

La variabilité spatiale de l'ozone en milieu urbain et périurbain : le cas de Nice

The ozone spatial variability in urban zones and outer-urban: the case of Nice

Nicolas MARTIN*, Pierre CARREGA*

Résumé

Cet article présente l'élaboration, la conduite et les résultats de mesures itinérantes d'ozone effectuées à vélo dans la commune de Nice et dans ses environs. Le souhait de préciser le comportement de ce polluant primaire à fine échelle spatiale part du constat suivant : le réseau de mesures d'AtmoPACA, association agréée de surveillance de la qualité de l'air (AASQA) en région PACA, ne permet pas d'appréhender la forte variabilité spatiale supposée de l'ozone en milieu urbain et périurbain. Ainsi, l'exposition des hommes à la pollution par l'ozone est potentiellement mal évaluée. En ayant recours à un analyseur d'ozone miniaturisé fixé sur le cintre d'un vélo, le même parcours de mesures est emprunté à 85 reprises d'avril à septembre 2007 afin de constituer une base de données suffisamment importante pour établir des calculs statistiques robustes en aval. Les lieux prospectés n'ont pas été choisis aléatoirement mais en fonction de leur capacité à être exposés à l'ozone bien qu'étant situés au sein d'une aire urbaine. Après suppression de certaines journées de mesures en raison d'une instabilité temporelle de l'ozone pendant les relevés terrain, les 70 cas restants permettent d'établir la configuration spatiale moyenne de ce polluant à Nice entre avril et septembre 2007. Le littoral et les collines périurbaines sont les plus touchés par l'ozone. Des traitements statistiques plus élaborés mettent en lumière d'autres configurations spatiales de l'ozone probablement liées à des conditions météorologiques particulières. Certains cas sont marqués par une opposition entre le littoral, peu concerné par l'ozone, et l'intérieur fortement touché par cette pollution. La dynamique de la couche limite atmosphérique pourrait expliquer cet agencement spatial de l'ozone. Enfin, les directions du vent et la localisation de fortes sources émettrices de polluants primaires (panaches de fumées de ferries/bateaux de croisière) permettent de comprendre pourquoi au cours de certaines journées le littoral est marqué par une très forte variabilité spatiale de l'ozone.

Mots clés

Mesures itinérantes. Variabilité spatiale. Échelles spatiale et temporelle fines. Configuration spatiale.

Abstract

This article presents the elaboration, the driving and the results of ozone itinerant measures made in bicycle in Nice and in its neighbourhood. The wish to clarify the primary pollutant behaviour with fine spatial scale leaves the following report: the AtmoPACA measures network, agency approved the surveillance of the air quality (AASQA) in region PACA, doesn't allow apprehending the supposed ozone strong spatial variability in urban zones and outer-urban. So the people exposure to the ozone pollution is potentially badly estimated. By having appeal to a miniaturized ozone analyzer fixed to the handlebar of a bicycle, the same route of measures is taken from 85 occasions from April till September, 2007 to constitute an important enough database to establish strong statistical calculations downstream. The locations surveyed weren't chosen randomly but according to their ability to be exposed to ozone despite being located within an urban area. After removal of some days of action due to ozone temporal instability during the field surveys, the 70 remaining cases allow to establish the spatial average of this pollutant in Nice between April and September 2007. The coast and hills are most affected by ozone. Treatments developed statistical highlights other spatial ozone patterns probably related to weather conditions. Some cases are marked by an opposition between the coast, little affected by ozone, and the interior greatly affected. The dynamics of the atmospheric boundary layer could explain this ozone spatial arrangement. Finally the wind directions and location of high-emitting sources of primary pollutants (smoke plumes ferry / cruise ship) allow understanding why during certain days the coastline is marked by very high spatial variability of ozone.

Keywords

Itinerant measures. Spatial variability. Fine spatial and temporal scales. Spatial configuration.

* Université de Nice-Sophia Antipolis – UMR 6012 – Espace du CNRS – Équipe Gestion et Valorisation de l'Environnement – 98, Boulevard Édouard Herriot – B.P. 3209 – 06204 Nice Cedex 3 – E-mail : nicolas.martin@unice.fr

1. Introduction

Par définition l'ozone est un polluant atmosphérique périurbain et rural ; il ne s'exprime qu'à partir des périphéries des centres urbains puisque dans ces derniers les grandes quantités de monoxyde d'azote émises le masquent. Ainsi, la majorité des villes dont la qualité de l'air est suivie ne disposent que de peu d'analyseurs d'ozone en milieu urbain afin de mieux concentrer les efforts techniques et financiers dès les espaces périphériques. Cependant, la forte réactivité de l'ozone et sa forte variabilité spatiale et temporelle conduisent à plus de retenue quant aux certitudes de ne trouver que de faibles concentrations d'ozone en centre-ville et réciproquement au sein des zones périurbaines. Le positionnement d'un espace, sous le vent ou au vent d'une source d'émission de polluants primaires, régit bien plus le comportement de l'ozone que l'appartenance de l'espace considéré à un type de milieu. Le véritable intérêt des mesures itinérantes effectuées sur la commune de Nice et dans ses environs est de déceler l'exposition à la pollution par l'ozone des habitants. Existe-t-il des espaces urbains très pollués d'un point de vue photochimique ? Quelle est la portée de l'influence sur l'ozone d'une artère de circulation principale ? Est-ce que les espaces urbains dans leur ensemble sont réellement moins affectés par l'ozone ?

Pour répondre à ces interrogations, des campagnes de mesures sont menées de manière répétée sur le même parcours dans la commune de Nice. L'objectif est de pouvoir bâtir des statistiques à partir desquelles les interprétations ne seront pas seulement le fruit de quelques constatations ponctuelles. Le souhait est également de couvrir la majorité des situations météorologiques, très prégnantes sur la variabilité spatiale et temporelle de l'ozone. Pour cette raison, ces mesures itinérantes sont effectuées par n'importe quel type de temps excepté par temps pluvieux. Par ailleurs, l'ozone variant rapidement dans le temps, la comparaison avec les stations fixes d'AtmoPACA, mais aussi avec un analyseur d'ozone portable installé au nord de Nice, permet de constater si la variabilité de l'ozone est seulement induite par l'espace et non par le temps. Ainsi, des types d'espace plus ou moins affectés par la pollution par l'ozone sont dégagés, mais également différentes configurations spatiales de l'ozone.

2. Moyen et méthode suivis pour les mesures itinérantes d'ozone

2.1 Un outil innovant : l'analyseur d'ozone portable

Grâce aux progrès technologiques incessants, il existe aujourd'hui des analyseurs de polluants atmosphériques (ozone, dioxyde d'azote, monoxyde d'azote, etc.) portables offrant des possibilités de mesures plus larges que celles proposées par les appareils traditionnels utilisés par les AASQA françaises.

Du fait de leur faible poids (2 kg) et de leur faible encombrement (20 × 30 × 9 cm), ces appareils sont aisément transportables. Ils nécessitent une alimentation de 12 volts ; de petites batteries ou encore l'allume-cigare d'une voiture permettent de faire fonctionner ces analyseurs. Le pas de temps de mesure minimum est de deux secondes, les données sont enregistrées dans une mémoire interne sur une plus ou moins longue période en fonction du pas de temps de mesure choisi. Un GPS équipe les analyseurs afin de faciliter le traitement des données par la suite. La méthode de mesure se fait par absorption d'UV comme pour les analyseurs d'ozone des AASQA en France. Ce matériel, ayant servi à l'intégralité des campagnes de mesure effectuées, est issu de longs travaux de recherche menés par des universitaires américains [1].

La littérature scientifique, peu abondante sur les mesures itinérantes de polluants atmosphériques, permet de constater que ce type d'appareil a principalement été utilisé dans un but de surveillance à long terme des concentrations d'ozone dans des sites éloignés où la puissance électrique disponible est limitée [2] ; quelques études à l'aide de moyens aéroportés tels que des cerfs-volants, des ballons captifs, des ULM ou bien de petits avions (Cessna), décrivent l'évolution des concentrations d'ozone dans la basse atmosphère. La démarche suivie dans ce travail ne pourra donc pas s'appuyer sur des recherches antérieures.

Quelle est la fiabilité de ces analyseurs d'ozone portables ? Combien d'heures d'utilisation affectent les performances des différentes pièces composant l'analyseur miniature ? Pour répondre à ces multiples interrogations, AtmoPACA a procédé durant le mois de septembre 2007 à des mesures en continu dans l'une de leurs stations fixes d'ozone subissant un cycle diurne très marqué afin de contraindre l'analyseur portable à de fortes variations et observer ainsi ses réactions.

Ces mesures sur près d'un mois ont nécessité l'emploi d'un filtre en entrée des analyseurs afin de les « polluer » le moins possible pour éviter une usure prématurée des pièces (électrovannes et pompes à air notamment) et par conséquent une moindre précision de la mesure. Toutefois, l'utilisation des filtres fournis avec les analyseurs portables ont posé quelques problèmes : en effet au cours des premiers jours de fonctionnement, ces derniers ont affecté la mesure (Figure 1). L'explication la plus vraisemblable semble être que ces filtres, bien qu'ayant été saturés en ozone avec un générateur d'ozone, détruisaient le plus souvent une faible proportion du polluant (les mesures du 5 au 10 septembre en attestent).

