



HAL
open science

Polluants atmosphériques organiques particulières en Rhône-Alpes : caractérisation chimique et sources d'émissions

Christine Piot

► **To cite this version:**

Christine Piot. Polluants atmosphériques organiques particulières en Rhône-Alpes : caractérisation chimique et sources d'émissions. Autre. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT : 2011GRENA014 . tel-00661284

HAL Id: tel-00661284

<https://theses.hal.science/tel-00661284>

Submitted on 19 Jan 2012

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Chimie**

Arrêté ministériel du 7 août 2006

Présentée par

Christine PIOT

Thèse dirigée par **Jean-Luc BESOMBES**
et codirigée par **Jean-Luc JAFFREZO**

préparée au sein du **Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement**
et du **Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement**

dans l'École Doctorale SISEO

Polluants atmosphériques organiques particulaires en Rhône-Alpes : caractérisation chimique et sources d'émissions

Thèse soutenue publiquement le **28 septembre 2011**,
devant le jury composé de :

Mr Gilles BERGAMETTI

Directeur de Recherche CNRS – LISA, Rapporteur

Mr Eric VILLENAVE

Professeur à l'Université de Bordeaux – EPOC, Rapporteur

Mr Gilles AYMOZ

Ingénieur à l'ADEME, Examineur

Mr Christoph HUEGLIN

Docteur à l'EMPA (Suisse), Examineur

Mr Nicolas MARCHAND

Maitre de Conférences à l'Université Aix-Marseille – LCP, Examineur

Mr Emmanuel NAFFRECHOUX

Professeur à l'Université de Savoie – LCME, Examineur

Mr Jean-Luc BESOMBES

Professeur à l'Université de Savoie – LCME, Directeur de thèse

Mr Jean-Luc JAFFREZO

Directeur de Recherche CNRS – LGGE, Co-directeur de thèse



RESUME

La réglementation plus sévère sur les niveaux de matières particulaires (PM) en atmosphère ambiante fixée par l'Union européenne à l'horizon 2015 impose de pouvoir quantifier les contributions des différentes sources d'émission. Les sources d'émissions primaires de particules peuvent être anthropiques (chauffage au bois, au fioul, émissions véhiculaires ou industrielles, combustion de déchets verts, activités de cuisine,...) ou naturelles (végétaux, poussières crustales). Des processus secondaires de formation des particules (conversion gaz-particules) peuvent également contribuer aux taux de PM mesurés. L'identification et la quantification des sources peuvent être conduites notamment à travers l'étude de la composante organique des aérosols réalisée à partir d'analyses chimiques de prélèvements sur filtres en atmosphère ambiante ou à l'émission.

Dans ce travail, des méthodologies de caractérisation des sources d'émission par l'analyse de la fraction organique des PM et la quantification de leur influence sur les concentrations ambiantes en particules fines ont été développées et/ou adaptées de méthodologies existantes sur de nombreux sites d'observation. Une attention particulière a été portée sur différents sites de la région Rhône-Alpes où de nombreux épisodes de dépassements des valeurs limites en PM sont régulièrement enregistrés. Les méthodologies ont été développées dans un premier temps sur un site urbain de référence (sites des Frênes à Grenoble) et s'appuient à la fois sur des approches qualitatives d'études des sources (étude d'empreinte de grandes familles chimiques, utilisation de ratios de composés traceurs) et quantitatives (ACP, mesures isotopiques du carbone, Molecular-Marker Chemical Mass Balance). Elles permettent une bonne estimation des sources de matière organique (OM) et des PM en hiver. Leurs applications à d'autres sites de topologies différentes (ruraux, fond de vallées, proximités de sources, marin) en France et en Suisse et à d'autres saisons a permis de montrer la complémentarité des différentes approches introduites et la nécessité de leur adaptation aux spécificités des sites pour permettre une bonne estimation des PM. L'estimation des contributions des sources à l'OM reste cependant encore à améliorer. De plus, dans le cadre de leur application à des sites de vallées alpines suisses, l'approche quantitative de type CMB basée sur l'étude de traceurs organiques a pu être confrontée à une méthode basée sur l'étude de la composante inorganique des aérosols.

Les méthodologies développées et mises en œuvre au cours de ce travail constituent des outils de référence dans le cadre d'études des sources d'aérosol à portée scientifique ou réglementaire à l'échelle nationale ou internationale.

MOTS-CLES :

aérosols atmosphériques, PM (matières particulaires), sources d'émissions, traceurs de sources,
caractérisation chimique

ABSTRACT:

Tougher European Union regulations of ambient particulate matter (PM) will require apportionment of the different sources. Primary sources can be anthropological sources (biomass burning, fossil-fuel combustion, cooking, ...) and natural sources (vegetative detritus, crustal dust). PM can also be formed by gas-to-particle conversion processes (secondary sources). The identification and sources apportionment can be conducted by studying the organic fraction of aerosols using chemical analysis on off-line filters in ambient and in emissions of sources.

In this work, methodologies of emission sources characterization by analyzing the organic fraction of PM and the sources apportionment on fine aerosol mass were developed and/or adapted from previous methodologies on many ambient sites. A special focus was placed on different sites of the Rhône-Alpes Region where many exceedances of authorized PM values are observed. Methodologies were developed primarily for an urban background site (Les Frênes site in Grenoble) and are based both on qualitative approaches (footprints study of large chemical family, use of tracer ratios) and quantitative approaches (PCA, isotopic carbon measurements, Molecular-Marker Chemical Mass Balance). They allow a good estimation of OM (organic matter) and PM sources in winter. Applications of those methodologies for other sites with different topologies (rural, valley bottoms, near sources, marine, in France and in Switzerland, for different seasons) showed the complementarity of the different methodologies proposed. It also pointed out the necessity of adapting them to the specificities of each sites in order to have a good estimation of PM. In addition, further work should still be done to improve sources apportionment of OM. Moreover, in the context of applying those methodologies to Swiss alpine valley sites, it got possible to compare the quantitative CMB approach based on the study of organic compounds with another approach based on the study of the inorganic fraction of aerosols.

Methodologies developed and optimized during this work will be used like reference to scientific or regulation applications in other national or international studies.

KEYWORDS:

Atmospheric aerosols, PM (Particulate Matter), sources of emissions, tracers of sources, chemical characterization

Je pense que l'humanité n'est pas nécessairement la favorite de la nature,
Que l'humanité peut très bien disparaître,
Que nous ne sommes pas une espèce sacrée,
Qu'il y a eu dix millions d'espèces animales jusqu'ici,
Tandis que neuf millions ont été éliminés.
On n'est pas l'espèce élue comme on l'a cru pendant longtemps,
La nature peut très bien se passer de nous,
Et c'est nous qui pourrions nous éliminer.

Extrait de « Pour tant qu'il y aura des hommes ».

Chanson des Ogres de Barback sur un texte d'Hubert Reeves.

Avant-propos...

Tout a commencé un certain été 2007 au cours de mon stage de deux mois au LGGE à découvrir Grosléon et à entendre quotidiennement le célèbre « c'est vert ! ».

Une année à Montpellier en M2R, deux déménagements (heureusement que Laurelec et mes tontons sont toujours là pour moi...) et un stage passionnant sur l'anti-prêtre dans le vin de messe plus tard (avec une encadrante qui m'a transmis sa passion pour la Recherche), me voilà prise d'une envie d'intégrer pour trois ans deux laboratoires de recherche pour travailler sur les ennemis de Zwiffer[®].

Au cours de ces trois années, j'ai été parfaitement encadrée par les papes français de la chimie des aérosols : le gentil professeur de chimie, le speeder-chef et par intermittence le unofficial-chef. Ils m'ont accordé énormément de temps, m'ont appris beaucoup, m'ont fait partager leurs expériences, m'ont toujours soutenu, m'ont donné la confiance nécessaire pour que j'aille au bout de ce projet et ont été des vrais papas s'inquiétant pour moi dès que je sortais du labo !

J'adresse de très grands remerciements au gentil professeur de chimie qui m'a fait un peu de place dans son bureau bien rempli pour que l'on puisse travailler ensemble le plus possible et qui a dû supporter mon caractère têtu et mon amour pour la musique (et pour les parenthèses qui « sont des îles dans la phrase, ..., et permettent de raconter une deuxième histoire dans la phrase »), ainsi qu'à speeder-chef d'avoir été si présent (même à 5h du mat ou le WE !) malgré la distance (pourtant pas si grande) entre les deux labos et pour son hébergement à Grenoble lors de la campagne FORMES pendant laquelle nous nous speedions tous les soirs pour changer les filtres et être de retour à la maison où la vie est plus belle !

Je remercie également le unofficial-chef pour son accueil à Marseille, sa formation au CMB, ses multiples conseils, et de m'avoir encadrée pendant les congrès.

Je poursuis mes remerciements en les adressant au jeune docteur libano-marseillais-suisse qui a joué le rôle de passe-partout pendant la campagne FORMES-Grenoble (Vite, Imad, les clés !), m'a très bien accueilli à Marseille, m'a transmis son savoir sur le "source apportionment", et qui est devenu un ami au fil des congrès où nous nous retrouvions. Bon courage maintenant pour ton travail chez les PSI, notamment pour les data AMS (c'est bien plus difficile que les filtres) et je suis sûre que nous continuerons à travailler ensemble !

Mais ce n'est pas le seul collègue que je dois grandement remercier...

Un grand merci également à l'amante d'Igor pour ses conseils, ses nombreuses traductions et relectures en anglais, sa collaboration pendant deux ans et son soutien...

Qui dit deux laboratoires d'accueil dit la chance pour moi d'avoir deux fois plus de collègues !

Je salue donc les collègues du LCME en commençant par les jeunes : les filles du COET (Comité d'Organisation des Evénements Thésards), les thésards de la Green Team, les anciens thésards et la petite dernière ; en continuant par les permanents : Mr le directeur, Mme la sous-directrice (merci à vous deux pour votre soutien et vos conseils), les ingénieurs d'étude (les drôles de dames et plus particulièrement l'irremplaçable du labo : merci pour toute ton aide, ton expertise en mécanique, tes jeux de mots), notre voisin de bureau, ma tutrice de monitorat (un grand merci pour son encadrement en enseignements) et les autres membres du laboratoire ; et je finis par les jeunes retraités à qui je souhaite une bonne retraite et je leur adresse mes remerciements pour leurs conseils avisés et leur contribution à mes travaux.

Il y a donc aussi les collègues du LGGE que je voyais moins souvent mais avec qui je travaillais néanmoins tout autant et que je souhaite également saluer : en particulier DDA qui m'a initié à la

chimie atmosphérique en master 1, Xtine1 (enfin quelqu'un de ma génération qui a le même prénom que moi !), Stéphane, Lucie, Le Bouffeur de gaz et les autres thésards du CERMO.

Si ces travaux de thèse ont pu être menés à bien, c'est grâce au travail de deux équipes : la JLB Atmo et la Jaffrezo's team, et non le fruit de mon unique travail. Pour illustrer ces travaux, j'emprunte donc une citation à Albert Jacquard :

« Mieux vaut une réussite solidaire, qu'un exploit solitaire ».

L'ensemble de ces travaux a été réalisé grâce à une collaboration étroite entre les deux équipes, en particulier l'important travail analytique a été effectué par de nombreuses petites mains travaillant dans l'ombre. Je souhaite donc vivement remercier les jeunes techniciens ou assistants ingénieurs, en particulier Aude et Jean-Charles qui gèrent à eux deux l'ensemble du parc analytique des deux labos (et qui sont toujours présents pour tenir la boutique) mais également, Martinus et Niculus à qui je souhaite une bonne poursuite de leurs études. Je remercie tous les stagiaires (et non nos esclaves comme les appelle Speeder-chef) qui ont contribué à ces travaux : JS, Jo, Laure, Chloé, Bastien, Erwan, Mathieu, Gwénoélé, Margaux, Aurélie, Antoine au LGGE et Sarah, Héléne et Vivien au LCME.

De plus, ces travaux ont été menés par le biais de nombreuses collaborations :

- avec les AASQA dont je remercie l'ensemble du personnel qui a réalisé les prélèvements et les ingénieurs d'études d'Air-APS et de l'ASCOPARG qui m'ont fait partager leurs connaissances sur la surveillance de la qualité de l'air, en particulier Guillaume qui nous a accueilli chez lui avec une chaudière fonctionnant à plein régime en été,
- avec d'autres laboratoires dans le cadre du programme FORMES : merci à tous ceux qui ont participé au programme, plus particulièrement à Johany, Eric, Olivier et Barbara,
- avec une équipe de l'EMPA en Suisse : merci à Christophe et Matthias pour le travail que nous avons effectué ensemble, et de m'avoir fait partager votre connaissance sur l'étude des sources par d'autres méthodes que celles que nous utilisons.

Et ces travaux ont été évalués par un jury dont je remercie l'ensemble des membres ayant accepté d'y participer ainsi que les rapporteurs pour leur relecture attentive du manuscrit.

Voilà donc la fin de ces trois années très enrichissantes et passionnantes pendant lesquelles mon investissement était parfois trop personnel... Mais heureusement, j'étais très bien entourée : je souhaite donc adresser un immense merci à tous mes amis, qu'ils soient de Sainté (amoureux de la nature et musiciens), Grenoble, Montpellier ou Chambéry, qui ont été toujours là pour me soutenir et m'aérer l'esprit (et à qui j'ai empêché d'allumer le poêle à bois pendant les vacances au ski !). Et ils n'étaient pas les seuls à m'entourer : un grand merci à toute ma famille également (plus particulièrement à ma tatan avec qui j'ai partagé l'expérience de faire un doctorat : rendez-vous à ta soutenance maintenant !). Et bienvenue au ptit castor qui a attendu que sa tatan ait presque fini son manuscrit pour montrer le bout de son nez !

Mais ceux à qui je dois les plus grands remerciements ce sont mes parents et ma sœur. Vous m'avez toujours poussé à mener à bien mes ambitions (« fais ce que tu veux comme études mais fais quelque chose qui te plaise ! »), vous avez toujours été là pour moi : ma sœur experte en mise en page de documents (pendant son congé maternité...), mes parents fidèles lecteurs ou spectateurs, mes cuisiniers dans toutes les situations mêmes compliquées, me déchargeant du quotidien quand j'en avais besoin, c'était beaucoup pour moi !
Merci, merci, merci...

Les remerciements sont les premières phrases lues dans un manuscrit de thèse : j'espère ainsi vous avoir fait sourire avec mes petites histoires et vous avoir donné envie de continuer votre lecture un peu plus loin que ces quelques pages...

Ces travaux ont été réalisés dans le cadre d'une allocation doctorale de recherche du cluster Environnement de la région Rhône-Alpes.



SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	2
CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART	5
A. Problématique de la pollution atmosphérique particulière	6
B. Objectifs et stratégies d'études	54
CHAPITRE 2 : METHODOLOGIES.....	57
A. Méthodologies de prélèvements	58
B. Méthodologies de caractérisation chimique des aérosols	66
C. Synthèse des études et programmes	79
CHAPITRE 3 : CARACTERISATION CHIMIQUE DES EMISSIONS DE SOURCES DE COMBUSTION.....	83
A. Introduction	84
B. Combustion de biomasse.....	87
C. Combustion de fioul en chaudière individuelle	101
D. Synthèse des profils chimiques de combustion réalisés	106
CHAPITRE 4 : DEVELOPPEMENT DE METHODES D'ESTIMATION DE L'INFLUENCE DES SOURCES.....	109
A. Introduction	110
B. Approche simplifiée pour la quantification des sources primaires majeures de l'OM et des PM	112
C. Méthodologie d'estimation des sources de PM en site urbain.....	119
D. Synthèse des méthodologies d'études des sources	159
CHAPITRE 5 : CONDITIONS ET LIMITES D'APPLICATION DES METHODOLOGIES	160
A. Application sur le site de Zurich et comparaison avec une autre approche	162
B. Adaptations et limites d'application des méthodologies sur différents sites	177
C. Bilan des conditions et limites d'application des méthodologies	201
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	202
TABLE DES FIGURES.....	205
TABLE DES TABLEAUX	210
RÉFÉRENCES.....	212
ANNEXES	231

INTRODUCTION

Les polluants atmosphériques sont émis dans l'atmosphère sous forme de gaz ou de particules (PM) par différentes sources puis ils sont transportés et/ou transformés au sein de ce compartiment pour ensuite être éliminés par voies de dépôts (aérosols) secs ou humides (incorporés à la pluie ou au nuage). Ils ont des effets néfastes sur le climat, l'environnement et la santé humaine à différentes échelles : locale, régionale ou planétaire.

Dans son rapport publié en 2007, l'IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change, organe intergouvernemental créé en 1988 par l'Organisation Météorologique Mondiale et le Programme des Nations Unies pour l'Environnement) rappelle que les aérosols atmosphériques jouent un rôle important sur le bilan radiatif de la Terre, mais que les mécanismes par lesquels ils influencent le climat sont extrêmement complexes et moins connus que ceux des gaz (IPCC, 2007¹). Bien qu'ils soient indispensables au bon fonctionnement du système climatique et de la biosphère en transportant certains nutriments indispensables aux écosystèmes marins et terrestres et en contrôlant par diffusion/absorption le rayonnement solaire arrivant à la surface de la Terre, les aérosols peuvent avoir des effets directs et indirects néfastes sur le climat lorsqu'ils sont présents en trop grande quantité. Ils induisent un forçage radiatif par diffusion et absorption de toutes les composantes (IR, visible ou UV) du rayonnement solaire : c'est l'effet direct sur le climat conduisant à une réduction de la quantité d'énergie reçue à la surface de la Terre et donc à un refroidissement. Les effets indirects sont liés à la capacité des aérosols à constituer des noyaux de condensation aux gouttelettes d'eau et à intervenir ainsi dans la micro-physique des nuages. De plus, les aérosols influencent directement la circulation atmosphérique des masses d'air pouvant bouleverser cette circulation et leur dépôt sous forme de pluies acides peut conduire à des perturbations de la faune et de la flore et de différents compartiments environnementaux (eaux et sols) par acidification des milieux. Ils ont même la capacité à suspendre tout le trafic aérien du Nord de l'Europe et à semer la panique dans les aéroports pendant plusieurs jours lors d'évènements naturels tels que les éruptions volcaniques (cf. éruption volcanique du Mont Eyjafjöll en Islande en avril 2010). Les effets climatiques des aérosols dépendent également du type d'aérosol (sulfaté, carboné, minéral,...) et donc des sources d'émissions.

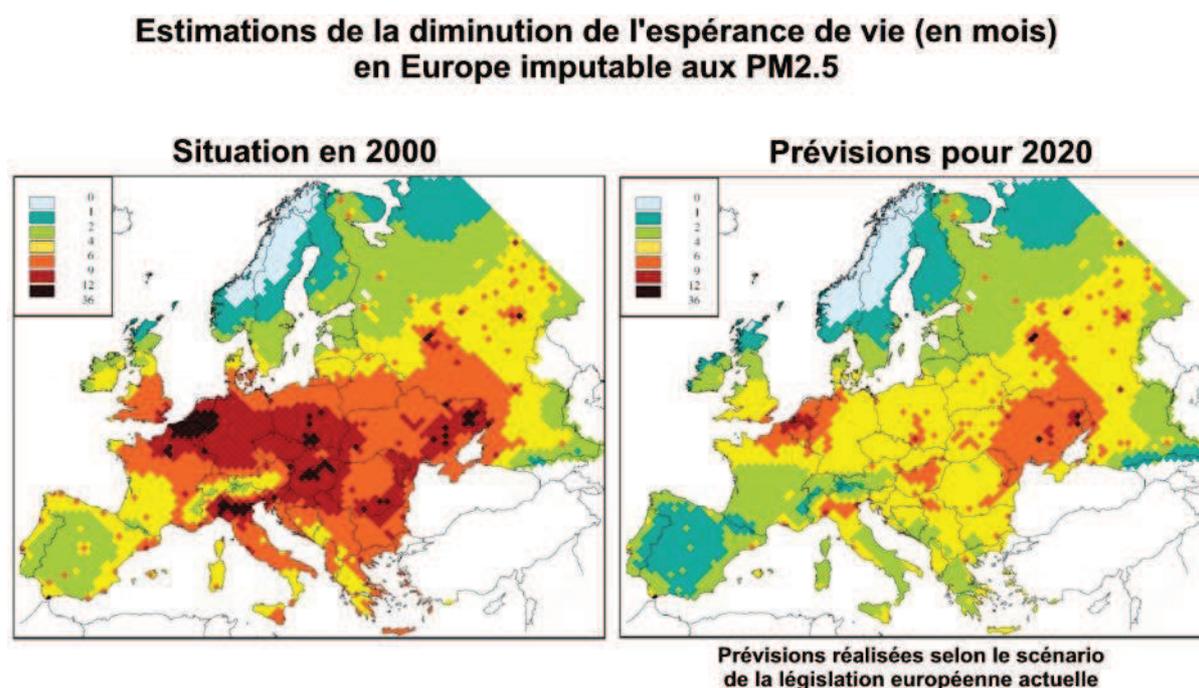
La recherche médicale a mis en évidence de nombreux troubles de la santé humaine en associant aux polluants atmosphériques un ensemble de symptômes (inflammations des muqueuses, troubles respiratoires). Mais les effets sanitaires restent mal connus et sont estimés par les études épidémiologiques. Ils se distinguent en deux catégories : les effets à court terme tel que l'accroissement de la sensibilité aux allergènes et les effets à long terme comme des aggravations des maladies respiratoires et cardiovasculaires. L'impact sur la santé des aérosols atmosphériques dépend de leur quantité mais également de leur taille et de leur composition chimique. Les PM₁₀ (particules dont le diamètre aérodynamique est inférieur à 10 µm) sont majoritairement arrêtés par les voies respiratoires supérieures alors que les PM_{2,5} (particules dont le diamètre est inférieur à 2,5 µm) pénètrent les voies respiratoires inférieures jusqu'aux poumons et bronchioles (pour les plus fines), où les échanges physico-chimiques entre l'aérosol et l'organisme sont facilités. Le programme CAFE², dont la mission est d'établir une stratégie intégrée et à long terme de lutte contre la pollution atmosphérique et de

¹ Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing dans : "Climate Change 2007: The Physical Science Basis." Contribution du groupe de travail I au 4^{ème} rapport d'évaluation de l'IPCC.

² Clean Air For Europe, programme de l'Union européenne pour l'amélioration de la qualité de l'air adopté en

² Clean Air For Europe, programme de l'Union européenne pour l'amélioration de la qualité de l'air adopté en 2001.

protection de la santé humaine et de l'environnement face aux effets de celle-ci, a estimé en 2000 le nombre de mois d'espérance de vie perdue imputable aux $PM_{2.5}$ et a envisagé l'évolution de cette valeur pour l'année 2020 selon un scénario respectant la législation européenne prévue (figure 1). En 2000, les $PM_{2.5}$ seraient responsables en moyenne sur l'Europe d'une perte de 9 mois dans l'espérance de vie. Le respect des législations européennes mises en vigueur pour les $PM_{2.5}$ permettrait de réduire cette perte à 6 mois cette perte. Les effets toxiques des composés chimiques constituant les aérosols notamment les mécanismes de transferts des composés depuis l'aérosol vers les cellules humaines au sein des voies respiratoires restent mal connus et font l'objet de nombreuses recherches. Parmi les résultats de ces travaux, les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) sont reconnus comme susceptibles d'entraîner des cancers par mutation de l'ADN (IARC, 1983 ; Mastrangelo et al., 1996 ; Straif et al., 2005).



**Figure 1 : Estimations du nombre de mois d'espérance de vie perdu imputable aux $PM_{2.5}$
(Source : Clean Air For Europe).**

Compte tenu de la gravité de leurs effets sur la santé, l'environnement et le climat, il est indispensable de mettre en place des politiques de réduction et de contrôle des émissions des aérosols atmosphériques adaptées aux spécificités locales et régionales. Ainsi, suite à la mise en demeure en 2009 de la France par la commission européenne pour le non respect des directives sur la qualité de l'air, la loi française Grenelle 1 a conduit à la mise en place d'un « Plan Particules » élaboré en juillet 2010 prévoyant « des mesures nationales et locales pour améliorer la qualité de l'air ». Les objectifs principaux de ce plan sont la réduction des niveaux de fond en particules et l'amélioration des connaissances sur les particules. De plus, la loi Grenelle 2 propose l'expérimentation sur trois ans à partir de l'année 2011 de Zones d'Actions Prioritaires pour l'Air (ZAPA) à destination des collectivités pour lutter contre les émissions du trafic routier dans les agglomérations où sont constatés ou prévus des dépassements des valeurs limites de la qualité de l'air. Elle impose également aux régions d'établir un Schéma Régional Climat Air Energie (SRCAE) avant juillet 2011. Actuellement, ces mesures sont prises à partir des modèles de qualité de l'air s'appuyant en grande partie sur les cadastres d'émissions des polluants qui sont des inventaires des émissions, obtenus par un

calcul théorique des flux de polluants émis dans l'atmosphère (masse du polluant par unité de surface). Mais une autre approche consiste à estimer les contributions des sources d'émissions aux taux en PM observés à partir d'analyse en ligne ou de prélèvements des PM et de la caractérisation de leur composition physico-chimique. La caractérisation physico-chimique des différentes sources d'émissions ainsi que des PM observées en air ambiant permet d'identifier leur empreinte chimique. A partir de ces cartes d'identité chimique, la quantification des contributions respectives des sources d'émissions aux PM peut être estimée. De plus, la caractérisation physico-chimique des PM permet une meilleure évaluation de leurs effets sur la santé ou le climat.

L'objet de cette thèse est donc de proposer des méthodologies d'étude des contributions des différentes sources basées sur une caractérisation chimique des PM. Cette caractérisation est réalisée de manière globale et par une spéciation fine de la fraction organique à partir de prélèvements des PM à la fois pour les émissions de sources pour une meilleure connaissance de leur composition chimique et en air ambiant. La caractérisation chimique et l'étude des sources sont réalisées sur de nombreux sites mais plus particulièrement dans le contexte de la région Rhône-Alpes, choisie de part sa forte problématique de pollution atmosphérique notamment par les PM.

Dans un premier chapitre, un état de l'art de la composition physico-chimique des particules et de leurs sources d'émissions est réalisé ainsi que des méthodologies d'études des sources existantes. Les objectifs des travaux réalisés et la stratégie d'étude mise en œuvre sont également présentés.

Les méthodologies de prélèvements et d'analyses utilisées pour caractériser chimiquement les PM sont détaillées dans le deuxième chapitre ainsi que les différentes campagnes de prélèvements ayant servi d'objet à cette caractérisation chimique et au développement des méthodologies d'études des sources.

Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation chimique des émissions de sources de combustion. Ces sources d'émissions étant très émettrices de PM, leur caractérisation chimique est nécessaire pour l'étude des sources d'émissions de PM.

Puis à partir des caractérisations chimiques des sources d'émissions obtenues et de celles disponibles dans la littérature, des méthodologies d'estimation de l'influence des différentes sources d'émissions sont développées dans le contexte régional et plus particulièrement pour un site d'étude de fond urbain (Grenoble). Les méthodologies développées sont validées en les comparant avec d'autres méthodologies. Le développement de méthodologies est l'objet du chapitre 4.

Enfin, les méthodologies développées sont appliquées dans le chapitre 5 à d'autres sites régionaux à spécificité géographique mais également aux niveaux national en sites ruraux et international en vallées alpines suisses afin de déterminer les conditions d'application, limites et contraintes des méthodologies selon les problématiques de pollution spécifiques aux sites.

CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART

A.	PROBLEMATIQUE DE LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE PARTICULAIRE	6
I.	Les aérosols atmosphériques	6
	1. <i>Définition</i>	6
	2. <i>Caractéristiques physiques</i>	6
	3. <i>Formation, transport et dépôts</i>	8
II.	Chimie des aérosols	11
	1. <i>Composition globale</i>	12
	2. <i>Spéciation de la fraction organique</i>	17
	3. <i>Influence des sources d'émissions sur la composition chimique</i>	27
III.	Méthodologies d'estimations des contributions de sources	37
	1. <i>Méthodologies qualitatives</i>	37
	2. <i>Méthodologies quantitatives</i>	40
IV.	Problématique régionale	47
	1. <i>Spécificité géographique</i>	47
	2. <i>Qualité de l'air et sources d'émissions de particules</i>	50
	3. <i>Mesures réglementaires régionales pour la qualité de l'air</i>	52
B.	OBJECTIFS ET STRATEGIES D'ETUDES	54

A. Problématique de la pollution atmosphérique particulaire

L'air est le premier des éléments nécessaires à la vie et l'Homme en respire chaque jour 14000 litres. L'air est composé de gaz (78% d'azote, 21% d'oxygène et 1% d'autres gaz) et de particules. Les aérosols atmosphériques sont des particules solides ou liquides (ou une combinaison d'un noyau solide et d'une enveloppe liquide) en suspension dans l'air. Dans les sciences de l'atmosphère, les termes particules et aérosols sont communément utilisés pour désigner la même notion comprenant les particules et la phase gazeuse environnante.

I. Les aérosols atmosphériques

1. Définition

Un aérosol atmosphérique est selon la définition de la langue française (Source : Petit Robert) « une suspension, dans un milieu gazeux, de particules solides ou liquides présentant une vitesse de chute négligeable ». L'aérosol atmosphérique se distingue de l'hydrométéore, représentant toutes les formes d'eau solide ou liquide présentes dans l'atmosphère à l'exclusion des nuages, par sa vitesse de chute : les hydrométéores ont une vitesse de chute plus rapide que les aérosols qui resteront donc plus longtemps en suspension dans l'air.

L'ensemble des particules atmosphériques est généralement appelé « PM » d'après la dénomination américaine « Particulate Matter » (matière particulaire). Ce terme sera utilisé par la suite pour simplifier la dénomination des particules et aérosols atmosphériques. Les aérosols atmosphériques varient en taille, en forme et en composition chimique.

2. Caractéristiques physiques

Les aérosols ont un diamètre aérodynamique allant de quelques nanomètres (10^{-9} m) à plusieurs centaines de microns (10^{-4} m) (Whitby, 1978 ; Seinfeld et Pandis, 1998). Selon leur taille, leur coefficient de diffusion et leur vitesse de dépôt sont différents (figure 2).

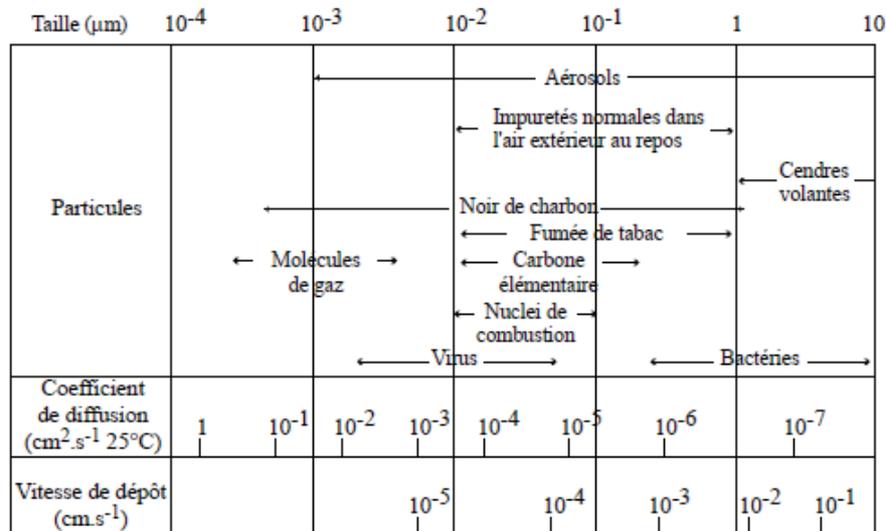


Figure 2 : Caractéristiques physiques des aérosols (Seinfeld, 1986).

Différents types d'aérosols sont caractérisés de par leur taille, leur nombre, leur volume ou leur masse. La représentation communément utilisée est une représentation de distribution granulométrique sous forme de courbes log-normales en nombre (N) ou en masse. Au moins trois modes se distinguent généralement dans ce type de représentation (figure 3) :

- un mode dit grossier (mode « coarse » en anglais) représentant les aérosols de diamètre (D_p) supérieur ou égal à $1 \mu\text{m}$, produits majoritairement par des processus mécaniques (soulèvement des poussières désertiques, volcaniques, industrielles ou des embruns marins par le vent) et éliminés essentiellement par sédimentation ;
- un mode dit d'accumulation (mode « accumulation » en anglais) représentant les aérosols dont le diamètre est compris entre $0,1$ et $1 \mu\text{m}$, produits entre autres par coagulation et condensation depuis le mode fin et éliminés par lessivage ou dépôts secs ;
- un mode fin dit de nucléation (mode « Aitken » en anglais) représentant les aérosols de diamètre inférieur à $0,1 \mu\text{m}$, formés en partie par conversion gaz-particules (nucléation). Leur densité en nombre les conduit à coaguler et condenser pour évoluer vers le mode d'accumulation.

Les modes fin et d'accumulation sont rassemblés dans la catégorie des particules fines alors que le mode grossier correspond aux particules grossières supermicroniques (figure 3).

Les différentes catégories couramment étudiées en chimie atmosphérique en relation avec l'étude de la qualité de l'air sont :

- les particules de diamètre aérodynamique inférieur à $10 \mu\text{m}$ (appelées PM_{10}),
- les particules de diamètre aérodynamique inférieur à $2,5 \mu\text{m}$ (appelées $\text{PM}_{2,5}$),
- les particules de diamètre aérodynamique inférieur à $1 \mu\text{m}$ (appelées PM_1).

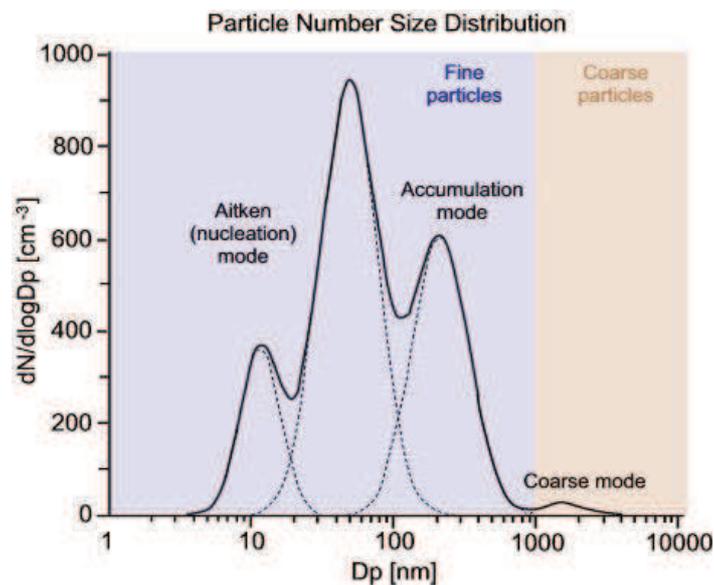


Figure 3 : Distribution en nombre des particules en fonction du diamètre (adaptée de Seinfeld et Pandis, 1998).

La taille des aérosols dépend de leur origine et des processus d'évolution subis depuis leur émission. Ainsi les aérosols urbains et ruraux n'ont pas les mêmes tailles ni les mêmes formes. La distribution en nombre des aérosols urbains (émis fortement par des sources anthropiques) est généralement dominée par des aérosols de diamètre inférieur à $0,1 \mu\text{m}$ (figure 4Ua) alors que leur distribution en surface est dominée par un maximum modal pour des diamètres équivalents se situant entre $0,1$ et $0,5 \mu\text{m}$ (figure 4Ub) et leur distribution volumique (ou massique) présente deux modes distincts (figure 4Uc) : le mode fin ($0,1 < D_p < 1 \mu\text{m}$) et le mode grossier ($D_p > 1 \mu\text{m}$).

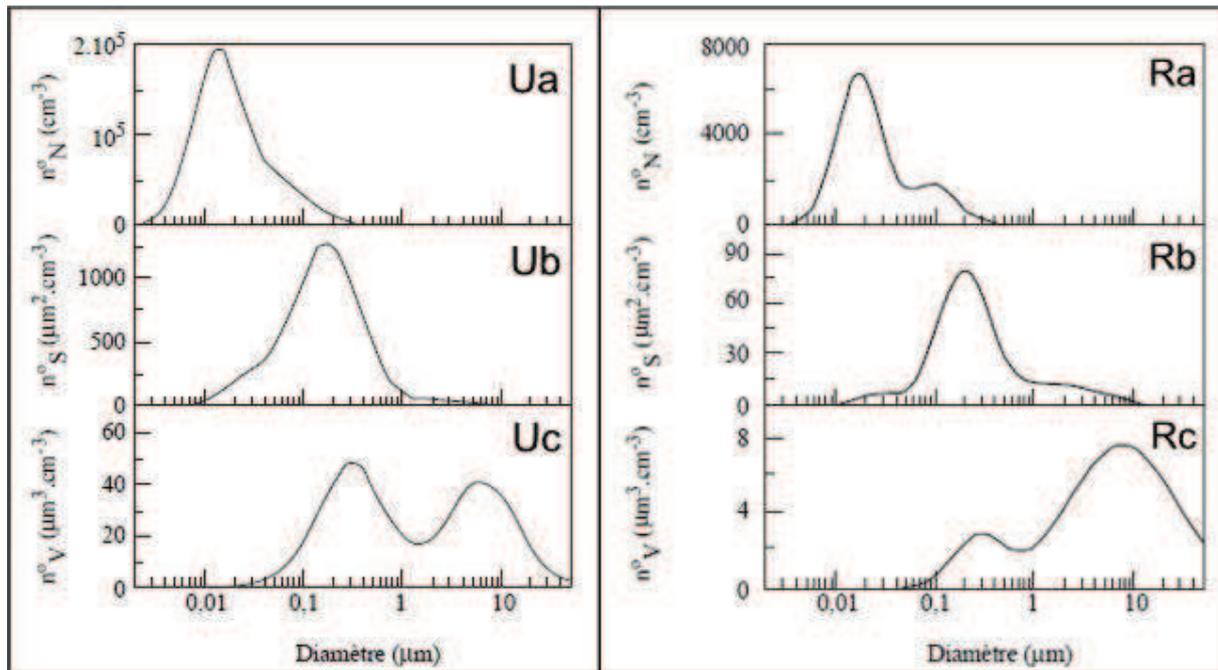


Figure 4 : Distributions en nombre (a), surfacique (b) et volumique (c) typiques des aérosols urbains (U) et ruraux (R) (Seinfeld et Pandis, 1998).

La distribution en nombre des aérosols ruraux lorsqu'ils sont émis essentiellement par des sources naturelles est caractérisée par deux modes à 0,02 et 0,08 µm (figure 4Ra) alors que la distribution massique (ou volumique) est dominée par les particules grossières de diamètre centré vers 7-10 µm (figure 4Rc). Les aérosols urbains et ruraux sont influencés par des sources d'émissions différentes mais ces sources d'émissions ne peuvent cependant pas être distinguées juste sur la base de ces propriétés physiques.

3. Formation, transport et dépôts

Les aérosols sont issus de sources primaires et secondaires. Les sources d'aérosols seront présentées et étudiées dans une partie distincte (II-3.). Après émission, ils peuvent être transportés à plus ou moins longue distance (de quelques mètres à des milliers de kilomètres) à différentes altitudes (de quelques kilomètres jusqu'à plus de 50 km dans la stratosphère) pour ensuite se déposer sous forme de dépôts secs ou humides (figure 5). Ainsi, leur temps de résidence dans la troposphère varie de quelques minutes à plusieurs semaines et peut aller jusqu'à quelques années dans la stratosphère. Ainsi, par exemple, les aérosols émis en Europe peuvent être transportés jusqu'en Arctique (Rahn, 1981).

