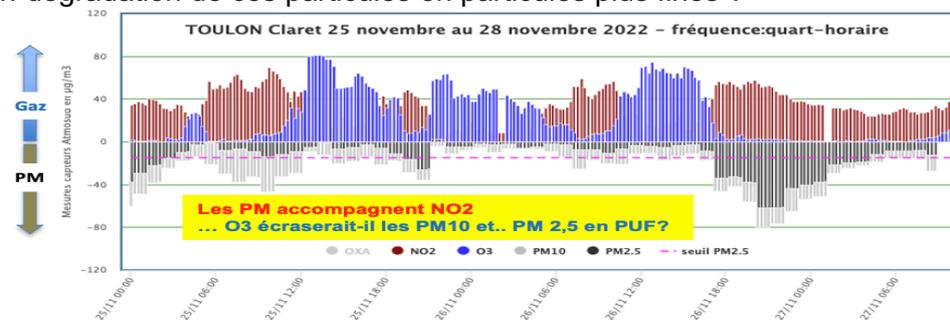


NO2-PM le 4 août 2022 Av République 5eme étage / port

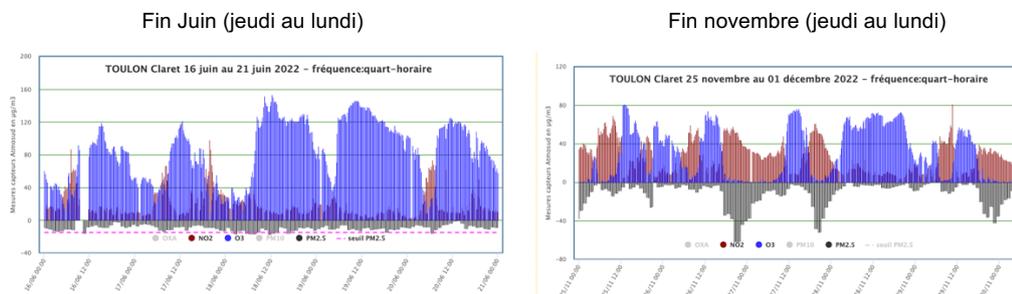
Cairns 10953 et PMS n°3 le 30 août 2022 au 11<sup>ème</sup> du Goëland # arrivées de ferries à 19h et 19h30

Pour obtenir plus d'information sur les PM, nous les évaluerons en nombre de particules, ce que permet le capteur PMS des stations FNE83 et notamment le **nombre de** particules les plus invasives PM1 ; PM0,5 et PM0,3.

Restent des questions : que sont devenues les particules (PM) émises avec (NO2) qui ne sont plus détectables ? Est-ce une oxydation en gaz carbonique de particules carbonées ? Ou une oxydation-dégradation de ces particules en particules plus fines ?



En conclusion : L'exploitation des mesures d'Atmosud confirme que **l'ozone (O3) contribue à diminuer le taux de particules fines (PM)** en été et surtout en hiver :



Il est envisagé d'exprimer les quantités de particules en nombre plutôt qu'en masse pour tenir compte des particules ultra-fines.

### Bibliographie :

<https://www.eea.europa.eu/fr/signaux/signaux-2013/interviews/une-affaire-de-chimie>  
 SEIGNEUR Cours au Cerea, SEIGNEUR. La pollution photochimique : [les particules](#) ; [Thèse ADON](#),

### **B) Le pic d'ozone (O3) journalier est encadré par les pics de dioxyde d'azote (NO2)**

Le matin, les pics de dioxyde d'azote (NO2) sont l'expression des émissions nitreuses biogéniques des dépôts humides ou secs – à heures variables- et de celles des circulations – à heures locales constantes-

Ces pics de dioxyde d'azote en matinée interviennent à des heures très variables de 8h à 11h selon les émissions de dioxyde d'azote (NO2) et l'heure de la formation de l'ozone insensibles au changement d'heure (EVE221030) :