Si les courbes représentant les moyennes horaires d'ozone enregistrées par les deux analyseurs ne sont pas identiques au cours de la première semaine de comparaison, elles sont parfaitement superposées dès le 11 septembre et jusqu'à la fin du test le 3 octobre 2007. Il semblerait donc qu'il faille plus de cinq jours de fonctionnement pour que le filtre s'homogénéise

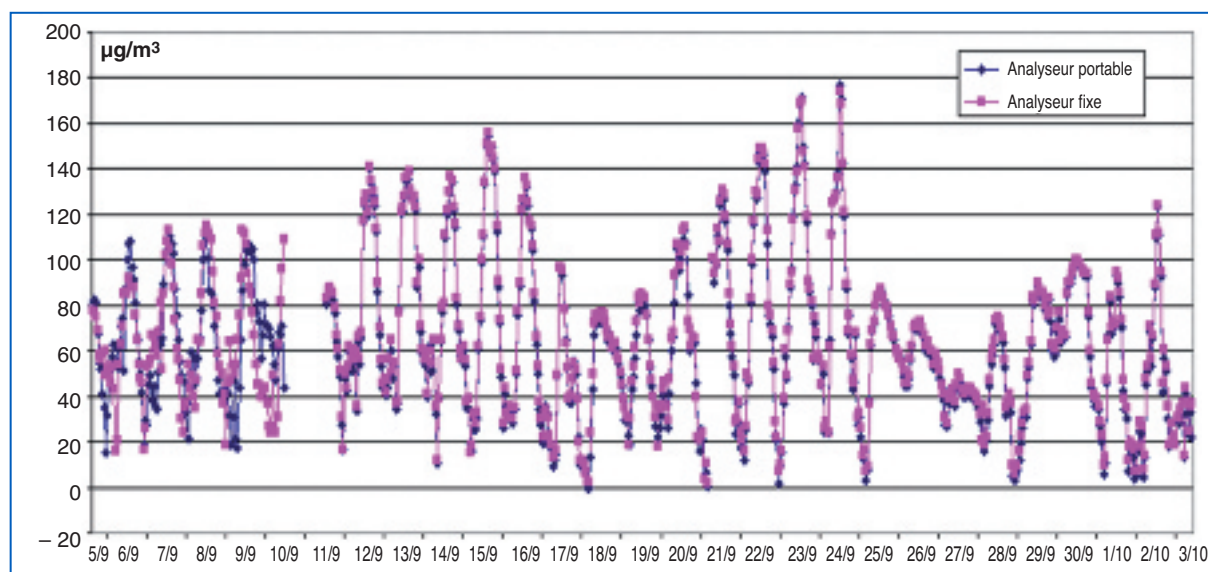


Figure 1.

Comparaison des concentrations mesurées par un analyseur portable et par un analyseur fixe d'AtmoPACA du 5 septembre au 3 octobre 2007 (en moyennes horaires).

Comparison of the concentrations measured by a portable analyzer and by a fixed analyzer of AtmoPACA from September 5th till October 3rd, 2007 (in hourly averages).

avec l'air absorbé et pour qu'il n'influence ainsi plus la mesure. L'étude de la relation entre les deux séries temporelles de concentrations d'ozone est très rassurante quant à la précision et quant à la fiabilité du matériel utilisé. En effet, le coefficient de détermination caractérisant la régression linéaire établie entre les deux séries de mesures approche la relation parfaite avec une valeur de 0,9971 (Figure 2). Ainsi, sur plus de 720 heures de fonctionnement, l'analyseur d'ozone portable se comporte de manière similaire à l'analyseur d'ozone fixe d'AtmoPACA considéré comme étant la référence européenne (norme ISO) en matière de suivi de la pollution atmosphérique par l'ozone. Le recours à ces appa-

reils portables pour les mesures itinérantes et pour quelques mesures fixes également permet donc de conserver toute la rigueur scientifique nécessaire à l'estimation des concentrations d'ozone. Cependant, les filtres à particules ne sont pas utilisés en raison du caractère discontinu des mesures et de l'impact de ces derniers durant les premiers jours de fonctionnement. Ainsi, au cours de chaque campagne de mesures, un soin particulier a été pris afin d'éviter d'exposer l'appareil à des espaces « enfumés » (cimenteries, suivi d'un bus ou camion en côte...) pour ne pas user prématurément ses différentes composantes et pour ne pas fausser les mesures (les particules sont un interférent sur la mesure par absorption d'UV) [3].

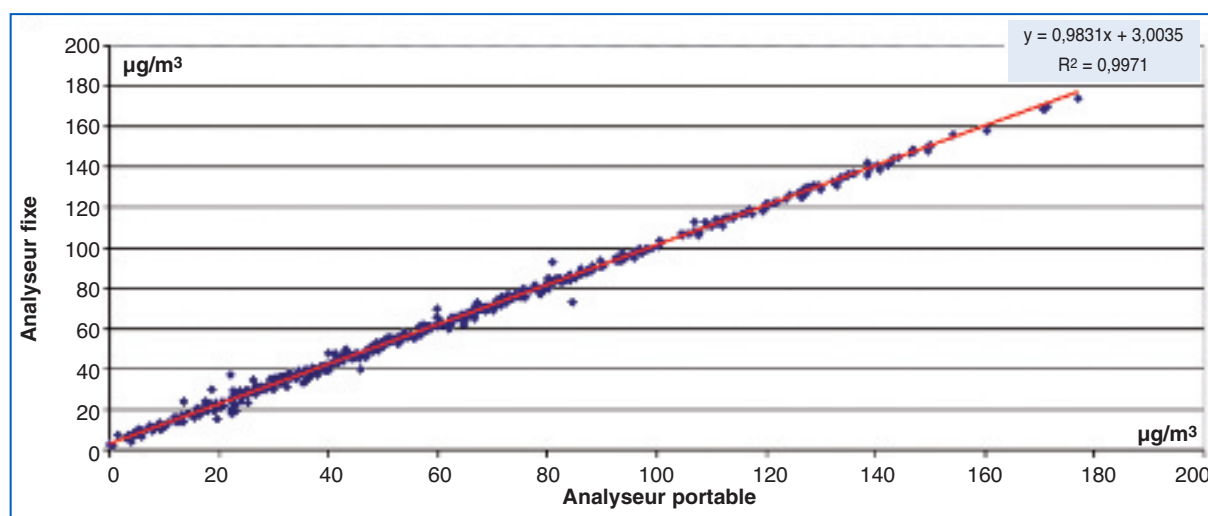


Figure 2.

Relation entre les moyennes horaires mesurées par l'analyseur portable et celles mesurées par l'analyseur fixe d'AtmoPACA du 11 septembre au 3 octobre 2007.

Relation between the hourly averages measured by the portable analyzer and those measured by the fixed analyzer of AtmoPACA from September 11th till October 3rd, 2007.

2.2 Le caractère instable et éphémère de l'ozone

Le caractère chimiquement très instable de l'ozone lui confère une durée de vie parfois très faible. Réagissant avec de nombreux polluants dans les basses couches de l'atmosphère, l'ozone est marqué par de fortes disparités spatiales et temporelles. Dès les premières mesures effectuées avec les analyseurs portables (en mode itinérant ou fixe), cette propriété a été constatée ; en effet, d'un point de vue temporel, ces appareils peuvent enregistrer les concentrations d'ozone selon un pas de mesures de deux secondes pour le réglage le plus fin, ce qui a permis d'observer de brusques variations. En étudiant notamment la variabilité de l'ozone à partir de moyennes établies sur une minute, il est apparu qu'un changement soudain des conditions météorologiques a un impact immédiat sur les niveaux d'ozone ambiants.

Par ailleurs, plus les basses couches de l'atmosphère sont polluées, c'est-à-dire plus elles contiennent d'espèces chimiques gazeuses en quantité non naturelle, et plus l'ozone est distribué d'une manière non homogène dans l'espace puisque ce polluant secondaire est très réactif. Ceci est particulièrement vrai en milieu urbain et périurbain où les émissions de

polluants primaires par la circulation des véhicules à moteurs thermiques perturbent grandement les concentrations d'ozone : le monoxyde d'azote masque parfois des niveaux d'ozone élevés sur les axes de communication majeurs et à proximité de fortes sources émettrices. Pour la variabilité de l'ozone dans des espaces urbains et périurbains, il s'agit donc de comprendre dans quelle proportion l'ozone est masqué dans ces milieux. De plus, afin de réaliser des mesures itinérantes, il est nécessaire de se déplacer ; or, le fait d'emprunter des axes de communication nuit fortement à la représentativité spatiale de la mesure : sur une route fréquentée il n'y aura que de faibles quantités d'ozone mais à 10, 20 ou 30 mètres de part et d'autre, les concentrations seront plus élevées et plus homogènes spatialement (Figure 3).

Outre les réactions de l'ozone avec les gaz précurseurs, ce gaz réagit aussi au contact d'une surface physique. Il s'agit d'une décomposition thermodynamique ($2O_3 \rightarrow 3O_2$) catalysée par les surfaces solides. Les vitesses de dépôt dépendent des propriétés physiques de la surface et de la vitesse d'apport de l'ozone au voisinage de la surface. Celle-ci est dépendante de la turbulence atmosphérique et croît quand la vitesse du vent augmente. La porosité du matériau et l'humidité de l'air sont deux facteurs