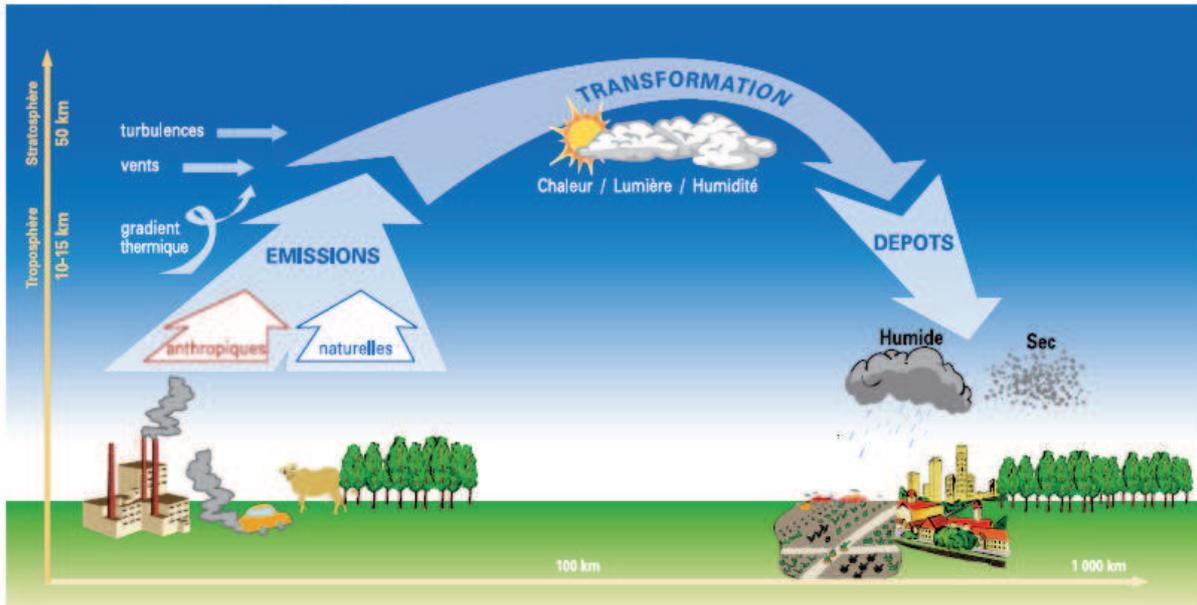


Figure 5 : Cycle des aérosols à la surface de la Terre (Source : www.ademe.fr).

a) Formation

Les aérosols primaires sont émis par une source directement sous forme solide et différentes sources sont possibles : c'est le cas par exemple des poussières terrigènes arrachées au sol, des sels marins ou encore des poussières industrielles (riches en métaux par exemple). 90% des aérosols primaires émis globalement à la surface de la Terre proviennent de sources naturelles (terrigènes et sels marins) (Delmas et al., 2005).

Les aérosols secondaires proviennent de processus physico-chimiques se déroulant dans l'atmosphère. Au cours de leur formation, les particules vont parfois subir des transformations chimiques dues notamment à la photochimie. Les composés chimiques provenant de la formation secondaire des aérosols sont organiques ou ioniques. Les sources d'aérosols secondaires peuvent être d'origine anthropique (industries, transports,...) ou naturelle (végétaux en particulier) (Delmas et al., 2005).

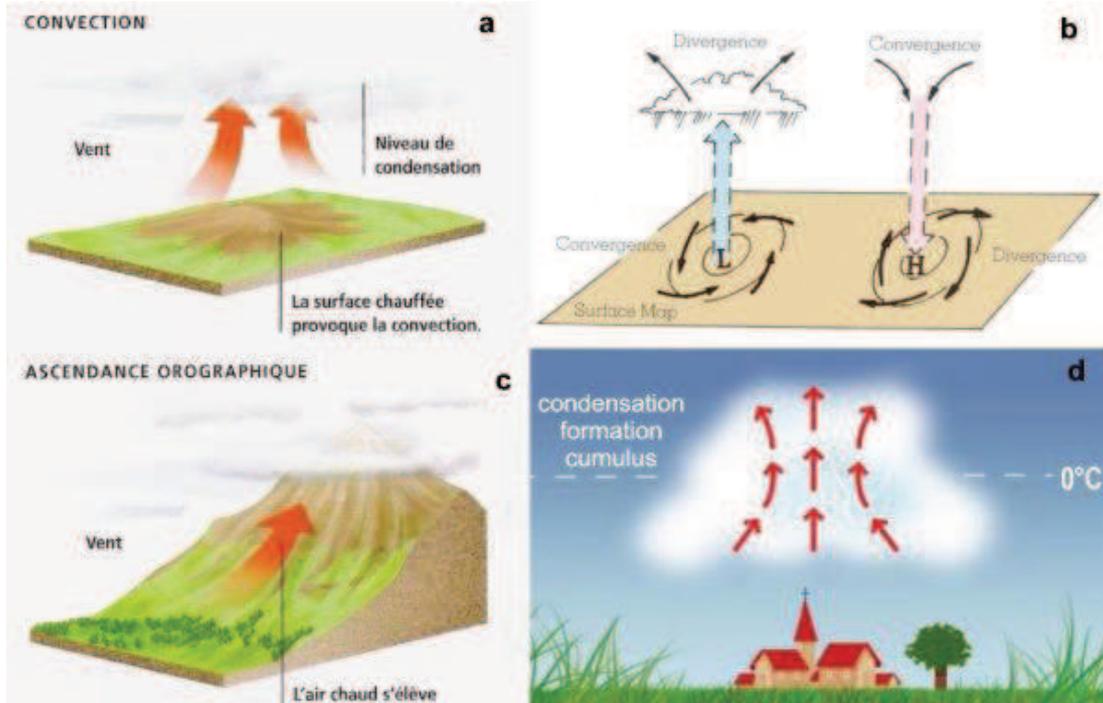
b) Transport

Les aérosols sont injectés dans l'atmosphère à des hauteurs variables (atteignant la stratosphère) dépendantes de l'intensité du phénomène qui les génère. Les aérosols sont transportés sur de plus longues distances lorsque leurs hauteurs d'injection sont importantes. La taille des aérosols influence également leur transport : les aérosols du mode d'accumulation s'accumulent alors que les aérosols grossiers sont plus facilement évacués de l'atmosphère sous l'effet des forces de gravité. Les aérosols peuvent donc être déplacés sur de longues distances, sous l'effet des vents. Par exemple, les aérosols terrigènes de type poussières sahariennes peuvent traverser l'océan Atlantique et atteindre le golfe du Mexique (Prospero, 1999). Au cours de leur transport, les aérosols peuvent subir des processus physico-chimiques (coagulation et réactions photochimiques notamment) à l'origine de modifications de leur taille, de leur forme et de leur composition chimique.

Les mouvements verticaux des aérosols suivent les mouvements verticaux des masses d'air régis par quatre grands phénomènes (figure 6) :

- la convection, mouvement ascendant dû à l'élévation de température du sol par radiation solaire ;

- la convergence et la divergence de flux horizontaux, mouvements de création d'une zone d'ascendance ou d'une zone de subsidence respectivement ;
- l'ascendance orographique, soulèvement des flux horizontaux dû au relief (l'air contourne un relief lorsqu'il le rencontre et s'élève en altitude) ;
- l'élévation par condensation due au changement d'état de l'eau.



**Figure 6 : Schémas des mouvements verticaux de masses d'air
(Source : meteorologic.net modifiée).**

Ces mouvements verticaux ont des vitesses très faibles à l'échelle synoptique, généralement de l'ordre de 10^{-2} m.s⁻¹. Néanmoins, la convection peut induire localement des mouvements verticaux de l'ordre de plusieurs m.s⁻¹. A l'échelle régionale, la topographie et l'hétérogénéité des sols auront un rôle important sur le développement de la convection et donneront naissance à des circulations complexes telles les brises de mer et de terre et les vents de vallée (brise de pente et de vallée) qui vont déterminer la hauteur de la couche limite. Sur la région Rhône-Alpes, ces phénomènes sont largement observés en vallées alpines où la hauteur de la couche limite varie en espace et en temps de manière complexe (Chaxel, 2006). Ils seront détaillés dans la partie IV « Problématique régionale ».

Le transport dans la troposphère des masses d'air peut être représenté par le modèle Lagrangien physique américain HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory). Concernant le transport des polluants, le modèle chimie-transport français CHIMERE permet d'étudier l'évolution d'un panache de polluants en fonction du temps et à différentes échelles géographiques. En Rhône-Alpes, le modèle PREVALP a été développé en partenariat entre Atmo-RhôneAlpes et le Laboratoire des Ecoulements Géophysiques et Industriels (LEGI). Il est basé sur le modèle CHIMERE mais adapté à l'information régionale et à une résolution plus fine, notamment en intégrant les données météorologiques au sol du modèle atmosphérique régional WRF (Weather Research Forecast model).

c) Dépôts

Deux types de dépôts des aérosols existent : les dépôts secs et les dépôts humides. Différents processus physiques conduisent aux dépôts secs des aérosols selon la taille de l'aérosol :

- la diffusion pour les aérosols de petite taille ($D_p < 10 \text{ nm}$),
- la sédimentation pour les aérosols de taille plus importante ($D_p > 1 \text{ }\mu\text{m}$) sous l'effet de la gravité.

Les dépôts humides correspondent à des dépôts sous forme de précipitations intégrant les aérosols présents dans l'atmosphère. Les aérosols peuvent acquérir un caractère hydrophile au cours de leur transport par évolution de la composition chimique de leur surface et devenir ainsi des noyaux de condensation nuageuse s'intégrant au sein des nuages : ces aérosols sont dit activés. Ils grandissent au fur et à mesure des phénomènes de condensation et forment des gouttelettes de nuages qui pourront se déposer sous forme de précipitations. Cependant une grande partie des nuages ne précipite pas et se réévapore, restituant à l'atmosphère des aérosols dont la composition chimique est modifiée de part leur passage par la phase liquide. De plus, les formations nuageuses sont le lieu de très grande modification de la chimie des PM lors des cycles de condensation et évaporation des nuages, avec des interactions fortes entre les espèces gazeuses hydrosolubles et les gouttelettes de nuages et une chimie aqueuse (couplée ou non à de la photochimie) conduisant à des évolutions pouvant être très différentes de celles existant en phase hétérogène. Ces réactions peuvent autant concerner des espèces telles que sulfates et nitrates et leur précurseurs que de très nombreuses espèces organiques.

II. Chimie des aérosols

La composition chimique des aérosols est complexe : une multitude de composés organiques, inorganiques ou minérales forme l'identité globale « aérosol ». Plus de 2800 composés étaient identifiés il y a 20 ans selon Lewtas (1990) et plus récemment Goldstein et Gabally (2007) estiment au sein de la fraction organique l'identification de 10^4 à 10^5 composés. La composition chimique des aérosols dépend de leurs sources d'émissions mais également de leurs évolutions physico-chimiques depuis l'émission. Ainsi la composition chimique des aérosols évolue au cours de leur transport au sein de l'atmosphère par réactions chimiques homogènes et hétérogènes : ce phénomène est appelé vieillissement des aérosols et augmente la complexité de la composition chimique. L'incorporation des aérosols au sein des nuages favorise donc les réactions chimiques modifiant la chimie des aérosols.

De plus, la répartition des composés entre la phase gazeuse et la phase particulaire de l'aérosol évolue entre l'émission et le site récepteur. Les mécanismes d'absorption (les composés gazeux pénètrent à l'intérieur des particules), d'adsorption (les composés gazeux se fixent à la surface des particules) et de dissolution (dans la phase aqueuse des particules) conduisent à l'incorporation d'espèces gazeuses au sein de la phase particulaire de l'aérosol. A l'inverse, les composés présents en phase particulaire peuvent être transférés vers la phase gazeuse par désorption ou volatilisation. Ces mécanismes sont fortement observés pour les composés organiques volatiles (COV) ou semi-volatiles (COSV), mais aussi pour des espèces telles que le nitrate d'ammonium, et traduisent les changements de phases des composés formant l'aérosol, en particulier en fonction des conditions thermodynamiques et météorologiques (température, humidité relative).

1. Composition globale

La composition chimique globale des aérosols comprend des composés carbonés (la matière organique (OM) appelée également matière organique particulaire (MOP) et le carbone élémentaire ou carbone suie (EC)), des espèces ioniques, des métaux, des éléments traces, de l'eau. La proportion de chaque composé au sein de la masse d'aérosols est caractéristique de l'origine des aérosols et permet de représenter un bilan de masse. Des bilans de masse caractéristiques des aérosols urbains, continentaux non urbains et marins ont été proposés par Heintzenberg (1989) en calculant la composition chimique moyenne observée sur des sites américains et européens (19 sites urbains, 14 sites continentaux non urbains et 11 sites marins) dans les PM_{10} (figure 7). Les aérosols anthropiques sont principalement composés d'espèces solubles comme des sulfates, des nitrates ou de l'ammonium, ainsi que de l'EC et de l'OM (figure 7). Les aérosols terrigènes et marins contiennent une large fraction de composés ioniques et crustaux (figure 8 pour les poussières crustales « Dust plume » et figure 7 pour les aérosols marins).

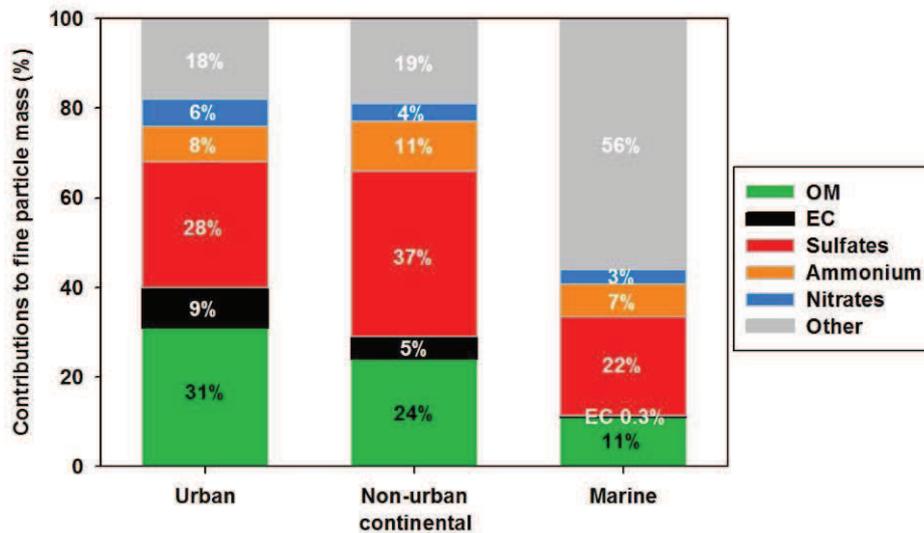


Figure 7 : Composition chimique des PM_{10} pour des sites urbains, urbains continentaux et marins (adaptée de Heintzenberg, 1989).

De plus, le bilan de masse est différent selon la taille des particules :

- dans le mode fin se trouvent plutôt des espèces telles que les sulfates, l'ammonium, la matière carbonée et certains métaux tels que le plomb, le fer, le cuivre et le nickel ;
- dans le mode grossier sont présents plutôt les éléments terrigènes tels que le calcium, l'aluminium, le magnésium, le silicium mais également le chlorure de sodium, les pollens, les spores, les cendres ;
- des espèces telles que le potassium et les nitrates sont présents dans les deux modes.

Ainsi, Putaud et al. (2004) présentent le bilan de masse en Europe en été (Ouest, Nord-Ouest, Est, méditerranée, panache de poussières crustales) des PM pour deux classes de particules : les $PM_{sub-1\mu m}$ dont le diamètre est inférieur à $1\ \mu m$ (figure 8a) et les $PM_{sup-1\mu m}$ dont le diamètre est supérieur à $1\ \mu m$ (figure 8b). La différence de composition chimique entre les deux tailles de particules est très marquée pour tous les types de sites : le mode fin ($PM_{sub-1\mu m}$) est composé essentiellement d'OM, EC, nitrates, sulfates et ammonium alors que le mode grossier comprend majoritairement d'autres espèces telles que le calcium et les sels marins par exemple.

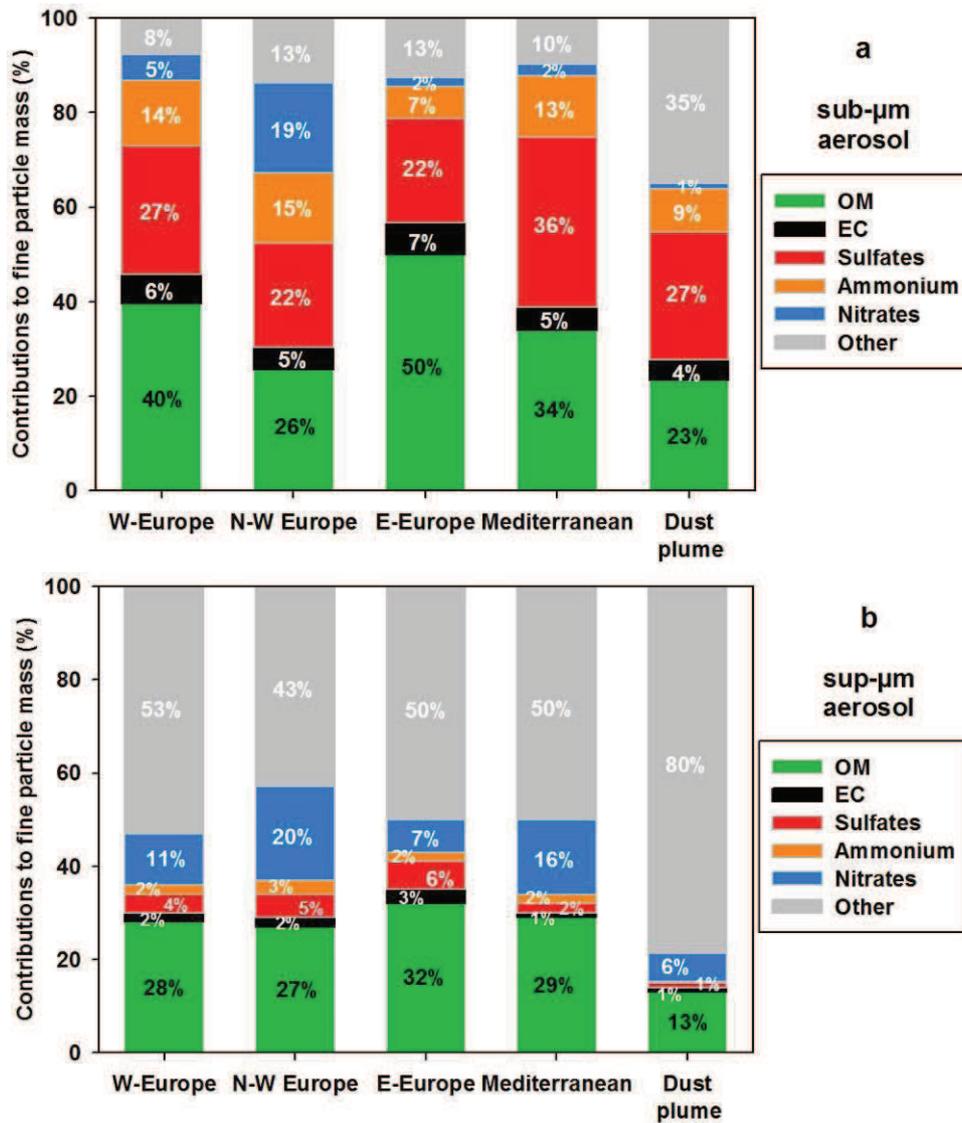


Figure 8 : Compositions chimiques en Europe de l'Ouest, Nord-Ouest, Est, en méditerranée et en panache de poussières crustales des $PM < 1 \mu\text{m}$ (a) et $PM > 1 \mu\text{m}$ (b) mesurées en été (adaptée de Putaud et al., 2004).

1.1 La matière organique

La matière organique représente une fraction importante des aérosols : de 10 à 70% de la masse de PM en mode fin sur des sites urbains, périurbains ou ruraux (Turpin et al., 2000 ; Jimenez et al., 2009 ; Zhang et al., 2007). Elle peut atteindre 90% de la masse de PM en régions forestières tropicales (Andreae et Crutzen, 1997). Les composés constituant la matière organique sont formés d'atomes de carbone, d'oxygène, d'hydrogène, d'azote,... Une multitude de composés constitue la matière organique sous différentes formes moléculaires plus ou moins fonctionnalisées (Rogge et al., 1993a,b,c,d). Deux grandes classes de composés sont remarquables : les composés à longue chaîne carbonée et peu fonctionnalisés tels que les hydrocarbures (peu polaires et hydrophobes) et les composés à chaîne plus courte partiellement oxydés tels que les acides (polaires et hydrophiles). La quantification de la matière organique des PM est réalisée pour les prélèvements sur filtres à partir de la concentration en carbone organique analysée exprimée en $\mu\text{gC}\cdot\text{m}^{-3}$ à laquelle un facteur correctif est appliqué (Pang et al., 2006). Ce facteur permet de prendre en compte le niveau de

fonctionnalisation de la matière organique. Il est compris entre 1,2-1,4 pour les aérosols organiques hydrogénés et 2,0-2,2 pour les aérosols organiques oxygénés (Turpin et Lim, 2001 ; Aiken et al., 2008). Il est donc variable selon la source d'émissions.

De nombreux facteurs de conversion sont établis dans la littérature pour les sources d'émissions : pour exemples, il est de 1,7 pour la combustion de biomasse et de 1,2 pour les combustions fossiles notamment les émissions véhiculaires (tableau 1).

	Sources	OM-OC ratios	References
Fossil/fuel combustion	Fossil combustion	1.2	Turpin and Lim, 2001
	Diesel car	1.29	Chirico et al., 2010
	Diesel truck	1.22	Aiken et al., 2008
	Diesel vehicle	1.22	Mohr et al., 2009
	Gasoline vehicle	1.25	Aiken et al., 2008
	Gasoline vehicle	1.24	Mohr et al., 2009
	Swiss tunnel	1.26	Chirico et al., 2011
Biomass burning	Fireplace combustion	2.0	Turpin and Lim, 2001
	Biomass burning	1.56-1.70	Aiken et al., 2008
Other sources	Paper	1.59	Mohr et al., 2009
	Plastic	1.29	Mohr et al., 2009
	Fatty Hamburger	1.32	Mohr et al., 2009
	Chicken without Skin	1.36	Mohr et al., 2009

Tableau 1 : Ratios OM-OC pour différentes sources d'émissions.

Ces ratios ont été estimés en fonction du degré de fonctionnalisation de la matière organique ou récemment (depuis le début du XXI^{ème} siècle) en utilisant des mesures par Aerosol Mass Spectrometry (AMS), spectromètre de masse de mesures en ligne de l'aérosol, permet d'accéder directement à la mesure de l'OM. Ainsi, à partir des mesures d'OC obtenues par prélèvements sur filtres et des mesures d'OM obtenues par AMS en parallèle, le ratio OM-OC peut être calculé à la source et en air ambiant.

En air ambiant, ce ratio dépendant des sources d'émissions de matière organique est variable d'un site à l'autre et selon la saison. Les ratios observés dans la littérature en ambiant varie de 1,2 à 2,1 (tableau 2). Turpin et Lim (2001) recommandent d'utiliser un ratio de 1,4 en atmosphère urbaine.

	Sources	OM-OC ratios	References
Urban	Pasadena, USA	1.4	White and Roberts, 1977
	Los Angeles, USA	1.2	Gray, 1986
	New York, USA (winter and summer)	1.3 - 1.6	Bae et al., 2006
	Different sites (summer)	1.6	Turpin and Lim 2001
	Tokyo, Japan (summer)	1.8	Takegawa et al., 2005
	Mexico, United Mexican states (summer)	1.71	Aiken et al., 2008
	Marseille, France (summer)	1.67	El Haddad et al., 2011
	Tokyo, Japan (autumn)	1.6	Takegawa 2005
	Pittsburg (autumn)	1.8	Zhang et al., 2005
	Grenoble, France (winter)	1.78	Favez et al., 2010
Rural	Aged aerosol	2.1	Turpin and Lim 2001
	Northeastern Asia	1.2	Russel et al., 2003
	Caribbean	1.6	Russel et al., 2003
	National Park, USA	1.6 - 2.1	El-Zanan et al., 2005
	Forest fires impacted site, USA	1.8	Poirot and Husar, 2004
	Biogenic smoke influenced site, USA	1.9	Malm and Hand, 2007
	Rural upstate, USA (winter and summer)	1.5 - 1.9	Bae et al., 2006
	Ontario, USA (spring)	1.9 - 2.5	Chan et al., 2009
	Ontario, USA (autumn)	1.2 - 1.6	Chan et al., 2009

Tableau 2 : Ratios OM-OC pour différents sites ambiants.

Au sein du carbone organique se distinguent une fraction soluble (WSOC) et une fraction insoluble (WISOC). Le WSOC représente en général 10 à 30% de l'OC en milieux urbains et ruraux (Saxena et Hildemann, 1996) et peut représenter jusqu'à 80% de l'OC en milieu naturel (Zappoli et al., 1999). La fraction soluble de l'aérosol est plus faible pour un aérosol proche des sources et plus importante pour les aérosols vieillissants (Aymoz, 2005). En France, Ruellan et Cachier (2001) ont mesuré un ratio WSOC/OC de 0,12 à Paris en été et Jaffrezo et al. (2005) ont mesuré en vallées alpines françaises des ratios de 0,53 et 0,76 en hiver et été respectivement. Cependant, la quantification de la fraction soluble de l'aérosol peut dépendre des méthodes d'extraction utilisées. Les méthodes d'extraction doivent donc être prises en compte dans la comparaison des fractions solubles mesurées.

Le WSOC contient une classe de composés appelée « HUmic-Like Substances » (HULIS se prononçant comme le nom de ce cher héros de la mythologie grecque) rassemblant des composés dont les caractéristiques chimiques sont semblables à celles des substances humiques contenues dans les eaux naturelles ou les sols. Leur définition est complexe : Janos (2003) les définit comme « un groupe de composés macromoléculaires complexes contenant une variété de motifs structurels et de groupements fonctionnels ». Ils peuvent représenter 10 à 40% de l'OC contenu dans les aérosols (Badel, 2010). Badel (2010) a montré récemment sur des sites urbains (six sites français étudiés dans différentes régions) que les sources majeures des HULIS sont la combustion de biomasse en hiver (source primaire) et les sources secondaires de formation en été et que la structure chimique des HULIS est différente selon la saison. A cette occasion, rappelons-nous que Du Bellay écrivait au XVI^{ème} siècle :

*« Heureux, qui comme Ulysse, a fait un beau voyage, ...,
Quand reverrai-je, hélas, de mon petit village,
Fumer la cheminée, et en quelle saison ... »*

et évoquait déjà à la fois Ulysse et les émissions de la combustion de biomasse.

1.2 Le carbone élémentaire

Le carbone élémentaire (EC) appelé également carbone suie est composé d'atomes de carbone polymérisés et très peu fonctionnalisés. Sa structure correspond à du graphite impur (Seinfeld et Pandis, 1998). Il n'évolue donc que très peu après émission. Il a une température

de fusion élevée supérieure à 800°C (thermiquement réfractaire). Sa structure graphitique lui donne les propriétés d'un corps noir, c'est-à-dire qu'il absorbe la lumière. Le carbone suie est ainsi appelé également black carbon (BC). La distinction entre l'EC et le BC provient de la méthode d'analyse utilisée (Cozic, 2007).

L'EC est analysé par méthode thermo-optique (analyseur thermo-optique) à partir de prélèvement sur filtre : pour ce type d'analyse, ce sont les propriétés thermiques du carbone suie qui sont utilisées en appliquant une température supérieure à 800°C à l'échantillon atmosphérique. Un artefact de mesures appelé « charring » est apporté par la pyrolyse de l'OC formant de l'EC (Chow et al., 1993) et est corrigé par l'optique de l'analyseur. Au niveau européen, la méthode d'analyse d'EC et OC (en particulier les paliers de température utilisés) est uniformisée par le protocole EUSAAR (Cavalli et al., 2010).

Le BC est analysé par méthode optique (l'absorption à des longueurs d'onde données, par aethalomètre, par exemple) : ce sont les propriétés optiques du carbone suie qui sont donc utilisées. Ce type de mesures nécessite une correction de la mesure due à des effets de diffusion du faisceau et d'ombrage des aérosols lors de l'analyse mais permet une analyse en continu.

L'EC est émis lors de combustions. Il peut constituer jusqu'à 40% environ des PM pour des émissions de camions diesel (Rogge et al., 1993a). Les ratios EC/OC varient selon les sources d'émissions et seront détaillés dans la partie III « Sources d'émissions ». Brièvement, ce ratio varie de 0,04 pour la combustion de bois dur américain (Fine et al., 2002) à 6,02 pour la combustion de fioul (Rogge et al., 1997).

1.3 Les espèces non-carbonées

La fraction non-carbonée de l'aérosol représente généralement la fraction majoritaire des PM : de 60% en milieu urbain à 90% pour les aérosols marins (Heintzenberg, 1989 ; figure 7). L'étude de Putaud et al. (2004) rapporte des fractions non-carbonées dans les PM₁ variant de 43% pour les aérosols Est-européens à 73% pour les panaches de poussières crustales (figure 8).

Les espèces ioniques majoritairement présentes dans les PM sont :

- les sulfates, les nitrates, les chlorures pour les anions ;
- l'ammonium, le sodium, le potassium, le magnésium et le calcium pour les cations.

Les sulfates, les nitrates et l'ammonium peuvent représenter au total de 30 à 50% de la masse de PM₁ (Putaud et al., 2004) et proviennent d'émissions primaires ou secondaires par oxydation du SO₂ ou des NO_x au sein de l'atmosphère. Les nitrates sont présents à la fois dans la phase particulaire et la phase gazeuse de l'aérosol sous la forme d'espèces semi-volatiles et le sulfate d'ammonium est non volatile. Leurs mesures dans les PM peuvent donc être affectées par leur répartition entre les différentes phases lors du prélèvement. Les sulfates sont les plus abondants dans les aérosols fins et la proportion de nitrates augmente dans les masses d'air polluées du fait de la présence de NO_x (Zappoli et al., 1999). Dans l'aérosol marin, les chlorures de sodium composent majoritairement les PM₁ et dans les poussières crustales les composés majoritaires sont le calcium et le magnésium (Putaud et al., 2004).

Les aérosols contiennent également des métaux (fer, plomb, cuivre, zinc, nickel,...) et éléments traces (strontium, thallium, baryum, vanadium,...). Ils sont présents à l'état de traces mais peuvent être caractéristiques de sources d'aérosols terrigènes ou anthropiques (industrielles notamment).

2. Spéciation de la fraction organique

L'OM est composée de différentes grandes familles chimiques telles que les acides, alcanes, HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques), alcools, sucres,... (tableau 3). De récentes techniques analytiques (GC×GC/Tof-MS) permettent de séparer plus de 10000 composés de l'OM (Hamilton et al., 2004). Mais actuellement seulement quelques centaines de composés sont quantifiées (Rogge et al., 1993a) représentant 20% au plus de l'OM (Fuzzi, 2002). Les composés organiques prépondérants dans les aérosols sont présents dans des proportions allant de 10^{-3} à 10^{-1} en masse d'OM et sont émis par différentes sources (tableau 3). D'autres composés sont identifiés dans la littérature en fonction des sources d'émissions recherchées et c'est un domaine de recherche restant en perpétuelle évolution grâce au développement des méthodes analytiques. Les familles chimiques les plus étudiées en chimie des aérosols seront présentées ci-après sans avoir la volonté d'être exhaustif. De plus, le choix des familles chimiques présentées ci-après a été orienté en fonction des sources d'émissions étudiées : les sources naturelles biogéniques et les sources anthropiques prépondérantes en atmosphères urbaines et rurales liées au chauffage domestique, au trafic, aux activités industrielles et agricoles.

Substance Classes	Proportions ^[a]	Sources
aliphatic hydrocarbons	10^{-2}	biomass, fossil-fuel combustion
aliphatic alcohols and carbonyls	10^{-2}	biomass, SOA/aging
levoglucosan	10^{-1}	biomass burning
fatty acids and other alkanolic acids	10^{-1}	biomass, SOA/aging
aliphatic dicarboxylic acids	10^{-1}	SOA/aging
aromatic (poly-)carboxylic acids	10^{-1}	SOA/aging, soil/dust
multifunctional aliphatic and aromatic compounds (OH, CO, COOH)	10^{-1}	SOA/aging, soil/dust
polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)	10^{-3}	fossil-fuel combustion, biomass burning
nitro- and oxy-PAHs	10^{-3}	fossil-fuel combustion, biomass burning, SOA/aging
proteins and other amino compounds	10^{-1}	biomass
cellulose and other carbohydrates	10^{-2}	biomass
secondary organic oligomers/polymers and humic-like substances	10^{-1}	SOA/aging, soil/dust

[a] Characteristic magnitudes of the mass proportion in fine OPM.

Tableau 3 : Composés organiques prépondérants dans les PM (Source : Pöschl, 2005).

Comme pour la fraction ionique, l'interaction avec la phase gazeuse constitue un des points rendant délicate l'étude de la part organique des aérosols. La répartition entre la phase gazeuse et la phase particulaire des composés organiques dépend de leur pression de vapeur saturante (Pankow, 1994), les pressions de vapeur étant différentes selon la fonctionnalisation et le nombre de carbone formant le composé (figure 9).

De plus, les phénomènes de dilution des composés organiques au sein de l'aérosol augmentent également la difficulté de l'étude de la part organique des aérosols. D'autre part, les composés organiques constituent une fraction mineure des aérosols et sont présents en très faibles concentrations souvent proches des limites de détection analytiques.

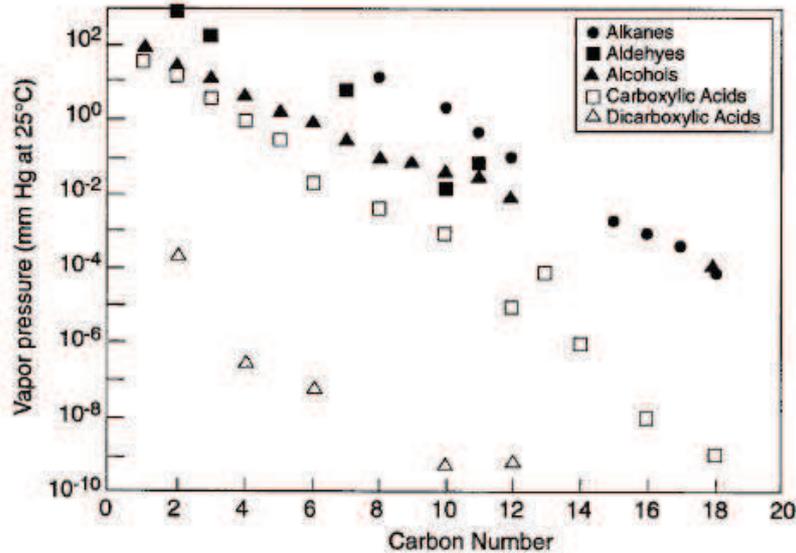


Figure 9 : Pression de vapeur de composés organiques en fonction du nombre de carbone et de leur fonctionnalisation (Source : Grosjean, 1978).

2.1 Les hydrocarbures

Les hydrocarbures constituent une famille chimique largement émise par les combustions de biomasse et d'énergies fossiles. Parmi ces composés se distinguent les alcanes linéaires, les alcanes ramifiés, les HAP et les hopanes. Si tous ces hydrocarbures sont émis par tous types de combustion, leurs signatures chimiques établies par les concentrations relatives de chaque composé peuvent présenter des différences significatives.

a) Les alcanes

Les alcanes linéaires (n-alcanes, de formule générale C_nC_{n+2}) communément étudiés au sein des aérosols contiennent de 10 à 40 carbones (du décane au tétracontane). Ils sont présents dans deux types d'aérosols :

- émis par les combustions incomplètes d'énergies fossiles telles que les huiles et les lubrifiants (Rogge et al., 1993a, 1997 ; Fraser et al., 1999),
- mais également dans les aérosols biogéniques de cire épicuticulaire de plantes vasculaires et la suspension directe du pollen, de micro-organismes et d'insectes (Kadowaki, 1994 ; Seinfeld et Pandis, 1998 ; Limbeck et Puxbaum, 1999).

Leurs signatures chimiques sont spécifiques des sources d'émissions et permettent donc d'obtenir des informations sur leurs origines (Schauer et Cass, 2000 ; Schauer et al, 1996 ; Zheng et al, 2002). Deux outils diagnostiques permettant d'avoir une approche des sources peuvent être calculés à partir des concentrations en n-alcanes :

- le Carbon Preference Index (CPI), ratio entre la somme des alcanes impairs et la somme des alcanes pairs traduit la prédominance des alcanes impairs par rapport aux alcanes pairs. Sa valeur est inférieure ou égale à 1 pour les émissions de combustions des dérivés du pétrole, comprise entre 1,2 et 4,6 pour les émissions de combustion de biomasse, et varie entre 6 et 8 pour les émissions biogéniques (Simoneit et Mazurek, 1982 ; Standley et Simoneit, 1987) ;
- le Wax C_n , permet de calculer la fraction biogénique des alcanes à partir de la formule suivante (Simoneit et al., 1990) :

$$Wax C_n = [C_n] - 0,5 \times ([C_{n+1}] + [C_{n-1}])$$

Deux alcanes ramifiés sont également recherchés dans les aérosols : le pristane (2,6,10,14-tétraméthylpentadécane) et le phytane (2,6,10,14-tétraméthylhexadécane). Ils sont présents dans les gaz d'échappement des véhicules. Les quelques mesures disponibles indiquent que les facteurs d'émissions de ces deux composés pour les véhicules à moteurs Diesel sont plus importants que pour ceux à moteurs Essence (Schauer et al, 1999).

Une « Unresolved Complex Mixture » (UCM) d'hydrocarbures peut également être observée dans la fraction organique des aérosols, sur la base de chromatogramme obtenus par GC-MS. Elle contient un mélange de nombreux hydrocarbures, dont les alcanes linéaires ayant 16 à 22 carbones ainsi que le pristane et le phytane, et son importance indique une plus ou moins forte contribution à la matière due à l'utilisation de combustibles pétroliers organique (Simoneit, 1984, 1985).

b) Les hopanes

Les hopanes sont des hydrocarbures triterpénoïdes produits par diagénèse des sédiments par des bactéries à l'échelle des temps géologiques (Oros et Simoneit, 1999). Ils sont abondants dans les huiles de houille et de pétrole brut, et enrichis dans les huiles lubrifiantes (Kawamura et al., 1995). De part leur présence exclusive dans ce type de combustibles, ils sont utilisés comme traceurs des émissions directes des véhicules à moteur (Simoneit, 1985), de la combustion de charbon (Oros et Simoneit, 2000), de la combustion de fioul (Rogge et al., 1997) et de la production de charbon (Weitkamp et al., 2005). Les hopanes sont présents dans la phase particulaire de l'aérosol. Le 17 α (H),21 β (H)-Norhopane (norhopane) et le 17 α (H),21 β (H)-Hopane (hopane) (représentés sur la figure 10) sont les hopanes majoritairement présents dans les émissions véhiculaires (Robinson et al., 2006 ; El Haddad et al., 2009). Le ratio norhopane/hopane est différent selon la source d'émissions (Oros et Simoneit, 2000) : il est de l'ordre de 2,5 pour les émissions de moteurs diesel et de 3,7 pour les moteurs essence alors qu'il est compris entre 0,1 et 2,6 pour la combustion de charbon. Ces hopanes sont considérés comme étant stables dans l'atmosphère mais récemment, El Haddad et al. (2011b) ont mis en évidence une possible dégradation photochimique des hopanes en été à Marseille dont la vitesse de dégradation et les conditions restent encore à préciser.