H=TU+2	Dimanche	Lundi	Mardi	Mercredi	Jeudi	Vendredi	Samedi
Graphe 1	23 oct	24	25	26	27	28	29 oct
Pics NO2	X	9h15	11h15	9H	10h	10h30	8h30
H=TU+1	Dimanche	Lundi	Mardi	Mercredi	Jeudi	Vendredi	Samedi
Graphe 2	30 oct	31 oct	1 nov	2	3	4	5
Pics NO2	10h45	8h15	8h15	12h	8h45	X	7h30

Les pics d'émissions d'oxydes d'azote (NO2) sont finalement contrecarrés par la formation de l'ozone (O3) : Les taux d'ozone s'envolent, ceux de NO2 chutent.

En après-midi ou soirée, si les taux d'ozone (O3) décroissent naturellement, le dioxyde d'azote apparaît d'autant plus que les émissions sont importantes notamment avec les fortes circulations des vendredis, après-midi à 16h30, heure locale.

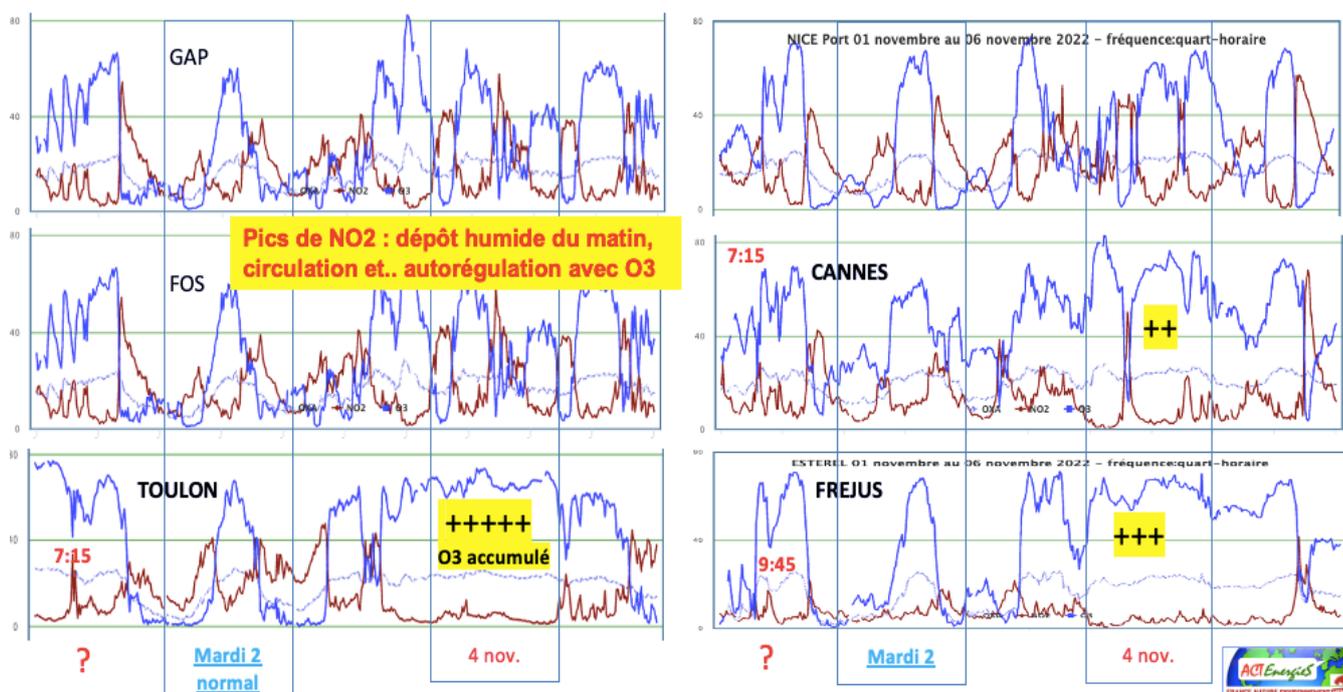
In fine, **le pic d'ozone est encadré** le matin par les émissions de dioxyde d'azote biogénique et anthropique (circulation, chauffages, bateau..) et en fin de journée par les seules émissions anthropiques de dioxyde d'azote (circulations ou remise en marche des chauffages).