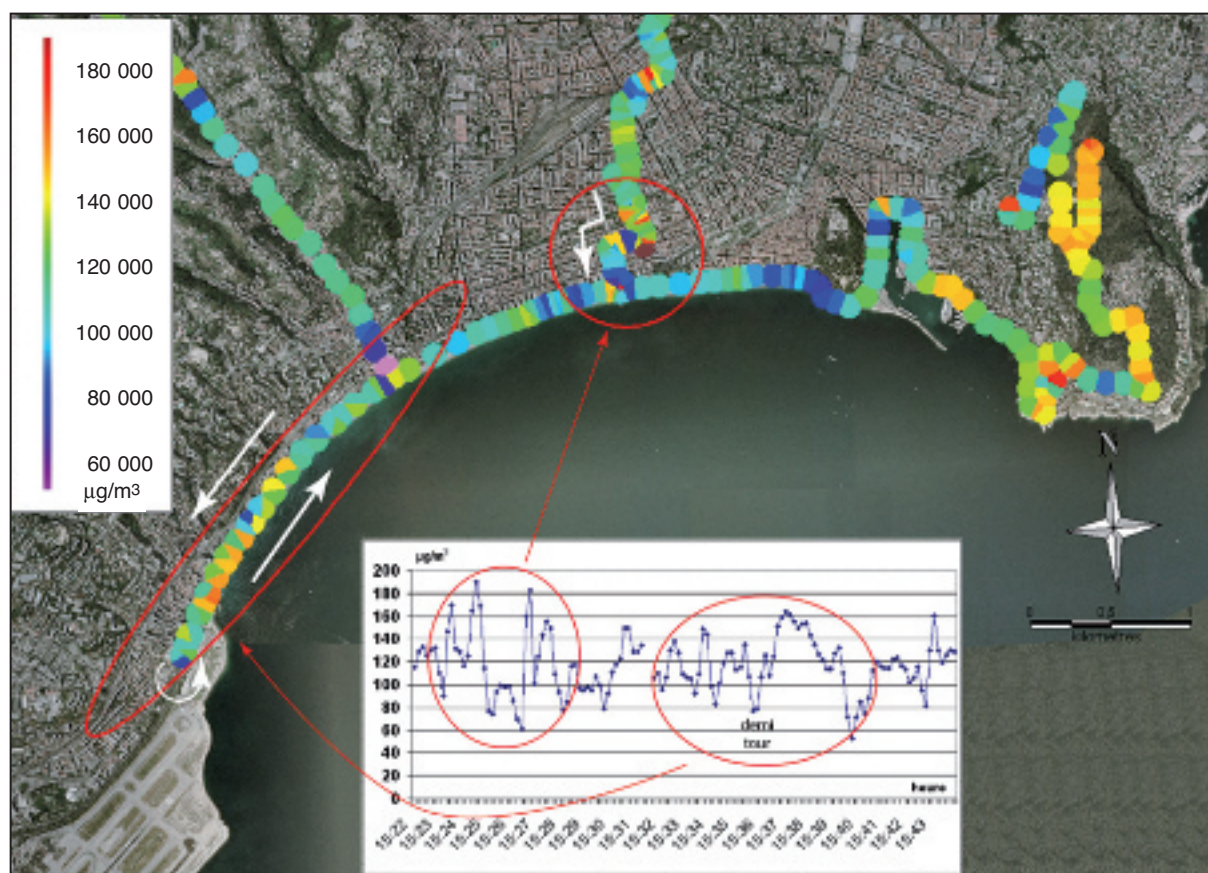


Figure 3.

Mesures itinérantes d'ozone à Nice le 27 avril 2007 de 15 h 15 à 16 h 40 (heure légale) avec un pas de mesure de 10 secondes ; seuls les axes de circulation sont empruntés.

Itinerant ozone measures in Nice on April 27th, 2007 from 3:15 pm till 4:40 pm (legal hour) with a measure step of 10 seconds; only the axes traffic are taken.

primordiaux. Il semblerait que la relation avec l'humidité ne soit pas linéaire et que de manière générale, quel que soit le type de matériau (pierre calcaire, béton), la destruction de l'ozone soit maximale à 0 % et 100 % d'humidité relative et minimale à 50 %. En outre, plus la surface est poreuse et plus le dépôt est favorisé [4]. Enfin, l'ozone réagit aussi avec les surfaces végétales. La vitesse de réaction dépend alors de l'activité métabolique ; la vitesse de fixation est plus grande de jour en période photosynthétique, du fait des échanges stomatiques.

Enfin, l'ozone réagit aussi avec la surface de la mer. Les vitesses de dépôt observées sont très variables selon les mers [5]. La destruction de l'ozone sur la mer paraît être guidée par la même décomposition thermodynamique qu'au contact d'une surface solide. Ainsi, plus la vitesse du vent est élevée, plus la rugosité de surface l'est aussi (houle) et plus les vitesses de dépôt sont grandes : celles-ci passent de 0,016 cm/s à 0,078 cm/s lorsque le vent augmente de 0 m/s à 20 m/s. Il semblerait donc que même pour une vitesse de vent nulle il y ait toujours une destruction d'ozone. Un processus chimique, faisant intervenir l'iode contenu dans l'eau de mer, serait couplé au processus physique et commanderait la destruction de l'ozone par vent faible ou nul. Les variations de vitesses de dépôt observées pourraient s'expliquer par la variabilité de la quantité d'iode entre les mers et les océans.

2.3 Objectif et caractéristiques des mesures itinérantes d'avril à septembre 2007

L'objectif est de capturer la variabilité spatiale et non temporelle de l'ozone. Or, la stabilité temporelle des concentrations au cours de l'après-midi, définit comme le niveau d'équilibre diurne d'ozone, ne dure que quelques heures. Dans la station de Nice Botanique, la plus proche, avec celle de Nice Aéroport, du parcours suivi lors des campagnes de mesures à Nice, les concentrations d'ozone sont

stables durant trois à quatre heures en moyenne (Figure 4). Entre 12 h et 16 h les valeurs d'ozone ne varient presque pas (de 115 à 118 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Les mesures doivent donc être réalisées dans un temps inférieur. Des tests effectués en septembre 2006 ont permis d'établir pour la saison photochimique 2007 le parcours emprunté et le mode de déplacement choisi.

L'itinéraire est parcouru en vélo, avec l'analyseur placé dans un panier fixé au cintre (Figure 5). Ce choix permet de conserver une plus grande fluidité dans les déplacements sur les axes très fréquentés. Il permet également d'emprunter le canal de Gairaut, qui est un chemin de randonnée, et surtout de pouvoir se déplacer sur la piste cyclable de la Promenade des anglais parfaitement exposée au flux de brise de mer non perturbé par les émissions du trafic routier. Le déplacement en vélo apporte de multiples avantages que la voiture n'offre pas. Tout d'abord l'interaction entre le chercheur, l'appareil de mesure et la mesure est plus grande : situé sur le cintre du vélo, l'analyseur portable permet d'observer instantanément les concentrations d'ozone tout en se déplaçant sereinement. Au contraire, la conduite d'une voiture et la position sur le siège passager de l'analyseur d'ozone (dont la prise d'air est assurée par un tube en téflon de 1 m rejoignant l'extérieur de l'habitacle), impliquant un mouvement de la tête pour lire les mesures, ne sont pas synonymes de sécurité. De plus, les mesures effectuées en voiture (dans le reste des Alpes-Maritimes) ont toutes été perturbées par la congestion du trafic ici ou là sur le parcours emprunté (notamment durant le déplacement près et sur la frange littorale) ; ces pertes de temps, inexistantes lors des déplacements plus fluides en vélo, ont parfois nuit à l'observation de la variabilité spatiale de l'ozone tant la campagne de mesure s'allongeait dans le temps. De ce fait, l'organisation de mesures itinérantes récurrentes sur un même parcours, afin de pouvoir effectuer des traitements ayant plus de poids en aval, semble bien plus complexe à effectuer en voiture qu'en vélo.

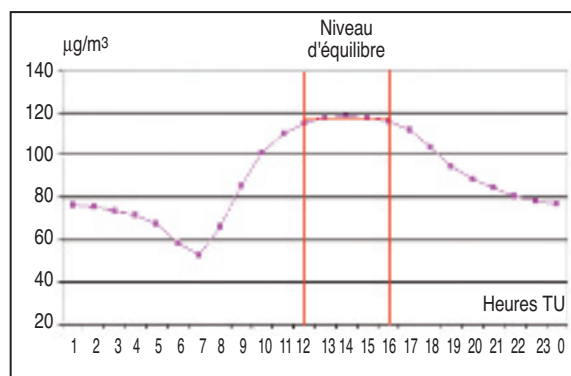


Figure 4.

Moyennes horaires d'ozone à Nice Botanique pendant les saisons photochimiques de 1998 à 2005.

Hourly average ozone concentrations in Nice Botanique during the photochemical seasons from 1998 till 2005.



Figure 5.

Mode de transport et dispositif de mesure.
Transporting mode and device of measure.

Le parcours est le même pour l'ensemble des journées de mesures afin de disposer d'une base de données exploitables pour des traitements ultérieurs (Figure 6). En synthétisant l'ensemble des paramètres exposés ci-dessus il convient d'éviter les canyons urbains, à forte circulation, synonymes de fortes émissions de polluants primaires piégeant l'ozone, et de favoriser les axes bien ventilés faiblement fréquentés par les véhicules motorisés. L'itinéraire emprunté débutait à Nice Est, juste en dessous du Mont Boron ; passant par le port, la Promenade des anglais (trottoir exposé à la brise de mer pour éviter l'influence des polluants primaires) était ensuite suivie jusqu'à son extrémité ouest avant de faire demi-tour pour cheminer dans le vallon de la Madeleine qui rejoint le quartier de Saint Pancrace par le chemin du génie. Ces trois secteurs correspondent à des espaces périurbains de Nice où la pollution par l'ozone n'est que ponctuellement affectée par un faible trafic routier. Le canal de Gairaut (sentier pédestre) permettait ensuite d'effectuer une courbe pour se diriger à nouveau vers le centre-ville puis vers le littoral. Enfin, après être passé par le port, le parcours se terminait par le Mont Boron. Le parcours déterminé (45 km) a été emprunté 85 fois au cours de la saison photochimique 2007. La durée moyenne du trajet est d'un peu moins de deux heures. Une mesure d'ozone étant enregistrée toutes les 10 secondes, ce sont environ 720 concentrations d'ozone qui sont géo-référencées par GPS pour chaque campagne de mesures. La difficulté principale de ce travail est d'appréhender au mieux la période de stabilité des concentrations d'ozone au cours de l'après-midi. La qualité des mesures, et donc la validité des traitements effectués par la suite, en découlent.