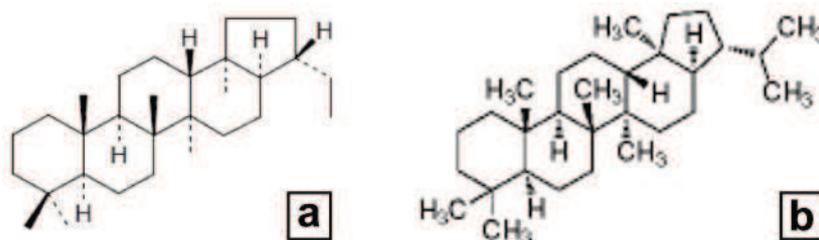


Figure 10 : Structure moléculaire du 17 α (H),21 β (H)-Norhopane (a) et du 17 α (H),21 β (H)-Hopane (b).

c) Les HAP

Les HAP sont composés d'atomes de carbone et d'hydrogène formant des cycles aromatiques condensés. Ils ont été très étudiés depuis des décennies en raison de leur caractère toxique, cancérigène et mutagène, de leur persistance dans l'environnement et de leur capacité à s'accumuler dans la chaîne alimentaire (Grimmer, 1991 ; WHO, 1987). Ils sont formés lors de combustions incomplètes de la matière organique notamment des combustibles fossiles et de la biomasse. Ils sont émis naturellement par les feux de forêts, les éruptions volcaniques (Nikolaou et al., 1984), et produits par la biosynthèse du phytoplancton et des bactéries (Laflamme et Hites, 1978). Mais les sources majoritaires des HAP sont d'origine

anthropique (Masclat et al., 1986 ; Lee et al., 2001). Ils sont observés dans tous les compartiments environnementaux. Cette famille chimique regroupe plusieurs centaines de composés (Lee, 1976). 16 d'entre eux ont été classés prioritaires par l'agence de protection environnementale américaine (US-EPA) de part leurs effets préoccupants sur la santé (figure 11). La concentration atmosphérique totale en HAP en air ambiant varie en fonction du site étudié, de la saison et du nombre de HAP pris en compte. Il est donc difficile de comparer les valeurs observées dans la littérature. Cependant, la concentration totale en HAP peut varier entre quelques ng.m^{-3} et des centaines de ng.m^{-3} en atmosphères très impactées, telles qu'en proximité industrielle. Les concentrations en BaP (le HAP réglementé en Europe) mesurées en air ambiant varient entre 0,1 et quelques ng.m^{-3} et peuvent atteindre quelques dizaines de ng.m^{-3} en atmosphères très polluées (IPCS, 1998 ; EC, 2001).

La solubilité des HAP dans l'eau varie selon leur masse moléculaire et leur structure : elle est très faible hormis pour le naphthalène (Marchand, 2003). La répartition entre la phase gazeuse et la phase particulaire dépend de la pression de vapeur saturante mais également de la température, de l'humidité, de la quantité de matière organique adsorbée sur les particules, ainsi que du diamètre aérodynamique des particules (Offenberg et Baker, 2002). Cependant, de manière générale, les HAP ayant deux cycles aromatiques, tels que le naphthalène, se trouvent exclusivement en phase gazeuse, les HAP à trois et quatre cycles tels que le phénanthrène ou le chrysène sont semi-volatiles et se répartissent entre les 2 phases, et les HAP plus lourds, à cinq et six cycles, tels que le benzo(ghi)pérylène sont en phase particulaire (figure 12). Lorsqu'ils sont en phase particulaire, les HAP et leur dérivés nitrés et oxygénés sont présents dans la fraction fine de l'aérosol (Cecinato et al., 1999 ; Sheu et al., 1997 ; Albinet et al., 2008a,b).

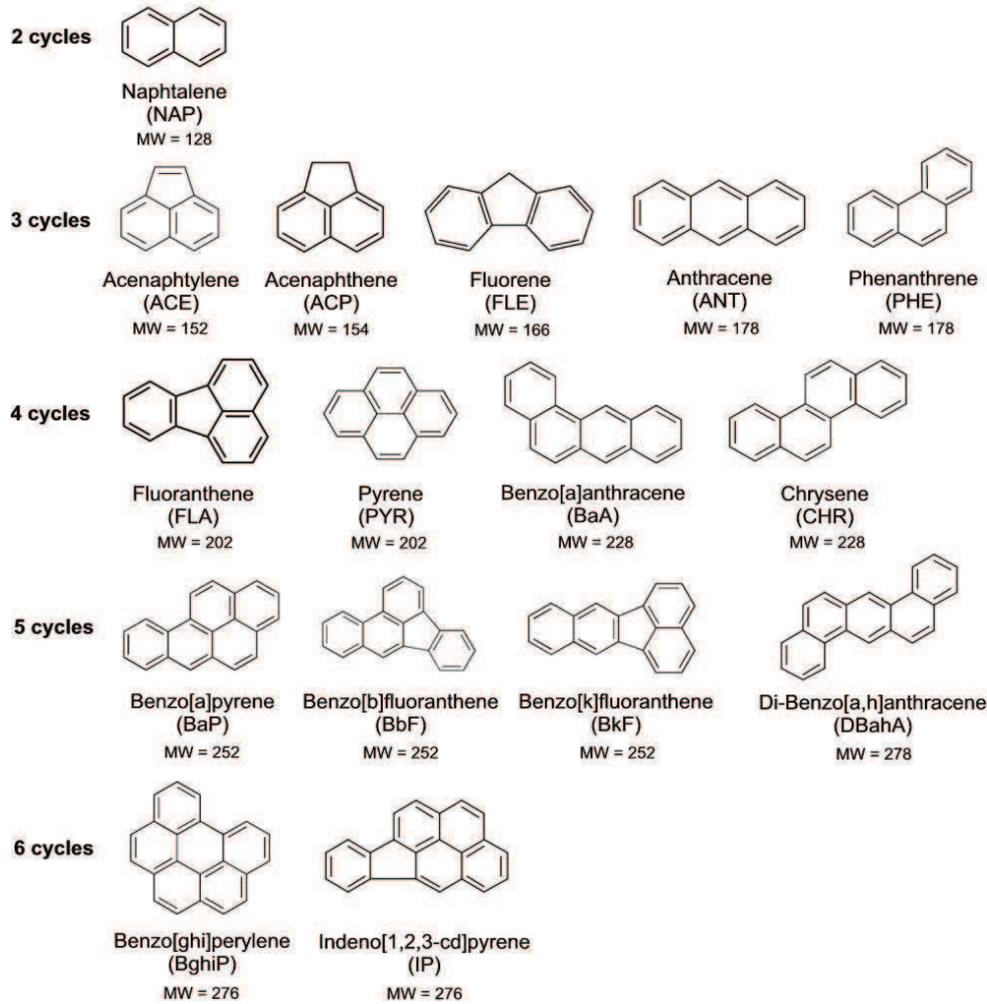


Figure 11 : Structure moléculaire, abréviation et masse moléculaire (MW) des 16 HAP classés prioritaires par l'US-EPA.

PAHs ^a	Particle/gas phase distribution
Acenaphthene	Gas phase
Acenaphthylene	Gas phase
Anthracene	Particle gas phase
Phenanthrene	Particle gas phase
Pyrene	Particle gas phase
Benzo[a]anthracene	Particle phase
Chrysene	Particle phase
Benzo[b]fluoranthene	Particle phase
Benzo[j]fluoranthene ^b	Particle phase
Benzo[k]fluoranthene	Particle phase
Benzo[a]pyrene	Particle phase
Benzo[e]pyrene	Particle phase
Fluoranthene	Particle gas phase
Fluorene	Gas phase
Dibenzo[a,h]anthracene	Particle phase
Benzo[ghi]perylene	Particle phase
Indeno[1,2,3-c,d]pyrene	Particle phase

^aPredominant sources are motor vehicles and wood smoke.

^bNot included in 16 US EPA priority list.

Figure 12 : HAP prioritaires pour l'US-EPA et leur distribution en phases gazeuse et particulaire (Source : Ravindra et al., 2008).

De plus, les HAP ne sont pas stables dans l'atmosphère : ils sont dégradés par les radicaux OH·, NO₂· et l'ozone (Atkinson et Arey, 1994 ; Kwok et al., 1994). Le benzo(a)pyrène (BaP) est le plus réactif en phase particulaire (Kamens, 1990) et le fluoranthène (FLA) le moins réactif (Hoyau, 1997). Le benzo(e)pyrène (BeP) est considéré très stable dans l'atmosphère (Nielsen, 1984) et est utilisé avec le BaP pour estimer le vieillissement de l'aérosol en calculant le ratio BeP/(BeP+BaP) (Aceves et Grimalt, 1993 ; Marchand, 2003). Ce rapport augmente lorsque l'aérosol vieillit. La réactivité des HAP entraîne des incertitudes liées aux prélèvements. Miguel et al. (1986) ont mesuré la perte en HAP sous atmosphère ambiante (température durant l'échantillonnage : 24 ± 2°C) après prélèvement sur filtres à 1,1 m³.h⁻¹. La perte en HAP due à la réactivité et à la désorption varie entre 41% pour l'indéno(1,2,3-cd)pyrene (IP) et 100% pour le pyrene (PYR) (tableau 4). D'autres auteurs (Kamens et al., 1985 ; Kavouras et al., 1999 ; Mirivel, 2009) ont montré également d'importantes pertes en HAP lors de prélèvement sur filtre en particulier en présence d'ozone. L'utilisation de dénudeur permettant d'éliminer l'ozone lors de prélèvement sur filtres est préconisée (Temime-Roussel, 2002 ; Goriaux, 2006). Ces artéfacts de prélèvements seront donc abordés dans le chapitre 2 dans les méthodologies de prélèvements. Cependant, l'utilisation de dénudeur n'est pas imposée par les normes de prélèvements des aérosols en vigueur actuellement en France mais des programmes d'évaluation de ce type d'instrument et de son inclusion dans les normes de prélèvements sont en cours dans le cadre des travaux du LCSQA et du programme Européen ACTRIS.

HAP	Perte par réactivité et désorption (%)
FLA	-65
PYR	-100
BaA	-71
CHR	-72
BbF	-43
BkF	-39
BaP	-70
BghiP	-44
IP	-41

Température de l'air ambiant : 24 ± 2°C

Tableau 4 : Perte en HAP sous atmosphère ambiante (en %)
(Source : Miguel et al., 1986 modifiée).

2.3 Les acides carboxyliques

Au sein de l'aérosol sont observés à la fois des acides monocarboxyliques, dicarboxyliques et même des tricarboxyliques. Ils sont émis par des sources naturelles et anthropiques telles que la combustion de biomasse, de combustibles fossiles, ou encore les émissions culinaires (Simoneit, 1986 ; Schauer et al., 1999a, 1999b, 2001, 2002a, 2002b). Parmi ces acides se distinguent les acides à faible poids moléculaire, omniprésents dans les aérosols. Ils sont observés à la fois en environnements pollués (Sempéré et al., 1994 ; Wang et al., 2002), en atmosphère de fond (Kawamura et al., 1996 ; Kawamura et al., 2003) et en atmosphère marine (Kawamura et Gagosian, 1987 ; Kawamura et Gagosian, 1990).

Ces composés sont hydrophiles et très solubles dans l'eau, de part leur faible poids moléculaire et la présence de groupes fonctionnels polaires dans leur structure chimique. En raison de leur forte affinité pour l'eau, ils ont un rôle actif dans les interactions entre les aérosols et les nuages (Novakov et Penner, 1993 ; Mircea et al., 2002), dans le lessivage des aérosols et la formation de brume (Facchini et al., 2000). Ce sont également des produits

d'oxydation de nombreux COV (Yu et al., 1999 ; Kleidienst et al., 2004). Pour les plus lourds, leur pression de vapeur saturante est faible et ils sont donc présents dans la phase particulaire des aérosols. Les plus légers (acides formiques et acétiques, ...) sont partagés entre les deux phases (Saxena et Hildemann, 1996). L'acide oxalique est le plus abondant des acides mesurés en environnements urbain et rural avec des concentrations allant de quelques ng.m^{-3} à une centaine de ng.m^{-3} (Yu et al., 2005).

2.4 Les monosaccharides anhydres

Les monosaccharides anhydres étudiés en chimie atmosphérique sont le lévoglucosan (1,6-Anhydro- β -D-glucopyranose) et ses deux isomères : le mannosan (1,6-Anhydro- β -D-mannopyranose) et le galactosan (1,6-Anhydro- β -D-galactopyranose). Leur masse molaire est de $162,1 \text{ g.mol}^{-1}$. Les monosaccharides anhydres ont une faible pression de vapeur saturante et se trouvent uniquement dans la phase particulaire des aérosols en atmosphère ambiante (Simoneit et al., 1999). Ce sont des produits de dégradation de la cellulose (figure 14) par pyrolyse à des températures supérieures à 300°C (Simoneit, 1999 ; Shafizadeh, 1984). Ils sont émis par la combustion de biomasse et sont considérés depuis les années 80 comme des traceurs des émissions primaires de cette source d'aérosols (Hornig et al., 1985 ; Locker, 1988). Le lévoglucosan est émis en grande quantité lors de la combustion de biomasse : ses facteurs d'émissions varient entre 40 à 1200 mg.kg^{-1} de bois brûlé, alors que ceux du BaP, seul composé organique dont les concentrations atmosphériques sont réglementées actuellement en France, varient entre 0,1 et 3 mg.kg^{-1} (Locker, 1988). Le lévoglucosan est le plus abondant parmi les trois monosaccharides anhydres émis (Simoneit, 1999). Les ratios lévoglucosan/mannosan et lévoglucosan/galactosan sont différents suivant le type de biomasse brûlée et ont donc été proposés pour distinguer les émissions de combustion de bois dur de celles de la combustion de bois tendre (Schmidl et al., 2008b).

Le lévoglucosan est considéré comme étant stable dans l'atmosphère (Fraser et Lakshmanan, 2000). Locker (1988) avait montré préalablement la stabilité du lévoglucosan en présence de gaz atmosphériques oxydants et de lumière. Cependant, de récentes études (Hoffmann et al., 2010) ont montré une possible oxydation du lévoglucosan par les radicaux OH^\bullet dans la phase aqueuse des aérosols et ces auteurs estiment que la concentration en lévoglucosan peut être significativement réduite selon l'importance de facteurs tels que l'incorporation des aérosols aux nuages, l'humidité relative de l'atmosphère, l'activité photochimique, et le temps de transport. D'autre part, Hennigan et al. (2010) ont étudié l'évolution des concentrations en lévoglucosan en fonction de l'exposition à OH et de l'âge photochimique de la masse d'air. L'oxydation peut conduire à une diminution de 20 à 90% de la concentration en lévoglucosan sur une échelle de temps comparable à celle observée pour le transport et le dépôt des aérosols (figure 13). Cette diminution est linéaire en fonction de l'exposition à OH traduisant l'âge photochimique (Hennigan et al., 2010). Ces premiers travaux montrant l'oxydation possible du lévoglucosan et donc les diminutions des concentrations mesurées en air ambiant lorsque la masse d'air vieillie remettent en cause la stabilité de ce composé dans l'atmosphère. Cette évolution chimique est donc à prendre en considération dans l'utilisation du lévoglucosan en tant que traceur stable dans les méthodes d'estimations des sources lorsqu'elles sont appliquées à des sites où la masse d'air a pu vieillir .

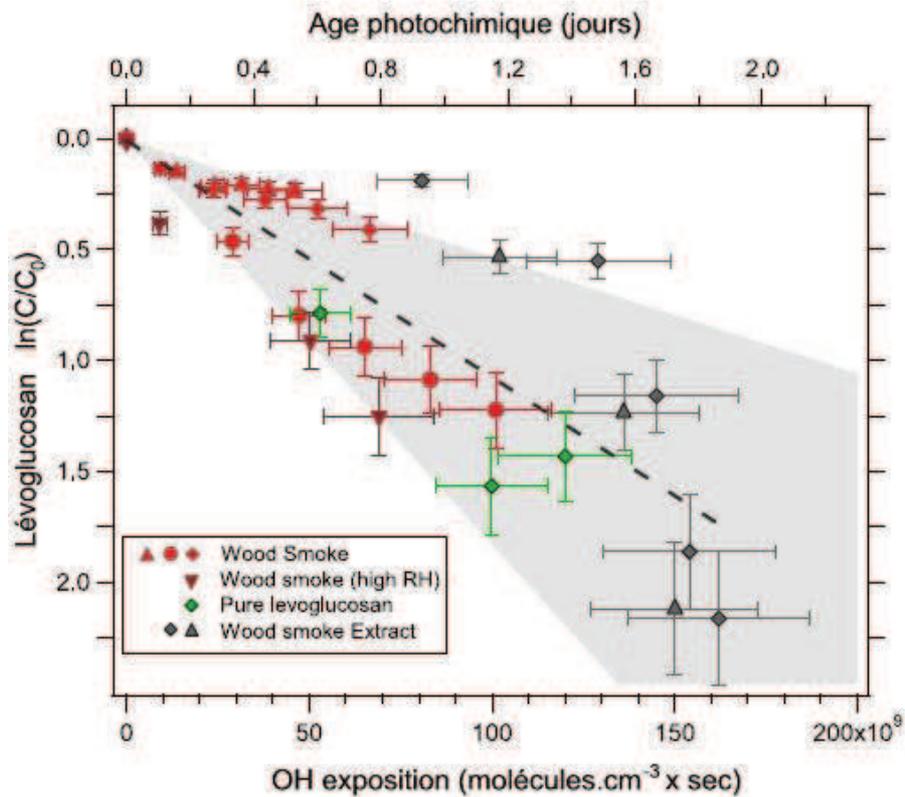


Figure 13 : Evolutions de la concentration en lévoglucosan normalisée par la concentration initiale (C/C_0) en fonction de l'exposition à OH et de l'âge photochimique (d'après Hennigan et al., 2010).

Le lévoglucosan au sein des particules atmosphériques a été étudié sur tous les continents. Son utilisation comme traceur de la combustion de biomasse a conduit plusieurs équipes de recherche à l'étudier dans d'autres compartiments environnementaux tels que la neige en Antarctique (Gambaro et al., 2008) et en Arctique (Kerwald et al., soumis), la pluie (Schkolnik et al., 2005), les lignites (Fabbri et al., 2008), les sols (Otto et al., 2006 ; Simoneit et al., 2004) et les sédiments de lac (Elias et al., 2001). Il a même été mesuré dans le vin et les liqueurs où sa présence est due à un transfert depuis les fûts en chêne utilisés pour la conservation et dont l'intérieur est légèrement brûlé avant leur utilisation (Alanon et al., 2010). Les concentrations en air ambiant les plus importantes ont été observées dans le Montana (USA) après d'importants incendies : $6 \mu\text{g.m}^{-3}$ (Ward et al., 2006) et en forêt tropicale au Brésil : $4,1 \mu\text{g.m}^{-3}$ (Zdrahal et al., 2002). En Europe, pour exemples, les concentrations en lévoglucosan mesurées sur différents sites de fond par Puxbaum et al. (2007) au cours du programme européen CARBOSOL varient entre $2,3 \text{ ng.m}^{-3}$ en été sur un site de fond maritime et 957 ng.m^{-3} en hiver sur un site rural côtier (tableau 5).

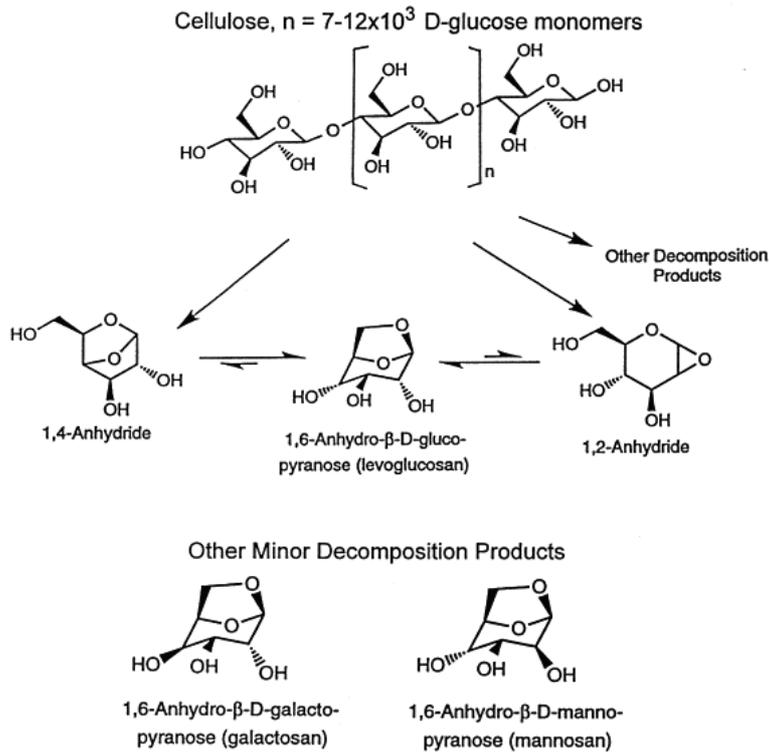


Figure 14 : Formation des monosaccharides anhydres par dégradation de la cellulose (Source : Elias et al., 2001).

Levoglucosan concentration [ng.m ⁻³]	Maritime background site 50 m	Rural coastal site 40 m	Continental background mountain site 1405 m	Rural mountain site 1205 m	Continental background/free troposphere site 3106 m	Rural continental site 136 m
Summer	2.3	76.3	11.4	16.9	5.5	66.3
Winter	8.5	957.0	21.6	32.0	9.9	576.0

Tableau 5 : Concentrations en lévoglucosan sur 6 sites européens étudiés au cours du programme CARBOSOL (Modifié de Puxbaum et al., 2007).

2.5 Les méthoxyphénols

Comme les monosaccharides anhydres, les méthoxyphénols sont émis par la combustion de la biomasse et sont des traceurs de cette source primaire d'aérosols. Ils sont issus de la dégradation de la lignine par pyrolyse. Ce sont des composés polaires à faible poids moléculaire et semi-volatiles. Ils sont présents en phase gazeuse et particulaire (figure 15). Les facteurs d'émissions des méthoxyphénols totaux varient entre 900 et 4200 mg.kg⁻¹ de bois brûlé (Schauer et al., 2001 ; Rogge et al., 1998). Dix méthoxyphénols ont été identifiés au cours de nos travaux : le guaïacol, la vanilline, le syringol, le méthylsyringol, le guaïacylacétone, l'acétonvanillone, l'acide homovanillique, le syringyl acétone, le coniféraldéhyde, le sinapylaldéhyde (cf. Chapitre 2).

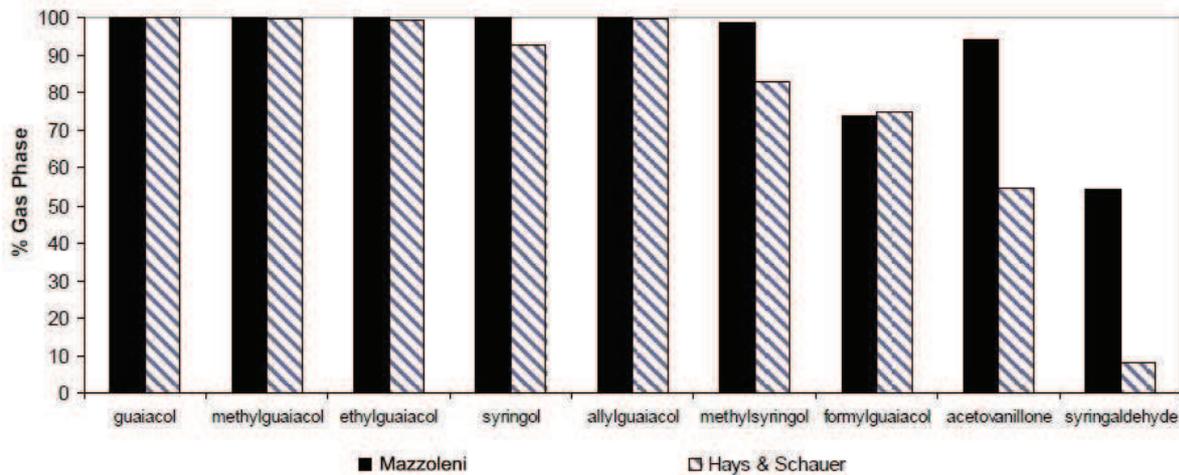


Figure 15 : Proportion des méthoxyphénols en phase gazeuse (en %) pour les études de Mazzoleni et al. (2007), Hays et al. (2002) et Schauer et al. (2001) (Source : Mazzoleni et al., 2007).

2.6 Les phtalates

Les phtalates sont des composés d'origine anthropique étudiés notamment pour leurs effets néfastes sur la santé. Ils sont bioaccumulables et biodégradables. Leur caractère hydrophobe les conduit à persister dans les compartiments dans lesquels ils sont rejetés. Ils sont utilisés depuis 50 ans comme plastifiants dans de nombreux matériaux tels que le PVC ou le PET (tuyaux, colles, emballages y compris alimentaires, vêtements,...) et comme agents fixateurs en cosmétiques (fragrances, déodorants, vernis, savons,...).

Du fait de leur utilisation universelle, ces composés sont ubiquistes dans l'environnement. Leur absorption chez l'homme par les systèmes digestifs et pulmonaires a été démontrée mais l'absorption par voie cutanée est limitée et plus lente³. La réglementation européenne a interdit provisoirement de 1999 à 2004 (directive européenne 2005/84/EC) leurs usages pour les jouets que peuvent porter à la bouche les enfants de moins de trois ans et pour certains articles de puériculture. Des projets de lois sont en cours à l'Assemblée Nationale et au Parlement européen pour interdire leur utilisation dans certains produits.

A ce jour, ils ont été peu étudiés dans l'aérosol atmosphérique. Xie et al. (2005) ont mesuré une somme moyenne des concentrations atmosphériques en diethyl phtalate (DEP), dibutyl phtalate (DBP), benzylbutyl phtalate (BBP) et bis(2-ethylhexyl)phtalate (BEHP) de 1,6 ng.m⁻³ en baie allemande de la Mer du Nord. Teil et al. (2006) ont mesuré une somme de concentrations en DBP, BBP et BEHP (les trois phtalates les plus présents dans l'atmosphère) de 6,1 ng.m⁻³ dans la phase particulaire d'aérosols prélevés de mai 2002 à avril 2003 en plein centre de Paris. Cette étude donne également les répartitions moyennes entre la phase gazeuse et la phase particulaire du DEP, du DBP, du BBP et du BEHP et sont respectivement les suivantes : 94%, 87%, 91% et 65% (pourcentage de composé présent dans la phase gazeuse par rapport à la somme phase gazeuse plus phase particulaire). Ces composés étant très présents dans la phase gazeuse des aérosols, leur étude dans la phase particulaire telle que nous l'avons réalisée est donc limitée et seule la somme des phtalates sera prise en compte dans les bilans de masses de la matière organique identifiée. Concernant la persistance des phtalates dans l'atmosphère, Palm (1998) a calculé un temps de demi-vie de un jour pour le BEHP dans la troposphère

³ Rapport INRS : Les phtalates, avril 2004.

3. Influence des sources d'émissions sur la composition chimique

Les aérosols sont émis par des sources naturelles et anthropiques sous les formes primaire et secondaire. Les émissions sont dites primaires lorsqu'elles amènent directement les espèces chimiques concernées sous forme d'aérosols dans l'atmosphère. Les émissions primaires peuvent être d'origines naturelle ou anthropique. Les sources naturelles majoritaires sont les océans et les émissions de poussières du sol (tableau 6): environ 1300 Tg.an⁻¹ de sels marins sont émis dans l'atmosphère et 1500 Tg.an⁻¹ de poussières du sol. Les émissions anthropiques sont les sources prépondérantes en sulfates secondaires (tableau 6).

Source	Estimated Flux (Tg yr ⁻¹)			Particle Size Category ^a
	Low	High	Best	
NATURAL				
Primary				
Soil dust (mineral aerosol)	1000	3000	1500	Mainly coarse
Sea salt	1000	10000	1300	Coarse
Volcanic dust	4	10000	30	Coarse
Biological debris	26	80	50	Coarse
Secondary				
Sulfates from biogenic gases	80	150	130	Fine
Sulfates from volcanic SO ₂	5	60	20	Fine
Organic matter from biogenic VOC	40	200	60	Fine
Nitrates from NO _x	15	50	30	Fine and coarse
Total natural	2200	23500	3100	
ANTHROPOGENIC				
Primary				
Industrial dust, etc. (except soot)	40	130	100	Fine and coarse
Soot	5	20	10	Mainly fine
Secondary				
Sulfates from SO ₂	170	250	190	Fine
Biomass burning	60	150	90	Fine
Nitrates from NO _x	25	65	50	Mainly coarse
Organics from anthropogenic VOC	5	25	10	Fine
Total anthropogenic	300	650	450	
Total	2500	24000	3600	

^aCoarse and fine size categories refer to mean particle diameter above and below 1 μm, respectively.
 Note: Sulfates and nitrates are assumed to occur as ammonium salts. Flux unit: Tg yr⁻¹ (dry mass).

Tableau 6 : Estimations des émissions (en Tg.an⁻¹) des sources naturelles et anthropiques de PM (Source : Seinfeld et Pandis, 1998).

En France, en 2008, 452 000 tonnes de PM₁₀ ont été émises dans l'atmosphère (d'après les données du CITEPA⁴). Les secteurs d'émissions primaires prépondérants des PM₁₀ sont : l'agriculture/sylviculture avec majoritairement au sein de ce secteur les cultures (34%), l'industrie manufacturière (29%), le résidentiel/tertiaire (22%) en particulier la combustion du bois, et le transport routier (11%). Les émissions du secteur résidentiel/tertiaire ont diminué entre 1990 (dernier maxima observé en France pour les émissions de PM) et 2008, alors que celles du secteur agriculture/sylviculture ont augmenté (figure 16). Les émissions du secteur résidentiel/tertiaire sont la première source de PM_{2,5}, représentant 34% des émissions.

⁴ Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique

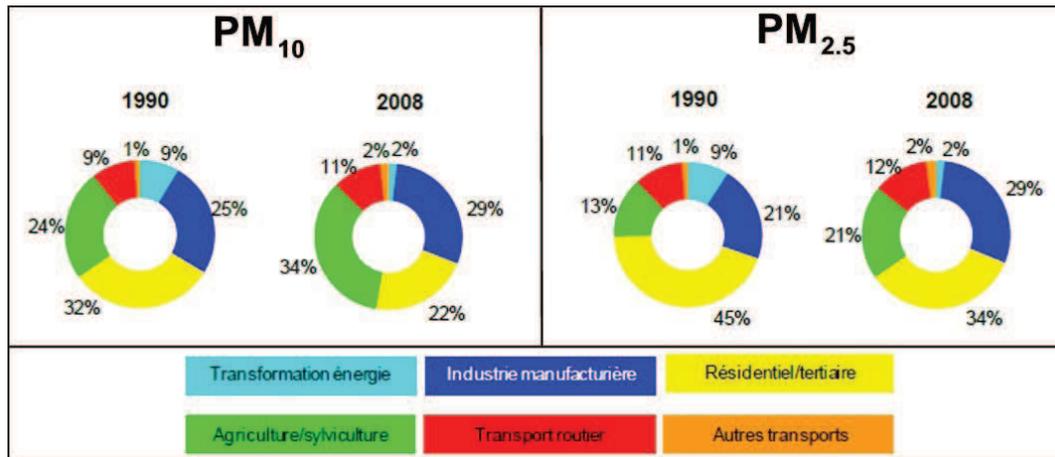


Figure 16 : Emissions des PM₁₀ et PM_{2.5} par secteur en France en 1990 et 2008 (Source : CITEPA adaptée⁵).

3.1 Emissions primaires

a) Naturelles

- Marines

Les émissions de particules marines sont une des sources principales d'émissions primaires naturelles d'aérosols. Les aérosols marins primaires résultent de l'éclatement de bulles à la surface des océans et des embruns marins créés sous l'action du vent. Ils ont un impact significatif sur le bilan radiatif terrestre, sur les cycles biogéochimiques, sur les écosystèmes et la qualité de l'air dans les régions côtières. Ils sont composés majoritairement de sels marins inorganiques contenant des éléments majeurs : chlore (55% en masse), sodium (31%), sulfates (8%), magnésium (4%), calcium (1%) et potassium (1%) (Seinfeld et Pandis, 1998). Ils contiennent également de la matière organique (Blanchard 1964, Hoffman et Duce, 1976) qui peut contribuer significativement à la masse de particules fines observées dans la couche limite marine (Putaud et al., 2000). Cavalli et al. (2004) et O'Dowd et al. (2004) ont montré que la fraction organique des aérosols marins se trouve plutôt dans le mode fin alors que le mode grossier est constitué très majoritairement par des espèces inorganiques. Ces mêmes auteurs précisent que la fraction organique représente 40 à 60% de la masse d'aérosols fins pendant les périodes de forte activité biologique et seulement 10 à 15% en période de faible activité biologique. La fraction soluble du carbone organique des aérosols marins contient des composés aliphatiques et partiellement oxydés (notamment des acides carboxyliques) et des HULIS (O'Dowd et De Leeuw, 2007).

- Terrigènes

Le vent peut soulever des poussières terrigènes formant alors des aérosols primaires. Entre 1.10^9 et 3.10^9 tonnes de poussières crustales sont émises par an (tableau 6). Ces aérosols sont composés d'éléments majeurs (silicium, aluminium, fer, calcium, sodium, potassium, magnésium) et éléments traces. Ils sont présents dans le mode grossier. Le calcium, l'aluminium, le silicium, le fer et le titane sont utilisés comme traceurs de la source crustale d'aérosols (Putaud et al., 2004 ; Malm et al., 1994). Les poussières minérales ont des effets importants sur le bilan radiatif terrestre, supérieurs à ceux d'autres types d'aérosols tels que les sulfates ou les particules de combustion. Ils conduisent à la fois à un forçage radiatif négatif en diffusant la lumière du soleil et à un forçage positif en absorbant le rayonnement

⁵ Extrait du rapport du CITEPA « Emissions dans l'air en France – Particules en suspension », réalisé en mai 2010, travaux financés par le MEEDDM

solaire (Sokolik et Toon, 1996). Les poussières minérales proviennent à la fois des épisodes de poussières désertiques et d'émissions locales dues à une remise en suspension des poussières des sols par des activités anthropiques (agriculture, cimenteries, transport). L'IPCC estime que la contribution des émissions anthropiques aux émissions totales de poussières minérales à la surface de la Terre est de 20%. En Europe, les poussières désertiques proviennent du Sahara. Lors d'épisode de transport des poussières sahariennes, cette source d'aérosols peut représenter 60% des PM₁₀ observées dans les pays méditerranéens (Marelli, 2007). Ces épisodes de pollution affectent plus les pays du sud de l'Europe (plus de 20 épisodes par an en Espagne) que ceux du Nord (1 à 2 épisodes).

- Feux de forêt

Les feux de forêts sont également une source primaire importante d'émissions de particules. Ils peuvent émettre jusqu'à 10¹⁰ tonnes par an de particules sur des sites fortement impactés (tableau 6). Ils interviennent eux aussi dans le forçage radiatif et la production d'ozone (Naik et al., 2007). La quantité et la composition chimique des aérosols émis par cette source dépendent de nombreuses variables caractéristiques du combustible : le type de bois, sa structure, sa composition chimique, son humidité et son comportement au feu (Christian et al., 2003). La météorologie et la topographie influencent également les émissions de feux de forêt (Urbanski et al., 2009). Comme toute combustion de biomasse, les aérosols émis par les feux de forêts contiennent une fraction importante de carbone organique primaire (40 à 55% selon Pio et al., 2008) composée en grande partie de monosaccharides anhydres et d'hydrocarbures. Certaines différences vis-à-vis des autres procédés de combustion de biomasse sont mentionnées par Pio et al. (2008) telles qu'un ratio potassium/lévoglucosan élevé et la présence de calcium dans le mode fin des aérosols. Les aérosols de feux de forêt sont enrichis en certains minéraux (potassium, calcium, fer) et éléments traces (manganèse, titane, zinc) pouvant provenir du soulèvement des poussières du sol favorisé par les mouvements d'air créés par les feux (Samsonov et al., 2005). Cette enrichissement peut permettre de distinguer les émissions des feux de forêt de celles de la combustion de biomasse pour le chauffage.

- Biogéniques

Le terme « aérosol biogénique » rassemble les spores, les pollens, les poussières d'abrasion des végétaux, et les bactéries. Ce sont des aérosols organiques. Ils peuvent représenter entre 5 à 50% du nombre d'aérosols atmosphériques de diamètre supérieur à 0,2 µm, selon les sites d'étude et les saisons (Jaenicke, 2005). La majeure partie des aérosols biogéniques ayant un diamètre entre 2 et 10 µm sont des spores fongiques (Glikson et al., 1995). La quantité de spores présents dans l'atmosphère est augmentée après un événement pluvieux (Battarbee et al., 1997). Différents composés organiques sont utilisés comme traceurs des sources biogéniques d'aérosols : la cellulose, les polysaccharides, les phospholipides, les protéines, l'ergostérol et des alcools de sucre dont l'arabitol et le mannitol (Bauer et al., 2008). Les alcanes linéaires contenant de 27 à 33 carbones et les acides alcaniques contenant de 20 à 32 carbones peuvent également être des indicateurs des aérosols issus de l'abrasion des végétaux : de fortes prédominances des alcanes impairs et des acides alcaniques pairs sont observées pour ce type d'émissions (Rogge et al., 1993c). Le WAX calculé à partir des concentrations en alcanes et présenté dans le paragraphe « Spéciation organique » permet d'estimer la fraction biogénique des alcanes.

- Volcaniques

Enfin, l'activité volcanique émet des aérosols primaires ayant un impact sur le bilan radiatif de la Terre à différentes échelles spatiales et temporelles. Ils sont acides et contiennent des espèces inorganiques tels que des sulfates, de l'ammonium, du potassium et du sodium

(Mather et al., 2003). C'est la source majeure naturelle d'émissions de certains éléments traces y compris métalliques (cuivre, plomb, cadmium, sélénium, arsenic, bismuth) (Nriagu, 1989).

b) Anthropiques

- L'agriculture et la sylviculture

L'agriculture et la sylviculture étaient en 2008 la première source émettrice de particules en France, selon les estimations du CITEPA (figure 16). Différentes catégories de particules primaires sont observées : des particules organiques émises par les végétaux cultivés, des particules terrigènes issues de la mise en suspension de poussières de sols par des pratiques telles que le labourage (ces deux sources d'émissions étant semblables aux émissions naturelles), des particules carbonées émises par l'écobuage, et des particules contenant des pesticides. Les particules terrigènes représentent la fraction majoritaire (en masse) des particules émises par les activités agricoles, toujours selon les estimations du CITEPA.

Cependant, bien qu'ils ne représentent pas la fraction majoritaire des aérosols, la toxicité des pesticides pour l'environnement et pour l'Homme fait qu'ils sont le sujet de nombreuses études en France, particulièrement en milieu rural. En 2009, la France était le premier pays consommateur de pesticides en Europe et le 4^{ème} au niveau mondial (d'après le bilan annuel 2009 de l'Union des Industries de la Protection des Plantes). 95% des pesticides sont utilisés dans la filière agricole et 5% dans les jardins privés et pour l'entretien des voiries ou des espaces publics. Les pesticides ont un fort impact sur l'environnement dans lequel ils sont appliqués. Il est estimé que 90% des quantités appliquées lors d'un traitement n'atteignent pas leur cible, d'où des applications à fortes concentrations et en grande quantité. Les pesticides sont transférés de par leur application vers tous les compartiments, en grande partie vers les sols où ils pourront être accumulés, transférés, revolatilisés, ou encore dégradés. Le transfert des pesticides vers le compartiment atmosphérique dépend des propriétés physico-chimiques des composés (qui vont déterminer la répartition entre la phase gazeuse et la phase particulaire des pesticides dans l'aérosol atmosphérique) et de leur forme d'application sur le végétal à traiter (en solution, en pulvérisation,...). Les pesticides observés dans l'air peuvent provenir d'une application directement sous forme d'aérosols et/ou d'une volatilisation depuis les végétaux traités ou les sols. Les concentrations atmosphériques en pesticides sont très faibles : selon le bilan du LCSQA⁶ rassemblant les études réalisées en France dans 12 AASQA entre 2001 et 2008 recherchant 168 substances, 32% de ces substances n'ont jamais été détectées et seulement 12% des mesurées effectuées ont conduit à une quantification avec des concentrations de l'ordre du ng.m⁻³.