L'ozone n'augmenterait pas s'il était détruit journalièrement. Malheureusement **l'ozone s'accumule** souvent plusieurs jours consécutifs ce qui participe à une augmentation de la moyenne des taux d'ozone.

Du 1<sup>er</sup> au 5 novembre, l'accumulation d'ozone est plus importante à Toulon qu'à Fréjus ou Cannes et très peu à Nice, Gap ou Fos.

### TAUX D'OZONE (O3) et DE DIOXYDE D'AZOTE (NO2) SPATIO-TEMPORELS

Exploitation des mesures Atmosud sur 5 jours du 1<sup>er</sup> au 5 novembre 2022 (heure TU) :



L'accumulation d'ozone intervient dès lors qu'il n'est pas détruit en fin de journée et pendant la nuit. Cette accumulation intervient les jours où il n'y a pas de rosée (voir C).

En conclusion : Le pic d'ozone (O3) écrase le dioxyde d'azote (NO2) biogénique ou anthropique en conduisant à la formation des dépôts secs ou humides : « pluies acides » sur la végétation ou dégradation des bâtiments en ville.

Ce pic est encadré le matin par les émissions d'oxydes d'azote biogénique et anthropiques et en soirée par celles anthropiques.

### C) La rosée peut être évaluée par le pluviomètre NETATMO

Il a été constaté que la rosée accompagne la diminution des taux d'ozone.  
La rosée fait partie du dépôt humide qui génère des radicaux réducteurs ou de l'acide nitreux.

Il a été décidé de l'évaluer en quantité mesurée avec un pluviomètre connecté de la société NETATMO en collectant la rosée condensée sur le toit par une goulotte en aluminium vers ce pluviomètre.

Ce montage permet d'évaluer comparativement, l'importance des rosées.

Sur une période de 17 jours, du 7 au 22 octobre, le pluviomètre a récolté de la rosée d'une valeur Q=11 mm en 6 jours alors que celles de « pluies » sont de 1326mm en 4 jours.

Ce montage permet d'évaluer quantitativement les grosses rosées qui ne sont pas soumises à une évaporation précoce.

Pluviomètre NETATMO: nuits de novembre 2022							
Notes de visu le matin d'humidité au sol							
Quantité récoltée la nuit = celle de la veille au soir = du matin du jour							
Novembre	Notes	matin	soir	NUIT	Rosée	Pluie	Limite Q
2022	de visu	mm	mm	mm	< Q (mm)	> Q (mm)	35,5
Dimanche	6	1	12				
Lundi	7	3	16	6	28	28	0
Mardi	8	Pluie	29	0	35	35	0
Mercredi	9	0	9	0	0	0	0
Jeudi	10	2	7	0	16	16	0
Vendredi	11	3	10	0	10	10	0
Samedi	12	4	18	0	18	18	0
Dimanche	13	X	10	10	10	0	0
Lundi	14	0	1	325	1	1	0
Mardi	15	PLUIE	173	0	498	0	498
Mercredi	16	Pluie	36	0	36	0	36
Jeudi	17	2	0	128	0	0	0
Vendredi	18	PLUIE	99	0	227	0	227
Samedi	19	0	0	0	0	0	0
Dimanche	20	0	0	0	0	0	0
Lundi	21	0	0	555	0	0	0
Mardi	22	PLUIE	10	0	565	0	565
Mercredi	23	0		0	0	0	0
Jeudi	24			0	0	0	0
Vendredi	25			0	0	0	0
Samedi	26			0	0	0	0
Dimanche	27			0	0	0	0
	28			0	0	0	0
	29			0	0	0	0
	30			0	0	0	0
				1444	118	1326	
					8%		



Un « filet de rosée » de l'association « [OPUR3](#) », organisation pour l'utilisation de la rosée, présidée par Daniel Beysens (Ecole de physique Chimie de Paris) sera loué ou acheté pour mesurer quotidiennement la rosée.