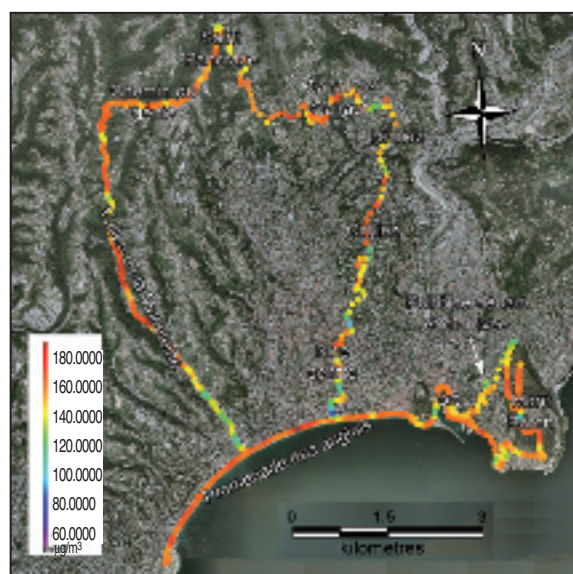


Figure 6.

Parcours emprunté pour les 85 campagnes de mesures d'avril à septembre 2007. Exemple du 22 avril 2007.

Route taken for 85 campaigns of measures from April till September, 2007. Example of April 22nd, 2007.

Bien qu'ayant mené ces mesures itinérantes avec la plus grande rigueur, certaines campagnes de mesures se sont avérées inexploitables. Outre les problèmes techniques parfois rencontrés (batteries, dysfonctionnement de l'analyseur), les concentrations d'ozone n'ont pas toujours été stables dans les stations fixes d'AtmoPACA pendant les deux heures de mesures. Les stations de Nice Botanique, de Nice Aéroport et de Contes ont servi de référence pour établir la stabilité temporelle du niveau d'ozone (à l'aide des moyennes quart-horaires). Ces trois analyseurs sont les plus proches du parcours de mesures suivi : moins d'un kilomètre pour les deux stations de Nice et moins de dix kilomètres pour celle de Contes. L'analyseur portable placé au sommet du Mont Chauve a également permis cette vérification (Figure 7). Dès que la variation à la hausse comme à la baisse a excédé les $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dans au moins deux des quatre stations fixes, la journée a été supprimée. Ces quatre points de mesures encadrant l'espace étudié, il semble logique que lorsque le comportement de l'ozone est stable durant les deux heures de mesures dans ces stations, alors il est également stable sur le parcours emprunté. Ainsi, 70 cas sur les 85 initiaux sont considérés comme présentant une stabilité temporelle des concentrations d'ozone lors du déroulement des mesures. Ces journées sont réparties de manière plutôt homogène sur l'ensemble des mois d'avril à septembre 2007. La durée exacte de chaque campagne de mesures varie légèrement, ce qui entraîne un nombre variable de points de mesures (environ 720 en 2 heures). Un parcours type est défini, constitué de 765 points et chaque cas est adapté à ce schéma afin d'obtenir une matrice de 70 variables (jours) et 765 observations (points de l'espace).

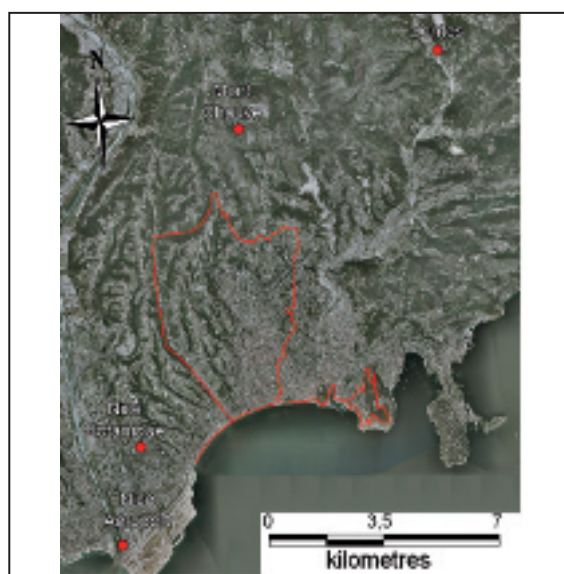


Figure 7.

Parcours de mesures et analyseurs fixes permettant de déterminer la stabilité temporelle de l'ozone.

Route of measures and fixed analyzers allowing determining the temporal stability of the ozone.

3. Les configurations spatiales de la pollution par l'ozone à Nice

3.1 Comportement moyen de l'ozone d'avril à septembre 2007

La matrice de concentrations d'ozone construite après l'ensemble des mesures sur le terrain propose une base de données assez novatrice dans le sens où jamais encore une telle expérience n'avait été menée. Outre la possibilité de calculer la valeur moyenne rencontrée au cours de chaque jour, supprimant ainsi l'information spatiale, il est plus logique d'établir la moyenne des concentrations d'ozone par point du parcours suivi. Le graphique et la cartographie des résultats font apparaître les disparités spatiales (Figures 8 et 9). En moyenne, le littoral est le plus exposé à la pollution par l'ozone : les concentrations s'élèvent à $140 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sur les 70 jours de mesures. Les collines périurbaines rencontrent aussi des valeurs moyennes élevées, de l'ordre de $130 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (au nord, à l'ouest et dans l'extrême sud-est, sur la Figure 9). Enfin, des niveaux plus faibles concernent le centre-ville et de manière générale les axes à fort trafic routier ; les concentrations d'ozone chutent même aux points nœuds de circulation et dans les rues canyon. Par ailleurs, le port de Nice connaît aussi des niveaux plutôt faibles ; en effet, la présence de ferries rejetant une grande quantité de polluants primaires piège l'ozone. Cet aspect moyen propose un aperçu de la grande variabilité spatiale de ce polluant : les variations sont parfois brutales selon l'influence de tel ou tel facteur (exposition à la brise de mer, proximité d'une source de pollution primaire, intensité de la ventilation et du renouvellement de l'air). Les plus forts écarts types se rencontrent au port de Nice ; la raison en est la présence non systématique des ferries en fonction des jours et des heures

de passage. Ainsi, quel que soit le niveau d'équilibre de la journée, leur présence fait considérablement chuter les concentrations (jusqu'à $20\text{-}30 \mu\text{g}/\text{m}^3$). De même, des écarts types élevés concernent le Mont Boron. La cause est identique à celle du port de Nice : des bateaux de croisière stationnant dans la rade de Villefranche/Mer, immédiatement à l'est, émettent des panaches de fumée qui détruisent une grande part d'ozone lorsque le vent les advecte sur cette colline.

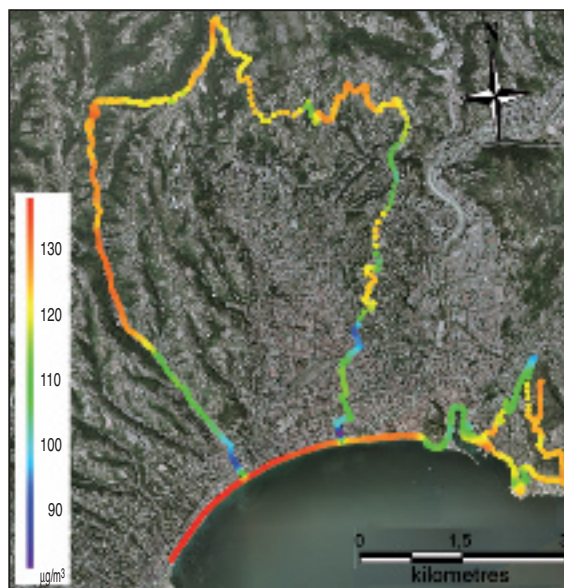


Figure 9.

Configuration spatiale moyenne de la pollution par l'ozone à Nice au cours des mesures itinérantes d'avril à septembre 2007 (l'échelle des couleurs n'est pas conventionnelle afin de mettre en valeur les disparités spatiales).

Average spatial configuration of the ozone pollution in Nice during the itinerant measures from April till September, 2007 (the range of colours is not conventional to emphasize the spatial disparities).

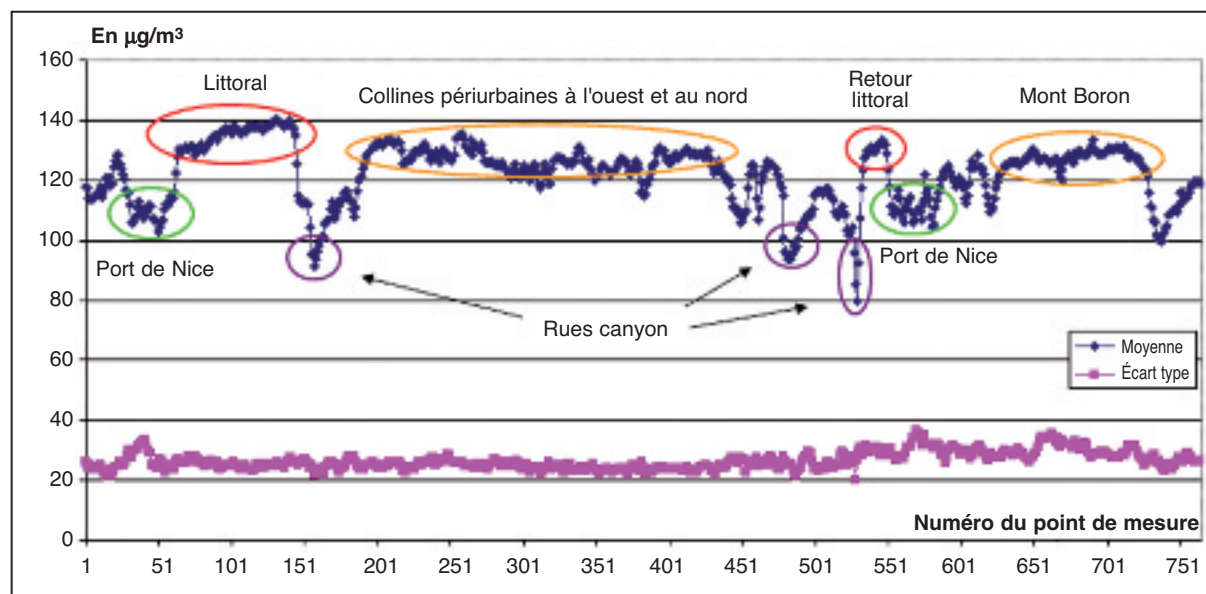


Figure 8.