- Le chauffage résidentiel

Le chauffage résidentiel est également une source importante de particules en particulier des PM_{2.5} (figure 16). La quantité d'aérosols émis en masse et en facteur d'émissions dépend du combustible utilisé : biomasse, houille (charbon), fioul, gaz naturel et du type d'appareillage (foyers, chaudière individuelle, collective etc...) (tableau 7). L'utilisation de la biomasse est le mode de chauffage le plus émetteur en particules (totales et fines) et en HAP avec un rendement énergétique inférieur aux autres combustibles (tableau 7). La composition chimique des aérosols est différente selon le combustible brûlé et sera présentée ci-après pour chaque combustible.

⁶ « Observation des niveaux de concentration en pesticides dans l'air ambiant (2/2) », rapport de décembre 2009, LCSQA/INERIS.

Emissions nationales du secteur domestique en 2005	Houille		Fioul domestique		Gaz naturel		Biomasse	
	(rendement = 69%)		(rendement = 83%)		(rendement = 86%)		(rendement = 48%)	
	FE en g.GJ ⁻¹ sortant	Emissions en tonnes						
Particules totales	216	22	18	4984	0	0	908	138200
PM₁₀	216	22	18	4984	0	0	863	131300
PM_{2,5}	214	22	18	4984	0	0	844	128600
PM₁	212	21	15	4236	0	0	836	127300
Somme 4 HAP	2,3.10 ⁻⁶	0,3.10 ⁻⁶	841.10 ⁻⁶	232.10 ⁻³	0	0	125.10 ⁻³	19

Tableau 7 : Emissions et facteurs d'émissions des particules totales, PM₁₀, PM_{2,5} et PM₁ pour le chauffage résidentiel au charbon, au fioul, au gaz naturel et au bois (moyennes des différents appareils pour chaque combustible) en France en 2005 (Source : CITEPA).

Au bois

La combustion de biomasse pour le chauffage constitue la plus importante source d'énergie renouvelable utilisée en France en 2009 (d'après le bilan annuel des énergies en France réalisé par le Commissariat Général du Développement Durable), et elle est en perpétuelle augmentation à la suite des deux programmes bois-énergie (2000-2006 et 2007-2010) mis en place par l'ADEME à la demande de l'Etat. La France est le premier producteur et consommateur européen de bois-énergie avec une consommation annuelle de 7,6 Mtep. Cette énergie utilisée depuis le temps des cavernes a un bilan carbone faible et émet peu de gaz à effet de serre. Pourtant elle impacte la qualité de l'air en émettant des particules en grande quantité, ainsi que des HAP particuliers ou gazeux (tableau 7). L'impact du chauffage au bois sur la qualité de l'air a été étudié depuis la fin du XX^{ème} siècle au Canada, particulièrement au Québec où le chauffage au bois représentait 47% des émissions de particules fines en 2000 (d'après le ministère de l'Environnement du Canada).

Les facteurs d'émissions des particules dépendent de nombreux paramètres tels que le type d'appareil utilisé (foyers, inserts, chaudière) et de son entretien, des essences de bois brûlées (tendre, dur), de la forme sous laquelle se trouve le bois (bûche, granulés, briquettes), de la qualité du bois, de son humidité (ADEME⁷).

De nombreuses études ont estimé la contribution de la combustion de biomasse à l'aérosol organique en Europe : ces estimations sont de 20% à Vienne (Autriche), 30% à Oslo (Norvège), 35% à Gand (Belgique), 40% à Zürich (Suisse), 45 à 54% dans les vallées rhodaniennes en Suisse et 26 à 49% en vallées alpines en Europe (Caseiro et al., 2009 ; Szidat et al., 2006 ; Yttri et al., 2009 ; Zdrahal et al., 2002 ; Lanz et al., 2010). Au cours du programme européen CARBOSOL, Puxbaum et al. (2007) estiment la contribution de la combustion de biomasse à la matière organique des aérosols sur des sites de fond en Europe de l'Ouest comprise entre 1 et 6% en été. En hiver, elle représente 20% de l'OM en sites de montagnes et 47 à 68% de l'OM sur des sites ruraux de plaine. Mais les contributions de la combustion de biomasse à l'OM estimées par ces auteurs l'ont été par différentes méthodes d'estimation des sources. La comparaison des résultats obtenus sur ces différents sites doivent donc être nuancées.

⁷ Le Bois énergie et la qualité de l'air, note de synthèse, ADEME, 30 mars 2009.

Une étude réalisée par l'INERIS en partenariat avec LCME et LGGE à l'hiver 2006-2007⁸ dans quatre grandes agglomérations françaises a permis d'évaluer pour la première fois en France les contributions de la combustion de biomasse au carbone organique contenu dans les aérosols. Pour Paris, Lille, Strasbourg et Grenoble, ces fractions sont estimées respectivement à 40%, 52%, 60% et 72%. La contribution primaire de cette source aux PM_{2,5} est également estimée : elle est de 20% à Paris en hiver (Favez et al., 2009). Une étude similaire montre que cette fraction peut varier entre 23 et 82% en hiver en milieu rural dans l'Ouest du Canada (Jeong et al., 2008).

Les aérosols émis par la combustion de biomasse sont des aérosols carbonés, mais les profils chimiques des émissions dépendent eux aussi de nombreux facteurs (cf. Chapitre 3). Le ratio carbone élémentaire/carbone organique est par contre systématiquement inférieur à 1 pour cette source alors qu'il est de l'ordre de 2 pour les émissions véhiculaires (tableau 8). Une centaine de composés organiques peuvent être identifiés au sein des aérosols issus de la combustion de la biomasse (Fine et al., 2002, 2004), mais les espèces majoritaires sont les monosaccharides anhydres, en particulier le lévoglucosan (Simoneit et al., 1999). Cette espèce est reconnue comme le traceur principal de ces émissions, mais d'autres composés sont également utilisés pour étudier cette source :

- les HAP dont les concentrations relatives sont différentes de celles observées pour d'autres sources d'émissions. Le Retene, composé de type HAP alkylé, formé notamment lors de l'altération thermique de diterpénoïdes, est considéré comme un indicateur des émissions de combustions de biomasse, et plus particulièrement de celles liées aux combustions de bois tendres (Ramdahl, 1983 ; Schauer et al., 1996 ; Simoneit et Elias, 2000 ; Simoneit, 2002) ;
- les méthoxyphénols : les émissions issues de brûlage de conifères comportent des composés de type guaïacyl alors que les émissions des combustions de feuillus comportent des composés de types guaïacyl et syringyl (Kjällstrand et al., 2000) ;
- les lipides (Simoneit, 2002)
- les terpénoïdes : l'acide abiétique par exemple (Simoneit, 2002).

De plus, les ratios OC/lévoglucosan et lévoglucosan/mannosan sont spécifiques aux essences de bois brûlé (tableau 8) et sont utilisés pour distinguer les émissions de bois dur et tendre (Fine et al., 2002 ; Schmidl et al., 2008a). Par exemple, le ratio lévoglucosan/mannosan est en moyenne proche de 15,2 pour les essences américaines de bois dur alors qu'il est de 2,5 pour les briquettes (également appelées bûches calorifiques et fabriquées à partir de sciures compactées) (tableau 8).

⁸ Étude exploratoire sur la présence des traceurs spécifiques de la source « combustion du bois » dans les grandes agglomérations françaises - Rapport d'étude DRC-07-82361-14586A, INERIS, 20/12/2007.

Caractéristiques des sources		Références	Taille des PM	EC / OC	OC / lévoglucosan	lévoglucosan / mannosan
Feuillage	Feuilles de jardin	Schmidl et al., 2008b	PM ₁₀	0.15	27.49	5.54
	Feuillage mixte de feuillus	Hays et al., 2002	PM _{2.5}	0.03	4.12	mannosan non identifié
Bois	Mélange essences européennes (70% épicéa, 20% hêtre, 10% briquettes)	Schmidl et al., 2008a	PM ₁₀	0.41	5.57	3.64
	Hêtre	Schmidl et al., 2008a	PM ₁₀	0.37	12.51	14.64
	Briquettes (bois tendre)	Schmidl et al., 2008a	PM ₁₀	0.76	4.04	2.53
	Moyenne d'essences américaines de bois dur	Fine et al., 2002	PM _{2.5}	0.04	7.38	15.18
Emissions véhiculaires en tunnel français		El Haddad et al., 2009	PM _{2.5}	1.89	X	X

Tableau 8 : Ratios EC/OC, OC/lévoglucosan et lévoglucosan/mannosan pour différents types de combustion de biomasse et les émissions véhiculaires.

La composition chimique des émissions de combustions de biomasse sera étudiée plus en détails et discutée au cours du chapitre 3.

Au charbon

L'utilisation du charbon (combustible fossile) comme énergie pour le chauffage était très répandue au XIX^{ème} siècle. En France, il est actuellement utilisé essentiellement dans les centrales thermiques et très peu pour le chauffage individuel. La combustion du charbon émet des particules carbonées riches en carbone élémentaire. Les caractéristiques des composés organiques permettant de distinguer les émissions de cette source sont la présence d'une UCM d'hydrocarbures, les distributions et abondances des HAP, le ratio 17 α (H),21 β (H)-hopane/22R,17 α (H),21 β (H)-Homohopane compris entre 0,1 et 2,6 (alors qu'il est de l'ordre de 3,6 pour la combustion d'essence et de 2,5 pour la combustion de diesel) et ainsi que l'émission de biomarqueurs spécifiques tels que des terpénoïdes (Oros et Simoneit, 2000).

Au fioul

La combustion de fioul domestique (ou mazout), combustible fossile également, émet des particules mais les facteurs d'émissions sont faibles par rapport aux autres combustibles (tableau 7). Cette source émet des aérosols riches en sulfates et en carbone élémentaire, avec un ratio EC/OC de l'ordre de 6. Les composés organiques majoritaires identifiés sont des acides alcanoïques, des acides aromatiques, des alcanes linéaires et ramifiés, des HAP et des composés chlorés (Rogge et al., 1997).

Au gaz naturel

Enfin, les émissions en particules dues à la combustion de gaz naturel sont très faibles et inférieures à 1 g.GJ⁻¹ (tableau 7). Rogge et al. (1993) donnent un facteur d'émission de 45,8 ng.kJ⁻¹ et un ratio EC/OC de l'ordre de 0,08. La fraction carbonée de ces aérosols contient donc une fraction importante de carbone organique. D'après ces mêmes auteurs, la contribution de cette source aux aérosols organiques en milieu urbain (estimée à Los Angeles, Etats-Unis) est d'environ 0,1%. Une fraction importante de la masse d'aérosols émis est composée d'HAP, d'HAP oxydés, d'aza-arènes et de thia-arènes, représentant 22,5% de la masse de particules. Notamment, les proportions en benzo(b+k)fluoranthène et benzo(e)pyrene dans le carbone organique sont plus importantes que celles des émissions des autres sources anthropiques primaires (tableau 9).

Sources	Références	EC / OC	B[b,k]F / OC	BeP / OC
Combustion bois dur	Fine et al., 2002	4.3E-02	1.7E-04	5.4E-05
Essence catalysée	Rogge et al., 1993b	4.5E-01	5.4E-04	2.2E-04
Camions diesel	Schauer et al., 1999	1.6E+00	0.0E+00	0.0E+00
Tunnel français	El Haddad et al., 2009	1.9E+00	5.2E-07	0.0E+00
Combustion gaz naturel	Rogge et al., 1993d	7.9E-02	1.7E-02	3.0E-03
Chaudière au fioul	Rogge et al., 1997	6.0E+00	4.6E-04	1.1E-04

Tableau 9 : Ratios EC/OC, B[b+k]F/OC et BeP/OC pour différentes sources d'émissions anthropiques primaires.

- Le transport

Les émissions de particules par le secteur du transport peuvent être directes ou indirectes. Les émissions sont dites directes lorsqu'elles proviennent des procédés de combustion des moteurs de véhicules (carburants, huiles, lubrifiants) et des pots catalytiques. Les émissions indirectes des véhicules sont dues à l'usure des mécanismes du véhicule (freins, embrayages etc...) et une remise en suspension de poussières du sol.

Emissions directes

Les émissions véhiculaires directes (quantités et composition chimique) dépendent de nombreux paramètres tels que le type de moteur, les conditions d'utilisation, les carburants, les lubrifiants, l'entretien du véhicule et les conditions des routes (Rogge et al., 1993b). Les aérosols émis par cette source sont majoritairement carbonés avec une forte proportion de carbone élémentaire (EC/OC \approx 2 ; tableau 9). La fraction organique est constituée d'alcane, de HAP, d'acides gras et d'acides dicarboxyliques (Rogge et al., 1993b ; Schauer et al., 1999b, 2002b). Elle contient également des hopanes, qui peuvent être utilisés comme traceurs des émissions véhiculaires pour des sites non influencés par la combustion de charbon (Robinson et al., 2006 ; El Haddad et al., 2009). La fraction inorganique des aérosols contient des métaux présents à l'état de traces dans les carburants, tels que l'aluminium, le fer, l'argent ou le baryum (Wang et al., 2003). Le baryum est présent dans les carburants diesel (Sternbeck et al., 2002). Le fer, le calcium et le zinc sont présents dans les huiles lubrifiantes des moteurs à essence (Morawska et al., 2002). L'interdiction de l'essence plombée depuis le 1^{er} janvier 2000 a permis une réduction de 98% des émissions atmosphériques de plomb entre 1990 et 2008. Le nickel et le vanadium sont également utilisés pour l'estimation des contributions de cette source aux PM (Almeida et al., 2006).

De nombreux profils chimiques des émissions véhiculaires sont disponibles dans la littérature mais représentent essentiellement les émissions des véhicules du parc américain. Cependant, un profil chimique détaillé d'émissions véhiculaires françaises est disponible et a été réalisé à partir de prélèvements effectués en tunnel (El Haddad et al., 2009). Il est caractéristique des profils d'émission du parc automobile français de véhicules légers. Récemment, une étude suisse réalisée également en tunnel à partir de mesures en ligne a déterminé la composition chimique globale des émissions véhiculaires suisses (Chirico et al., 2011).

Emissions indirectes

Les émissions véhiculaires indirectes sont composées d'une grande fraction de métaux et éléments traces (fer, cuivre, zirconium, antimoine, baryum et zinc (Adachi et al., 2004) pour les émissions liées à l'usure des véhicules), ainsi que par des minéraux provenant des poussières du sol. La remise en suspension par les véhicules de poussières dépend du revêtement routier, de la vitesse, du poids et du modèle des véhicules et de l'humidité de l'atmosphère au sol (Ondracek et al., 2011 et références citées par ces auteurs). L'aluminium,

le silicium, le calcium, le fer, le manganèse et le magnésium peuvent être utilisés pour estimer les contributions de ce type d'émissions aux PM (Almeida et al., 2006 ; Sternbeck et al., 2002).

- L'industrie

En 2008, les émissions industrielles en France représentaient 29% des émissions de PM₁₀ et PM_{2.5} (figure 16). Selon le registre français des émissions polluantes⁹, 5,7 kilotonnes de PM₁₀ ont été déclarées émises en 2009 par l'industrie, avec 23 établissements français classés, le 1^{er} émetteur étant l'usine ArcelorMittal à Fos-sur-Mer. Sous la notion « d'émissions industrielles » est rassemblée une large gamme de secteurs (construction, sidérurgie, métallurgie, énergie, papier, chimie, pétrochimie, incinération,...) dont les facteurs d'émissions et la composition chimique des particules émises dépendent de nombreux paramètres tels que le secteur, les procédés, les dispositifs de traitements des rejets, l'âge des installations. L'étude des émissions industrielles est donc très complexe et spécifique à chaque secteur industriel, voir même à chaque installation. Le secteur de l'énergie était le secteur le plus émetteur de PM₁₀ en France en 2009, représentant 66% des émissions industrielles (données du registre français des émissions polluantes).

Les composés majoritaires des PM émises par l'industrie sont des métaux et des HAP (Morawska et Zhang, 2002). Concernant l'émission de HAP, 12 tonnes ont été émises en 2009 par l'industrie, le secteur bois-papier-carton étant le plus important représentant 63% des émissions. 22 établissements français sont classés pour leurs émissions de HAP, le 2^{ème} établissement le plus émetteur étant l'usine sidérurgique Carbone Savoie située dans la vallée de la Tarentaise en Savoie. Différents métaux et éléments traces caractérisent la composition chimique des aérosols industriels. Pour exemple, le vanadium et le nickel sont émis par les activités pétrochimiques, le zinc, le cadmium, l'arsenic, le bismuth et le gallium sont émis par la métallurgie (Querol et al., 2007), le fer, le rubidium, le césium, le plomb et le cadmium sont émis par la sidérurgie (Lamaison, 2006).

3.2 Emissions secondaires

Les composés gazeux à faible pression de vapeur peuvent se condenser et former des aérosols appelés aérosols secondaires. De plus, la photo-oxydation de composés organiques gazeux peut conduire à la formation d'espèces à plus faible pression de vapeur, entraînant une condensation de ces composés et la formation d'aérosols secondaires notamment des aérosols organiques secondaires (AOS) (Donahue et al., 2006).

a) Inorganiques

Les émissions naturelles (volcans) ou anthropiques (combustions fossiles par exemple) sont des sources importantes d'émissions de dioxyde de soufre (SO₂) et de NO_x (NO et NO₂).

L'oxydation photochimique du SO₂ puis la nucléation H₂SO₄-H₂O ou H₂SO₄-H₂O-NH₃ conduisent à la formation d'aérosols inorganiques secondaires fins de sulfates ou de sulfates d'ammonium (Jaecker-Voirol et Mirable, 1989 ; Korhonen et al., 1999). La formation de sulfate d'ammonium est rapide et irréversible. De plus, en environnements enrichis en poussières crustales ou en sels marins et pauvres en NH₃, H₂SO₄ peut également réagir avec le calcium ou le sodium pour former des sulfates de calcium (CaSO₄) ou des sulfates de sodium (Na₂SO₄) présents dans la fraction grossière des aérosols (Pio et Lopes, 1998 ; Querol et al., 1998 ; Moreno et al., 2003). Les sulfates secondaires peuvent également être formés par

⁹ Réalisé par la Direction Générale de la Prévention des Risques du Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable, des Transports et du Logement

oxydation en phase aqueuse puis évaporation des gouttelettes de nuage (Raes et al., 2000). L'oxydation du dimethylsulfure (DMS) est également une voie de formation des sulfates secondaires, particulièrement active dans les environnements marins (Legrand et al., 1992).

Des voies semblables d'oxydation sont observées à partir de NO_2 (Raes et al., 2000) formant des aérosols secondaires de nitrates ou de nitrates d'ammonium. Le nitrate d'ammonium est un composé semi-volatile se formant à la surface des aérosols en équilibre avec ses précurseurs gazeux : l'acide nitrique et l'ammoniac. L'équilibre est influencé par la température et l'humidité de l'atmosphère (Mozurkewich, 1993 ; Zhang et al., 2000). De plus, les réactions entre les poussières crustales ou les sels marins avec l'acide nitrique formé par oxydation photochimique de NO_2 peuvent conduire à la formation de nitrates de calcium ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) et nitrates de sodium (NaNO_3) (Querol et al., 2007). La formation de nitrates secondaires par oxydation de NO_2 peut également avoir lieu la nuit : NO_2 est oxydé par O_3 en radicaux NO_3^\cdot qui réagissent avec NO_2 et forment du N_2O_5 pouvant s'hydrolyser en nitrates.

Les aérosols inorganiques secondaires représentent en moyenne de 10 à 55% des PM_{10} en Europe sur des sites de fond régionaux, de fond urbain et de proximité de trafic, le minimum étant observé sur des sites de proximité trafic en Suède et le maximum sur des sites de fond régional dans le centre de l'Europe (Querol et al., 2004).

b) Organiques

Les aérosols organiques secondaires (AOS) sont formés par réaction chimique ou par conversion gaz-particules de COV ou de COSV. D'après Pöschl (2005), la formation des AOS à partir de COV peut s'effectuer :

- à partir de COSV formés par réaction en phase gazeuse et participant à la nucléation et à la croissance de nouvelles particules formant alors des AOS,
- par absorption ou adsorption de COSV sur des aérosols ou des gouttelettes de nuage,
- à partir de réactions hétérogènes ou multiphasiques de COV ou COSV à la surface d'aérosols ou au sein des aérosols (particules et gouttelettes de nuage) conduisant à la formation de composés organiques faiblement volatiles ou non volatiles.

L'état actuel des connaissances indique que le bilan des processus de formation d'AOS est environ égal à la moitié des émissions d'aérosols organiques primaires (Pöschl, 2005). Mais la contribution des AOS à l'aérosol organique est très variable en fonction des environnements et des saisons. De nombreux paramètres influencent la formation d'AOS en particulier la photochimie, la présence de vapeur d'eau (Ansari et Pandis, 2000), la température (Tsigaridis et Kanakidou, 2003), l'acidité des aérosols (Gao et al., 2004). À l'échelle mondiale, la formation d'AOS semble être dominée par l'oxydation de COV biogéniques émis majoritairement par la végétation (Guenther et al., 1995). L'oxydation en phase aqueuse des dérivés de l'isoprène tels que les terpènes est la source principale d'AOS (Claeys et al., 2004). Plus de 5000 terpènes ont été identifiés dans l'atmosphère (Geron et al., 2000). Les mono-terpènes dont l' α -pinène, le β -pinène, le sabinène et le limonène représentent 40 à 80% des terpènes émis après l'isoprène (Kanakidou et al., 2005) et 10 à 50% des émissions de COV biogéniques, émissions dépendant des espèces végétales au sol (Guenther et al., 1995). Les diacides carboxyliques (l'acide pinique, l'acide pinonique et l'acide oxalique par exemple), les triacides carboxyliques et les tétra-acides carboxyliques sont également des composés indicateurs d'AOS (Sheesley et al., 2004), ainsi que des composés aromatiques tel que le triméthylbenzène d'origine anthropique et représentant une faible part des précurseurs mondiaux d'AOS (Tsigaridis et Kanakidou, 2003). De manière générale, les AOS sont composés de molécules très fonctionnalisées à courtes chaînes carbonées (< C13) (Baltensperger et al., 2005).

III. Méthodologies d'estimations des contributions de sources

L'estimation des contributions des sources d'émissions aux PM ou à l'aérosol organique ou encore à des familles chimiques de composés tels que les HAP est un enjeu majeur pour déterminer les sources majoritaires et mettre en œuvre des politiques pertinentes de maîtrise et de réduction des émissions. De nombreuses méthodologies ont été développées pour l'étude de l'influence des sources d'émissions des aérosols. Dans les années 1960 sont apparus les premiers modèles multi-variables d'estimation des sources sur un site récepteur.

Les méthodologies peuvent être qualitatives ou quantitatives et permettre l'estimation des contributions d'une ou plusieurs sources. L'utilisation de plusieurs méthodologies pour l'étude des sources d'émissions sur un même site récepteur permet de contraindre, ajuster et valider les méthodologies. Les méthodologies qualitatives seront utilisées notamment en amont des méthodologies quantitatives afin d'orienter les choix des sources d'émissions étudiées. L'application de différentes méthodologies permet également d'identifier les limites de chaque méthodologie. Récemment, les comparaisons entre les méthodologies se multiplient dans la littérature (Hopke et al., 2006 ; Song et al., 2006 ; Lane et al., 2007 ; Rizzo et Scheff, 2007 ; Viana et al., 2008b ; Tauler et al., 2009 ; Favez et al., 2010 ; El Haddad et al., 2011a,b).

Les méthodologies sont appliquées à des résultats de mesures en ligne des aérosols ou à des résultats d'analyses chimiques obtenues à partir de prélèvements sur filtres. Dans cette section seront présentées et détaillées uniquement les méthodologies applicables aux prélèvements sur filtre et plus spécifiquement celles s'appuyant sur la caractérisation de la matière organique particulaire (MOP)., L'article de revue intitulé « Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results » de Viana et al. (2008a) propose une bonne discussion critique de l'ensemble des méthodologies d'études des sources.

1. Méthodologies qualitatives

Les méthodologies qualitatives utilisent les concentrations chimiques d'indicateurs ou de traceurs de sources mesurées sur un site récepteur et à l'émission des sources. Elles s'appuient sur des outils mathématiques simples basés sur des corrélations ou des ratios.

a) *Profils chimiques de familles de composés*

Les profils chimiques sont réalisés par famille de composés indicateurs ou traceurs de sources. Un profil chimique (ou signature chimique) représente les concentrations relatives entre un composé et la somme des composés appartenant à la même famille chimique. Les plus couramment étudiés sont ceux des HAP, des alcanes, des acides carboxyliques et des méthoxyphénols. Les profils chimiques sont réalisés pour un site récepteur et sont comparés à ceux obtenus pour les différentes sources d'émissions étudiées. Lorsqu'une source d'émission est la source majoritaire d'émission de la famille chimique étudiée, le profil obtenu sur le site récepteur sera semblable à celui caractérisant la source d'émissions. Cette méthodologie permet d'identifier les sources d'émissions d'une famille de composés et nécessite de disposer des profils chimiques des sources d'émissions. Pour exemple, les profils chimiques en alcanes de combustion de bois dur (a), d'émissions naturelles des végétaux (b), d'émissions véhiculaires en tunnel français (c) et de combustion de fioul domestique (d) sont présentés sur la figure 17.

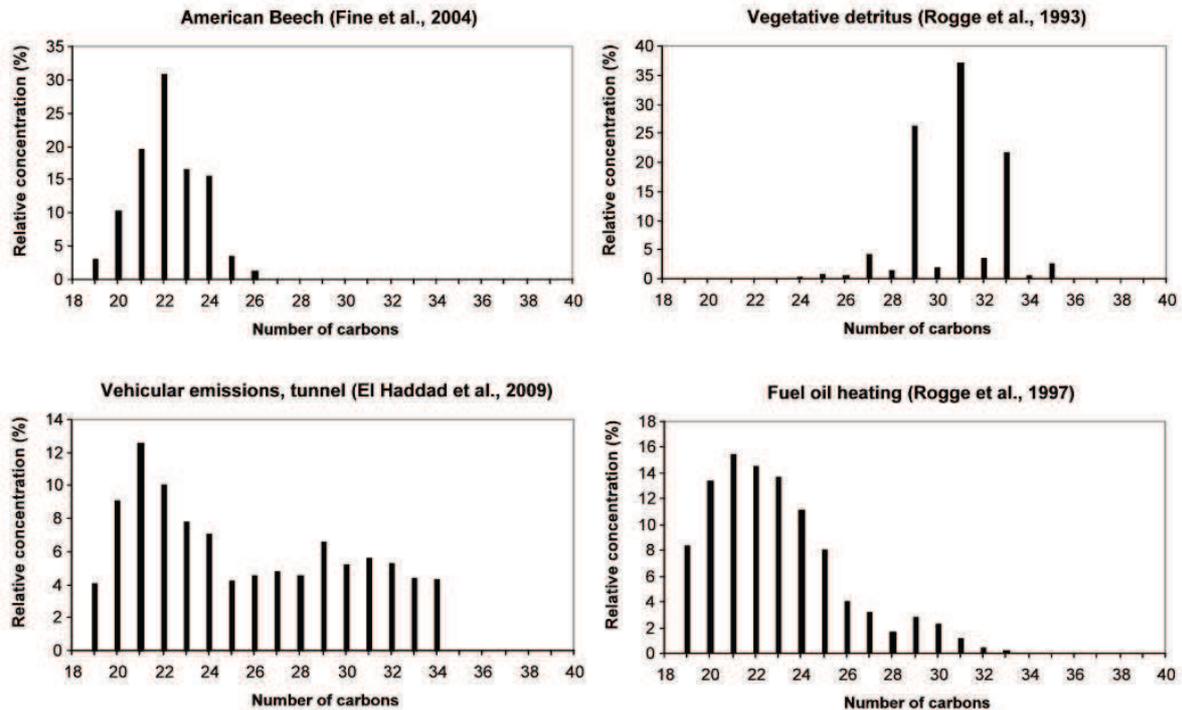


Figure 17 : Profils chimiques en alcanes issus de la littérature pour la combustion de bois dur (a), pour les émissions des débris végétaux (b), pour les émissions véhiculaires en tunnel français (c) et pour la combustion de fioul domestique (d).

b) Approche ratio-ratio

Cette approche est proposée et présentée par Robinson et al. (2006a). Elle permet une identification qualitative des contributions de sources mais également du vieillissement des composés. L'approche ratio-ratio consiste à étudier un traceur en fonction d'un deuxième, ou encore deux traceurs appartenant généralement à une même famille chimique normalisés par un troisième issu d'une autre famille chimique. Les composés de référence utilisés dans cette approche doivent être stables et essentiellement présents dans la phase particulaire des aérosols. Pour une source donnée, les rapports entre les traceurs sont caractéristiques de cette source et peuvent donc être comparés aux mêmes ratios mesurés en air ambiant. Ainsi, sur une figure où est reporté un traceur en fonction d'un deuxième, une source sera représentée par une droite dans la mesure où pour une source donnée la part relative de chaque composé est conservée (figure 18a). Sur une figure où sont reportés deux traceurs normalisés par un troisième, une source sera représentée par un point (figure 18b). Sur ces figures, si les points représentant les données observées en air ambiant sont proches de la courbe ou du point représentatif d'une source, alors les émissions de ces traceurs sont dominées par cette source. Ces représentations nécessitent évidemment de disposer de données à l'émission permettant de caractériser les sources.

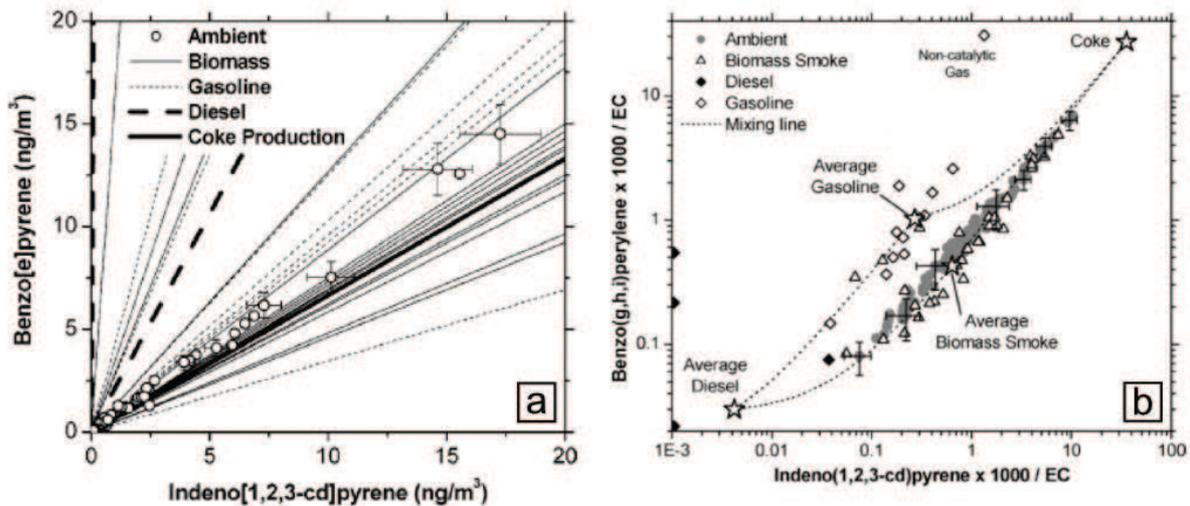


Figure 18 : BeP en fonction de IP (a) et BghiP×1000/EC en fonction de IP×1000/EC (b) pour des sources d'émissions et des mesures ambiantes d'après Robinson et al. (2006a).

c) Analyse en Composantes Principales (ACP)

L'Analyse en Composantes Principales (ACP ou PCA en anglais) est une approche très utilisée dans différents domaines scientifiques pour l'analyse exploratoire des données. L'ACP est une méthode mathématique descriptive multidimensionnelle dépendant d'un modèle géométrique et non probabiliste. Cette méthode calcule de nouvelles variables, appelées composantes principales, qui sont des combinaisons linéaires des variables de départ correspondant aux directions de plus grande variance. Chaque composante principale définit un axe de variance maximale de l'ensemble des données initiales et l'information contenue dans une composante principale n'est pas corrélée à celle contenue dans une autre composante principale (les composantes principales sont orthogonales entre elles). L'ACP projette les données sous forme d'un nuage de points dans un espace de représentation de faible dimension. Puisque l'objectif de l'analyse est la simplification, il faut choisir un compromis entre deux objectifs contradictoires : prendre un espace de faible dimension et conserver une variance maximale.

Concrètement, pour l'étude des sources d'émissions de PM, les variables de départ de la matrice de données utilisée peuvent rassembler les différentes mesures atmosphériques réalisées et non pas uniquement les analyses chimiques des PM. Ainsi, les mesures de température, humidité, vent, composés gazeux, propriétés physiques des aérosols etc... peuvent être incorporées à la matrice. De plus, seules les données mesurées sur le site récepteur étudié sont nécessaires. L'ACP ne nécessite pas une connaissance préalable des sources d'émissions ni l'utilisation de profils chimiques des sources. Cependant, les composantes principales obtenues peuvent représenter des mélanges de sources d'émission et non des profils de sources individualisés (Viana et al., 2008a). Un exemple de résultats obtenus par ACP pour l'identification des sources d'AOS à Marseille en été est présenté sur la figure 19. Les deux premières composantes principales de cette projection permettent d'estimer respectivement environ 61% et 16% de la variabilité temporelle des composés. Quatre clusters de composés sont observés traduisant l'influence majeure de quatre sources d'émissions : les émissions industrielles, les émissions véhiculaires, les détritrus de végétaux et les aérosols inorganiques. L'OC est porté positivement sur la première composante principale comme les aérosols inorganiques qui peuvent provenir majoritairement d'émissions secondaires. Les sources d'OC sont donc probablement en majeure partie des sources secondaires.

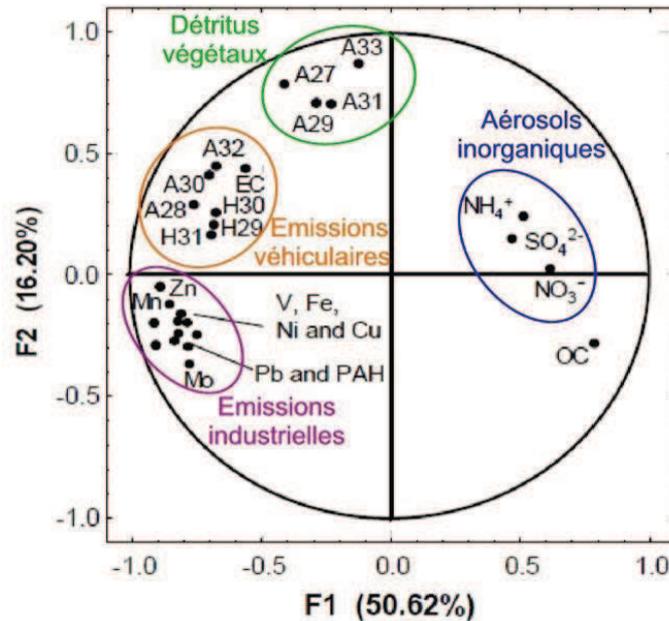


Figure 19 : Identifications des sources d'émissions d'AOS par ACP (El Haddad et al., 2011, modifiée).

2. Méthodologies quantitatives

Hormis l'approche isotopique (réalisée en particulier sur les isotopes du carbone ou du plomb) qui est une mesure directe du fractionnement entre deux types de sources, les méthodologies quantitatives s'appuient sur des modèles mathématiques empiriques ou sur des résolutions statistiques de système d'équations. Elles utilisent à minima les données chimiques obtenues sur un site récepteur, certaines méthodologies nécessitant également des données chimiques à l'émission. Le principe fondamental de la modélisation des contributions des sources d'émissions sur un site récepteur est une conservation des espèces et de la masse des composés entre les émissions des sources et le site récepteur (Hopke et al., 2006). Ces méthodologies réalisent donc un bilan de masse pour identifier les sources d'émissions et quantifier les contributions de chacune. Le modèle Chemical Mass Balance (CMB) qui est un modèle de détermination statistique des contributions de sources connues sur un site récepteur pour les PM ou l'aérosol organique est le premier modèle apparu. Il a été développé dans les années 1970 par l'US-EPA (United States Environmental Protection Agency) et est encore le plus couramment utilisé. Les méthodes quantitatives possèdent des avantages et limites en terme d'identification des sources et d'évaluation des contributions qui seront donc déterminées.

a) Approches mono-traceur

Les approches mono-traceur utilisent les concentrations chimiques de composés indicateurs ou traceurs de sources et des équations empiriques reposant sur des ratios de concentrations mesurées dans les émissions des sources en faisant l'hypothèse que ces ratios n'évoluent pas dans l'atmosphère après émission. Ces approches sont fortement dépendantes des ratios utilisés, généralement issus de la littérature, eux-mêmes fortement influencés par les conditions de réalisation des profils de sources, pouvant entraîner une sous-estimation ou une surestimation des contributions des sources considérées. Ces méthodes possèdent donc des limites d'utilisation mais restent néanmoins une première approche qualitative facile et rapide à utiliser.

Ces approches sont beaucoup utilisées dans la littérature pour estimer par exemple:

- les contributions de la combustion du bois au carbone organique,
- les contributions des sels marins et des poussières crustales aux PM.

Calculs des contributions de la combustion du bois au carbone organique

La contribution de la combustion du bois au carbone organique est estimée à partir de la relation suivante :

$$\text{Contribution} = \frac{[\text{lévoglucosan}] \times 7,35}{[\text{OC}]} \quad (\text{Équation 1})$$

avec [lévoglucosan] : concentration en lévoglucosan

[OC] : concentration en carbone organique

Le facteur 7,35 est un facteur issu de mesures d'OC et de lévoglucosan effectuées à l'émission pour des bois durs par Fine et al. (2004). Ce facteur est couramment utilisé pour les études européennes (Puxbaum et al., 2007) mais également dans le cadre des programmes de la surveillance de la qualité de l'air en France réalisés par le LCSQA et les AASQA.

Calculs des contributions des sels marins aux PM

Les contributions des sels marins (« sea salt ») à la masse de PM sont estimées en calculant le rapport entre la teneur en sels marins des aérosols et la masse totale de PM. Trois méthodes différentes sont proposées dans la littérature pour obtenir la teneur en sels marins des aérosols. Pour appliquer ces méthodes, l'hypothèse est faite que le sodium et le chlore proviennent uniquement des émissions de sels marins.

La première méthode, proposée par Chan et al. (1997) et appliquée en Europe dans Marelli (2007), est la suivante :

$$[\text{sea salt}] = [\text{Na}^+] \times 2,54 \quad (\text{Équation 2})$$

avec $[\text{Na}^+]$: concentration en sodium

Le facteur 2,54 est le ratio entre la masse molaire du chlorure de sodium et la masse molaire du sodium. Cette méthode est basée sur l'hypothèse que les sels marins sont constitués majoritairement de chlorure de sodium.

La seconde méthode, utilisée en Europe par Putaud et al. (2010) proposée auparavant par Eriksson (1957), prend en compte les autres composés formant les sels marins et la composition chimique de référence de l'eau de mer. La formule est la suivante :

$$[\text{sea salt}] = [\text{Na}^+] \times \left(1 + \left(\frac{\text{K}^+}{\text{Na}^+} \right)_{\text{SW}} + \left(\frac{\text{Mg}^{2+}}{\text{Na}^+} \right)_{\text{SW}} + \left(\frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{Na}^+} \right)_{\text{SW}} + \left(\frac{\text{Cl}^-}{\text{Na}^+} \right)_{\text{SW}} + \left(\frac{\text{SO}_4^{2-}}{\text{Na}^+} \right)_{\text{SW}} \right)$$

$$\Leftrightarrow [\text{sea salt}] = [\text{Na}^+] \times 3,25$$

(Équation 3)

avec $[\text{Na}^+]$: concentration en sodium

et les ratios de concentrations de l'eau de mer : $\left(\frac{\text{K}^+}{\text{Na}^+} \right)_{\text{SW}}$, $\left(\frac{\text{Mg}^{2+}}{\text{Na}^+} \right)_{\text{SW}}$, $\left(\frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{Na}^+} \right)_{\text{SW}}$, $\left(\frac{\text{Cl}^-}{\text{Na}^+} \right)_{\text{SW}}$, $\left(\frac{\text{SO}_4^{2-}}{\text{Na}^+} \right)_{\text{SW}}$

Cependant, les deux premières méthodes ne prennent pas en compte la perte en chlore pouvant avoir lieu lors du prélèvement des aérosols, et qui peut affecter une très grande fraction de cet ion (Jaffrezo, 1987). Putaud et al. (2010) proposent donc une méthode prenant en compte la concentration en chlore mesurée.