En conclusion ; Les quantités horaires de **rosée condensée** sont évalués par le pluviomètre Netatmo. Un dispositif de l'association « OPUR » plus sensible sera commandé pour mesurer les « dépôts humides ».

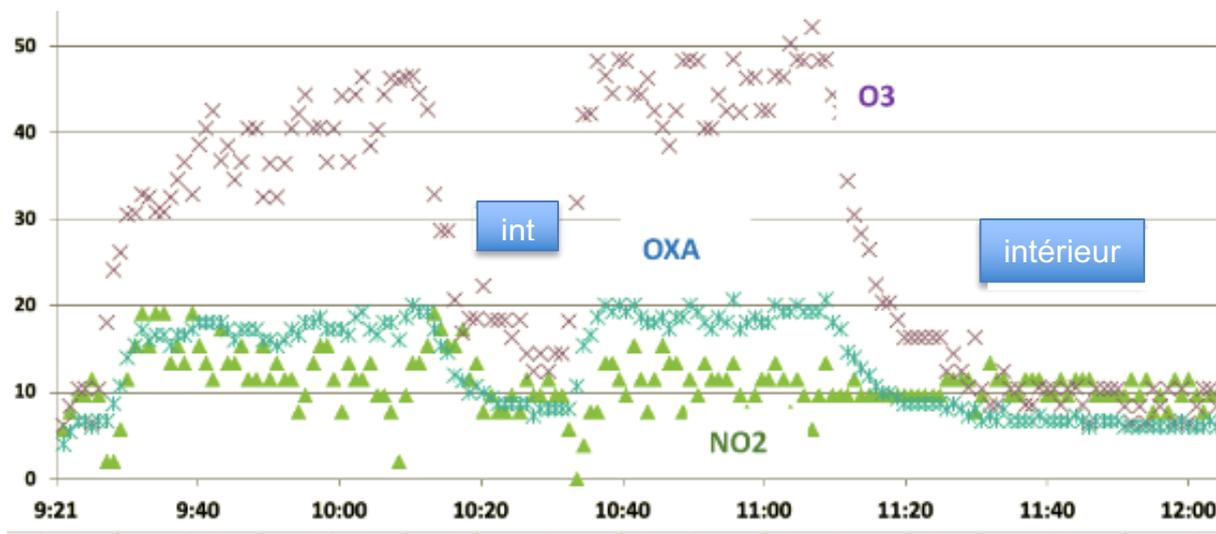
### D) L'ozone intérieur est plus faible que l'ozone extérieur

L'ozone dans un tunnel (expérience de décembre 2021) est quasi inexistant car le monoxyde d'azote neutralise l'ozone aspiré par le flot de véhicules. Par ailleurs l'absence de rayonnement ultraviolet pour former de l'ozone à partir d'oxygène ne le permet pas.

Une première expérience, le 17 juillet 2022, référencée « EVE220717 : O3-NO2 / Extérieur-Intérieur. Soleil Ombre » suggérait des variations spatiales de l'ozone.

Une seconde expérience du 20 octobre 2022 référencée [EVE221020](#) le confirmait avec un taux d'ozone intérieur de **30 µg/m3 pour 80 µg/m3 à l'extérieur**.

La troisième expérience menée le 17 novembre 2022, référencée « [EVE221117 : O3-NO2](#) Extérieur-Intérieur. Aération CO2 » démontre que, portes-fenêtres ouvertes -en absence d'aération forcée-, la teneur en ozone est bien plus faible à l'intérieur qu'à l'extérieur de **20 µg/m3 au lieu de 90 µg/m3** :



L'expérience sera reproduite avec mesures du rayonnement ultraviolet.

En conclusion : L'**ozone intérieur** est bien plus faible que l'ozone extérieur (25%-40%).  
L'expérience sera reconduite avec mesures du rayonnement UV en extérieur, en intérieur et à l'ombre.

Pour les équipes d'ACTEnergies et de MART,  
Michel PIERRE  
[michel.pierre@actenergies.fr](mailto:michel.pierre@actenergies.fr)