Moyennes et écarts types des concentrations d'ozone enregistrées au cours des 70 jours de mesures itinérantes à Nice d'avril à septembre 2007.

Averages and standard deviations of the ozone concentrations recorded during 70 days of itinerant measures in Nice from April till September, 2007.

Ainsi, le fait le plus marquant est la forte exposition du littoral à l'ozone. Il semblerait donc que le flux de brise de mer advecte une masse d'air déjà polluée avant même que celle-ci ne survole la ville de Nice. Plusieurs programmes de recherche de grande envergure menés dans des espaces comparables aux Alpes-Maritimes, dans les régions de Barcelone (projets européens MECAPIP, RECAPMA, SECAP et BEMA) [6-9], d'Athènes (programme MECAPHOT-TRACE) [10-15], de Los Angeles (projets SCAQS et SCOS97-NARSTO) [16-17] ou encore de Marseille (programme ESCOMPTE) [18-19], ont permis de mieux comprendre les mécanismes chimiques et météorologiques mis en jeu pour aboutir à cette répartition spatiale de l'ozone. À l'origine de la mauvaise dispersion des polluants primaires et secondaires, les brises thermiques constituent le mécanisme central des épisodes de pollution de l'air en région littorale montagneuse. La brise de mer combinée aux brises de versant crée une recirculation d'air le long des côtes dans l'ouest du bassin méditerranéen. Sous de fortes insulations, ces recirculations deviennent de « grands réacteurs naturels photochimiques » où la plupart des oxydes d'azote et autres polluants sont transformés en polluants secondaires comme l'ozone. En effet, les faces sud et est des versants sont déjà surchauffées en tout début d'après-midi, ce qui permet le développement de brises de versant vigoureuses aspirant la brise de mer ; les termes de « cheminées orographiques » sont évoqués. Ceci permet l'injection de polluants de surface en altitude. Hors de la couche limite atmosphérique, ces polluants sont pris dans le flux de retour de la brise (qui n'est pas nécessairement de direction opposée au flux de surface) et sont advectés au-dessus de la mer. Ici, une forte subsidence due à l'anticyclone permet la création d'un empilement de couches stratifiées. Le lendemain, lorsque la brise de mer se lève, elle ramène sur terre les polluants émis ou produits la veille sur la côte. Cette boucle peut recirculer les mêmes polluants pendant deux à trois jours.

3.2 Les configurations spatiales atypiques de l'ozone à Nice

Outre l'aspect général de l'ozone observé précédemment découlant d'un simple calcul de moyenne d'ozone par points de mesures, et afin d'extraire les informations récurrentes de la matrice de concentra-

tions d'ozone (70 colonnes et 765 lignes), l'usage des statistiques exploratoires, et dans le cas présent d'une analyse en composante principale (ACP) s'avère nécessaire. L'intérêt d'un tel traitement, par rapport à une méthode de classification, est de rassembler des variables dans une première étape, puis d'étudier les ressemblances entre les observations pour les variables regroupées précédemment. Les variables étant des jours et les observations des espaces, l'ACP permettra d'établir des types d'espace par types de jour. Autrement dit, selon les conditions météorologiques (non incluses dans ce traitement mais représentées par les 70 jours au cours desquels les caractéristiques météorologiques ont varié) et les quantités de polluants atmosphériques primaires émis, les configurations spatiales de l'ozone devraient être diverses. L'analyse s'attardera tout d'abord sur les aspects spatiaux du comportement de l'ozone puis l'intégration de variables météorologiques viendra apporter d'éventuelles explications sur la variabilité spatiale de ce polluant secondaire en milieu urbain et périurbain.

Les résultats de l'ACP effectuée sur les 70 jours de mesures produisent autant de composantes principales (CP) qu'il y a de variables dans le tableau initial. Toutefois, la majorité de ces composantes est à écarter puisque selon le test de Kaiser seuls les quatorze premiers axes factoriels méritent d'être conservés (valeur propre supérieure à 1, Tableau 1) ; selon le test de Cattell il est moins aisé de placer une limite puisqu'aucun seuil n'apparaît dans l'observation de la décroissance des valeurs propres si ce n'est dès la quatrième composante (Figure 10). Toutefois, seulement 50 % de la variabilité des données est prise en compte à ce stade.

Les 70 variables sont fortement corrélées positivement entre elles ainsi qu'avec la première composante principale (F1). Cette caractéristique, fréquente sur le premier axe factoriel, est appelée facteur taille (Figure 11). Toutefois, le phénomène le plus singulier sur cet axe est d'obtenir la configuration moyenne des concentrations d'ozone sur l'ensemble des jours de mesures. Par calcul, et puisque la matrice initiale ne regroupe qu'une seule unité de mesure ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), les scores des observations pour F1 sont équivalents à la moyenne des concentrations d'ozone en chaque point de l'itinéraire sur les 70 jours (voir la Figure 9).

La pollution de l'air est étroitement liée aux évolutions météorologiques. Quelles variables locales

Tableau 1.

Valeurs propres et variabilités associées aux quatorze premières CP de l'ACP sur les mesures itinérantes d'ozone à Nice en 2007.

Eigenvalues and variabilities associated with fourteen first ones PC of the ACP on the itinerant ozone measures in Nice in 2007.

Composantes principales	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12	F13	F14
Valeur propre	23,798	5,463	3,161	2,498	2,015	1,837	1,611	1,509	1,421	1,264	1,135	1,088	1,072	1,009
Variabilité (%)	33,997	7,804	4,516	3,569	2,878	2,625	2,301	2,155	2,030	1,806	1,621	1,555	1,532	1,441
Variabilité cumulée %	33,997	41,801	46,317	49,886	52,764	55,389	57,690	59,845	61,875	63,680	65,301	66,856	68,387	69,829

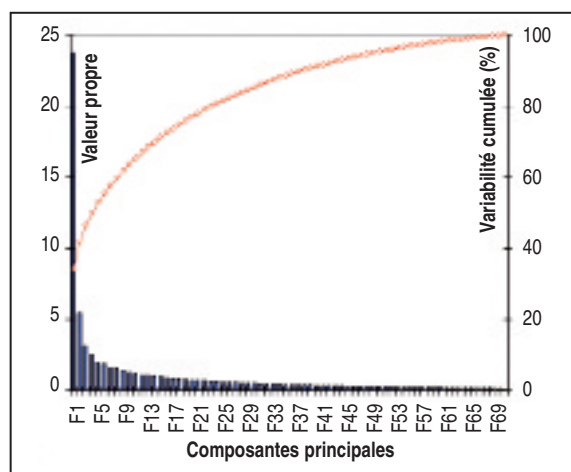


Figure 10.

Représentation graphique des valeurs propres et de la variabilité cumulée des CP de l'ACP sur les mesures itinérantes d'ozone à Nice en 2007.

Graphic representation of the eigenvalues and the variability accumulated by the PCs of the ACP on the itinerant ozone measures in Nice in 2007.

pèsent le plus sur les concentrations d'ozone au sein de cet espace d'étude ? La configuration spatiale exprimée par F1, correspondant à l'aspect moyen rencontré au cours des 70 jours de mesures, n'est pas le fruit de conditions météorologiques particulières puisqu'elle regroupe la totalité des configurations météorologiques rencontrées d'avril à septembre 2007. Ainsi, l'analyse des axes factoriels suivants devrait permettre d'identifier différents groupes de journées caractérisées par une répartition spatiale de l'ozone atypique, et ceci probablement induit par des conditions météorologiques particulières.

3.2.1 Opposition littoral/intérieur des concentrations d'ozone

La seconde CP (F2) issue de l'ACP sur les mesures itinérantes d'ozone synthétise 8 % de l'information. Dix-neuf variables ont un coefficient de corrélation supérieur à 0,3 en valeur absolue avec F2 (voir Figure 11). Ces jours sont répartis sur les six mois de mesures sans distinction pour une période particulière. La cartographie des scores des observations oppose le nord et le sud du domaine (Figure 12). Les valeurs élevées (en rouge) correspondent à des niveaux d'ozone forts et les scores faibles (en bleu) traduisent de faibles concentrations d'ozone pour les journées corrélées négativement à F2. L'exemple type de cette configuration spatiale est le 20 mai, où les $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ étaient approchés et parfois même dépassés dans la zone collinaire alors que le littoral n'était exposé qu'à des niveaux moyens d'ozone de 120 à $130 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Figure 13). À noter qu'au cours de cette journée, plus qu'une opposition littoral/intérieur, il s'agissait probablement d'une stratification verticale de l'ozone puisqu'en fin de mesures au Mont Boron (200 m d'altitude) la qualité de l'air s'est à nouveau dégradée. La corrélation entre l'ozone et l'altitude fut forte avec un coefficient de 0,74. Le 30 juillet présente une configu-

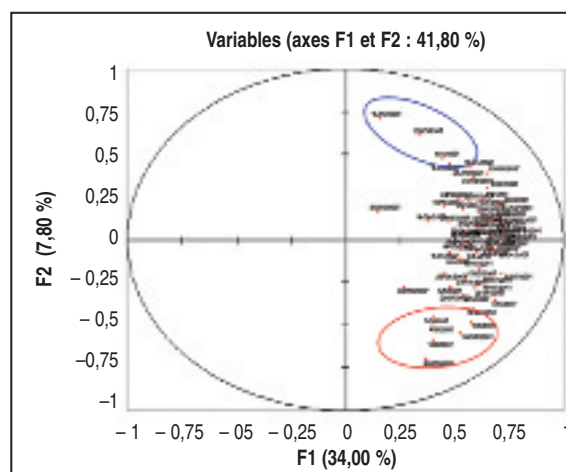


Figure 11.

Projections des variables sur F1 et F2 de l'ACP sur les mesures itinérantes d'ozone à Nice en 2007. Un facteur taille concerne F1 avec lequel toutes les variables (les jours de mesure) sont corrélées positivement. Les jours bien corrélés avec F2 sont entourés en rouge et en bleu.

Variables projections on F1 and F2 of the ACP on the itinerant ozone measures in Nice in 2007. Days correlated well to F2 are surrounded in red and in blue.