Ainsi, la troisième méthode, proposée par Putaud et al. (2010) s'appuie sur la composition chimique de référence de l'eau de mer et les concentrations en sodium et en chlorures mesurées. La formule utilisée est la suivante :

$$[sea\ salt] = [Cl^-] + [Na^+] \times \left(1 + \left(\frac{K^+}{Na^+} \right)_{sw} + \left(\frac{Mg^{2+}}{Na^+} \right)_{sw} + \left(\frac{Ca^{2+}}{Na^+} \right)_{sw} + \left(\frac{SO_4^{2-}}{Na^+} \right)_{sw} \right)$$

$$\Leftrightarrow [sea\ salt] = [Cl^-] + [Na^+] \times 1,47$$

(Équation 4)

avec $[Cl^-]$: concentration en chlorures

$[Na^+]$: concentration en sodium

et les ratios de concentrations de l'eau de mer : $(K^+/Na^+)_{sw}$, $(Mg^{2+}/Na^+)_{sw}$, $(Ca^{2+}/Na^+)_{sw}$, $(SO_4^{2-}/Na^+)_{sw}$

Calculs des contributions des poussières crustales aux PM

Les contributions des apports crustaux non marins (« dust nss») aux PM sont estimées en calculant le rapport entre les teneurs en dust nss et la masse totale de PM. La fraction dust nss peut être calculée par deux méthodes issues de la littérature utilisant les concentrations en calcium et sodium mesurées et les concentrations en métaux et éléments traces.

La première méthode, proposée par Putaud et al. (2004) est la suivante :

$$[dust\ nss] = \left([Ca^{2+}] - \frac{[Na^+]}{26} \right) \times 5,6 \quad \text{(Équation 5)}$$

avec $[Ca^{2+}]$: concentration en calcium

$[Na^+]$: concentration en sodium

Cette méthode permet d'estimer la fraction dust nss des aérosols simplement à partir des concentrations en deux éléments majeurs des espèces ioniques. Elle est donc utilisée couramment et nécessite une identification simple de la composition chimique des PM (généralement par chromatographie ionique). Une de ses limites principales est directement liée à cette mesure, la fraction soluble ionique du calcium ne représentant pas l'ensemble du calcium présent dans les échantillons.

La seconde méthode, proposée par Malm et al. (1994) nécessite une quantification des métaux et éléments traces contenus dans les aérosols. La teneur en dust nss est obtenue à partir de :

$$[dust\ nss] = 2,20 \times [Al] + 2,49 \times [Si] + 1,63 \times [Ca] + 2,42 \times [Fe] + 1,94 \times [Ti] \quad \text{(Équation 6)}$$

avec $[Al]$: concentration en aluminium

$[Si]$: concentration en silicium

$[Ca]$: concentration en calcium

$[Fe]$: concentration en fer

$[Ti]$: concentration en titane

Cette méthode a l'avantage de mieux prendre en compte la diversité minéralogique des sources potentielles, mais nécessite la mise en œuvre de techniques d'analyses plus complexes.

b) Positive Matrix Factorization (PMF)

Le modèle PMF a été conçu par Paatero en 1993 (Paatero et Tapper, 1993). Comme l'ACP, il s'appuie sur une analyse factorielle des données. Mais il prend en compte également les valeurs manquantes et celles en dessous des limites de détection qu'il pondère aux données à travers une matrice contenant les incertitudes de mesures de ces données. Un logiciel d'application du modèle PMF (EPA-PMF) est distribué gratuitement sur Internet par l'US-EPA (www.epa.gov). Le modèle permet de résoudre l'équation suivante :

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^P g_{ik} \cdot f_{kj} + e_{ij} \quad (\text{Équation 7})$$

- Avec
- x_{ij} : concentration de l'espèce j le jour i
 - g_{ik} : contribution du facteur k le jour i
 - f_{kj} : fraction du facteur k provenant de l'espèce j
 - e_{ij} : fraction de l'espèce j le jour i non expliquée par le modèle

D'une part, pour l'utilisation du modèle PMF, la connaissance de profils de sources n'est pas nécessaire. D'autre part, comme pour l'ACP, les paramètres physiques des aérosols ou des paramètres ambiants (température, humidité, vent) peuvent être incorporés à la matrice de données. Mais le modèle PMF nécessite un vaste jeu de données et une série temporelle des variables. Ce modèle est très utilisé pour l'étude des sources d'émissions à partir de mesures AMS (Aerosol Mass Spectrometer) (Lanz et al., 2010). La figure 20 montre un exemple de détermination des contributions de six sources à l'OC réalisée à partir d'une spéciation chimique et du modèle PMF (Jaekels et al., 2007), dans le cas d'une étude faite sur le site urbain de St. Louis aux Etats-Unis en 2001 et 2002. Les profils nécessitent une identification post traitement pour une attribution à une source donnée. Dans de nombreux cas, cette identification reste au niveau d'une typologie (« winter combustion 1 ») et non pas d'une source précise (« wood combustion »).

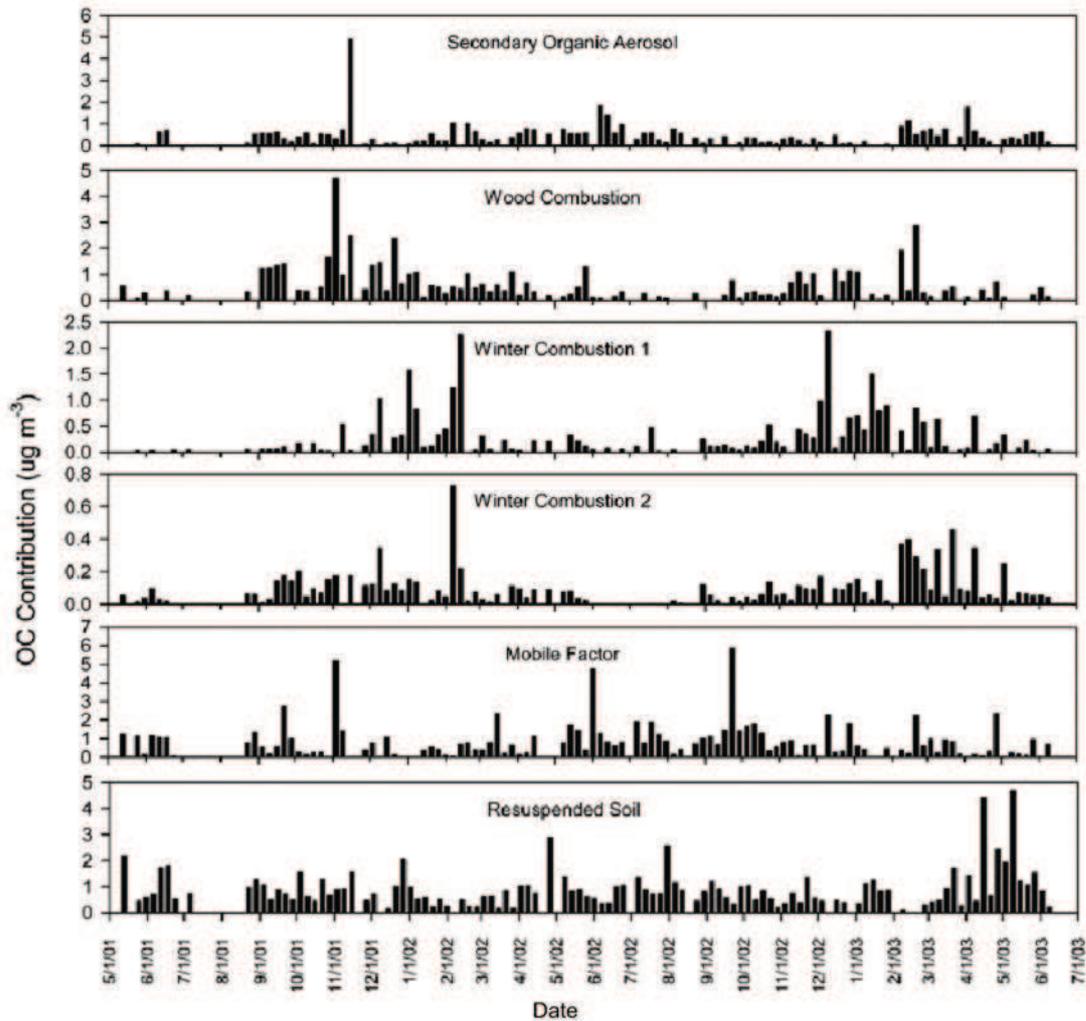


Figure 20 : Détermination des contributions de six sources au carbone organique par PMF (Jaekels et al., 2007).

c) Chemical Mass Balance (CMB)

La méthodologie CMB appelée également Multi-Traceurs CMB (MM-CMB) permet de déterminer statistiquement et quantitativement les contributions des sources primaires de PM sur un site récepteur. Cette méthode, développée par l'US-EPA (United States Environmental Protection Agency) distribuant gratuitement sur Internet le logiciel associé (EPA-CMB) (www.epa.gov), repose sur une approche statistique résolvant de manière itérative des équations de bilan de matière. Schauer et al. (1996) l'ont appliquée pour la première fois à l'étude de l'OM. L'approche consiste à décrire la concentration des constituants d'un échantillon ambiant donné comme une combinaison linéaire des compositions chimiques relatives des sources.

Ainsi, la concentration d'une espèce chimique *i* analysée sur le site récepteur *k* peut être exprimée par la formule suivante :

$$C_{ik} = \sum_{j=1}^m f_{ijk} \cdot a_{ij} \cdot s_{jk} \quad (\text{Équation 8})$$

avec s_{jk} : concentration observée sur le site *k* et originaire de la source *j* (s_{jk}/OC représente alors la contribution relative de la source *j* à l'OC mesurée sur le site *k*),

a_{ij} : concentration relative du composé i dans les émissions de la source j ,
 f_{ijk} : coefficient de fractionnement qui caractérise les modifications de a_{ij} au cours du transport de la source j vers le site k (le coefficient de fractionnement prend en compte l'appauvrissement du constituant i engendré par des processus tels les transformations chimiques ou l'équilibre gaz/particules. Il peut également être utilisé pour expliciter l'enrichissement en constituant i dû à des processus de formation ou de condensation. En pratique les f_{ijk} ne sont pas connus. Le système d'équations (1) doit alors être résolu à l'aide de composés très faiblement réactifs et purement en phase particulaire pour lesquels f_{ijk} est égal à 1).

La validité statistique de cette résolution repose entre autres sur les hypothèses suivantes :

- les profils à l'émission des sources sont connus et constants dans le temps,
- les espèces chimiques utilisées sont inertes chimiquement,
- toutes les sources significatives sont incluses.

L'hypothèse principale étant une conservation de la masse de carbone entre l'émission et le site récepteur, les aérosols secondaires ne peuvent pas être identifiés par cette approche puisqu'ils correspondent à des composés non présents dans la phase particulaire à l'émission mais se trouvant dans la phase particulaire sur le site récepteur. Le CMB identifie et quantifie donc les sources primaires de l'aérosol. Les contributions des sources secondaires aux PM ou à l'aérosol organique sont obtenues en calculant les fractions des PM ou de l'OC non attribuées par le CMB. Ce calcul est valable à condition que la majeure partie des sources primaires d'émissions soit prise en compte dans le CMB.

Lorsque le CMB résout son système d'équations, il évalue les performances statistiques de la résolution à travers le coefficient R-square (coefficient de corrélation) et deux tests : le Chi-square (ou χ^2) et le T-test. La résolution est estimée valide lorsque le R-square est compris entre 0,8 et 1 et le Chi-square entre 0 et 4, l'évaluation statistique étant la meilleure lorsque le Chi-square est le plus petit possible. Le T-test est le ratio entre la contribution de source estimée et l'écart-type sur cette contribution. Il doit être supérieur à 2, un T-test inférieur à 2 traduisant une contribution de sources estimée en dessous des limites de détection.

Pour appliquer l'approche MM-CMB, des profils chimiques de sources d'émissions doivent être choisis a priori, ainsi que des traceurs chimiques de sources. La détermination des contributions des sources d'émissions sont effectuées distinctement pour chaque échantillon. Cette méthodologie peut donc être appliquée sur un jeu de données restreint, dans l'absolu elle peut l'être à un seul échantillon.

d) Mesures des isotopes du carbone

L'analyse des isotopes du carbone (ratio $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$) permet une mesure directe de la fraction moderne (fm) du carbone, la fraction fossile (ff) étant calculée par soustraction de la fm au carbone total. Ces mesures sont effectuées par un spectromètre de masse par accélérateur et l'utilisation d'un matériel de référence. Lors de la croissance des végétaux, du $^{14}\text{CO}_2$ formé dans la stratosphère par interaction entre les rayons cosmiques et l'azote 14, s'incorpore dans leur matrice (Currie, 1992). Après arrêt de la croissance, le vieillissement du carbone entraîne une diminution de la concentration en ^{14}C due à la décroissance radioactive. Ainsi, les sources modernes de carbone sont enrichies en ^{14}C (les émissions naturelles des végétaux et la combustion de biomasse) alors que les sources anciennes c'est-à-dire plus âgées que le temps de demi-vie du ^{14}C ne contiennent plus de ^{14}C : ce sont les sources fossiles de carbone (les dérivés du pétrole, le gaz naturel et le charbon) (Currie, 1989). La fm varie donc entre 0 pour les sources fossiles et 1 pour les sources modernes. Elle est même supérieure à 1

pour la biomasse qui a poussé dans les années 1960, l'atmosphère étant anormalement enrichie en ^{14}C au cours de ces années sous l'effet des essais nucléaires réalisés (Levin et al., 1985). Elle est de même supérieure à 1 sur des sites proches d'installation nucléaires (Levin et al., 1988), le $\Delta^{14}\text{C}$ étant par exemple de 123‰ à proximité de centrales nucléaires françaises (Roussel-Debet et al., 2006).

La quantification des sources d'émissions de carbone par cette méthodologie est très fiable et comporte peu d'incertitudes (aux erreurs de mesures près) puisque c'est une mesure directe et non une estimation statistique par un modèle. Cependant elle permet uniquement la distinction entre deux sources de carbone : modernes et fossiles.

Outre la validation des résultats des autres méthodologies quantitatives, les mesures de ^{14}C peuvent venir compléter ces résultats en indiquant si les autres sources de carbone non déterminées par les méthodologies statistiques sont fossiles ou modernes. Pour exemple, en partant de l'hypothèse que l'ensemble du carbone non attribué à des sources par la méthodologie CMB qui identifie les sources primaires correspond à de l'AOS et en associant cette hypothèse aux mesures de ^{14}C , il est possible d'estimer l'origine (fossile ou moderne) de l'AOS.

Le première étude d'estimation des sources à partir des mesures de ^{14}C a été réalisée par Clayton et al. en 1955 et depuis le développement des techniques analytiques et le développement des connaissances des sources a conduit à une utilisation répandue de cette méthode d'estimation des sources. Ainsi, au départ seule la contribution de la combustion de biomasse était estimée (Cooper et al., 1981 ; Lewis et al., 1988) puis la contribution des émissions culinaires a été estimée (Hildemann et al., 1994) mais également les contributions des résidus de l'agriculture (Zheng et al., 2002) et de l'aérosol organique secondaire (Lemire et al., 2002 ; Bench, 2004 ; Tanner et al., 2004 ; Szidat et al., 2004).

e) Comparaisons des modèles

Les modèles récepteurs (ACP, PMF et CMB) utilisés pour l'étude des contributions des sources d'émissions de PM ou de l'aérosol organique ne présentent pas les mêmes conditions d'utilisation.

L'ACP et le modèle PMF nécessitent un nombre important d'échantillons mais peu de connaissances préalables des sources d'émissions sur le site récepteur (figure 21). Certains paramètres physico-chimiques de l'aérosol peuvent être incorporés à ces modèles afin de mieux distinguer les sources.

Le modèle CMB peut être utilisé sur un nombre limité d'échantillons mais impose une connaissance préalable des sources d'émissions influençant le site récepteur (figure 21) et de disposer de profils chimiques des sources d'émissions. De plus, il prend en compte uniquement des données chimiques de l'aérosol.

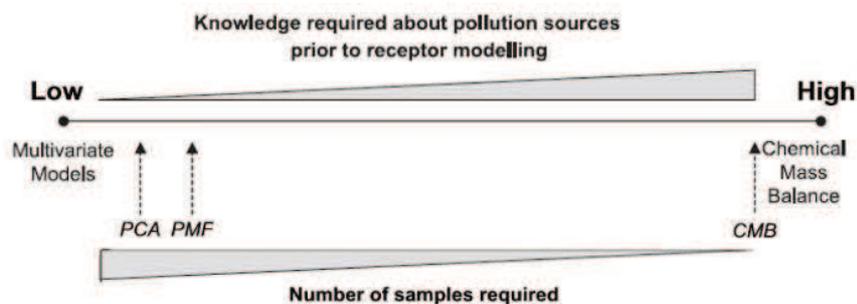


Figure 21 : Caractéristiques des modèles récepteur pour l'étude des contributions de sources d'émissions (Source : Viana et al., 2008, modifiée).

Tous nécessite par contre des connaissances approfondies dans la géochimie atmosphérique et plus spécifiquement dans le profil des espèces émises par les différentes sources potentielles.

IV. Problématique régionale

1. Spécificité géographique

La région Rhône-Alpes est un vaste territoire de 43 698 km² (3^{ème} région française par sa superficie) bordé à l'Ouest par le Massif Central et à l'Est par la chaîne des Alpes et séparé au centre par la vallée du Rhône. Le territoire montagneux (moyenne ou haute montagne avec en particulier le Mont-Blanc, plus haut sommet d'Europe) représente les deux tiers de la superficie de la région, plus de la moitié de la superficie étant à une altitude supérieure à 500 m. Le massif alpin est formé en particulier de larges et profondes vallées.

Elle est la 2^{ème} région française en terme de population avec un peu plus de 6 millions d'habitants recensés en 2008 se répartissant majoritairement dans les vallées. La moitié de la superficie de la région est constituée d'espaces urbains avec en particulier les métropoles de Lyon (3^{ème} agglomération française après Paris et Marseille), Grenoble et Saint-Etienne. La répartition spatiale des classes urbaines, rurales et de trafic routier en région Rhône-Alpes est présentée en figure 22.

Située au carrefour de l'Europe de l'Ouest par ses frontières alpines avec la Suisse et l'Italie, elle constitue une importante zone de transit de marchandises et de personnes. Elle possède le plus vaste réseau autoroutier de province avec un trafic de marchandises très important en direction des pays frontaliers. Elle est également la deuxième région touristique de France, accueillant en particulier une densité de population importante en hiver pour le tourisme du ski.

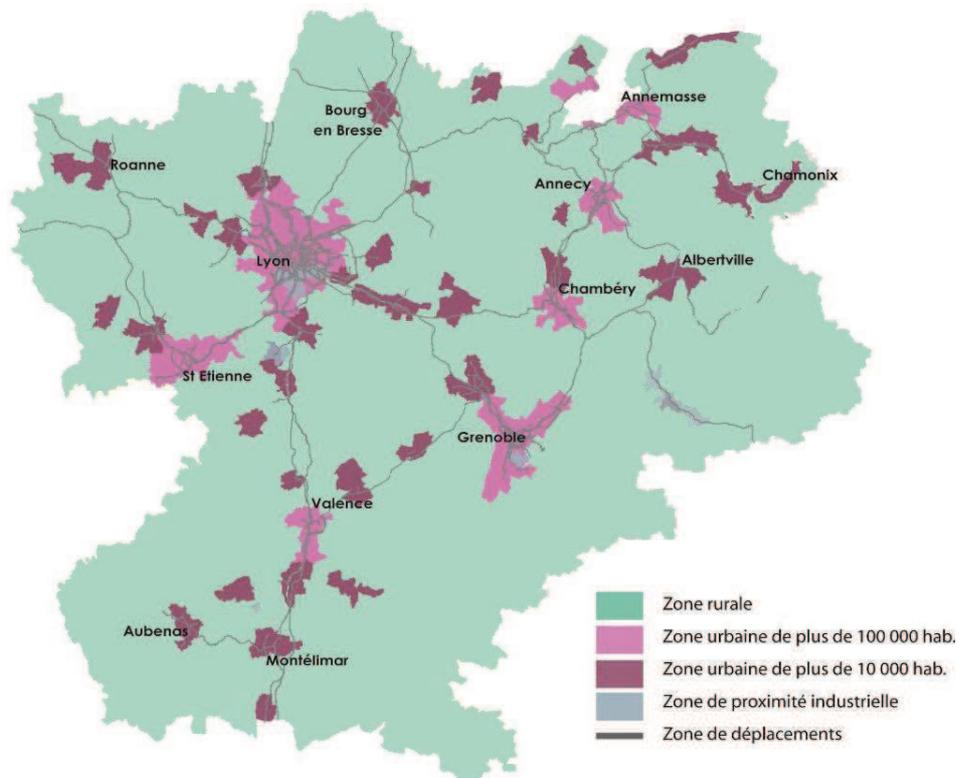


Figure 22 : Cartographie de la région Rhône-Alpes selon la classification des stations de mesures des AASQA (Source : Atmo-RhôneAlpes GIE).

Les particularités géographiques de la région sont à l'origine d'une grande diversité climatique, Météo-France observant 24 climats spécifiques sur la région. Le climat océanique domine mais il est perturbé par la barrière du Massif central, par les remontées méditerranéennes au sud et par le climat de montagne dans les Alpes. Ainsi, s'opposent le climat méditerranéen chaud et sec du sud de la région et le climat de montagne froid et humide observé dans les Alpes. La partie centrale de la région présente un climat continental.

Les températures annuelles varient entre 13 et 16°C pour les minimales et 15 et 22°C pour les maximales. Les températures mensuelles minimales sont observées en janvier descendant en dessous de 0°C sauf dans le sud de la région, et les températures mensuelles maximales sont mesurées en juillet dépassant 25°C hormis sur les zones d'altitude à l'est et à l'extrême ouest de la région.

Les cumuls annuels des précipitations sont les moins importants en plaine où ils sont compris entre 700 mm et 1200 mm et les plus importants sur les reliefs avec des valeurs comprises entre 1500 et 2000 mm à l'exception des hautes vallées alpines où les précipitations sont moins abondantes, les reliefs alentours jouant un rôle de barrière aux précipitations. Les plaines du Forez et de Lyon sont également protégées des précipitations par le relief et les précipitations y sont donc plus modestes. Par opposition, les Cévennes vivaroises au sud sont très arrosées par les épisodes de pluies cévenoles. Les précipitations neigeuses sont observées sur la région à la fois en plaine et sur les reliefs et dépendent de la latitude et de l'altitude.

Des régimes de vents très différents sont observés sur la région. Les vallées du Rhône et de la Saône sont dominées par des vents soufflant alternativement du Sud ou du Nord. Au sud de la région (à partir de Montélimar), le mistral prédomine. Sur le reste du territoire régional, le régime de vents est lié à la topographie : les brises de pentes ascendantes ou descendantes et les brises de vallée y sont observées.

Les brises de pentes ascendantes ou anabatiques sont observées en journée. Si l'atmosphère est stable, sous l'effet du rayonnement solaire, l'air des pentes se réchauffe par conduction et devient plus léger que l'air environnant : il tend alors à s'élever le long de la pente et forme une brise de pente ascendante (figure 23a). La nuit, la situation s'inverse et une brise de pente descendante ou catabatique se forme (figure 23b). Les brises de vallée sont une conséquence des brises de pente : la journée, l'air de la vallée remonte par convection la vallée afin de combler le vide laissé par l'air chaud et forme une brise de vallée ; la nuit, le phénomène inverse se produit formant un vent descendant la vallée.

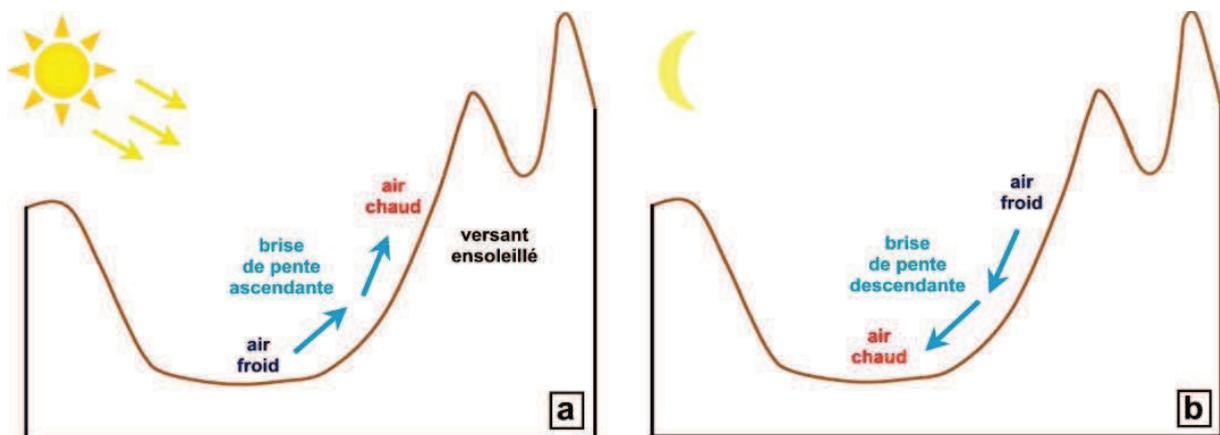


Figure 23 : Schémas illustratifs des brises de pente ascendantes (a) et descendantes (b).

Le territoire grenoblois présente un régime de vents très particulier dû à sa topographie. La communauté urbaine de Grenoble est située au carrefour de trois massifs montagneux : les

Belledonnes, le Vercors et la Chartreuse formant trois vallées. Le régime de vents grenoblois résulte donc des brises de pentes et des brises de vallées formées par les trois massifs montagneux.

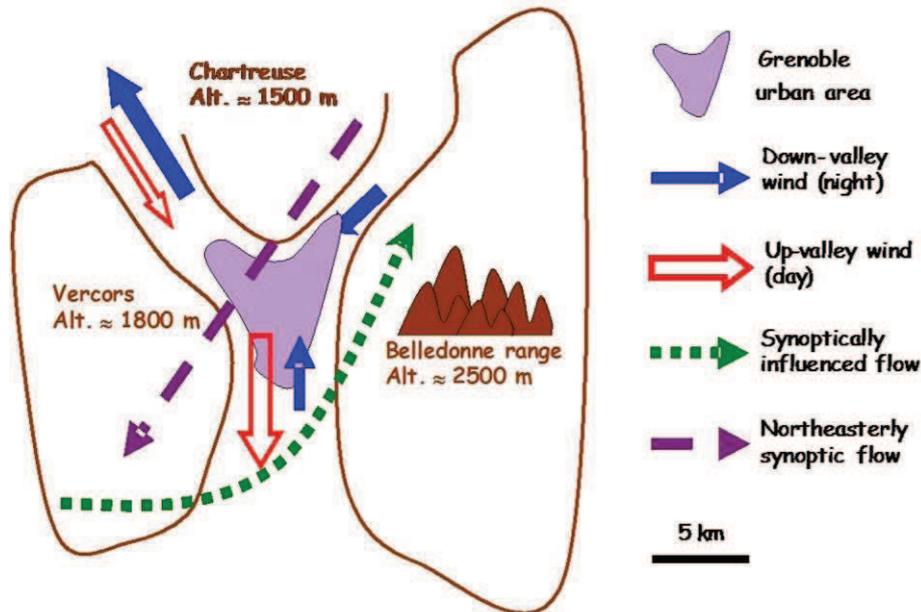


Figure 24 : Régime de vents sur la zone urbaine de Grenoble (Source : Chaxel, 2010¹⁰).

Le programme POVA¹¹ réalisé entre l'été 2000 et l'hiver 2001 a permis de montrer que les conditions météorologiques et géomorphologiques caractéristiques des vallées alpines influencent fortement la dispersion des polluants dans ces vallées : les phénomènes d'inversions thermiques observés, plus particulièrement en hiver lors d'épisodes anticycloniques froids, conduisent à la formation de couches stables empêchant les mouvements verticaux et par conséquent favorisent l'accumulation des polluants.

La formation d'une inversion thermique se produit lorsque la température au sol est plus froide que celle observée en altitude. De manière générale, la température de l'air dans la troposphère décroît avec l'altitude permettant une convection des masses d'air. En hiver, lorsque la température au sol est très froide le matin et que les conditions anticycloniques favorisent un air stable et l'ensoleillement, les rayonnements vont réchauffer les masses d'air en altitude. La température au sol est ainsi plus froide qu'en altitude et une couche d'inversion de température se forme. Cette couche d'inversion forme un véritable couvercle au dessus de la vallée et bloque les échanges de masses d'air, entraînant une accumulation des polluants émis dans la vallée. La hauteur de la couche d'inversion peut varier entre quelques centaines de mètres et 1500 m. Elle correspond à la mer de nuages observée depuis les sommets ou en altitude. Un exemple de couche d'inversion est donné sur la figure 25 : elle est observée depuis le massif du Revard et recouvre toute la vallée de Chambéry, seules les pointes du massif de la Chartreuse restent visibles. Ce jour là, la température au sol était de -4°C alors qu'au sommet du Revard la température était de 18°C avec un fort ensoleillement.

¹⁰ Rapport final scientifique du programme national PRIMEQUAL-FORMES, mars 2010

¹¹ Programme PRIMEQUAL 2/Predit POVA « Pollution en Vallées Alpines », rapport final réalisé en décembre 2005



Figure 25 : Couche d'inversion thermique sur la vallée de Chambéry observée depuis le Mont Revard en janvier 2011.

2. Qualité de l'air et sources d'émissions de particules

En 2009, la commission européenne a mis en demeure la région Rhône-Alpes pour un non respect des directives sur la qualité de l'air notamment à cause de nombreux dépassements des valeurs limites autorisées en PM₁₀. Ces dépassements sont observés dans les grandes unités urbaines de Lyon, Grenoble, Annecy et Chambéry, ainsi que le long du couloir rhodanien entre Valence et la plaine de l'Ain (figure 26).

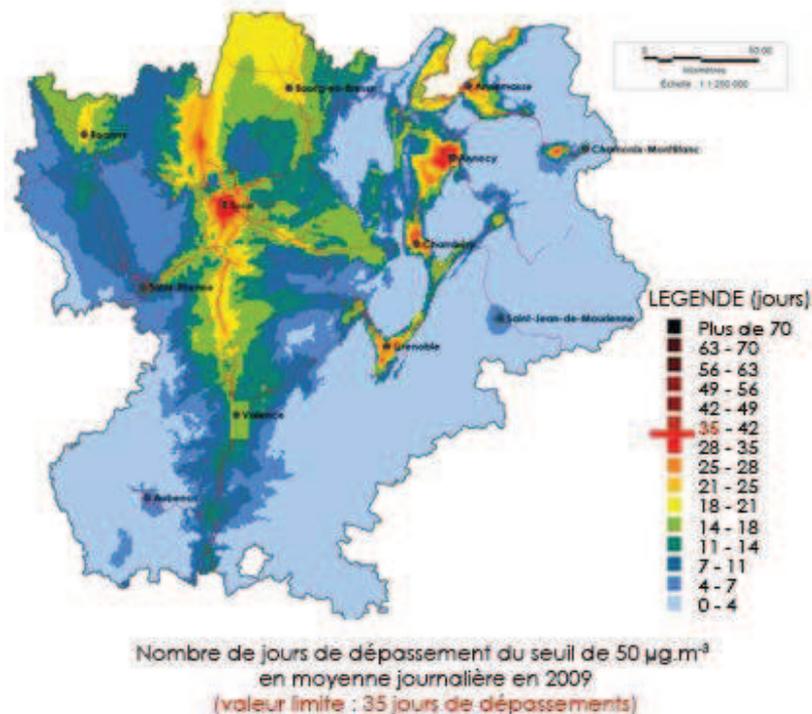


Figure 26 : Cartographie régionale du nombre de jours de dépassement du seuil en PM₁₀ autorisé (Source : Atmo-RhôneAlpes).

D'après les données des cadastre d'émissions du CITEPA de 2006 (figure 27), les principales sources d'émissions de PM₁₀ sur la région sont : l'habitat (35%), l'industrie/tertiaire (35%) et le transport (21%). L'habitat et le transport représentent sur la région des parts plus importantes des émissions de PM₁₀ que sur l'ensemble du territoire français. A l'inverse, les émissions du secteur de l'agriculture et les émissions naturelles contribuent de manière moins importante aux PM₁₀ mesurées sur la région que la moyenne française. Concernant les émissions de PM_{2,5}, l'habitat est la source majoritaire d'émissions représentant 45% des PM_{2,5}, l'industrie/tertiaire et le transport représentant respectivement 25 et 22% des PM_{2,5}.

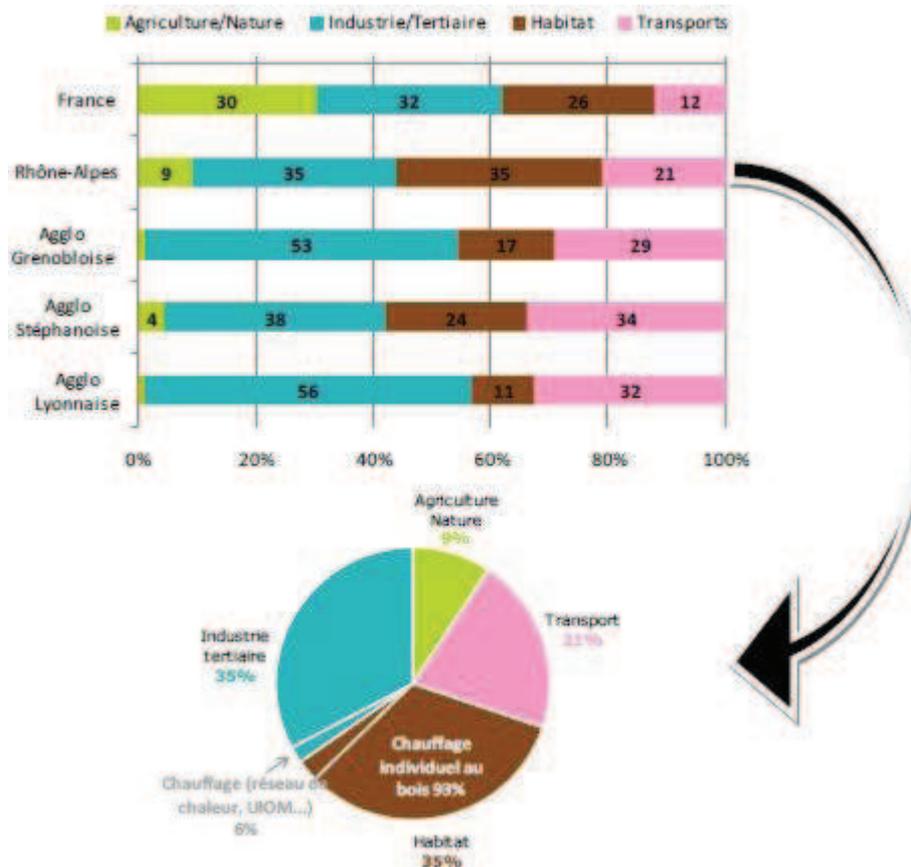


Figure 27 : Emissions des PM₁₀ en 2006 par secteur (en %) sur la région Rhône-Alpes (Source : Atmo-RhôneAlpes à partir de données CITEPA).

Au sein du secteur de l'habitat, le chauffage individuel au bois contribue (selon cette estimation) à 93% des émissions. De plus, la contribution du chauffage aux PM₁₀ s'intensifie durant la période de chauffe de l'année (52%) et atteint 68% les jours de grand froid (figure 28).

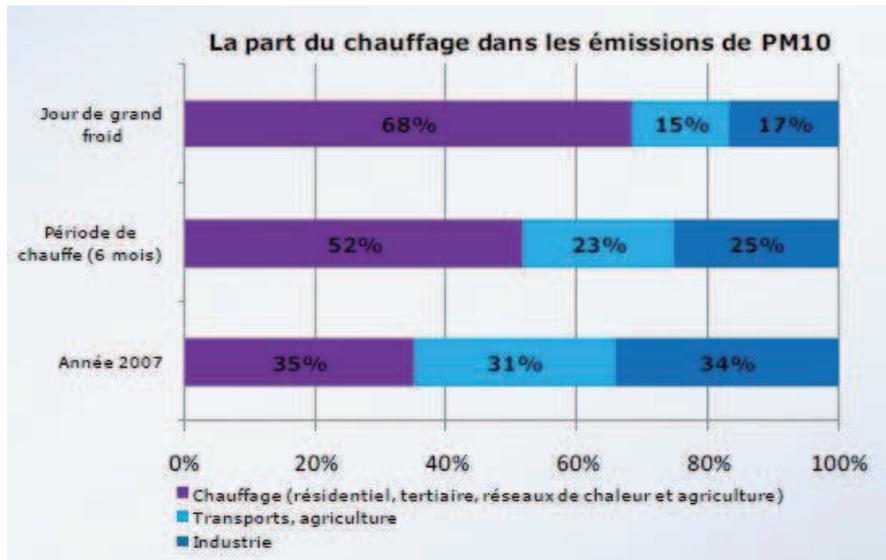


Figure 28 : Contributions du chauffage aux PM₁₀ en 2007 en fonction des périodes de l'année (Source : Atmo-RhôneAlpes à partir de données CITEPA).

Le programme POVA (Primequal-Predit) réalisé après la fermeture du tunnel du Mont-Blanc en 1999 dans les vallées de Chamonix et de la Maurienne, a permis de dresser un premier bilan sur la qualité de l'air dans ces vallées (plus particulièrement l'impact du trafic véhiculaire) et les mécanismes responsables de la pollution atmosphérique particulière observée dans le contexte spécifique de fond de vallées alpines. Les résultats obtenus lors de ce programme montrent qu'en hiver les émissions de PM sont influencées par des sources locales et se concentrent en fond de vallée à proximité des sources. Un tiers de la masse des particules observées dans les deux vallées alpines étudiées est dû au trafic routier et la combustion de biomasse contribue également fortement aux taux de PM notamment en zones rurales. En été, les phénomènes de dispersion liés aux vents permettent une élimination des polluants responsables de la formation d'ozone par photochimie, transportant les polluants vers les zones sommitales et des apports régionaux sont observés sans être prépondérants.

3. Mesures réglementaires régionales pour la qualité de l'air

Afin d'améliorer la qualité de l'air en Rhône-Alpes, différents plans réglementaires ont été mis en place sur la région.

Un Plan Régional de Surveillance de la Qualité de l'Air (PRSQA) a été adopté en Rhône-Alpes en février 2001. Le PRSQA établit une synthèse des connaissances régionales disponibles sur la qualité de l'air, les émissions de polluants atmosphériques et leurs effets sur la santé et l'environnement. D'autre part, « il fixe, en tenant compte du coût et de l'efficacité des différentes actions possibles, des orientations visant à prévenir ou à réduire la pollution atmosphérique afin d'atteindre les objectifs de qualité de l'air ou afin que les niveaux des concentrations en polluants atmosphériques restent inférieures aux niveaux retenus comme objectifs de la qualité de l'air ». Il doit être réévalué au maximum tous les cinq ans.

De plus, l'élaboration du Schéma Régional Climat Air Energie Rhône-Alpes a été lancée en octobre 2010 co-piloté par l'Etat et la région Rhône-Alpes. L'objectif de ce schéma est « de définir les orientations et les objectifs régionaux aux horizons 2020 et 2050 en matière de réduction des émissions de gaz à effet de serre, de maîtrise de la demande énergétique, de développement des énergies renouvelables, de lutte contre la pollution atmosphérique et d'adaptation au changement climatique ». L'élaboration sera réalisée en plusieurs phases

comprenant une phase d'élaboration à travers des ateliers spécifiques (de janvier à octobre 2011), une phase de concertation territoriale (à l'automne 2011), une phase de consultation publique (fin 2011) et enfin l'approbation par la Région puis par l'Etat au début de l'année 2012.

Enfin, trois Plan de Protection de l'Atmosphère (PPA) sont en vigueur en 2010 sur la région à Lyon, Grenoble et Saint-Etienne.

La connaissance des contributions des différentes sources de PM est nécessaire pour l'élaboration et la mise en place de ces mesures réglementaires. D'autre part, il est nécessaire de développer des méthodologies de détermination des sources adaptées aux conditions spécifiques de la région : vallées enclavées, temps froid en hiver, apports industriels dans le sillon rhodanien,..., afin d'étudier au plus vite les sources d'émissions de particules responsables des dépassements des limites autorisées pour lesquelles la région a été mise en demeure par l'Union Européenne. La région Rhône-Alpes représente donc un bon contexte pour le développement de méthodologies d'études des sources de PM.

B. Objectifs et stratégies d'études

La compréhension de la chimie des particules atmosphériques et de leur évolution est un sujet complexe. La composition chimique des espèces majeures du bilan de masse est à présent bien connue de la communauté scientifique. Mais la complexité de la spéciation organique et la multiplicité des composés formant la MOP sont à l'origine de manques de connaissances dans ce domaine et seule une faible proportion de la MOP reste identifiée.

Plusieurs sources d'émissions de particules sont responsables des niveaux d'exposition en PM : combustion de biomasse, émissions véhiculaires, industrie, combustion de gaz naturel, apports crustaux, débris végétaux, émissions culinaires. Ces sources peuvent être à l'origine de polluants primaires ou secondaires. Les compositions chimiques des PM émises par ces différentes sources comportent des similitudes mais également des spécificités propres à chaque type de source d'émissions. La recherche de traceurs ou indicateurs de sources est donc primordiale pour l'étude de l'origine des particules.

Différentes méthodologies d'études des sources sont proposées dans la littérature mais leur application peut nécessiter certaines adaptations et le niveau de connaissance des sources qu'elles apportent est différent. Elles permettent d'étudier les contributions des sources à des niveaux allant de la famille chimique de composés, en passant par une fraction globale telle que la matière organique ou finalement à la masse des PM toute entière. De plus, la comparaison des méthodologies d'étude des sources peut permettre de renforcer leur validité respectives et de déterminer leurs limites d'application et leurs incertitudes.

Enfin, la détermination de la composition chimique des émissions de sources et le développement de méthodologies d'estimation de leurs contributions aux PM ont jusqu'à présent été beaucoup mis en œuvre par des équipes de recherches américaines et sont donc orientés vers les sources d'émissions caractéristiques et les contextes géographiques spécifiques des Etats-Unis.

Les objectifs de cette thèse sont donc :

- de développer et de mettre en œuvre une méthodologie (ou des méthodologies complémentaires) pour aboutir à une attribution des contribution des sources des PM en France,
- de tester les conditions nécessaires pour la mettre en œuvre (nombre d'échantillon, caractérisation chimique, profils de sources associés, ...),
- et d'en évaluer les limites, les domaines d'applicabilité et les incertitudes.

La stratégie mise en œuvre pour aboutir à ces objectifs est :

- d'utiliser les outils existant de traitement statistiques et d'analyse des données,
- de développer notre propre expertise de l'utilisation conjointe de plusieurs de ces outils
- de mettre en place des procédures de caractérisation fine de la chimie des PM, avec une précision (à la fois dans les résolutions temporelles et chimiques) nécessaire à l'application de ces méthodologies de déconvolution,
- puis de tester ces outils dans des conditions diversifiées afin d'en évaluer l'applicabilité et les limites, avec des campagnes de mesures de terrain dédiées ou d'opportunité.

Le contexte régional de Rhône-Alpes a été largement utilisé de part sa forte problématique de pollution particulaire en mettant à profit la diversité de types de sites qu'il est possible de rencontrer : sites urbains, ruraux, de proximité de sources spécifiques. Mais

des études complémentaires ont pris place, à la fois pour la caractérisation des profils d'émission ou dans le cadre de la mise en œuvre de ces méthodologies pour des programmes nationaux et des collaborations internationales. Ces travaux font parties des premiers travaux en France de développement et mise au point de méthodes de quantification des sources d'émissions de PM et de comparaison des méthodes d'évaluation des sources. Aucune autre étude à l'échelle régionale de caractérisation chimique des PM et de l'étude de l'influence des sources d'émissions n'a été réalisée en France à ce jour.

Ainsi, dans un premier temps, il a été nécessaire de mettre au point une stratégie analytique et des méthodes d'analyses de la composition chimique des PM à partir de prélèvements sur filtre permettant à la fois l'identification de la composition globale des PM et de composés chimiques traceurs de sources. Certaines méthodes analytiques étaient déjà mises au point et le travail s'est donc orienté sur l'optimisation de protocoles afin d'assurer des analyses fiables à la fois de la composition chimique globale de l'aérosol et de la spéciation organique identifiant des composés à l'état de traces sur un volume important d'échantillons imposé par la stratégie de suivi à long terme mise en place sur les différents domaines d'étude. Ce travail concerna donc à la fois la mise en place d'une méthodologie d'analyse en GC-MS pour identifier un panel large de traceurs organiques de sources, ainsi que du développement d'une méthode d'analyse en LC-MS (chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse) pour cibler un des plus importants traceurs de la combustion de biomasse : le lévoglucosan.

La caractérisation chimique des PM s'appuie également sur la confrontation de la caractérisation obtenue en atmosphère ambiante avec celles obtenues à l'émission des principales sources. L'état de l'art présenté dans ce chapitre montre que des données de la littérature existent pour plusieurs procédés d'émission par le chauffage aux Etats-Unis. Cependant, pour mieux connaître les sources d'émissions par le chauffage en Europe, particulièrement la combustion de biomasse, et mieux évaluer les contributions de ces sources sur les PM, il a été nécessaire de caractériser chimiquement ces sources selon les essences de bois et les procédés de combustion utilisés. Ainsi, la caractérisation chimique des émissions et plus spécifiquement celle de la matière organique contenue dans les aérosols a été réalisée pour le chauffage résidentiel au bois (en foyer, chaudière à granulés) et au fioul (chaudière) mais également sur chaufferie industrielle au bois et bois/charbon. De plus, la combustion de déchets verts étant une pratique très répandue en Rhône-Alpes et émettant fortement des particules, les émissions dues à cette source ont également été caractérisées chimiquement.

A partir de la composition chimique globale de l'aérosol et de la quantification de traceurs ou indicateurs de sources, des méthodologies d'identification et de quantification des sources d'émissions ont été développées. Tout d'abord une approche simplifiée est proposée nécessitant une connaissance réduite de la composition chimique des PM. Elle permet ainsi une application sur un large panel de sites et de réaliser une cartographie régionale des sources majeures d'émissions. Puis dans le cadre du programme national Primequal-Predit FORMES (Fraction ORganique de l'aérosol urbain : Méthodologies d'Estimation des Sources), les méthodologies qualitatives et quantitatives d'estimation des sources ont été mises au point. Ces méthodologies sont basées sur une connaissance fine de la composition chimique de la MOP et permettent ainsi une détermination fine des sources d'émissions. Elles ont été appliquées sur le site de fond urbain de Grenoble en hiver. Les choix du site et de la saison ont été orientés par les sources d'émissions de PM influençant le site : des sources d'émissions de PM majoritairement primaires et connues et une forte contribution de la combustion de biomasse à la MOP estimée par de précédents travaux.

Ces méthodologies ont ensuite été appliquées sur des sites ruraux en Rhône-Alpes et en France dans le cadre du programme Particul'Air mais également sur des sites de fond de vallées ou encore de proximité de sources en Rhône-Alpes, grâce aux collaborations engagées avec les AASQA de la région, afin de déterminer leurs conditions d'applications et leurs limites selon la spécificité régionale des sites. Elles ont également été comparées aux méthodologies appliquées en sites urbains et ruraux de vallées alpines en Suisse grâce à une collaboration avec une équipe de l'EMPA s'appuyant sur l'étude de la fraction inorganique des PM.

CHAPITRE 2 : METHODOLOGIES

A.	METHODOLOGIES DE PRELEVEMENTS.....	58
1.	<i>Localisation des sites de prélèvements.....</i>	58
2.	<i>Collecte de la phase particulaire de l'aérosol en atmosphère ambiante.....</i>	60
3.	<i>Collecte de la phase gazeuse de l'aérosol.....</i>	61
4.	<i>Mesures des polluants réglementés.....</i>	62
5.	<i>Prélèvements et mesures des émissions de particules d'une chaudière individuelle au fioul.....</i>	62
6.	<i>Prélèvements des émissions de particules émises par la combustion de déchets verts de jardin.....</i>	64
7.	<i>Traitements des échantillons.....</i>	64
8.	<i>Artéfacts de prélèvements.....</i>	64
9.	<i>Prise en compte des contaminations des prélèvements.....</i>	65
B.	METHODOLOGIES DE CARACTERISATION CHIMIQUE DES AEROSOLS.....	66
I.	Analyse de la fraction ionique et inorganique de l'aérosol.....	66
1.	<i>Analyse de la fraction ionique et des acides organiques à faible poids moléculaire.....</i>	66
2.	<i>Analyse des métaux et éléments traces.....</i>	67
II.	Analyse de la fraction organique des aérosols.....	67
1.	<i>Analyse de la matière carbonée globale.....</i>	67
2.	<i>Analyse du carbone organique soluble dans l'eau.....</i>	68
3.	<i>Spéciation de la fraction organique.....</i>	69
III.	Analyse isotopique du carbone.....	76
IV.	Performances des méthodes analytiques.....	77
C.	SYNTHESE DES ETUDES ET PROGRAMMES.....	79
1.	<i>Etudes et programmes en air ambiant.....</i>	80
2.	<i>Programme et étude de sources d'émissions.....</i>	82

La caractérisation chimique des aérosols a été réalisée à partir de prélèvements puis d'analyses off line des aérosols collectés et non de mesures en ligne directe (on line) de la chimie des aérosols, qui pourraient être obtenues par AMS par exemple. De telles mesures en ligne nécessitent un appareillage de tous les sites étudiés. Ce type de mesures n'a été donc possible que pour les principaux polluants atmosphériques réglementés (PM, NO_x, O₃, ...) et suivis en continu dans les stations de surveillance de la qualité de l'air. La caractérisation chimique à partir de prélèvements est donc réalisée en utilisant des méthodes de collecte des aérosols suivies de traitement des échantillons prélevés et enfin d'analyses chimiques. Dans ce chapitre, les méthodes utilisées pour la collecte, le traitement, et l'analyse des échantillons seront donc présentées. Certaines méthodes analytiques ont été développées au cours de ce travail de thèse : elles seront donc détaillées au cours de ce chapitre, alors que certaines des analyses qui ont été réalisées dans d'autres laboratoires ne seront présentées que brièvement.

A. Méthodologies de prélèvements

1. Localisation des sites de prélèvements

Les sites de prélèvements utilisés dans le cadre de ce travail sont essentiellement localisés en France et en Suisse (figure 29). Ces sites peuvent être classés en cinq catégories :

- **sites ruraux** : Sarzeau, Guipry, La Coulonche, Nanteuil en Vallée, Eymoutiers, Verneuil, Les Martres-de-Veyre, Maïche, Lescheraines, et Magadino (en Suisse), les deux derniers étant également situés en vallées alpines ;
- **sites de vallées alpines** : Passy, Chamonix et Lanslebourg ;
- **sites de fond urbain de grandes agglomérations** : Lyon, Marseille, Grenoble, et Zurich (Grenoble et Zurich étant également des sites de vallées alpines) ;
- **sites de fond urbain de villes de tailles moyennes** : Saint-Etienne, Valence, La Côte St-André, Dieulefit, et Roanne ;
- **sites de proximité de chaudière industrielle au bois-énergie** : Vénissieux près de Lyon, Montreynaud à Saint-Etienne et La Villeneuve à Grenoble.

Les caractéristiques des agglomérations et communes étudiées dans le cadre de ces travaux de thèse sont présentées sur le tableau 10.



Figure 29 : Localisation des sites de prélèvements en France et Suisse (Source : Google modifié).

Agglomération ou commune	Département	Nombre d'habitants (2008)
Lyon	69	1,525,574
Grenoble	38	751,589
Saint-Etienne	42	417,857
Valence	38	310,094
La Côte St-André	38	5,085
Dieulefit	38	3,256
Roanne	42	159,723
Lanslebourg Mont-Cenis	73	632
Passy	74	11,716
Chamonix-Mont-Blanc	74	9,359
Marseille	13	1,057,727
Sarzeau	56	7671
Guipry	35	3583
La Coulonche	61	518
Nanteuil en vallée	16	1483
Eymoutiers	87	2088
Verneuil	18	46
Les Martres-de-Veyre	63	4100
Lescheraines	73	752
Maïche	25	4292

Tableau 10 : Caractéristiques des communes et agglomérations étudiées.

2. Collecte de la phase particulaire de l'aérosol en atmosphère ambiante

Ce travail a été réalisé très majoritairement dans le cadre de collaborations avec plusieurs Association Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ainsi, la plupart des prélèvements d'aérosols ont été effectués directement par les AASQA à l'aide de leurs outils de collecte et suivant un protocole de gestion des échantillons défini en commun. L'échantillonnage par les AASQA est effectué selon la norme PR EN 15549. Au final, ces collaborations ont permis de prélever un nombre d'échantillons important et l'étude d'une grande diversité de sites.

Les particules atmosphériques ont été collectées à l'aide d'échantillonneurs gravimétriques de type DIGITEL DA-80 (figure 30) (ou de l'équivalent HiVol JSLCME) pour les prélèvements à grand débit. L'étude liée à la cartographie des PM en région Rhône-Alpes¹² a fait l'objet quant à elle de prélèvements bas débits de type Partisol Plus. Les échantillonneurs sont équipés d'un séparateur PM₁₀ permettant de prélever les particules ayant un diamètre aérodynamique inférieur ou égal à 10 µm ou d'un séparateur PM_{2,5} permettant de prélever les particules ayant un diamètre aérodynamique inférieur ou égal à 2,5 µm. Certains échantillonneurs permettent un prélèvement autonome et en continu de plusieurs filtres : les filtres sont disposés dans l'instrument et le changement de filtres est effectué de manière automatique. Ce type d'instrument très pratique puisqu'il est autonome comporte néanmoins un certain désavantage : les filtres sont stockés avant et après prélèvements dans les conditions de température de l'instrument pouvant entraîner des phénomènes de volatilisation.

¹² « Cartographie des concentrations de particules fines dans l'air de la région Rhône-Alpes 2008-2009 », Atmo-RhôneAlpes, rapport final édité en janvier 2011 et téléchargeable sur www.atmo-rhonealpes.org,

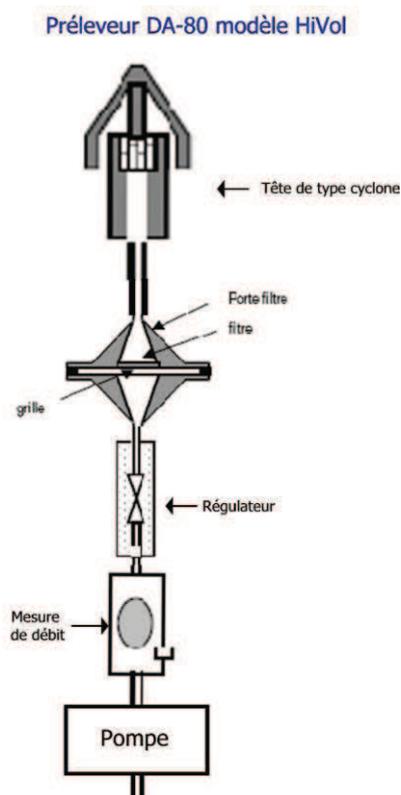


Figure 30 : Schéma d'un échantillonneur gravimétrique des aérosols de type Digital DA-80.

Pour les échantillonneurs haut débit, le débit de prélèvement est de $30 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ avec un pas de temps d'échantillonnage de 12 heures (prélèvements bi-journaliers) ou 24 heures (prélèvements journaliers), selon les campagnes. Les échantillonneurs bas débit prélèvent les particules à un débit de $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ avec un pas de temps d'échantillonnage de l'ordre de 168 heures (prélèvements hebdomadaires).

Les prélèvements sont effectués sur des filtres en quartz de 150 mm de diamètre pour les prélèvements haut débit (modèle Whatman QMA ou modèle PALL Tissu-quartz) ayant une surface impactée de $153,9 \text{ cm}^2$; les prélèvements bas débit sont réalisés sur des filtres de 47 mm de diamètre de modèle PALL Tissu-quartz, ayant une surface impactée de $11,95 \text{ cm}^2$.

De plus, dans le cadre du projet FORMES, des échantillons journaliers ont été prélevés à l'aide d'un impacteur en cascade à 13 étages (LPI : Low Pressure Impactor) de type Dekati à un débit de $30 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ permettant ainsi de mesurer la composition chimique des particules en fonction de leur distribution en taille. Les diamètres moyens de coupure de l'impacteur varient entre 44 nm et $12,9 \mu\text{m}$.

3. Collecte de la phase gazeuse de l'aérosol

La phase gazeuse de l'aérosol a été collectée pour quelques campagnes de mesures en simultanée des prélèvements de la phase particulaire à l'aide d'échantillonneurs haut-débit. La phase gazeuse est piégée lors du prélèvement sur une mousse de polyuréthane appelée PUF placée en aval du filtre.

4. Mesures des polluants réglementés

Des mesures de polluants dits classiques ont également été réalisées par les AASQA, en parallèle des prélèvements des aérosols, à l'aide d'analyseurs en ligne (Environnement S.A) : dioxyde de soufre (SO₂), monoxyde d'azote (NO), dioxyde d'azote (NO₂), ozone (O₃). Sur les sites où cela était possible, ces données ont été complétées de mesures des principaux paramètres météorologiques : température, vent, humidité.

Les mesures de masse des PM₁₀ et PM_{2.5} sont effectuées par mesure gravimétrique par micro-balance (modèle Ecomesure-TEOM). Avec des TEOM 50, la méthode de mesure sous-estime les concentrations en particules en ne prenant pas en compte la part volatile des aérosols. Dans certains cas, une correction peut être réalisée à l'aide d'un module FDMS placé sur l'appareil qui arrête cycliquement de collecter les particules et mesure pendant cet arrêt la variation de la masse collectée représentant la volatilisation des particules volatiles et semi-volatiles échantillonnées¹³. Lorsque la mesure des PM est réalisée sans module FDMS, les concentrations mesurées sont corrigées par le facteur de correction obtenu sur les stations de mesures de référence des AASQA équipées de module FDMS, la station de référence devant appartenir à la même zone de représentativité que celle sur laquelle se situe le site où sont corrigées les PM (préconisation du LCSQA¹⁴).

5. Prélèvements et mesures des émissions de particules d'une chaudière individuelle au fioul

Une chaudière individuelle au fioul a été instrumentée afin de prélever la phase particulaire des PM_{2.5} et PM₁₀ émises par la combustion de fioul en chaudière individuelle. Les concentrations en PM_{2.5} et la température des émissions ont également été mesurées en parallèle.

Pour cette étude, il a été nécessaire d'adapter nos dispositifs de prélèvement ainsi que le conduit de rejet de la chaudière étudiée de manière à pouvoir réaliser les prélèvements en respectant les conditions d'isocinétisme. Un dispositif de prélèvement a donc été développé au LCME par Joël Suptil permettant des prélèvements des émissions dans le conduit situé en sortie de chaudière. Un dispositif de refroidissement permet de refroidir les émissions avant prélèvement à une température comprise entre 110 et 120°C. Le diamètre du tube utilisé pour réaliser le prélèvement dans le conduit a été choisi de manière à diminuer le débit d'air prélevé afin qu'il soit en adéquation avec celui des préleveurs situés en aval. Le schéma du dispositif est présenté en figure 31.

¹³ Rapport du LCSQA « Suivi et optimisation de l'utilisation des TEOM-FDMS : guide pour l'utilisation du TEOM-FDMS (version 2010) », édité en décembre 2010, téléchargeable sur www.lcsqa.org

¹⁴ Rapport du LCSQA « Intégration des modules FDMS et RST », édité en décembre 2007, téléchargeable sur www.lcsqa.org

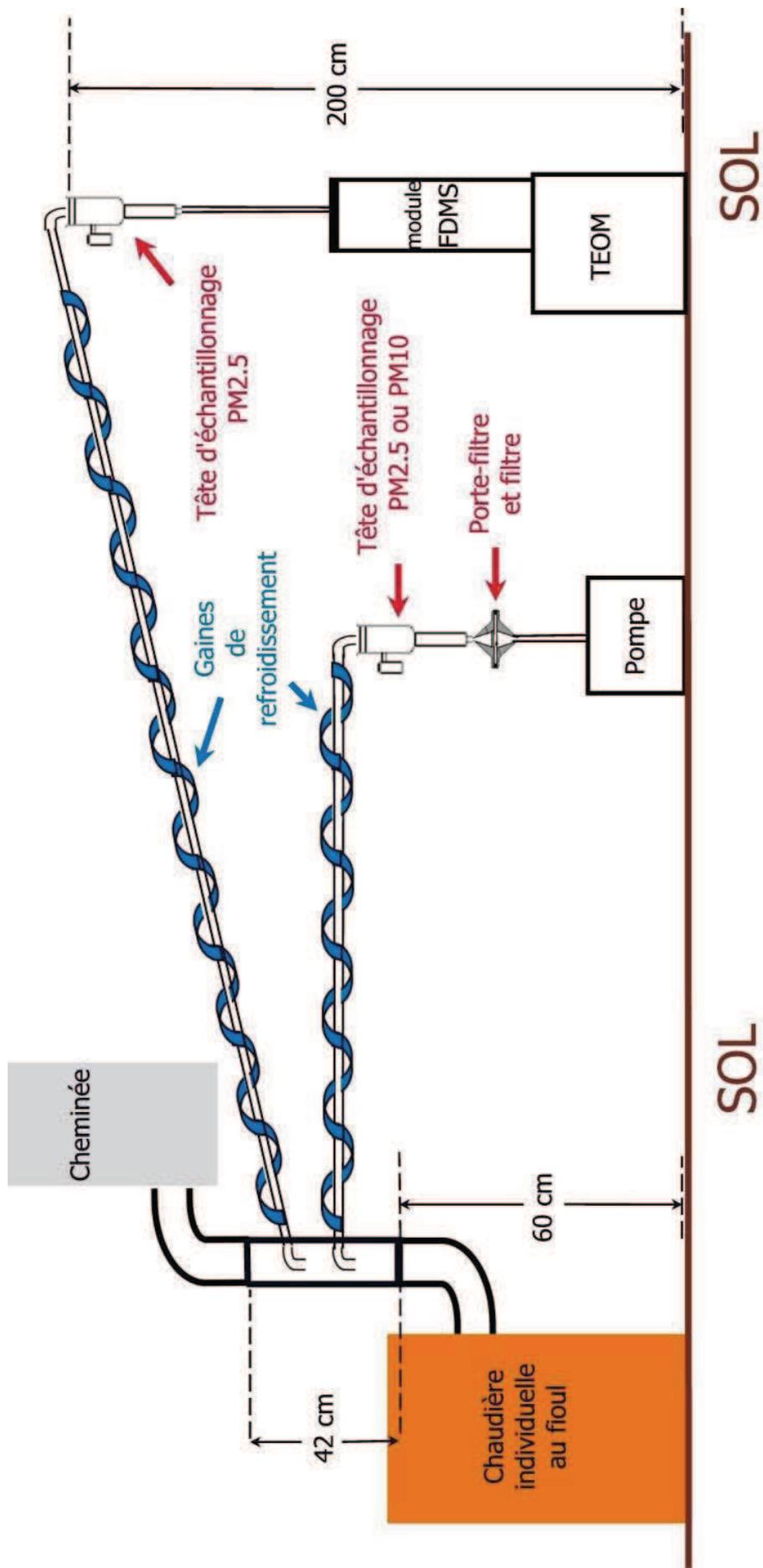


Figure 31 : Schéma du dispositif de prélèvements des émissions en conduit de chaudière individuelle au fioul.

6. Prélèvements des émissions de particules émises par la combustion de déchets verts de jardin

Les prélèvements des émissions de particules émises par la combustion de déchets verts de jardin à l'air libre ont été effectués par l'ASCOPARG (AASQA de la région Grenobloise). Les particules atmosphériques ont été prélevées à l'aide d'échantillonneurs bas-volume équipés de têtes de prélèvements PM_{2.5} et PM₁₀. Les prélèvements ont donc été réalisés sur des filtres en quartz dont le diamètre est de 47 mm. Les préleveurs ont été placés directement dans le panache d'émissions. Le volume de prélèvements par échantillon était de 0,003 m³. Les déchets verts de jardin brûlés lors de cette expérience étaient des branches et des feuilles issues de différentes espèces de végétaux de l'année.

7. Traitements des échantillons

En amont des prélèvements, les filtres sont conditionnés afin d'éliminer toutes traces de composés qui pourraient déjà être présents sur le filtre, en particulier la matière organique. Pour cela, ils sont calcinés à 500°C pendant plusieurs heures. Ils sont ensuite stockés dans du papier d'aluminium à l'air ambiant jusqu'à leur installation pour prélèvement.

Après avoir été collectés, les échantillons sont emballés dans du papier d'aluminium, placés dans des sacs plastiques hermétiquement fermés et conservés à une température de -20°C afin de prévenir les réactions chimiques et photochimiques. Toutes les manipulations de filtres sont effectuées avec les précautions usuelles et si possible sous hotte à flux laminaire, afin de limiter les contaminations.

8. Artéfacts de prélèvements

D'une façon générale, les concentrations atmosphériques mesurées pour la phase aérosol sont influencées par les sources d'émissions ayant contribué à la charge des masses d'air considérées et par les conditions météorologiques durant l'échantillonnage. Mais elles sont aussi influencées par des processus prenant place lors de cet échantillonnage, et il est nécessaire de garder à l'esprit le fort impact potentiel des artéfacts de prélèvements qui peuvent exister pour certaines espèces chimiques. Ainsi, le chlore, le nitrate, le sulfate (dans une moindre mesure), le carbone organique, les HAP (pour ne citer que quelques unes parmi les principales composantes concernées de la matière particulaire) sont des espèces pouvant se retrouver sous des formes semi-volatiles et pour lesquelles des changements de phase ainsi que des phénomènes d'évolution chimique et d'oxydation peuvent se produire lors des prélèvements. La quantification de ces artéfacts est encore à ce jour difficile et leur prise en compte dans les résultats des travaux effectués sera donc par la suite qualitative.

Les artéfacts de collecte sont dits positifs lorsque des espèces gazeuses (HNO₃ ou HCl par exemple) se fixent sur le filtre à des cations tels que Ca²⁺ ou NH₄⁺, deviennent non volatiles, et sont donc comptabilisées sous cette forme lors des analyses. Les artéfacts sont négatifs lorsqu'une espèce initialement sous forme particulaire dans l'atmosphère devient gazeuse, par exemple par différence de pressions entre l'air et le filtre (c'est le cas notamment de NH₄NO₃). La variabilité de ces artéfacts liée à la variabilité des conditions d'échantillonnage intersites et inter-périodes entre sans doute en ligne de compte dans les concentrations en espèces ioniques mesurées. Notamment, les concentrations en nitrates, ammonium et chlorures observées peuvent être influencées par des problèmes de quantification de la fraction réellement particulaire en phase atmosphérique (Pathak et al., 2003)

Plus particulièrement, les prélèvements des HAP sont soumis à d'importants artéfacts de prélèvements. Pour exemple, la perte du Benzo(a)pyrene (BaP), qui est le HAP réglementé en France à l'heure actuelle, est estimée à 70% par Miguel et al. (1986) lors du prélèvement sur filtre, cette perte étant due à des réactions de réactivité et désorption (cf. Chapitre 1). Mais Goriaux et al. (2006) ont observé une faible perte en BaP par volatilisation lors de prélèvements réalisés en été à Marseille, alors que les conditions météorologiques semblaient favorables à ce phénomène. La dégradation des composés peut avoir eu lieu avant le prélèvement. De plus, la présence d'ozone lors du prélèvement des HAP (et d'autres espèces susceptibles d'être oxydées) peut avoir un effet considérable sur les concentrations mesurées. L'ozone réagit avec les HAP et peut entraîner une substitution d'atome dans la structure moléculaire de ces composés ou une ouverture de cycle aromatique (Yao et al., 1998). Pour exemple, Schauer et al. (2003) ont mesuré une perte de 30% du BaP pour des concentrations en O₃ comprises entre 30 et 50 ppb. Ces mêmes auteurs préconisent l'utilisation de dénudeur à charbon actif piégeant l'ozone lors du prélèvement afin de réduire ce type d'artéfacts de prélèvements. Lors des campagnes de Marseille et Grenoble du programme FORMES, un dénudeur à charbon actif a été utilisé¹⁵ afin d'évaluer les performances d'un tel dispositif sur les prélèvements en HAP sur filtres. Ainsi, les ratios entre les concentrations en HAP mesurées avec et sans dénudeur ont pu être calculés. A Grenoble en hiver (concentration en O₃ moyenne : 17,1 µg.m⁻³), il est en moyenne de 88±30% pour le BaP. A Marseille en été lorsque les conditions photochimiques et la concentration en O₃ sont importantes (concentration en O₃ moyenne : 65,3 µg.m⁻³), le ratio est en moyenne de 105±27%. L'utilisation d'un dénudeur n'étant pas obligatoire dans les normes de prélèvements des aérosols, lorsque les prélèvements ont été réalisées par les AASQA, ils l'ont été avec des préleveurs non équipés de dénudeur.

9. Prise en compte des contaminations des prélèvements

Au moins un prélèvement témoin (« blanc de terrain ou blanc de manipulation ») a été réalisé pour chaque campagne afin d'évaluer la qualité et la propreté des prélèvements. Généralement, le nombre de ces blancs réalisé est plus élevé et est de l'ordre de 10% du nombre d'échantillons. Un filtre est placé dans le préleveur sans être mis en contact avec la ligne de prélèvement. Il demeure à l'intérieur du préleveur le temps correspondant au délai de récupération des échantillons. Ce filtre est retiré du préleveur en même temps que les autres échantillons et il subit ensuite le même traitement qu'un échantillon pour la conservation et l'analyse. La masse de composés mesurée sur le filtre « blanc » est ensuite soustraite à la masse de composé mesurée sur les échantillons. Selon la durée de la campagne concernée, la valeur spécifique ou une valeur moyenne des blancs est utilisée pour cette correction.

Selon les opérateurs, les conditions de prélèvements et la durée de stockage des filtres dans le préleveur, les blancs représentent en moyenne au plus 10% du carbone organique mesuré, 5% des concentrations moyennes en espèces ioniques, 10% pour celles des HAP essentiellement les plus légers (aucune contamination observée pour les lourds), 28% des alcanes (C₂₀ à C₃₁), 2% des concentrations en traceurs de la combustion de biomasse et sont en dessous des limites de détection pour les autres espèces organiques analysées. Par contre, les blancs peuvent représenter une fraction très importante des concentrations en métaux et éléments traces mesurées, pour exemples : 95% pour le thorium et 99% pour l'uranium (données mesurées dans le cadre du programme Particul'Air). Ces éléments ne peuvent donc pas être mesurés à partir de prélèvements sur filtre quartz. Ces résultats sont détaillés pour chaque espèce en annexe II-1.

¹⁵ Plus de détails dans le rapport final scientifique du programme national PRIMEQUAL-FORMES

B. Méthodologies de caractérisation chimique des aérosols

La stratégie analytique employée devait permettre une spéciation globale de l'aérosol ainsi qu'une spéciation fine de la fraction organique de l'aérosol à partir d'un même prélèvement sur filtre. Elle devait de plus pouvoir être applicable sur un vaste nombre d'échantillons, prélevés dans des conditions différenciées. Selon la quantité de matière carbonée prélevée sur le filtre, l'ensemble des analyses a pu être réalisée ou seulement une partie ciblant certains composés en fonction du degré d'étude voulu de l'aérosol ou de l'étude de certaines sources d'émissions. Pour permettre cette diversité analytique sur un même prélèvement, les filtres sont découpés en différentes fractions à l'aide de poinçonneurs en acier inoxydable (calibrés de 1,5 cm² à 11,34 cm² de surface) et réservées ensuite à chaque type d'analyse tel que le montre la figure 32.

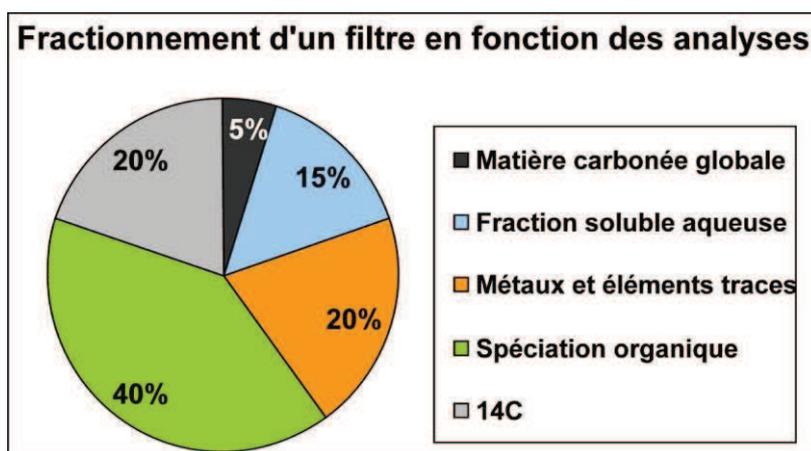


Figure 32 : Schéma représentant les fractions de filtres réservées à chaque analyse.

Les méthodes analytiques des fractions inorganiques et organiques de l'aérosol ainsi que des isotopes du carbone sont présentées ci-après et leurs performances seront détaillées à la fin de cette partie dans une section séparée.

I. Analyse de la fraction ionique et inorganique de l'aérosol

Toutes les analyses réalisées utilisent des standards de référence et des solvants de haute pureté (> 98%). L'eau utilisée pour les phases mobiles, pour préparer les solutions standards et pour nettoyer le matériel est de l'eau ultra-pure (Purelab Ultra system, Elga, High Wycombe, U.K.). Les solutions standards et les extraits sont stockés dans des flacons ambrés (SCHOTT® Duran®) à 4°C.

1. Analyse de la fraction ionique et des acides organiques à faible poids moléculaire

a) Extraction

Les analyses des composés solubles en phase aqueuse sont réalisées après une extraction solide/liquide (filtre/eau ultra-pure). Une fraction de filtre (entre 3 et 12 cm²) est extraite dans 15 mL d'eau ultra-pure sous agitation vortex pendant 20 min. L'extrait est ensuite filtré à l'aide de filtres Acrodisc® (Pall, Gelmann) ayant une porosité de 0,22 µm et rincés préliminairement avec 40 mL d'eau ultra-pure. Cet extrait est utilisé pour les analyses de la fraction ionique, des acides organiques à faible poids moléculaire, du carbone organique soluble dans l'eau et des monosaccharides anhydres en LC-MS/MS. Il peut également être utilisé pour l'analyse des HULIS (Baduel, 2010), mais les résultats obtenus pour cette espèce

ne concernent que certaines campagnes et n'ont pas été utilisés dans le cadre des travaux de thèse présentés dans ce manuscrit. Le protocole a été optimisé pour permettre l'extraction de l'ensemble de ces composés au sein d'un même extrait. Elle a été évaluée grâce à des dépôts de solutions standards sur filtre et les rendements d'extraction sont supérieurs à 90% pour l'ensemble des composés.

b) Analyse en chromatographie ionique

Les analyses d'ions et d'acides organiques à faible poids moléculaire ont été réalisées par chromatographie ionique (IC en anglais) en phase aqueuse selon le protocole de Jaffrezo et al. (1998) ciblant les espèces majoritairement présentes dans l'aérosol atmosphérique.

Deux chaînes analytiques sont utilisées en parallèle : l'une constituée d'une IC modèle DX100 (Dionex) avec une colonne CS12 (Dionex) pour l'analyse des cations en mode isocratique et l'autre constituée d'une IC modèle DX500 (Dionex) avec une colonne AS11 (Dionex) pour l'analyse des anions en mode gradient. L'éluant utilisé pour la chromatographie cationique est de l'acide méthanosulfonique (MSA) de concentration 15mM. L'éluant utilisé pour la chromatographie anionique est un mélange quaternaire de solutions de soude à faible (2,5 mM) et forte (100 mM) concentrations, de méthanol et d'eau MilliQ, dont les proportions varient au cours de l'analyse. Les calibrations sont réalisées de manière journalière. L'analyse des cations permet la quantification du sodium, de l'ammonium, du potassium, du magnésium et du calcium. L'analyse des anions permet la quantification des chlorures, des nitrates et des sulfates. Ces ions sont les ions majeurs présents dans les particules atmosphériques.

Le protocole analytique utilisé en chromatographie ionique pour l'analyse des anions permet également l'analyse de diacides organiques à faible poids moléculaire (Low Molecular Weight : LMW). Les diacides analysés sont : l'acide oxalique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide malonique, l'acide malique et l'acide tartarique.

2. Analyse des métaux et éléments traces

Les métaux et éléments traces sont analysés par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry ou ICP-MS, 7500 ce – Agilent) par le laboratoire LGCA (CNRS – Université Joseph Fourier, St-Martin d'Hères). Cette méthode analytique permet une analyse multi-éléments rapide et précise d'échantillons en solution. L'analyse est réalisée après extraction par attaque acide d'une fraction de filtre avec un mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique. Avant analyse, HNO₃ suprapur est ajouté aux échantillons et aux étalons dans une proportion de 2,5 % en volume. La calibration est effectuée à l'aide de standards synthétiques (des standards de contrôle sont analysés tous les cinq échantillons) et d'une calibration interne (Indium, Bismuth, Béryllium, Thulium à 15 ppb) permettant de corriger les variations d'intensité du signal dues à la dérive instrumentale. Le protocole utilisé est présenté et détaillé dans Chauvel et al. (2011). Par cette méthode, une cinquantaine de composés sont analysés dont l'aluminium, le fer, le cuivre, le zinc, le titane, le césium ou le molybdène, composés présents dans les aérosols atmosphériques.

II. Analyse de la fraction organique des aérosols

1. Analyse de la matière carbonée globale

La détermination de la matière carbonée globale se fait par la mesure simultanée de l'OC (carbone organique) et de l'EC (carbone élémentaire) par méthode thermo-optique (Aymoz et al., 2007) à l'aide d'un analyseur EC-OC Sunset Lab. Instrument (détails en Annexe II-2). La calibration de l'instrument est journalière à l'aide d'une solution de sucre et l'échantillon

est analysé directement en plaçant une portion de filtre dans l'appareil. Plusieurs programmes de température existent dans la littérature pour l'analyse de l'OC et de l'EC, les différences entre les programmes pouvant intervenir sur la séparation entre les deux composantes carbonées.

Au cours de nos études, deux programmes ont été utilisés : le programme de référence EUSAAR2 (Cavalli et al., 2010) qui sera très probablement implémenté prochainement au niveau européen et le programme NIOSH (NIOSH, 1996) utilisé dans la littérature américaine et en particulier pour les nombreux profils de source réalisés dans les laboratoires américains. Les différents paliers de température caractéristiques de ces deux programmes sont présentés en Annexe II-2. Les deux protocoles de température ont été utilisés simultanément à Grenoble en janvier 2009 dans le cadre du programme FORMES afin d'évaluer les différences de mesures de ces deux programmes (figure 33). Les deux protocoles sont quasiment équivalents pour la mesure de l'OC. Mais pour la mesure de l'EC, le rapport entre la concentration mesurée avec NIOSH et celle mesurée avec EUSAAR est de 0,56. Selon la méthode utilisée, la concentration en EC sera donc différente et le programme EUSAAR recommandé au niveau européen conduit à des teneurs en EC plus élevées que le programme NIOSH. Dans la méthodologie d'estimation des contributions des sources CMB, lorsque les mesures de la matière carbonée en air ambiant sont mesurées avec EUSAAR alors que dans les profils de sources elles le sont avec NIOSH, cette différence de mesure peut conduire à une sous-estimation de l'EC.