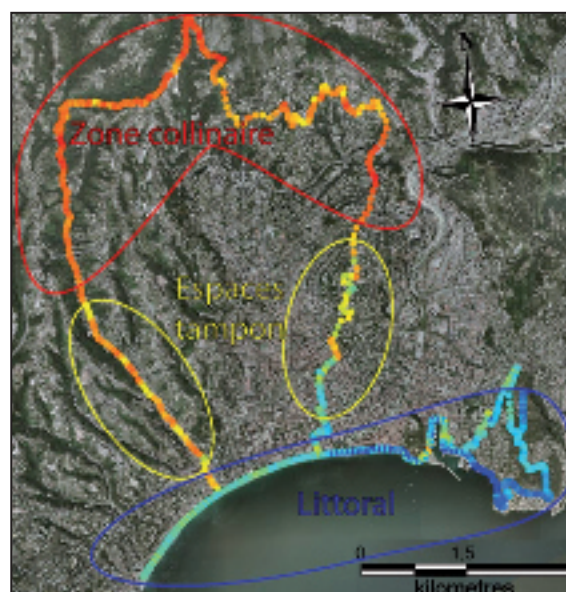


Figure 12.

Cartographie des scores des observations sur la 2^e CP de l'ACP sur les mesures itinérantes d'ozone à Nice en 2007 (en rouge, les scores nettement positifs et en bleu, les scores nettement négatifs).

Mapping of the 2nd PC observation scores of the ACP on the itinerant ozone measures in Nice in 2007 (in red sharply positive scores and in blue sharply negative scores).

ration spatiale similaire et la relation de l'ozone avec l'altitude est de même intensité. Au contraire, le 16 juin et le 23 mai proposent des configurations opposées où de plus fortes concentrations d'ozone affectent le littoral ; ces disparités s'observent plus aisément le 23 mai : les corrélations de l'ozone avec l'altitude sont alors négatives et moins fortes ($-0,4$).

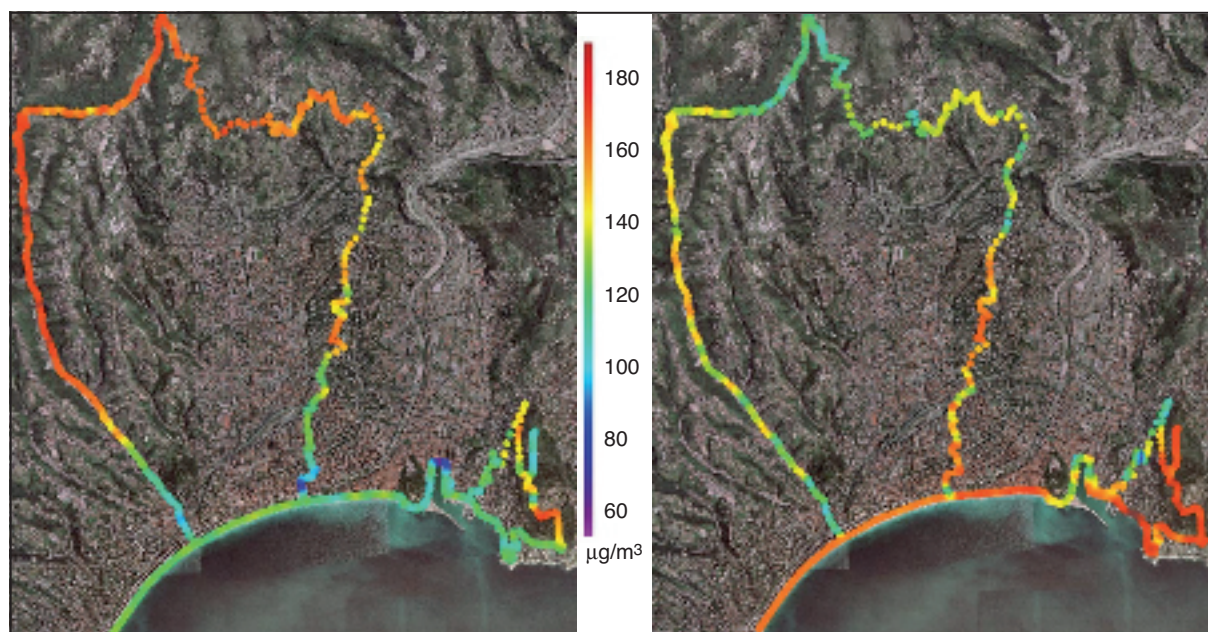


Figure 13.

Cartographies des concentrations d'ozone mesurées le 20 mai (à gauche) et le 23 mai 2007 (à droite).
 Mappings of the ozone concentrations measured on May 20th (to the left) and on May 23rd, 2007 (to the right).

Cette configuration spatiale de l'ozone est donc très différente de l'aspect moyen précédemment exposé ; pour les jours corrélés négativement à F2, la frange littorale est moins exposée que le reste de l'espace et la zone collinaire est très affectée par l'ozone. Enfin, un espace tampon se situe entre les deux ensembles cités ci-dessus. Afin d'expliquer cette répartition spatiale de la pollution, une nouvelle ACP est effectuée en intégrant à la fois les données météorologiques de la station du Mont Chauve et les différences entre les moyennes d'ozone des trois sous-espaces identifiés (littoral, espace tampon, zone collinaire). D'autres variables ont été intégrées aux multiples ACP menées, notamment les moyennes d'ozone par espace ou encore les données météorologiques de la bouée Côte d'Azur ; toutefois les issues de ces traitements ont été vaines. Par dépit, les données de la station météorologique de Nice aéroport ont même été consultées pour trouver des pistes explicatives mais sans succès. Ainsi, le tableau d'entrée est composé de neuf variables et de dix-neuf observations (journées entretenant des corrélations de plus de 0,3 en valeur absolue avec F2). Les résultats semblent indiquer que plus les températures sont fortes et plus la pression est faible, plus les niveaux d'ozone de la zone collinaire sont supérieurs à ceux du littoral et réciproquement. Le faible nombre de cas présentant cet agencement spatial nuit certainement à la robustesse des résultats ; les constatations observées ne permettent pas d'expliquer la dichotomie littoral/intérieur.

Les informations disponibles en surface sur les conditions météorologiques ne paraissent donc pas suffisantes pour comprendre cette répartition spatiale de l'ozone. Au cours de ces journées, ce polluant

entretient une forte relation avec l'altitude. Il faudrait alors connaître les caractéristiques météorologiques des basses couches de la troposphère à plusieurs niveaux pour formuler des hypothèses explicatives. Il semblerait donc que le recours à des modèles météorologiques déterministes de fine échelle soit nécessaire à ce stade de l'analyse. L'appréhension des conditions météorologiques selon une démarche déductive pourrait alors permettre d'élucider, en partie du moins, les mécanismes responsables d'une telle configuration spatiale. Sans pouvoir le vérifier immédiatement, il se pourrait que la dynamique de la couche limite atmosphérique soit en cause puisque la bonne corrélation de l'ozone avec l'altitude indique une organisation verticale de la pollution.

3.2.2 Titration de l'ozone par de fortes émissions de polluants primaires

À l'issue des deux premières composantes principales, seulement 42 % de la variabilité contenue dans le tableau des données itinérantes d'ozone a été traité. Il semblerait que l'information restante soit liée à la relation entre l'ozone et les polluants primaires tels que le monoxyde d'azote. Émis par la combustion des énergies fossiles, il détruit fortement l'ozone. La circulation automobile en rejette de manière diffuse sur l'ensemble du centre-ville, et les bateaux de croisières et/ou ferries en produisent en grande quantité localement. Ainsi l'impact des conditions météorologiques reste modéré et seule la direction du vent semble essentielle afin de connaître les zones exposées à l'advection des panaches de fumées.

Le troisième axe factoriel (F3) fait ressortir six jours de mesures (dont le coefficient de corrélation

avec cette composante principale est supérieur à 0,4 en valeur absolue) et résume 4,5 % de l'information contenue dans la matrice de données initiale (Figure 14). Trois cas sont corrélés positivement (14 juin, 8 juillet et 9 septembre) et les trois autres négativement avec une moindre intensité (19 mai, 30 juillet et 2 août). La projection cartographique des scores des observations place deux groupes d'espace en opposition : le port de Nice/Mont Boron/Promenade des Anglais et le quai des États-Unis/Cap de Nice (Figure 15). Le reste de l'espace, qui présente des scores faibles compris entre 1 et -1, est laissé de côté. La comparaison des données météorologiques du Mont Chauve, de celles de Nice aéroport et des observations terrain, durant les six journées, permet rapidement de reconstruire les deux groupes identifiés par F3. En effet, les trois jours corrélés positivement sont dominés par du vent d'est supérieur à 4 m/s et les trois autres sont caractérisés par du vent de sud-sud-est à 2-3 m/s.

La direction du vent fournit une explication assez simple de la configuration spatiale présentée par F3 : durant la période avril-septembre les ferries Corse-continent sont très nombreux et le port est très fréquenté. À quai, ces bateaux, qui laissent leurs moteurs fonctionner, relâchent un panache de fumée conséquent. Par vent d'est, ce panache se dirige vers le quai des États-Unis ; le niveau d'ozone chute ainsi dans cet espace. Peu à peu, le littoral qui marque une inflexion vers le sud-ouest n'est plus sous l'influence des rejets des ferries à quai dans le port de Nice. De

même, à l'est du cap de Nice, la rade de Villefranche/Mer accueille des bateaux de croisières. Par vent d'est le panache est advecté sur le cap avec pour conséquence le piégeage de l'ozone. La situation opposée par vent de sud-sud-est inverse les deux groupes d'espace : le port est alors très exposé aux polluants primaires émis par les ferries à quai, tout comme le Mont Boron qui reçoit la fumée des bateaux de croisières stationnant dans la rade de Villefranche/Mer. Le 9 septembre et le 19 mai représentent idéalement ces conditions météorologiques : alors qu'un flux d'est de surface de 4 m/s est en place dans l'après-midi du 9 septembre, les concentrations d'ozone sont plus faibles au cap de Nice et sur le quai des États-Unis ; au contraire, le 19 mai le vent de sud-sud-est advecte le panache de pollution primaire des ferries dans le port de Nice et l'ozone peut s'exprimer dans les autres espaces (Figure 16).