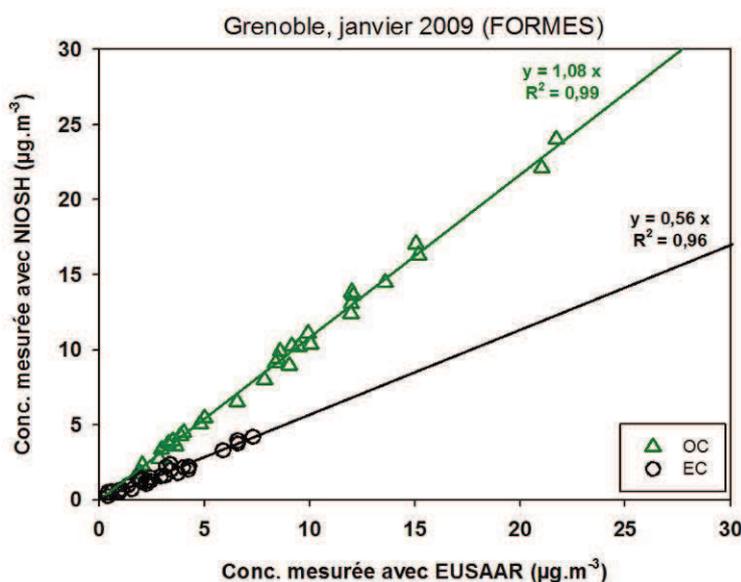


Figure 33 : Comparaison des concentrations en OC et EC mesurées avec les protocoles EUSAAR et NIOSH.

2. Analyse du carbone organique soluble dans l'eau

L'analyse de la fraction soluble dans l'eau du carbone organique présent dans l'aérosol est réalisée à l'aide d'un analyseur de TOC (Total Organic Carbon) modèle TOC-VCSH/CSN (Shimadzu). Cette technique est basée sur une détection infrarouge du CO_2 formé après oxydation chimique du carbone contenu dans l'échantillon liquide. La méthode est détaillée dans Jaffrezo et al. (2005). L'étalonnage est réalisé à partir d'une solution de saccharose.

3. Spéciation de la fraction organique

a) Extraction

Les composés organiques et solubles contenus dans la matière organique particulaire (MOP) sont extraits par extraction solide/liquide (filtre/solvants organiques) (acétone/dichlorométhane 1:1 v/v) à 100°C et 100 bar à l'aide d'un Accelerated Solvent Extractor (ASE 200 – Dionex). Cette méthode permet l'extraction d'une fraction de filtre ou de la totalité du filtre (plusieurs filtres peuvent également être extraits ensemble). Deux cycles d'extraction sont réalisés et les extraits obtenus sont ensuite rassemblés et concentrés grâce à un évaporateur (TurboVap II – Zimark) jusqu'à un volume de 1 mL. Puis cet extrait est filtré à 0,1 µm (Anotop 10 – Whatman) avant d'être analysé.

Le même protocole est appliqué pour l'extraction de la fraction gazeuse de l'aérosol prélevée sur PUF, hormis l'utilisation d'un Soxhlet pour cette extraction au lieu de l'ASE utilisé pour les prélèvements sur filtre, la taille des cellules de l'ASE 200 ne permettant pas l'extraction des PUF.

La méthode d'extraction a été mise au point en fonction des composés organiques ciblés. Les rendements d'extraction des alcanes, hopanes et phtalates ont été évalués préalablement par El Haddad (2011) par dépôt sur filtre de solution standard liquide et sont compris entre 80 et 120%. Les rendements d'extraction des méthoxyphénols et des monosaccharides anhydres ont été évalués à partir de dépôt de solutions standards liquides sur filtre à trois concentrations différentes (bas, milieu et haut de la gamme d'étalonnage). Après évaporation du solvant à l'air libre, les filtres dopés ont été extraits et analysés avec le même protocole que celui utilisé pour un échantillon. Les rendements d'extraction des HAP ont été calculés à partir de dépôt sur filtre de poussières atmosphériques urbaines certifiées pour les HAP (NIST Standard Reference Material 1649a Urban dust for the determination of PAHs). Ils ont également été évalués dans le cadre de l'exercice d'intercomparaison de l'analyse de HAP réalisé avec l'INERIS¹⁶ à partir de solutions liquides et d'échantillons sur filtres. Les rendements d'extraction obtenus varient selon les composés mais sont tous supérieurs à 70% en moyenne par famille de composés (tableau 11).

Famille de composés	Rendement extraction (%)		
	Moyen	Min	Max
HAP	116	66	248
Méthoxyphénols	82	37	106
Monosaccharides anhydres	73	40	115

Tableau 11 : Rendements d'extraction des composés organiques (en %).

Bien que la méthode n'ait pas été optimisée pour ce type de composés, les rendements d'extraction ont également été évalués pour 35 pesticides (les plus utilisés et rencontrés en France) à partir de dépôt de solutions standard liquides à deux concentrations différentes (résultats obtenus dans le cadre du programme Particul'Air et détaillés en annexe II-3). Le rendement moyen obtenu pour ce type de composés est de 45% mais les rendements sont très variables selon les composés : de 0% pour l'Etridiazole à 92% pour le Chlorobenzilate. L'extraction et l'analyse de ces composés reste complexe et il serait nécessaire d'optimiser les méthodes analytiques spécifiquement pour ces composés. Cependant, les méthodes utilisées au cours de nos travaux peuvent permettre d'avoir une première approche sur l'analyse de certains pesticides.

¹⁶ « Essai de comparaison interlaboratoires sur les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) », LCSQA-INERIS, étude réalisée en 2010, rapport final en cours.

b) Analyse des composés polaires et apolaires en GC-MS

L'analyse des composés organiques solubles est réalisée en GC-MS (chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse) afin d'identifier et de quantifier un vaste panel de composés. Deux méthodes d'analyses en GC-MS ont été mises au point : l'une permettant de cibler des composés apolaires et l'autre des composés polaires. L'optimisation des méthodes est basée sur l'analyse simultanée des composés indicateurs ou traceurs de sources recherchés.

La colonne chromatographique utilisée est de modèle Optima 5 30m×0,25mm×0,25µm (Macherey-Nagel). La bibliothèque de spectre utilisée est la NIST 2001. Les analyses des composés apolaires et polaires sont réalisées indépendamment. Les conditions analytiques sont détaillées en Annexe II-4. Les ions spécifiques utilisés pour la quantification des différents composés en GC-MS sont rassemblés sur le tableau 12.

	Composés	m/z utilisé pour la quantification
Apolaires	n-dodécane-d26	66
	alcanes linéaires et ramifiés	85
	hopanes	191
	phtalates	149
Polaires	lévoglucosan-d7	220
	lévoglucosan, mannosan	204
	galactosan	217
	guaïacol	166
	ethylguaïacol	194
	syringol	196
	methylysyringol	210
	vanilline	194
	acétovanillone	193
	guaïacyl acetone	209
	acide homovanillique	179
	syringyl acétone	239
	coniferylaldéhyde	220
	synapylaldéhyde	222
	acide abiétique	256
	acide pinonique	171
cholestérol	368	

Tableau 12 : m/z utilisés pour la quantification des différents composés organiques analysés en GC-MS.

L'analyse des composés apolaires est effectuée à l'aide d'une GC Clarus 500 couplée à un MS 560 (Perkin Elmer). Le programme de température utilisé est le suivant : 65°C pendant 2 minutes puis rampe de 6,5°C.min⁻¹ jusqu'à 340°C et maintien à cette température pendant 20 minutes. L'acquisition du MS est faite en mode scan entre 35 et 350 uma. La quantification est réalisée par étalonnage interne à l'aide d'une solution de n-dodécane-d26 et en sélectionnant des ions spécifiques aux composés. Cette analyse permet notamment l'identification des hydrocarbures : alcanes, hopanes, des phtalates et des HAP. L'analyse permettant en priorité la quantification des hydrocarbures, le n-dodécane-d26 a été choisi comme étalon interne afin d'utiliser un hydrocarbure deutéré. Deux exemples de chromatogrammes obtenus lors de cette analyse sont présentés : en sélectionnant l'ion 85 pour la quantification des alcanes (figure 34a) et en sélectionnant l'ion 191 pour la quantification des hopanes (figure 34b).

Pour l'analyse des composés polaires, une GC HP 6890 couplée à un MS HP 5973 (Agilent Technologies) sont utilisés. Préalablement à l'analyse, une fraction d'extrait est dérivée par ajout du N,O-Bis(triméthylsilyl)trifluoroacetamide (BSTFA) + 1% de triméthylchlorosilane (TMCS) en proportion 1:1 v/v et sous agitateur chauffant à 50°C pendant 2 heures. Le programme de température utilisé en GC est : 60°C pendant 5 minutes puis rampe de 10°C.min⁻¹ jusqu'à 340°C et maintien à cette température pendant 20 minutes. L'acquisition du MS est faite en mode scan entre 35 et 470 uma. La quantification est réalisée par étalonnage interne à l'aide d'une solution de lévoglucosan-d7 et en sélectionnant des ions spécifiques aux composés. Cette analyse permet notamment l'identification des monosaccharides anhydres, de stérols, de méthoxyphénols et des acides. De la même manière que pour l'analyse des composés apolaires, l'étalon interne a été choisi de manière à utiliser un étalon deutéré de la famille des monosaccharides anhydres, composés ciblés lors de l'analyse des composés polaires. Un chromatogramme obtenu pour l'analyse des composés polaires est présenté sur la figure 35. Sur ce chromatogramme du courant total, seuls les composés les plus abondants sont visibles : le lévoglucosan et ses deux isomères ainsi que le lévoglucosan-d7, qui est l'étalon interne ajouté aux échantillons. Les autres composés quantifiés sont visibles uniquement sur les chromatogrammes après extraction des ions spécifiques aux composés.

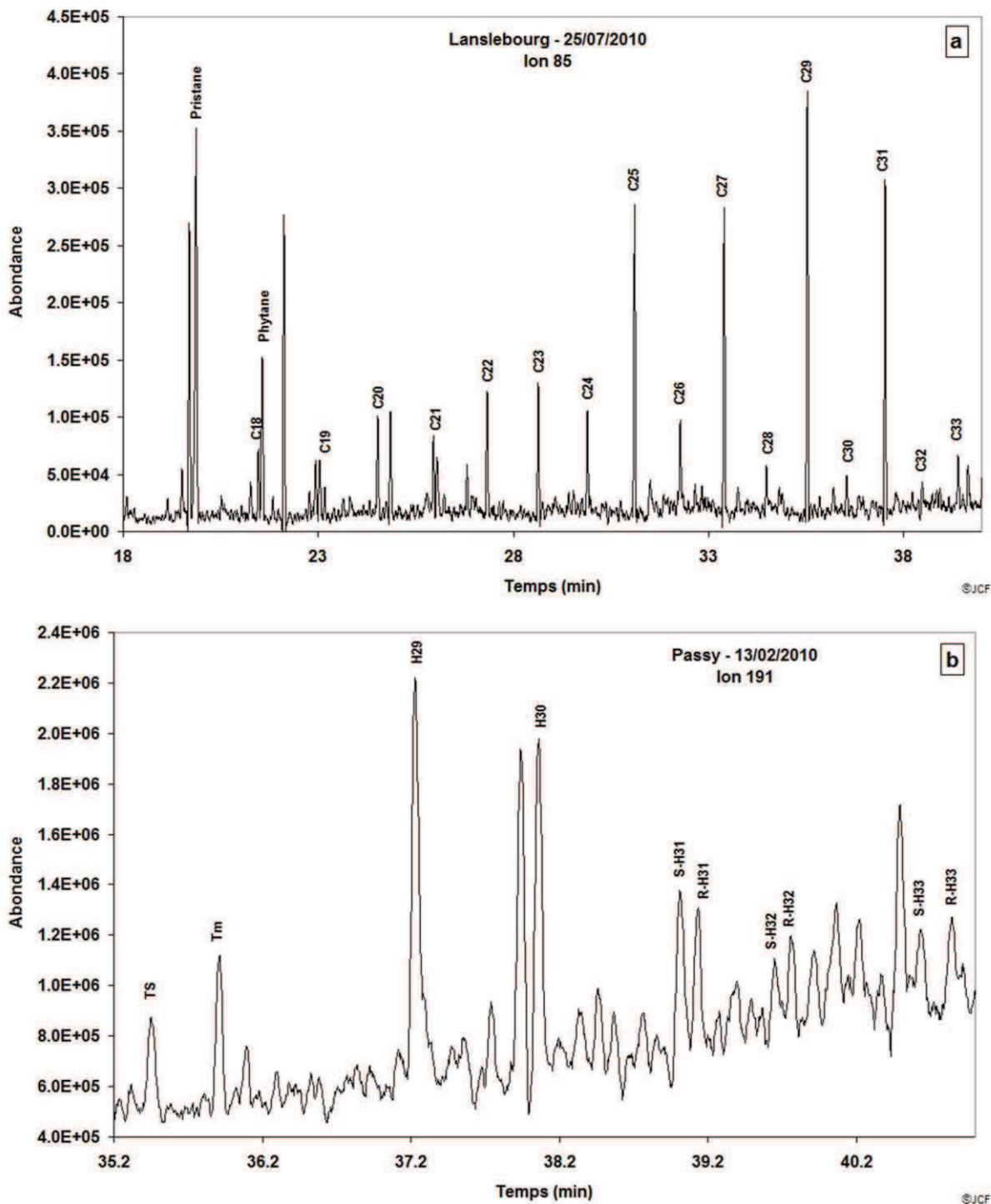


Figure 34 : Chromatogrammes obtenus en GC-MS sur l'ion 85 pour la quantification des alcanes (a) et sur l'ion 191 pour la quantification des hopanes (b).

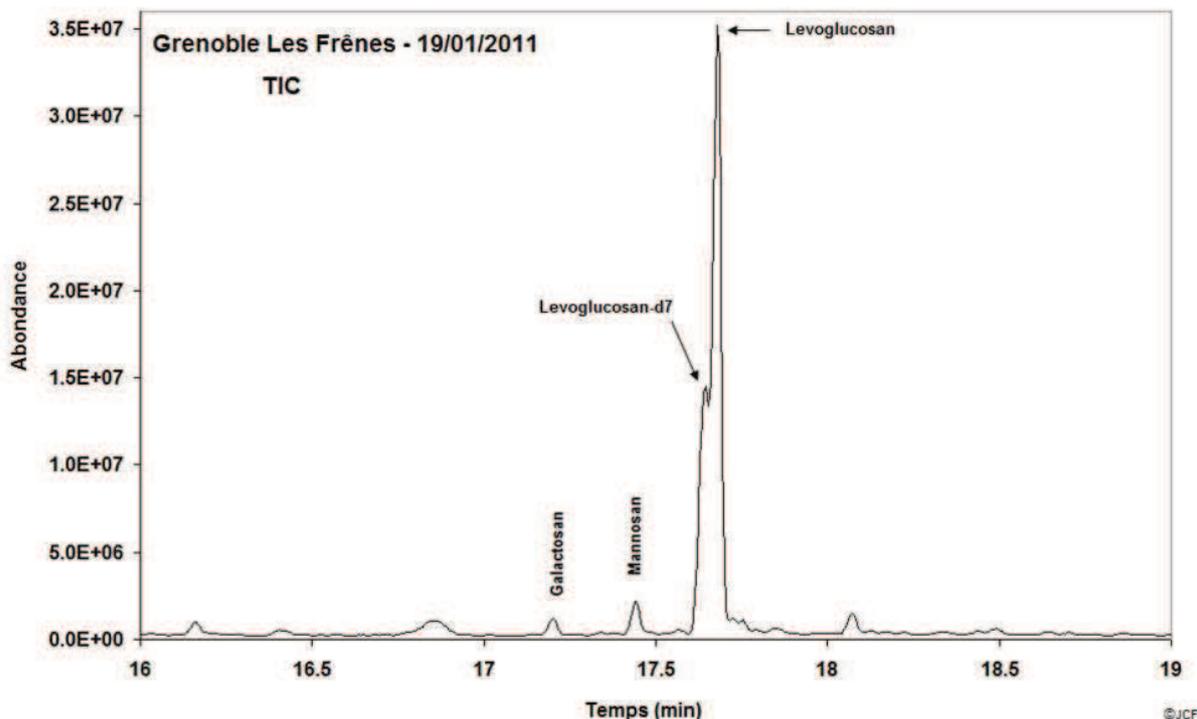


Figure 35 : Chromatogramme d'analyse des composés polaires en GC-MS (TIC).

c) Analyse des HAP en HPLC-Fluorescence

Lors de l'analyse des composés organiques apolaires en GC-MS, certains HAP peuvent être analysés. Cependant, pour certains des HAP ciblés, les limites de détection de cette méthode analytique sont supérieures à celles de l'analyse en chromatographie liquide couplée à un détecteur par fluorescence (HPLC-Fluorescence) limitant la capacité d'analyse de ces composés notamment sur les sites ruraux. Cette seconde méthode est largement utilisée au LCME et ses performances ont été validées par de très bons résultats lors d'intercomparaison inter-laboratoires¹⁷ ; elle a donc été choisie pour l'analyse de l'ensemble des HAP. L'analyse est effectuée à l'aide d'une HPLC de type Series 200 couplée à un détecteur de type Series 200a (Perkin Elmer). La colonne de séparation est une colonne de type phase inverse C18 (NUCLEOSIL 100-5 C₁₈ PAH, 25cm × 4,6 cm) éluée avec une phase mobile formée d'un mélange méthanol/eau en mode gradient. Avant analyse, l'extrait contenant les composés organiques solubles est évaporé et repris dans du méthanol. Cette méthode permet l'analyse des 16 HAP classés prioritaires par l'US-EPA ainsi que du rétène et du coronène. Un chromatogramme obtenu lors de l'analyse des HAP est présenté sur la figure 36.

¹⁷ Etude du LCSQA en cours « Essai de comparaison interlaboratoires sur les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) ».

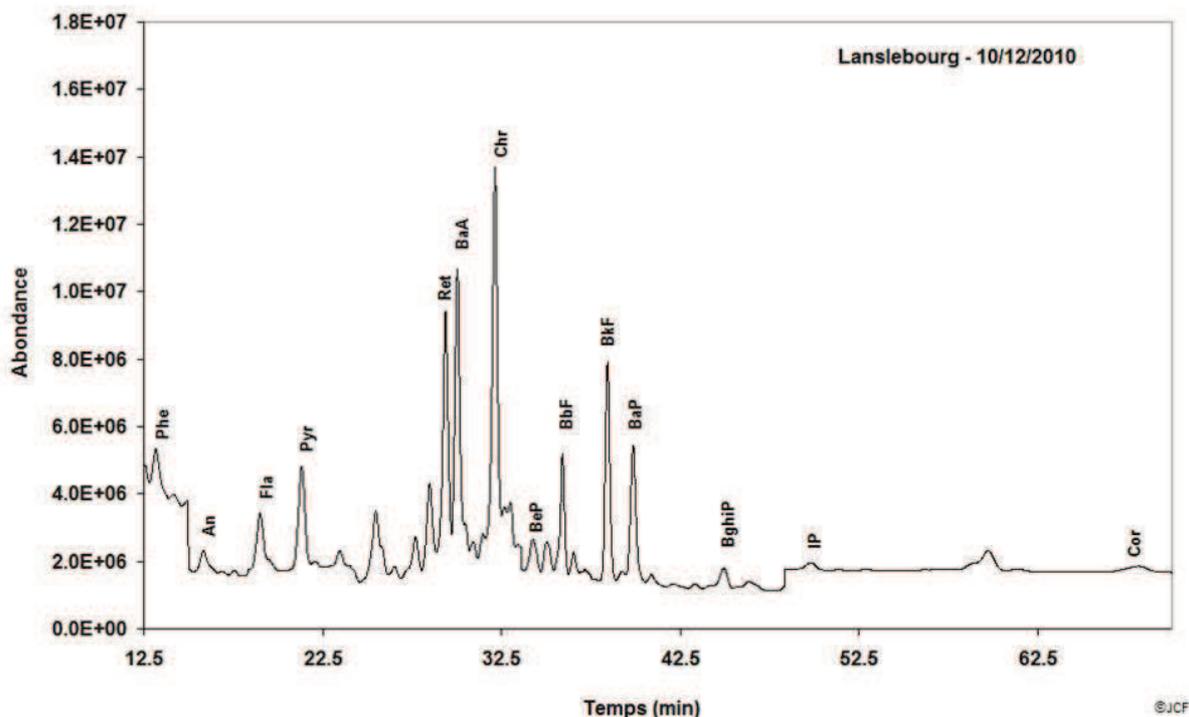


Figure 36 : Chromatogramme d'analyse des HAP par HLPC-Fluorescence.

d) Développement d'une méthodologie d'analyse du lévoglucosan et de ses isomères par LC-MS/MS

Le lévoglucosan, traceur univoque de la combustion de biomasse est traditionnellement analysé par GC-MS. Une méthode analytique plus simple et plus rapide, et applicable sur une large gamme d'échantillons a été développée pour l'analyse de ce traceur et de ses deux isomères (mannosan et galactosan) par chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse en tandem. Cette méthode est présentée, détaillée et comparée à la méthode traditionnelle en GC-MS dans Piot et al. (2011) présenté en Annexe II-5. L'extrait d'échantillon utilisé pour cette analyse est identique à celui des composés ioniques et des composés organiques solubles dans l'eau. Brièvement, la séparation de trois composés est réalisée sur une colonne de type Carbowax PA-1 (250 mm × 4 mm, Dionex) précédée de sa précolonne associée (50 mm × 4 mm, Dionex) à l'aide d'une phase mobile aqueuse contenant 0,5 mM d'hydroxide de sodium en mode isocratique. L'ionisation de l'échantillon liquide est réalisée par un électrospray. Le détecteur est un spectromètre de masse à piège à ions quadripolaire (LCQ Fleet MS, Thermo Fisher Scientific) utilisé en polarité négative. La calibration est réalisée par étalonnage externe à chaque nouvelle séquence d'analyse.

Les performances de cette nouvelle méthode ont été confrontées à celles de la méthode par GC-MS généralement utilisée. Elles sont présentées sur le tableau 13 pour l'analyse du lévoglucosan et sont similaires pour ses deux isomères.

Performances	LC-MS/MS	GC-MS
LD ^a (µg.L ⁻¹)	30	100
Masse DL (µg)	0.06	0.1
LQ ^b (µg.L ⁻¹)	100	333
Gamme de concentration analysée (µg.L ⁻¹)	20 - 200	100 - 5.10 ⁵
Ecart-type relatif pour les hautes concentrations ^c (%)	10	3
Ecart-type relatif pour les faibles concentrations ^c (%)	5	5
R ²	0.996	0.963

^a 3 × l'écart-type des blancs

^b 10 × l'écart-type des blancs

^c 5 injections successives de solution standard

Tableau 13 : Performances analytiques et régression linéaire de l'analyse du lévoglucosan en LC-MS/MS et en GC-MS.

La méthode LC-MS/MS permet notamment une simplification de l'étape de traitement de l'échantillon : l'extraction est réalisée à l'eau sous vortex à température ambiante alors que la méthode GC-MS nécessite une extraction à l'aide de solvants organiques à température et pression élevées ainsi qu'une reconcentration de l'extrait. De plus, un meilleur rendement d'extraction est obtenu lors de l'extraction à l'eau du lévoglucosan par rapport à l'extraction au solvant organique : respectivement 92% et 73%, calculés en dopant des filtres avec des solutions standards à différentes concentrations. La méthode par LC-MS/MS présente des limites de détection (LD) et de quantification (LQ) plus basses que la méthode par GC-MS : respectivement 30 µg.L⁻¹ contre 100 µg.L⁻¹ pour la LD et 100 µg.L⁻¹ contre 333 µg.L⁻¹ pour la LQ (tableau 13). La méthode par GC-MS permet une gamme de concentration analysée plus large de part la possibilité de reconcentrer l'échantillon. Les écart-types relatifs sont inférieurs à 10% pour les deux méthodes. Le temps d'analyse est également réduit à 6 min en LC-MS/MS alors qu'en GC-MS, 55 min sont nécessaires pour la détection du lévoglucosan. L'analyse simultanée de 50 échantillons prélevés à Marseille en été et Grenoble à différentes saisons dans le cadre du programme FORMES et du suivi annuel de ce traceur réalisé à Grenoble a permis de comparer les concentrations en lévoglucosan analysées par les deux méthodes (figure 37). Vis à vis de ce traceur, les deux méthodes donnent des résultats tout à fait équivalents, la pente de la droite de corrélation entre les résultats obtenus par les deux méthodes ayant un coefficient directeur proche de l'unité.

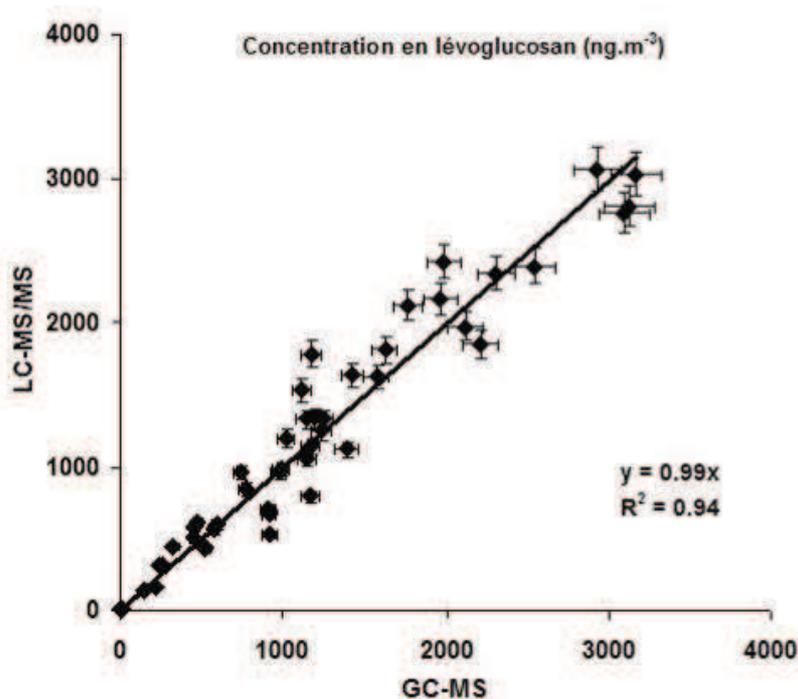


Figure 37 : Concentration en lévoglucosan mesurée en LC-MS/MS et en GC-MS (en ng.m⁻³).

Ainsi, la méthode par LC-MS/MS permet une analyse spécifique simple et rapide du lévoglucosan et de ses isomères, applicable à des stratégies de prélèvement nécessitant un nombre important d'échantillons. Cette technique a donc été privilégiée dans le cas de l'étude sur la cartographie réalisée à l'échelle de la région (cf. Annexe IV-1).

III. Analyse isotopique du carbone

Le carbone 14 (¹⁴C) contenu dans la phase particulaire de l'aérosol est analysé par le laboratoire LMC14 à l'aide du spectromètre de masse par accélérateur ARTEMIS (Accélérateur pour la Recherche en sciences de la Terre, Environnement, Muséologie à Saclay ; CNRS-CEA-IRD-IRSN-Ministère de la Culture et de la Communication). Les analyses présentées dans ce travail résultent d'un programme agréé par le CNRS et financé par l'INSU. Avec une quantité de 1 mg, ce type d'analyse nécessite une quantité de carbone importante sur l'échantillon. Les analyses isotopiques ne peuvent donc pas être réalisées sur l'ensemble des prélèvements et il est nécessaire parfois de rassembler les échantillons pour former des composites afin de pouvoir effectuer ces analyses.

Le spectromètre de masse par accélérateur permet de compter les atomes de ¹⁴C contenu dans l'échantillon. Avant analyse, un traitement de l'échantillon atmosphérique collecté sur filtre est nécessaire : une fraction de filtre est brûlée pendant 4 heures à 900°C en présence d'oxyde de cuivre et d'un fil d'argent afin de transformer le carbone en CO₂, qui est ensuite réduit par H₂ en présence de poudre de fer à 600°C afin de former du graphite se déposant sur la poudre de fer, qui est ensuite pressée dans une cible et analysée. La mesure du ¹⁴C dans les échantillons est réalisée en comparaison avec l'acide oxalique de référence utilisé pour les datations (SRM 4990b). Le résultat obtenu est exprimé en pMC : pourcentage de carbone moderne contenu dans l'échantillon.

IV. Performances des méthodes analytiques

La stratégie analytique employée permet l'analyse simultanée d'un vaste panel de composés pour un même échantillon. Les performances des méthodes analytiques sont un compromis entre une détection la plus fine possible et l'analyse simultanée de ces composés. Ainsi, les composés analysés sont :

- **matière carbonée** : carbone organique (OC), carbone élémentaire (EC), WSOC, isotopes du carbone ;
- **espèces ioniques** : chlorures, nitrates, sulfates, sodium, ammonium, potassium, magnésium, calcium ;
- **métaux et éléments traces** : V, Cd, Ti, Mn, Pb, Al, Fe, Co, As, Se, Sn, Cu, Zn, Sr, Cr, Ni, Cs, Ta, Mo ;
- **HAP** : Naphthalène (N), Phénanthrène (Phe), Anthracène (Ant), Fluoranthène (Fla), Pyrène (Pyr), Benzo[a]anthracène (BaA), Chrysène (Chr), Triphénylène (Tri), Benzo[e]pyrène (BeP), Benzo[b]fluoranthène (BbF), Benzo[k]fluoranthène (BkF), Benzo[a]pyrène (BaP), Benzo[ghi]pérylène (BghiP), Dibenzo[a,h]anthracène (DbahA), Indéno[1,2,3-cd]pyrène (IP), Coronène (Cor), Retene (Ret) ;
- **diacides organiques à faible poids moléculaire** : acide oxalique, acide succinique, acide glutarique, acide malonique, acide malique, acide tartarique ;
- **autres acides organiques** : acide pinonique ;
- **monosaccharides anhydres** : lévoglucosan, mannosan, galactosan ;
- **methoxyphénols** : guaïacol, vanilline, ethylguaïacol, syringol, methylsyringol, guaïacyl acétone, acétovanillone, acide homovanillique, syringyl acétone, coniféraldéhyde, sinapylaldéhyde ;
- **stérol** : cholestérol ;
- **alcanes** : n-alcane contenant 11 à 40 carbone (du n-undécane au n-tétracontane) et deux alcanes ramifiés, pristane et phytane ;
- **hopanes** : Trisnorneohopane (TS), 17 α (H)-trisorhopane (Tm), 17 α (H)-21 β (H)-norhopane (H29), 17 α (H)-21 β (H)-hopane (H30), 17 α (H)-21 β (H)-22S-homohopane (S-H31), 17 α (H)-21 β (H)-22R-homohopane (R-H31), 17 α (H)-21 β (H)-22S-bishomohopane (S-H32), 17 α (H)-21 β (H)-22R-bishomohopane (R-H32), 17 α (H)-21 β (H)-22S-trishomohopane (S-H33), 17 α (H)-21 β (H)-22R-trishomohopane (R-H33) ;
- **phtalates** : Diethyl phtalate (DEP), Dibutyl phtalate (DBP), Benzylbutyl phtalate (BBP), Bis(2-ethylhexyl)phtalate (BEHP).

D'autres composés peuvent être identifiés par les méthodes analytiques utilisées tels que des pesticides notamment (32 pesticides ont pu être recherchés par les méthodes analytiques mises en œuvre) ou encore les acides carboxyliques (contenant 6 à 30 carbones). Cependant, ils n'ont pas été sélectionnés comme composés cibles pour la majorité des échantillons et ne sont donc pas présents dans la liste des composés cibles analysés contenant néanmoins plus de 100 composés. De même, les méthodes employées peuvent permettre la quantification d'espèces secondaires résultant de l'oxydation de composés biogéniques (El Haddad, 2011). Elles n'ont pas été systématiquement dépouillées dans le cadre de ce travail, mais pourraient être recherchées a posteriori.

Les limites de détection (LD) pour les principales familles de composés analysées sont présentées sur le tableau 14. Elles ont été calculées dans le cadre du programme Particul’Air et représentent la moyenne des valeurs des blancs analysés plus trois fois l’écart-type sur ces valeurs, soit 80 valeurs pour la caractérisation globale et 44 valeurs pour la spéciation organique. Pour chaque famille de composés, la LD moyenne (Moy.) pour l’ensemble des composés de la famille analysée est reportée ainsi que la valeur minimale (Min.) et la valeur maximale (Max.) observée, toutes les trois en ng.cm^{-2} . Les LD moyennes ont également été calculées pour des prélèvements bas débit sur une semaine et haut débit journalier. Les LD dépendent des familles de composés. Elles sont élevées pour les composés majeurs tels que la matière carbonée, les espèces ioniques et les métaux et éléments traces. Elles sont les plus faibles pour les composés organiques présents à l’état de traces tels que les HAP et les hopanes. Les LD permettent de choisir le type de prélèvements réalisés : bas débit ou haut débit en fonction du site étudié et des composés quantifiés. Ainsi, par exemple, pour permettre la quantification d’hopanes en milieu rural, des prélèvements haut débit journalier sont nécessaires.

Famille de composés	LD (ng.cm^{-2})			LD moy. (ng.m^{-3})	
	Moy.	Min.	Max.	Bas débit ($1 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$) 1 semaine	Haut débit ($30 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$) journalier
OC	3026			215	647
EC	327			23	70
Espèces ioniques	165	16	425	12	35
Diacides LMW	9.2	4.0	18.3	0.7	2.0
Métaux et éléments traces	61.817	0.003	2075.310	4.397	13.213
HAP	0.141	0.005	1.123	0.010	0.030
Monosaccharides anhydres	0.97	0.00	2.88	0.07	0.21
Alcanes	0.72	0.07	3.03	0.05	0.15
Hopanes	0.09	0.00	0.44	0.01	0.02
Phtalates	465	15	1487	33	99

Tableau 14 : Limites de détection moyennes, minimales et maximales pour chaque famille de composés analysés (en ng.cm^{-2}) et calculées pour des prélèvements bas débit sur une semaine et haut débit journalier (en ng.m^{-3}).

Les LD ont été calculées pour permettre l’analyse simultanée de l’ensemble de ces composés à partir d’un même filtre de prélèvement. Elles peuvent être plus basses si les analyses sont réalisées en ciblant certains composés, c’est-à-dire en extrayant la totalité du filtre pour la recherche des composés ciblés et en optimisant le volume de solvant utilisé pour l’extraction de manière à concentrer au maximum l’extrait.

C. Synthèse des études et programmes

Ces travaux de thèse ont été effectués lors de plusieurs études et programmes. Ils ont été réalisés dans le cadre de nombreuses collaborations et grâce à la participation de diverses équipes. Ainsi, une synthèse des études et programmes est présentée ci-après, récapitulant leurs principales caractéristiques et les travaux effectués dans le cadre de cette thèse au sein de ces études et programmes. L'ensemble des résultats obtenus lors de ces travaux constitue de vastes bases de données publiques disponibles auprès de chacun des financeurs.

1. Etudes et programmes en air ambiant

Nom de l'étude	Nom site	Typologie du site	Dates prélèvements durée	Caractéristiques des prélèvements	Nombre d'échantillons	Partenaires	Financeurs	Objetif principal du programme	Participation / rôle des travaux de thèse
Cartho Rhône-Alpes	Lyon	Fond urbain	8 campagnes : mai, juin, août, octobre, novembre 2008 et janvier, février et mars 2009	PM ₁₀ , bas débit, 1 semaine, 1 éch./site/camp.	8 éch./site soient 56 éch. (+ 8 éch. sur d'autres sites non présentés)	AMPASEL, ASCOPARG, ATMO Drôme Ardèche, COPARLY, SUP'Air	Région RhôneAlpes	Cartographie des particules fines en Rhône-Alpes 2008-2009	Analyses traceurs biomasse, synthèse et exploitation des résultats, rédaction du rapport final
	Grenoble								
	Saint-Etienne Valence La Côté St-André Dieulefit Roanne								
Nord-Grenoblois	J.Macé (Grenoble)	Fond urbain, observation spécifique	4 campagnes : juillet et octobre 2008, janvier et mars 2009	PM ₁₀ , haut débit, journalier, 3 éch./site/camp.	12 éch./site soient 24 éch.	ASCOPARG	Conseil général de l'Isère	Bilan de la qualité air dans le nord de l'agglomération grenobloise	Synthèse et exploitation des résultats, rédaction du rapport final
	CHU (Grenoble)	Proximités chaufferies bois-énergie	4 campagnes : hiver, printemps, été et automne 2008-2009	PM ₁₀ , haut débit, journalier, 6 éch./site/camp.	24 éch./site soient 72 éch.	AMPASEL, ASCOPARG, COPARLY	DRASS Rhône-Alpes, villes de Saint-Etienne et Vénissieux, société SECUM SNC	Etude des traceurs de la combustion de biomasse autour de chaufferies bois	Synthèse et exploitation des résultats, rédaction du rapport final
Lanslebourg	Lanslebourg Mont-Cenis	Rural - Observation spécifique	4 campagnes : janvier, avril, juillet, décembre 2010	PM ₁₀ , haut débit, journalier, 14 éch./camp. + 7 éch. phase gazeuse en hiver	14 éch./camp. soient 56 éch. + blancs	Air-APS	ADEME	Etat des lieux de la qualité de l'air et de l'impact du brûlage du bois sur la commune	Synthèse et exploitation des résultats, rédaction du rapport final
Passy	Passy	Urbain - Observation spécifique	Février 2010	PM ₁₀ , haut débit, journalier, 14 éch. + 4 éch. phase gazeuse	14 éch. + blancs	Air-APS	Air-APS, LGGE, LCME	Compréhension des sources de polluants atmosphériques	Exploitation des résultats, rédaction du rapport final
		Fond urbain	Avril 2008 à juillet 2009	PM ₁₀ , haut débit, journalier, 30 éch./site	60 éch. + blancs (+ 60 éch. sur 2 sites non présentés)	EMPA	CCES-IMBALANCE, FOEN	Etude des sources en vallées alpines suisses	Synthèse et exploitation des résultats, comparaison avec les résultats de l'équipe suisse
Etude Suisse	Zürich	Rural							
	Magadino								

Tableau 15 : Synthèse des études réalisées en air ambiant.

Nom du programme	Nom site	Typologie du site	Dates prélèvements durée	Caractéristiques des prélèvements	Nombre d'échantillons	Partenaires	Financeurs	Objetif principal du programme	Participation / rôle des travaux de thèse
Chamonix	Chamonix-Mont-Blanc	Fond urbain, observation spécifique	Décembre 2007	PM ₁₀ , haut débit, bi-journalier, 4 composites de 2 éch.	4 éch.	LCP	CNRS-LEFE-CHAT	Etude de la pollution en vallées alpines	Application des méthodologies d'estimations des sources de particules
Suivi annuel lévoglucosan Grenoble	Grenoble Les Frénes	Fond urbain	2007-2011 (encore en cours)	PM ₁₀ , haut débit, journalier, 1 éch. / 3 jours	≈ 110 éch./an + blancs	LCSQA, ASCOPARG	LCSQA	Suivi annuel des traceurs de la combustion de biomasse à Grenoble	Depuis nov. 2008, analyses spéciation organique, synthèse et exploitation des résultats
FORMES	Grenoble	Fond urbain	Janvier 2009	PM _{2.5} , haut débit, bi-journalier, 15 jours de prélèvements, phases gazeuse et particulaire	30 éch. + blancs	LCP, LAMP, IRCELYON, ASCOPARG, ATMOPACA	Primequal-Predit	Méthodologies d'estimation des sources d'aérosols	Prélèvements, analyses spéciation organique, synthèse et exploitation des résultats, participation à la rédaction du rapport final
	Marseille		Juillet 2008		30 éch. + blancs				Analyses spéciation organique
Particul'Air	Sarzeau	Rural exposé	9 campagnes : mars, août, septembre, novembre, décembre 2009 et janvier, février 2010	PM ₁₀ , haut débit, journalier, 7 éch./site/camp.	63/site soient 567 éch. + blancs	Air C.O.M., Air-APS, Air Breizh, Atmo Franche-Comté, Atmo Auvergne, Atmo Poitou-Charentes, Lig'Air, Limair	ADEME	Etude inter-régionale de la pollution particulaire en zone rurale	Application des méthodologies d'estimations des sources de particules, participation à la rédaction du rapport final
	Guipry	IV ^{ème} Directive fille							
	La Coulonche	MERA							
	Nanteuil en vallée	Rural exposé							
	Eymoutiers	Rural exposé							
	Verneuil	IV ^{ème} Directive fille							
Les Martres-de-Veyre	Rural exposé								
Lescheraines	Rural exposé								
Matche	Rural exposé								

Tableau 16 : Synthèse des programmes réalisés en air ambiant.