Le quatrième axe factoriel n'oppose que deux espaces : le littoral, de l'aéroport au port de Nice, au Mont Boron dans son ensemble (Figure 17). Cette configuration spatiale est à nouveau liée à de très fortes concentrations de polluants primaires au Mont Boron en provenance de la rade, tandis que le littoral est soumis à de fortes concentrations d'ozone. Cette composante n'est corrélée (positivement) qu'avec trois jours de mesures (coefficient de corrélation supérieur à 0,3) et réunit 3,5 % de l'information sur la variabilité spatiale de l'ozone (voir Figure 14). L'exemple type de F4 est le 26 août où les 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ d'ozone en moyenne sont atteints sur la Promenade

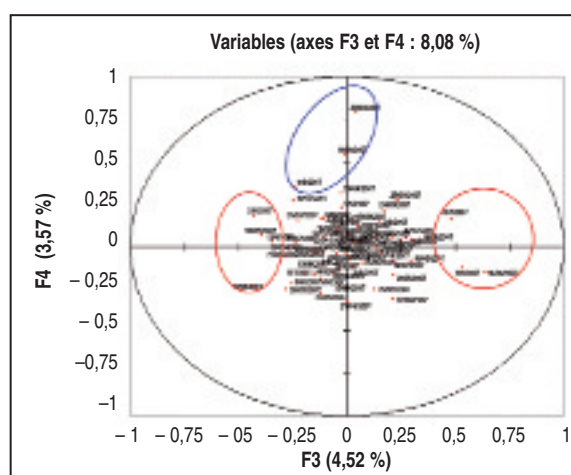


Figure 14.

Projections des variables sur F3 et F4 de l'ACP sur les mesures itinérantes d'ozone à Nice en 2007. Les jours bien corrélés avec F3 sont entourés en rouge, ceux bien corrélés avec F4 sont indiqués par le cercle bleu.

Variables projections on F3 and F4 of the ACP on the itinerant ozone measures in Nice in 2007. Days correlated well to F3 are surrounded in red, those correlated well to F4 are indicated by the blue circle.

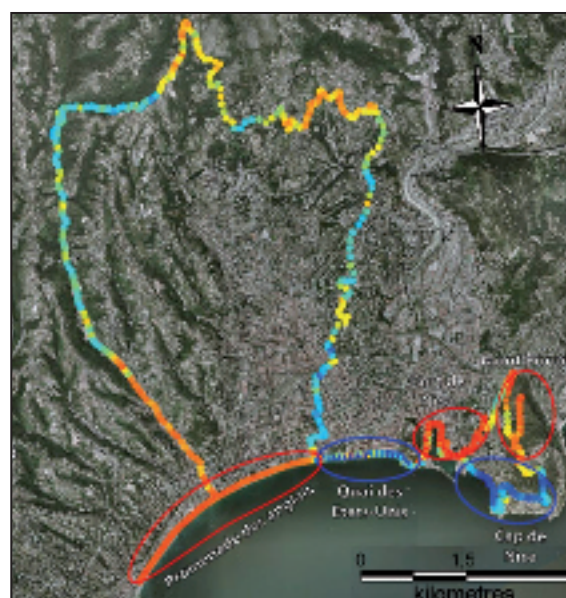


Figure 15.

Cartographie des scores des observations sur la 3^e CP de l'ACP sur les mesures itinérantes d'ozone à Nice en 2007 (en rouge scores nettement positifs et en bleu scores nettement négatifs).

Mapping of the 3rd PC observation scores of the ACP on the itinerant ozone measures in Nice in 2007 (in red sharply positive scores and in blue sharply negative scores).

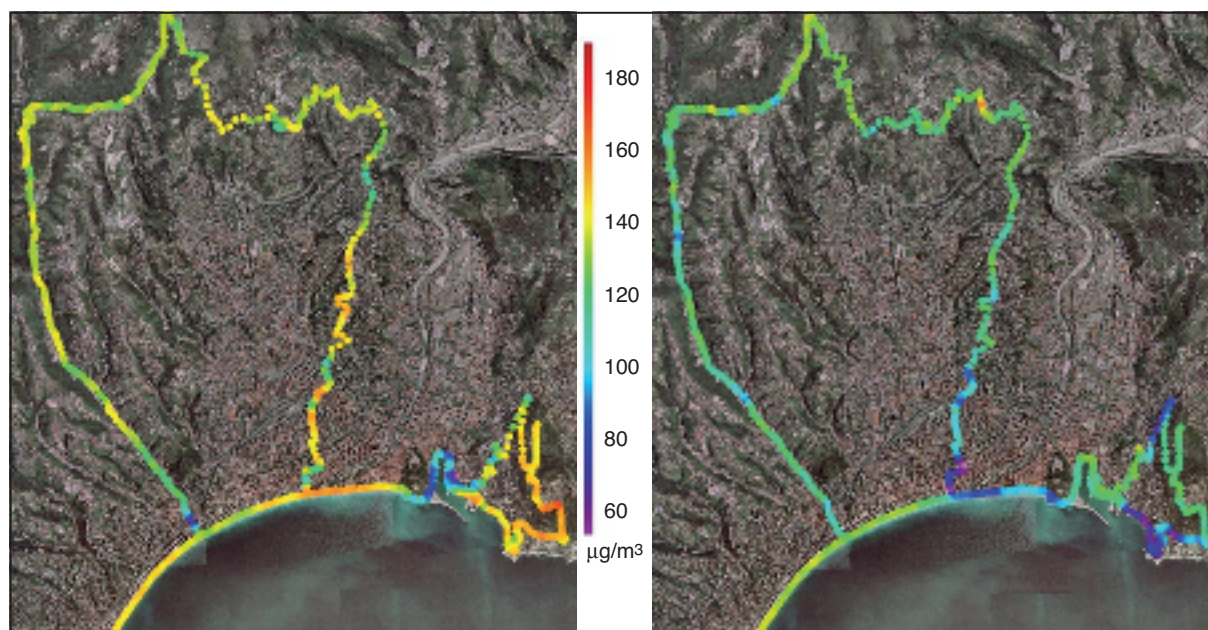


Figure 16.

Cartographies des concentrations d'ozone mesurées le 19 mai (à gauche) et le 9 septembre 2007 (à droite).
 Mappings of the ozone concentrations measured on May 19th (to the left) and on September 9th, 2007 (to the right).

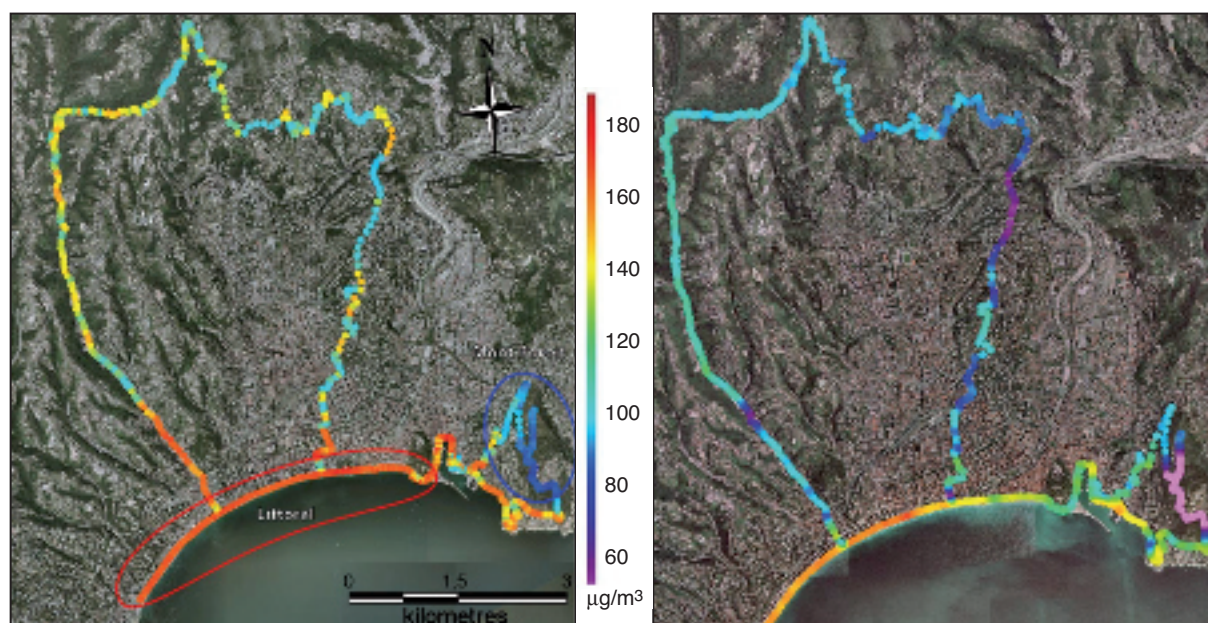


Figure 17.

Cartographie des scores des observations sur la 4^e CP de l'ACP sur les mesures itinérantes d'ozone à Nice en 2007 (en rouge, les scores nettement positifs et en bleu, les scores nettement négatifs).
 Mapping of the 4th PC observation scores of the ACP on the itinerant ozone measures in Nice in 2007 (in red sharply positive scores and in blue sharply negative scores).

Figure 18.

Cartographies des concentrations d'ozone mesurées le 26 août (à gauche) et le 14 septembre 2007 (à droite).
 Mappings of the ozone concentrations measured on August 26th (to the left) and on September 14th, 2007 (to the right).

des anglais tandis qu'au Mont Boron seulement 10 à 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ sont mesurés (Figure 18). Bien que de moins grandes quantités d'ozone affectent la commune de Nice le 14 septembre, une forte disparité spatiale est à nouveau observable entre le littoral et le Mont Boron. Le flux de surface de sud-est achemine vers la colline le ou les panaches de fumées issues des cheminées des bateaux de croisières stationnant dans la rade. Il est intéressant de noter qu'il n'existe pas de cas opposés où de fortes quantités d'ozone au Mont Boron contrasteraient avec un faible niveau d'ozone sur la Promenade des anglais ; en effet, la Baie des Anges qui n'accueille pas de bateaux, est systématiquement concernée par l'ozone lorsque le Mont Boron l'est aussi. Le flux de brise de mer, s'il n'est pas dénaturé ponctuellement, semble donc advecter une quantité d'ozone au moins homogène entre l'aéroport de Nice et la rade de Villefranche/Mer.

4. Discussion – Conclusion

À l'issue du quatrième axe factoriel, 50 % de l'information contenue dans le tableau réunissant les 70 campagnes de mesures sur la ville de Nice et ses environs immédiats a été abordée. Les dix composantes principales restantes, sélectionnées selon le test de Kaiser au début du paragraphe, résument encore 20 % de l'information de la matrice de données. D'une part, il subsistera encore 30 % de variance inexpliquée à la suite des quatorze premiers axes factoriels, et d'autre part, le second test permettant de connaître le nombre de composantes principales à conserver préconisait de n'en garder que quatre. Ainsi il semblerait qu'une grande proportion de la variabilité des concentrations d'ozone mesurées dans l'espace d'étude ne puisse point se rattacher à des configurations spatiales récurrentes, ne pouvant par conséquent trouver d'explications vraisemblables tant les influences cumulées des différents facteurs agissant sur ce polluant sont entremêlées.

En effet, la poursuite de l'analyse des axes factoriels suivants ne fait ressortir que de faibles portions de l'espace ; les voies de circulation automobile et les carrefours sont mis en valeur. La variabilité spatiale de l'ozone est dépendante des émissions de monoxyde d'azote par le trafic et les conditions météorologiques n'ont pas réellement d'impact sur les concentrations mesurées. De plus, les corrélations entre les variables, c'est-à-dire les jours de mesures, et les composantes principales sont faibles : seules une à deux journées entretiennent dans chaque cas un coefficient de corrélation à peine supérieur à 0,3 en valeur absolue. Il est donc difficile de comprendre, pour chaque axe factoriel, quelle configuration spatiale de l'ozone est mise en valeur.

Ainsi, l'apport d'une ACP au traitement de la base de données sur l'ozone construite au cours de la saison photochimique 2007 a permis de dégager deux principaux types de configurations spatiales

concernant l'ensemble du parcours, puis deux autres n'affectant que la bordure littorale :

- le premier agencement spatial, représentant l'aspect moyen, met en valeur la moindre pollution par l'ozone en centre-ville, mais fait également ressortir le fait que l'ozone s'exprime à nouveau dès les environs immédiats des espaces urbains. L'espace le plus touché par l'ozone est le littoral : la brise de mer quasiment quotidienne d'avril à septembre advecte donc une masse d'air polluée. Les interrogations quant aux origines spatiales du polluant se posent encore, comme à l'issue des mesures d'ozone à méso-échelle détaillées au chapitre V ;
- la seconde configuration spatiale, bien moins fréquente, est très distincte de l'aspect moyen : la bordure littorale est bien moins exposée à l'ozone que les collines périurbaines au nord-ouest et au nord de Nice. Cette répartition spatiale des concentrations d'ozone, assez bien corrélée avec les altitudes pourrait avoir un lien avec la dynamique de la couche limite atmosphérique (CLA). Cependant aucune information relative aux conditions météorologiques à différentes altitudes au sein de la CLA ne sont disponibles à Nice et dans ses environs (excepté des données de vent issues du profileur de Nice aéroport) ; le recours à une démarche déterministe pourrait palier ces déficits et permettrait de fournir des hypothèses explicatrices ;
- les deux configurations suivantes ne touchent que les espaces littoraux et impliquent les fortes sources d'émission de polluants primaires que représentent les bateaux de croisière. La direction du vent est alors le facteur météorologique prépondérant pour connaître l'orientation du panache de fumée et ainsi localiser les zones de forte destruction d'ozone par le monoxyde d'azote.

Les mesures itinérantes d'ozone, encore très peu pratiquées, rendent compte de la multitude de facteurs qui agissent sur la variabilité spatiale de ce polluant secondaire en milieu urbain et périurbain. L'impact de chacun d'eux est impossible à quantifier et à ordonner dans l'absolu ; mais selon une constatation générale, plus le brassage de l'air est faible et plus l'environnement proche aura de poids sur le niveau de pollution. D'une rue à une autre, les concentrations peuvent doubler voire tripler en fonction de la fréquentation des voies de circulation, de la force et de la direction du vent, du niveau de fond en ozone de la journée ; l'exposition des personnes varie donc fortement. De plus lorsqu'en centre-ville les concentrations d'ozone sont très faibles, elles ne traduisent pas nécessairement une bonne qualité de l'air mais probablement une forte pollution primaire. La mesure de l'ozone en milieu urbain peut sembler inutile, toutefois elle indique indirectement les niveaux d'oxydes d'azote.

Les tentatives de croisement des données d'ozone récoltées sur le terrain avec les quelques informations météorologiques disponibles ponctuellement dans l'espace d'étude n'ont pas abouti. Les relations souvent complexes qu'entretient ce polluant secondaire

avec les facteurs régissant son comportement sont à l'origine des faibles corrélations observées avec certaines variables climatiques. De plus il semblerait que pour élucider certaines configurations spatiales de l'ozone, il faille disposer de données non mesurées,

mais modélisables. Ainsi les perspectives de recherche s'orientent vers l'appréhension des conditions météorologiques à échelle fine selon une démarche déductive en ayant recours au modèle déterministe RAMS (*Regional Atmospheric Modelling System*).

Références

1. Bognar JA, Birks JW. Miniaturized ultraviolet ozonesonde for atmospheric measurements. *Analytical chemistry* 1996 ; 68 : 3059-62.
2. Ray JD. Ozone monitoring protocol. Guidance on selecting and conducting ozone monitoring. Air Resources Research and Monitoring Branch, Lakewood, Colorado, June 2004 : 25 p.
3. Zdanevitch I, Moquet A. Étude des interférents sur la mesure de l'ozone. Rapport final du Laboratoire central de surveillance de la qualité de l'air. INERIS 2002 : 40 p.
4. Grøntoft T, Henriksen J F, Seip HM. The humidity dependence of ozone deposition onto a variety of building surfaces. *Atmospheric Environment* 2004 ; 38 : 59-68.
5. Chang W, Heikes BG, Lee M. Ozone deposition to the sea surface: chemical enhancement and wind speed dependence. *Atmospheric Environment* 2004 ; 38 : 1053-9.
6. Millan M, Castro R, Fernandez-Patier R, Goberna J. Mesometeorological cycles of air pollution in the Iberian Peninsula (MECAPIP). Air Pollution Research Rep 1992, EUR14834 : 219 p.
7. Millan MM, Salvador R, Mantilla E, Artinano B. Meteorology and photochemical air pollution in southern Europe: Experimental results from EC research projects. *Atmospheric Environment* 1996 ; 30 : 1909-24.
8. Millan MM, Mantilla E, Salvador R, Carratala A, Sanz MJ. Ozone cycles in the western Mediterranean basin: interpretation of monitoring data in complex coastal terrain. *Journal of Applied Meteorology* 2000 ; 39 : 487-508.
9. Millan M, Sanz MJ, Salvador R, Mantilla E. Atmospheric dynamics and ozone cycles related to nitrogen deposition in the western Mediterranean. *Environmental Pollution* 2002 ; 118 : 167-86.
10. Peleg M, Luria M, Sharf G *et al.* Observational evidence of an ozone episode over the greater Athens area. *Atmospheric Environment* 1997 ; 31 : 3969-83.
11. Kalabokas PPD, Bartzis JG. Photochemical air pollution characteristics at the station of the NCSR-Demokritos, during the MEDCAPHOT-TRACE campaign in Athens, Greece (20 August-20 September 1994). *Atmospheric Environment* 1998 ; 32 : 2123-39.
12. Ziomas I. The Mediterranean campaign of photochemical tracers-transport and chemical evolution (MEDCAPHOT-TRACE): an outline. *Atmospheric Environment* 1998 ; 32 : 2045-53.
13. Ziomas I, Tzoumaka PP, Balis D, Melas D, Zerefos CS, Klemm O. Ozone episodes in Athens, Greece. A modelling approach using data from MEDCAPHOT-TRACE. *Atmospheric Environment* 1998 ; 32 : 2313-21.
14. Melas D, Ziomas I, Klemm O, Zerefos CS. Anatomy of the sea-breeze circulation in Athens area under weak large-scale ambient winds. *Atmospheric Environment* 1998 ; 32 : 2223-37.
15. Klemm O, Ziomas I, Balis D *et al.* A summer air-pollution study in Athens, Greece. *Atmospheric Environment* 1998 ; 32 : 2071-87.
16. Lu R, Turco R. Ozone distributions over the Los Angeles basin: three-dimensional simulations with the smog model. *Atmospheric Environment* 1996 ; 24 : 4155-76.
17. Gong W, Mickle RE, Bottenheim J, Froude F, Beauchamp S, Waugh D. Marine/coastal boundary layer and vertical structure of ozone observed at a coastal site in Nova Scotia during the 1996 NARSTO-CE field campaign. *Atmospheric Environment* 2000 ; 34 : 4139-54.
18. Durand P, Cros B. Une expérience d'étude de la pollution atmosphérique à l'échelle régionale, le programme ESCOMPTE. *La Météorologie* 2004 ; 44 : 16-27.
19. Ancellet G, Ravetta F. Analysis and validation of ozone variability observed by lidar during the ESCOMPTE-2001 campaign. *Atmospheric Research* 2005 ; 74 : 435-59.