2. Programme et étude de sources d'émissions

Nom de l'étude ou du programme	Sources	Typologie du site	Caractéristiques des prélèvements	Nombre d'échantillons	Partenaires	Financeurs	Objectif principal du programme	Participation / rôle des travaux de thèse
Programme C14	Combustion biomasse	Bois en foyer	PM total, prélèvements après les systèmes de traitement des émissions en veine chauffée PM ₁₀ et PM _{2,5} , bas débit, dans le panache de fumées	10	ASCOPARG, AGEDEN, LERMAB	Région Rhône-Alpes	Connaissance de l'origine des émissions dues à la combustion de biomasse sur le secteur grenoblois	Analyses spéciation organique, synthèse et exploitation des résultats, rédaction du rapport final
		Bois en chaudière		5				
		Granulés en chaudière		5				
Etude fioul	Combustion de fioul domestique	Bois en chaudière industrielle	PM ₁₀ et PM _{2,5} , bas débit, dans le conduit de cheminée	25 éch. rassemblés en 7 composites	Air-APS	LCME, LGGE, Air-APS	Caractérisation chimique des émissions de chaudière au fioul	Prélèvements, synthèse et exploitation des résultats
		Déchets verts à l'air libre		30 dont 13 rassemblés en 6 composites				
		Chaudière individuelle		13 éch. rassemblés en 5 composites + blancs				

Tableau 17 : Synthèse du programme et de l'étude réalisés sur des sources d'émissions

CHAPITRE 3 : CARACTERISATION CHIMIQUE DES EMISSIONS DE SOURCES DE COMBUSTION

A.	INTRODUCTION	84
B.	COMBUSTION DE BIOMASSE	87
I.	Composition globale des particules	88
II.	Spéciation de la fraction organique	91
	1. <i>Les traceurs de la combustion de biomasse</i>	91
	2. <i>Les empreintes chimiques des hydrocarbures</i>	95
III.	Analyse isotopique du carbone	99
IV.	Synthèse des émissions de combustion de biomasse	100
C.	COMBUSTION DE FIOUL EN CHAUDIERE INDIVIDUELLE	101
I.	Composition globale des particules	102
II.	Spéciation de la fraction organique	103
	1. <i>Etude de l'empreinte chimique des alcanes</i>	103
	2. <i>Etude de l'empreinte chimique des HAP</i>	105
D.	SYNTHESE DES PROFILS CHIMIQUES DE COMBUSTION REALISES.....	106

A. Introduction

L'étude de l'origine des PM en atmosphère ambiante à partir de leur caractérisation chimique nécessite une connaissance préalable de la composition chimique des particules issues des principales sources d'émissions. Cette composition chimique présente des spécificités en fonction de sources et constitue donc le profil chimique de sources appelé également « carte d'identité » chimique.

Parmi les sources de particules présentes en milieux anthropisés, le chauffage résidentiel par combustion de combustible représente l'une des sources potentielles fortement émettrices de PM, comme déjà évoqué dans le chapitre 1. Dans la littérature, de nombreux profils chimiques de sources d'émissions de PM par le chauffage existent, plus particulièrement pour la combustion de biomasse, les profils chimiques étant différents selon le type de combustion (à l'air libre, en chaudière, en insert etc...), le type de biomasse (feuilles, bûches,...), le taux d'humidité de la biomasse et les essences (hêtre, pin,...) (Simoneit, 2000). Ces profils ont été réalisés en grande partie aux Etats-Unis et sont donc très spécifiques aux appareils de chauffage et aux essences de bois utilisés en Amérique du Nord, qui peuvent être différents de ceux utilisés en Europe. De plus, la caractérisation chimique réalisée est plus ou moins détaillée selon les profils et se focalise parfois sur une seule famille de composés (les métaux par exemple), la spéciation de la fraction organique des PM n'étant pas toujours réalisée. De manière générale, seule la phase particulaire des aérosols est échantillonnée. Les principaux profils de combustion de biomasse pour lesquels la spéciation organique a été réalisée dans la littérature sont présentés sur le tableau 18. Ce tableau, non exhaustif, donne un aperçu de la multiplicité des essences de bois brûlées dont les émissions ont été caractérisées chimiquement. Mais dans la majorité des cas, la combustion de biomasse pour le chauffage a été étudiée en foyer. Concernant les émissions de combustion de fioul domestique, seul un profil contenant une spéciation organique est disponible dans la littérature et a été réalisé pour la combustion en chaudière industrielle (Rogge et al., 1997). La spéciation organique des émissions de combustion de gaz naturel pour le chauffage est disponible également dans un seul profil de la littérature : le profil réalisé par Rogge et al. (1993d).

Devant l'inexistence de profils chimiques détaillés de la combustion de fioul en chaudière individuelle et de la combustion de biomasse ou énergie mixte telle qu'elle est pratiquée en France, et compte tenu du fort développement du bois énergie en France et en Europe, il nous a semblé nécessaire de disposer de profils les plus représentatifs des modes de chauffage utilisés, et plus particulièrement ceux utilisant la biomasse. Dans notre étude, la caractérisation chimique des émissions et plus spécifiquement celle de la matière organique contenue dans les aérosols a donc été réalisée sur des dispositifs de chauffage résidentiel au bois et au fioul sur des appareils de chauffage individuel (en foyer, chaudière à bûche ou à granulés) mais également sur une grosse chaufferie industrielle fonctionnant à l'aide de combustible au bois ou combustible mixte bois/charbon. Cette caractérisation chimique des émissions issues de la combustion des différents combustibles employés dans ce secteur en Europe peut permettre ainsi de mieux évaluer les contributions des sources liées au chauffage résidentiel sur les taux de PM.

Une autre pratique fortement émettrice de particules et très répandue en France concerne les feux de déchets verts. Atmo-RhôneAlpes a estimé qu'un feu de 50 kg de végétaux émet autant de particules qu'une voiture essence récente qui parcourt 8500 km (3500 km pour une voiture diesel), ou que 4 mois et demi de chauffage d'un pavillon avec une chaudière fioul, ou encore qu'une demi-journée de feu de bois d'une cheminée ouvert et, finalement que 16 jours

de chauffage d'un pavillon avec une chaudière bois récente¹⁸. Cette pratique d'élimination des déchets verts par combustion, bien qu'interdite par la législation et soumise à autorisation préfectorale, est particulièrement développée en Rhône-Alpes (11% des résidents en maison individuelle ont recours à cette pratique d'après l'ADEME) où elle fait partie des habitudes ancestrales d'éliminations de ces déchets dans les jardins communaux ou de particuliers, ainsi qu'en agriculture. Aucun profil chimique de cette source d'émissions de particules n'ayant été réalisé à ce jour avec un mélange de végétaux européens (tableau 18), elle a donc également fait l'objet de notre étude afin de connaître la composition chimique globale des PM émises par ce procédé.

Pour l'ensemble des sources citées ci-dessus, une caractérisation chimique la plus large a été effectuée afin de connaître la composition globale de l'aérosol (carbone organique, élémentaire, espèces majeures ioniques) ainsi que la spéciation fine de la fraction organique de l'aérosol focalisée sur la recherche de traceurs de sources et d'empreintes de grandes familles chimiques (hydrocarbures, HAPs, acides organiques,...). Les profils chimiques obtenus seront comparés le cas échéant à ceux disponibles dans la littérature, et cette étude se focalise sur l'identification de différences d'empreinte chimique entre les sources. Des mesures isotopiques du carbone ont également été réalisées pour les émissions de combustion de biomasse. Ces mesures ont été effectuées afin d'étudier les différences de signature isotopique entre la combustion de biomasse récente (feux de déchets verts de jardin) et la combustion de biomasse plus ancienne (bois), très peu de mesures isotopiques de sources d'émissions étant disponibles dans la littérature. Elles n'ont pu être entreprises sur les émissions de combustion de fioul en raison des teneurs en carbone trop faibles dans les échantillons. Des mesures de métaux et éléments traces complètent également la spéciation chimique réalisée sur les émissions de combustion de biomasse et de fioul domestique, mais nous n'avons pas encore tous les résultats à ce jour, les mesures étant réalisées par une prestation extérieure à nos laboratoires dont les délais d'analyses peuvent parfois être très longs.

¹⁸ D'après le communiqué d'information d'Atmo-RhôneAlpes « Impact du brûlage à l'air libre de végétaux », paru en août 2010 et téléchargeable sur www.atmo-rhonealpes.org

CHAPITRE 3 : CARACTERISATION CHIMIQUE DES EMISSIONS DE SOURCES DE COMBUSTION

Références	Type de biomasse brûlée			Humidité relative	Type de combustion	Type de prélèvements	Origine	Caractérisations chimiques réalisées
	Forme	Bois dur	Bois tendre					
Simoneit et al., 2000	Aiguilles, brindilles, branches, bois mort et sec		Pin d'Elliott	nd	Feu de camp	Prélèvements phase particulière à 3-5 m du feu	Amérique	Spéciation organique
Schauer et al., 2001	Bûche	Chêne Eucalyptus	Pin	nd	Foyer	Prélèvements phases gazeuse et particulaire avec système de dilution	Amérique	Globale, spéciation métallique, spéciation organique
Fine et al., 2001	Bûche	Peuplier jaune Frêne blanc Liquidambar Noyer	Pin à encens Pin d'Elliott	9-11%	Foyer conventionnel de maçonnerie résidentiel	Prélèvements phase particulaire avec système de dilution	Amérique du Sud	Globale, spéciation des métalliques, spéciation organique (+ de 71 composés organiques)
Oros et Simoneit, 2001a	Aiguilles, branches, écorce, bois		Pin apache Séquoia de Californie Douglas Pin blanc d'Est Pin blanc d'Ouest Pin tordu Pin de Montezuma Pruche de montagne Sapin noble Sapin du Pacifique Pin jaune Cèdre de Port-Orford Epicéa de Sitka	nd	Feu à l'air libre	Prélèvements phase particulière à 1,5 m du feu	Amérique	Matière carbonée, spéciation organique
Oros et Simoneit, 2001b	Aiguilles, branches, écorce, bois	Eucalyptus Erable d'orégon	Bouleau nain Aulne rouge Bouleau argenté	nd	Idem à Oros et Simoneit, 2001a	Idem à Oros et Simoneit, 2001a	Amérique	Idem à Oros et Simoneit, 2001a
Fine et al., 2002	Bûche	Erable rouge Chêne rouge Bouleau à papier	Pin blanc Pruche du Canada Sapin baumier	11-33%	Idem à Fine et al., 2001	Idem à Fine et al., 2001	Amérique du Nord	Idem à Fine et al., 2001
Fine et al., 2004a	Bûche	Erable rouge Chêne blanc Erable à sucre	Pin à encens Douglas	8-14%	Poêle à bois équipé d'un catalyseur	Prélèvements phase particulaire avec système de dilution	Les plus répandues des Etats-Unis	Idem à Fine et al., 2001
Fine et al., 2004b	Bûche	Chêne blanc Erable à sucre Chêne noir Hêtre américain Cerisier noir Peuplier faux-tremble	Epicéa blanc Douglas Pin jaune Pin parasol	9-54%	Idem à Fine et al., 2001	Idem à Fine et al., 2001	Milieu-Ouest et Ouest des Etats-Unis	Idem à Fine et al., 2001
Lee et al., 2005	Forêt		Pins		Feux de forêt	Prélèvements phases gazeuse et particulaire en forêt	Georgie	Globale, spéciation métallique, spéciation organique
Mazolleni et al., 2007	Forêt		Conifères		Feux de forêt	Prélèvement phase particulaire en forêt	Amérique	Matière carbonée, ions, spéciation organique
	Bois, branches, herbe de pins, de la toundra, de montagne et de Zambie			nd	En chambre de combustion	Prélèvements phase particulaire en chambre de combustion	Amérique et Zambie	
	Bois	Chêne Eucalyptus Amandier	Pin Cèdre		Foyer	Prélèvements phase particulaire avec système de dilution	Amérique	
	Paille	Riz et blé			Feu			
Medeiros et al., 2008	Végétation de forêt : arbres, mousses, lichens	Chêne	Conifères Pin tordu Pin jaune		nd	Feu à l'air libre	Prélèvements phase particulaire à 1,5 m du feu	Ouest des Etats-Unis
Schmidl et al., 2008a	Feuilles	Mélange de poirier, noyer et bouleau		25%	Feu à l'air libre	Prélèvements phase particulaire dans le panach de fumée	Autriche	Globale, spéciation métallique, spéciation organique
		Végétation de forêt à feuilles caduques						
		Mélange de végétation de forêt						
		Végétation de forêt de genevièvre						
Schmidl et al., 2008b	Bois	Hêtre Chêne	Epicéa Mélèze	10-16%	Poêle en chambre de combustion	Prélèvements phase particulaire avec système de dilution	Autriche	Globale, spéciation métallique, spéciation organique
		Briquettes						

Tableau 18 : Profils de combustion de biomasse disponibles dans la littérature.

B. Combustion de biomasse

Sous le terme combustion de biomasse sont rassemblés différents types de combustion et de biomasse. En effet, ce terme regroupe à la fois les feux de forêts, de broussailles, de déchets verts mais également les combustions de bois-énergie pour le chauffage domestique ou industriel, la production d'électricité ou d'eau chaude sanitaire. Les formes sous lesquelles se trouvent la biomasse sont donc différentes (bois vivant, sec, transformé sous forme de sciures, de briquettes etc.), appartenant à différentes essences de bois. Les types de combustion sont également très variés, allant de la combustion à l'air libre à la combustion plus contrôlée en foyer ou en chaudière. Ces différents paramètres influencent fortement la quantité d'aérosols émis et leur composition chimique.

Le bois a été la première énergie utilisée par l'Homme pour le chauffage. Jusqu'à la révolution industrielle, il représentait l'unique combustible et l'habitat était construit autour du foyer à bois. En 2007, six millions de ménages français étaient équipés d'un système de chauffage au bois essentiellement en habitat individuel. Ainsi, c'est près de 45% des ménages français en maison individuelle qui possèdent un appareil de chauffage au bois dont 45% d'inserts et de foyers fermés, 27% de foyers ouverts, 13% de poêles, 9% de cuisinières, et 6% de chaudières individuelles (Source : ADEME¹⁹). Ces chiffres sont en augmentation chaque année en raison essentiellement de l'augmentation du prix des autres combustibles et du développement des énergies renouvelables accompagné de mesures incitatives de l'Etat pour l'acquisition d'équipements utilisant cette énergie. Le bois le plus vendu en France est sous forme de bûches de hêtre (bois dur). Cependant, 60% du bois de chauffage consommé correspond à une autoconsommation ou provient d'un approvisionnement en dehors des circuits de vente de la filière bois (Source : ADEME¹⁹). Cette autoconsommation n'est pas prise en compte dans les estimations des émissions réalisées par le CITEPA.

Dans le cadre d'une étude menée en partenariat avec l'AGEDEN, l'ASCOPARG, le LERMAB (et financée par la Région Rhône-Alpes), les émissions de différents type de combustion de biomasse ont été étudiées. Cette étude comprenait la caractérisation des émissions issues de 4 types d'appareil de chauffage domestique au bois-énergie utilisés en France :

- foyer ouvert à bûches (essence de chêne) (5 échantillons),
- foyer fermé à bûches (essence de hêtre) (5 échantillons),
- chaudière à bûches (essence de chêne) (5 échantillons),
- chaudière à granulés (6 échantillons).

De plus les émissions d'une chaufferie industrielle alimentant un réseau collectif de chauffage urbain ont fait également l'objet d'une caractérisation chimique (25 échantillons et 3 blancs). Les prélèvements ont été effectués par le Bureau Veritas selon des protocoles normalisés dans le cadre d'une vérification réglementaire des émissions, et réalisés en fonctionnement à différentes puissances (de 15,7 à 62,7 MW) à partir des combustibles bois, charbon ou mixte. Entre 1 et 3 échantillons ont été prélevés pour les différentes puissances étudiées et types de combustibles.

Enfin, cette étude comportait également la caractérisation des émissions de combustion de déchets verts à l'air libre contenant des branches et feuilles mortes de diverses essences (32 échantillons)²⁰.

¹⁹ Rapport du programme ADEME « Le bois-énergie » réalisé de 2000 à 2006 et téléchargeable sur www2.ademe.fr

²⁰ « Programme de connaissance de l'origine des émissions dues à la combustion de la biomasse sur le secteur grenoblois », étude LGGE-LCME-ASCOPARG-AGEDEN-LERMAB,

Les prélèvements pour l'étude de émissions des appareils de chauffage et en chaufferie industrielle ont été réalisés par d'autres laboratoires ou des bureaux d'études selon la norme française de prélèvements de rejets atmosphériques (Norme NF X 44-052), correspondant à l'échantillonnage des particules totales directement dans le conduit d'émissions grâce à une veine et un porte-filtre chauffés à une température inférieure ou égale à 160°C. Les conditions de prélèvements étaient donc totalement dépendantes de cette norme et aucune modification ne pouvait être apportée. Les prélèvements d'émissions de combustion de déchets verts ont été réalisés par l'ASCOPARG (AASQA de la région grenobloise) à l'aide de tête de prélèvements en PM_{2.5} et PM₁₀. Seule la phase particulaire des aérosols a été échantillonnée pour l'ensemble des prélèvements réalisés. Les conditions opératoires n'ont pas permis ni de mesurer des flux d'émission, ni les masses totales des PM, mais essentiellement de déterminer les profils chimiques.

I. Composition globale des particules

La détermination de la fraction carbonée des particules (OC et EC) et de la fraction ionique permet de réaliser un profil chimique de la composition globale des constituants massiques principaux des aérosols. Les profils chimiques moyens obtenus pour différents types de combustion de biomasse sont représentés sur la figure 38. L'analyse de plusieurs échantillons par type de combustion (environ 5 ou 6 échantillons par type de combustion) permet de montrer que ces profils moyens sont plutôt stables : les écart-types des fractions que représentent chaque espèce à la composition globale sont inférieurs à 9% pour l'OC, à 3% pour l'EC et à 1% pour les composés ioniques. De part ces faibles écart-types, seuls les profils moyens seront présentés. Les profils moyens des différents types de combustion se différencient nettement les uns des autres. Ainsi, des variations très importantes sont observées dans les parts relatives de chacun des composés suivant le procédé de combustion étudié. Mais, la taille des aérosols (PM₁₀ ou PM_{2.5}) ne semble pas influencer le profil chimique des émissions de combustion de déchets verts.

La part de l'OC est particulièrement élevée dans le cas des combustions de type « déchets verts » ou « combustion de bois bûche en foyers ouverts et fermés », avec des fractions représentant respectivement 96, 81 et 66% de la masse déterminée. Cette fraction organique est beaucoup plus faible lors de la caractérisation des émissions issues de chaudières individuelles ou de chaudières industrielles. Les fortes proportions d'OC obtenues sur les combustions de déchets verts et les combustions de bois en foyer fermé sont en accord avec les résultats rapportés dans la littérature pour les émissions les plus proches de celles étudiées (Figure 39). La diminution de la proportion d'OC émis semble être liée au type de combustion : en chaudière, la combustion est probablement plus complète qu'en foyer et qu'à l'air libre pour la combustion de déchets verts. Cependant, les différences observées entre les profils de différents types de combustion peuvent être dues aux conditions de prélèvements des particules différents selon les combustions. Les émissions de combustion de déchets verts ont été prélevés dans le panache de fumée à l'air libre (proches d'une température ambiante) alors que les émissions de combustion de chauffage individuel l'ont été en conduit de cheminée (à températures plus élevées) et celles de combustion en chaudière industrielle ont été échantillonnées après les systèmes de traitement des émissions (température de l'ordre de 110°C).

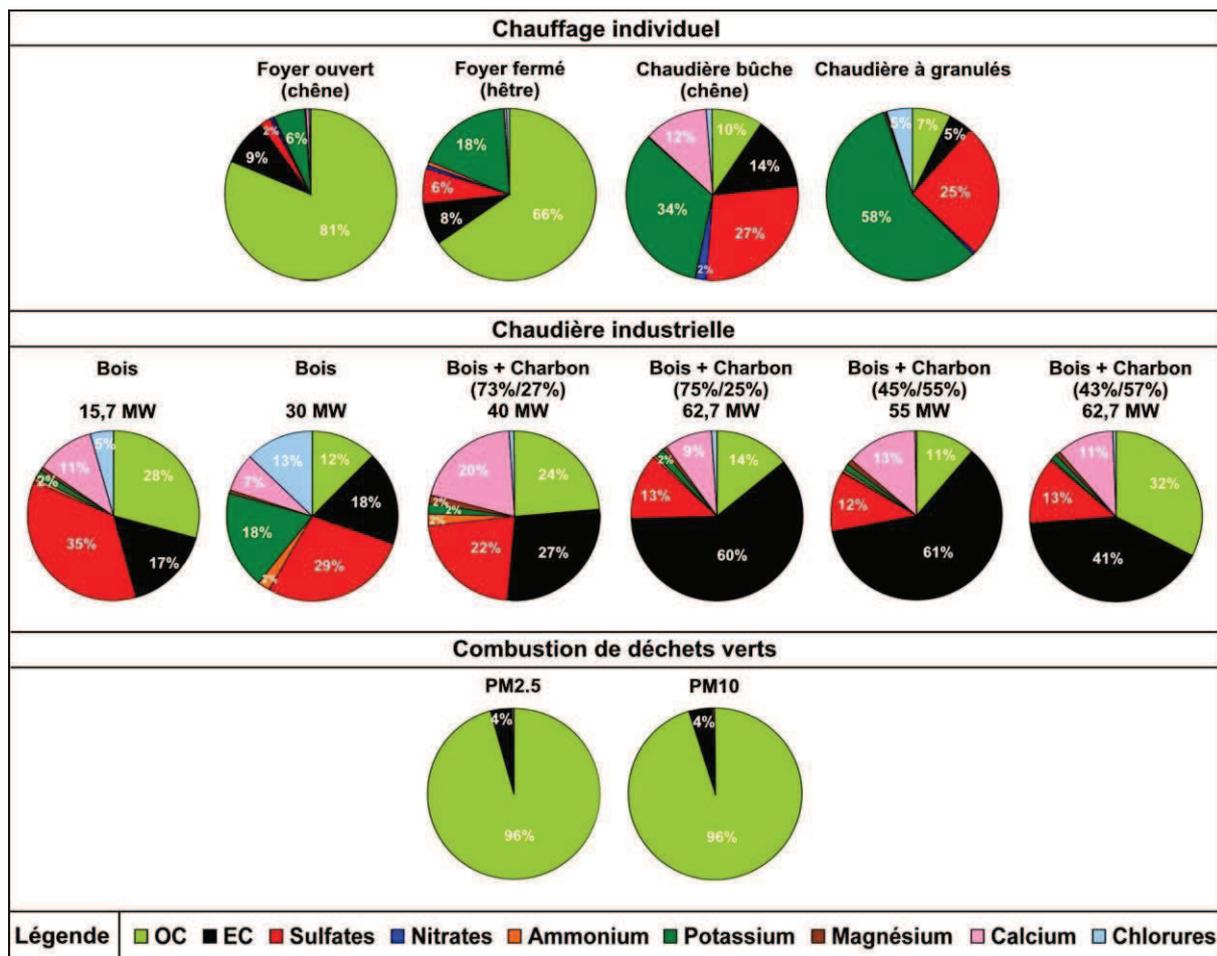


Figure 38 : Profils chimiques des espèces majeures pour différents types de combustion de biomasse (en proportions relatives).

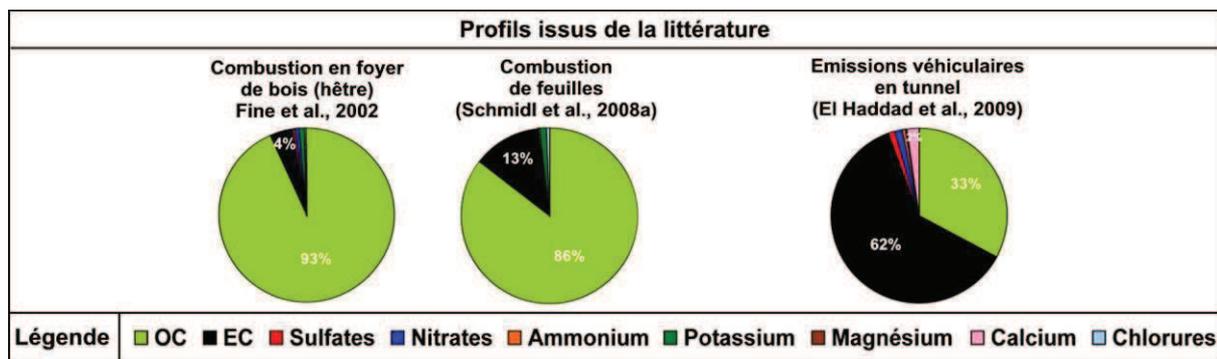
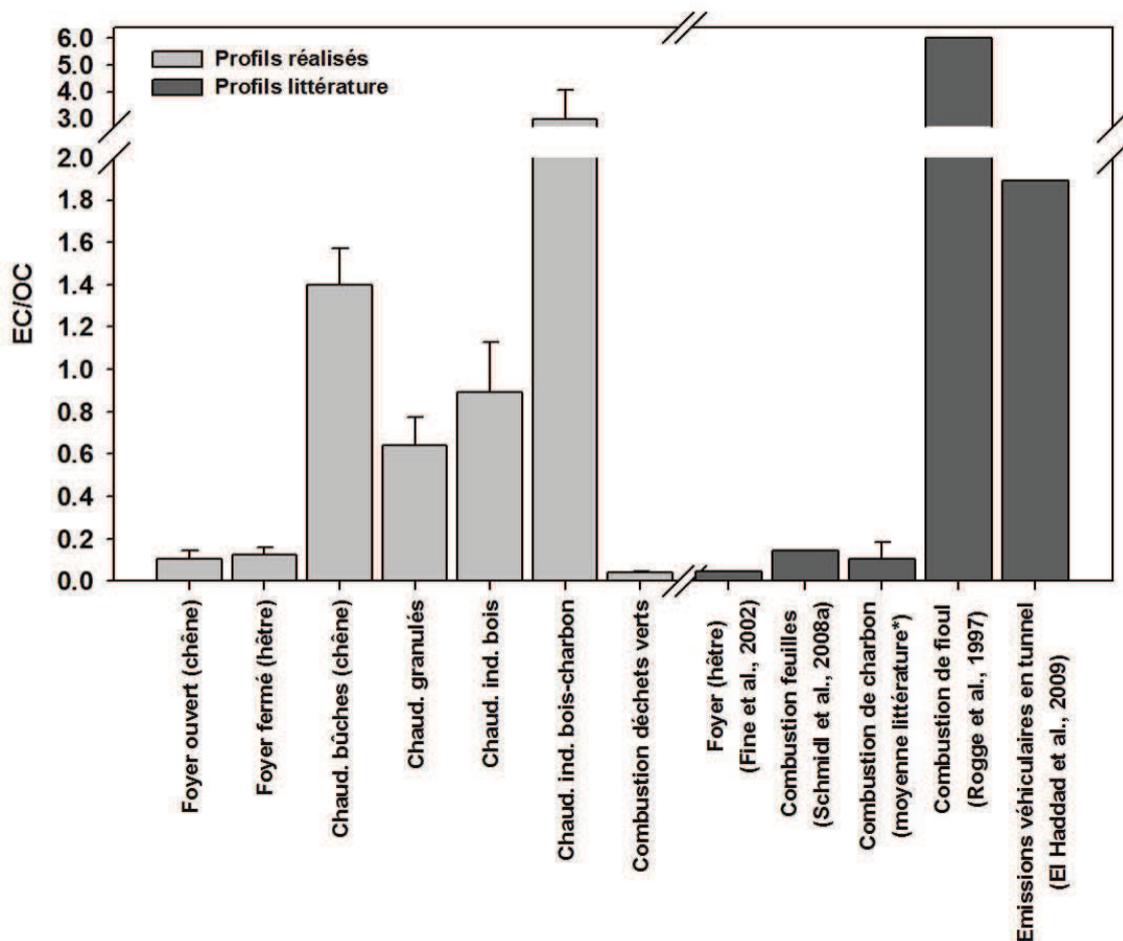


Figure 39 : Profils chimiques des espèces majeures issus de la littérature.

De plus, la part de l'EC reste relativement faible avec des valeurs s'étendant de 2 à 18% pour les combustions de bois dans des appareils de chauffage individuel, en chaudière industrielle et pour la combustion de déchets verts (figure 38). Ceci distingue nettement les profils « combustion de biomasse » de ceux des émissions de combustibles fossiles. Ainsi, l'utilisation de combustible mixte bois et charbon en chaudière industrielle se traduit par une augmentation majeure de la part de l'EC sur le profil des espèces majeures (figure 38), pouvant représenter jusqu'à 61% de la masse déterminée. Cette proportion se rapproche de celle observée pour les émissions véhiculaires du parc automobile français mesurées en tunnel (figure 39).

Ce comportement différent vis à vis des émissions de matière organique peut être abordé par l'étude du rapport EC/OC. Ce rapport déterminé pour les profils d'émissions réalisés est proche de 0,1 pour la combustion de biomasse en foyer ouvert et fermé et de 0,04 pour la combustion de déchets verts (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Si ces valeurs demeurent inférieures à 0,2 comme pour les profils de la littérature, des différences notables sont cependant observées. En effet, pour la combustion de bois dur en foyer (Fine et al., 2002), le rapport EC/OC rapporté est seulement de l'ordre de 0,04 alors que celui pour la combustion de feuilles (Schmidl et al., 2008a) est de l'ordre de 0,1 (figure 40). Le ratio est plus élevé pour les combustions de bois en chaudière : entre 0,6 pour les granulés et 1,4 pour les bûches. De plus, l'utilisation de combustible mixte bois et charbon entraîne une forte augmentation du ratio EC/OC qui est alors de l'ordre de 3,0. Ce résultat est en accord avec les ratios EC/OC proposés dans la littérature pour la combustion d'autres combustibles fossiles tels que les combustions de fioul et de carburants par les véhicules, mais est plus élevé que les ratios mesurés pour la combustion de charbon (figure 40).



* moyenne des résultats de Chen et al. (2005) ; Oros et Simoneit (2000) ; Zhi et al. (2008)

Figure 40 : Ratios EC/OC mesurés pour les différents types de combustion étudiés et issus de la littérature.

Pour les émissions de combustion en chaudière industrielle, la puissance de fonctionnement de la chaudière ne semble pas influencer la composition chimique globale des émissions (figure 38). La nature du combustible utilisé a a priori une influence plus importante que la puissance de fonctionnement.

Les différences observées sur l'ensemble des profils de combustion étudiés semblent être la conséquence à la fois de la nature du combustible et des conditions de combustion. Il

est nécessaire toutefois de souligner qu'elles peuvent également être induites par les conditions de prélèvement des particules. En effet, la nature même des essais réalisés (prélèvement dans un panache de combustion, dans un conduit de cheminée ou de chaudière) ainsi que les contraintes technologiques (utilisation de cannes de prélèvement réglementaires) n'ont pas permis d'adopter une méthodologie commune notamment en terme de température d'échantillonnage, les prélèvements ayant été réalisés par des prestataires extérieurs aux travaux de thèse. Ce facteur peut s'avérer critique pour la quantification d'une partie de la fraction organique en raison de la volatilisation de certains de ses composants ou sur la fraction ionique modifiant la balance ionique. Ces artéfacts de prélèvements doivent donc être pris en compte dans l'utilisation des résultats obtenus.

Les émissions de combustion de biomasse en foyer ou à l'air libre contiennent donc une forte proportion d'OC et une charge ionique positive. Ces observations sont moindres pour les combustions en chaudière individuelle ou industrielle mais les différences entre les appareils de chauffage observées peuvent être dues aux conditions de prélèvements différentes entre les différents type de combustion étudiés.

II. Spéciation de la fraction organique

La spéciation de la matière organique contenue dans les aérosols a été focalisée sur la recherche d'empreinte chimique et de traceurs caractéristiques de la combustion de biomasse : les monosaccharides anhydres largement reconnus dans la littérature comme traceurs de ce type de source, les méthoxyphénols, indicateurs du type de biomasse brûlée, les alcanes et les HAP, hydrocarbures émis par tous types de combustion.

1. Les traceurs de la combustion de biomasse

La combustion de biomasse conduit à l'émission de composés traceurs des familles des monosaccharides anhydres et des méthoxyphénols, provenant de la décomposition thermique de la cellulose. Notamment, le lévoglucosan et ses deux isomères (mannosan et galactosan) constituent des traceurs non ambigus de la combustion de biomasse et sont très largement utilisés pour étudier l'influence de cette source en raison notamment de facteurs d'émission relativement importants et de leur bonne stabilité atmosphérique.

a) Les monosaccharides anhydres

Si ces composés sont émis par tous les types de combustion de biomasse, leur contribution à la concentration en OC ainsi que les rapports entre les isomères peuvent se différencier. Ainsi, les rapports de la concentration en lévoglucosan sur la concentration en galactosan (Lévo/Gal) ou en mannosan (Lévo/Man) ont été utilisés dans la littérature pour caractériser les essences de bois brûlés (Schmidl et al., 2008b).

Le tableau 19 présente les valeurs des rapports OC/Lévo et Lévo/Manno obtenus à l'émission pour les différentes combustions de biomasse étudiées, ainsi que ceux rapportées dans la littérature pour des conditions de combustion proches.

Le rapport OC/Lévo est un paramètre important puisqu'il est à la base de la méthode de quantification de l'influence de la combustion de biomasse par l'approche monotracteur et la méthodologie CMB en atmosphère ambiante. Cette méthode utilise le rapport OC/Lévo établi à l'émission pour déterminer la part de l'OC provenant de la combustion de biomasse en atmosphère ambiante (Puxbaum et al., 2007). Les données de la littérature montrent une variabilité assez grande des valeurs de ce rapport, allant de 1,9 à 23,5 en fonction de la nature du bois brûlé. Mais dans l'utilisation de cette approche quantitative, un rapport OC/Lévo de 7,35 est très largement utilisé car représentatif des émissions de mélange d'essences de bois

brûlés en Europe (Puxbaum et al., 2007). Il correspond au ratio OC/Lévo de la combustion de hêtre (bois dur) étudiée par Fine et al. (2004).

Les ratios OC/Lévo sont compris entre 37 et 90 pour les combustions de chauffage individuel. Ces valeurs sont plus importantes que celles rapportées par Fine et al. (2002) pour des combustions de bois dur et tendre de type bûche. En revanche le rapport mesuré pour la combustion de déchets verts est de 25 et du même ordre de grandeur que celui rapporté dans la littérature pour la combustion de feuilles (Schmidl et al. 2008 a).

Les rapports Lévo/Manno rapportés dans la littérature évoluent entre 4 pour la combustion de bois tendre et 15 pour la combustion de bois dur (tableau 19). Les valeurs observées pour les différents procédés de combustion de chauffage de notre étude sont également largement supérieures à celles de la littérature, avec des valeurs comprises entre 24 et 212. La valeur maximale est observée pour la combustion de bois-charbon en chaufferie industrielle. En revanche, ce rapport est beaucoup plus faible dans le cas des émissions issues de la combustion de déchets verts avec une valeur n'excédant pas 19. Cette différence notable par rapport aux combustions de bois en foyers fermés est en accord avec les travaux de Schmidl et al. (2008a) qui observent des rapports beaucoup plus faibles dans le cas de combustion de feuilles. L'utilisation de ce rapport peut alors constituer un indicateur qualitatif de distinction de l'influence des deux sources pour des atmosphères ambiantes.

Type de combustion		OC/Lévo	Lévo/Manno
Chauffage individuel	Foyer ouvert (chêne)	37.46	23.61
	Foyer fermé (hêtre)	37.59	28.13
	Chaudière bûche (chêne)	49.40	46.00
	Chaudière à granulés	90.11	52.86
Chaufferie industrielle	Bois	1313.13	123.08
	Bois-charbon	1745.76	211.61
Air libre	Combustion de déchets verts	24.95	18.65
Littérature	Foyer (hêtre) (Fine et al., 2002)	7.38	15.18
	Foyer (épicéa) (Fine et al., 2002)	7.04	3.94
	Combustion de feuilles (Schmidl et al., 2008a)	27.49	5.54

Tableau 19 : Ratios OC/Lévo et Lévo/Manno pour les différents types de combustion étudiés et issus de la littérature.

Hormis le cas de la combustion des déchets verts, les valeurs des rapports OC/Lévo et Lévo/Manno pour les émissions caractérisées dans notre étude sont systématiquement plus importantes que celles de la littérature (tableau 19). Ce résultat peut être induit à la fois par la spécificité du combustible, par les conditions de combustion utilisées au cours des différents essais, mais également par la méthodologie de prélèvement. En effet, les prélèvements sur les foyers fermés ont été réalisés à la température des rejets avec une méthodologie proche de celle normalisée pour les études à l'émission. Les données de la littérature concernent quant à elle des échantillonnages réalisés sur banc de dilution avec abaissement de la température de prélèvement. Ces conditions très différentes peuvent entraîner des modifications importantes des équilibres gaz-particules notamment pour les composés organiques, et donc influencer les valeurs de concentrations de la matière organique et de ses constituants dans la phase particulaire.

La phase gazeuse des aérosols n'ayant pas été prélevée lors de l'échantillonnage, les répartitions des traceurs de la combustion de biomasse entre les différentes phases de l'aérosol à l'émission n'ont pu être quantifiées. D'une part, il est à noter également qu'aucune donnée n'est disponible dans la littérature concernant cette répartition dans ces conditions de prélèvement. Cependant des travaux actuels menés au LCME dans le cadre du programme PEREN2Bois (ADEME-Coordination INERIS) montre que la fraction gazeuse en lévoglucosan peut représenter jusqu'à 70% de la concentration en lévoglucosan mesurée dans

les aérosols dans des conditions d'échantillonnage très proches de celles de nos travaux. Ces résultats sont une première estimation mais doivent être confirmés prochainement par l'analyse de prélèvements complémentaires. D'autre part, la formation du lévoglucosan dépend de la température de combustion : elle augmente en fonction de la température pour atteindre un maxima de formation à 625°C (Demirbas, 2007). A plus hautes températures, le lévoglucosan se décompose et ce phénomène réduit rapidement son émission : la quantité de lévoglucosan émise diminue d'un facteur 7 entre 625°C et 875°C. Les températures de combustion des procédés d'émissions étudiés ont donc pu également influencer la formation de lévoglucosan, en diminuant les quantités émises de ce composé.

En revanche, dans le cas de l'étude de la combustion de déchets verts la méthode d'échantillonnage était basée sur la collecte des aérosols dans le panache de fumée à température très proche de l'ambiante. Cette méthodologie est similaire à celle de Schmidl et al. (2008a) dans le cas de la combustion de feuilles. Le rapport OC/Lévo déterminé dans notre étude apparaît donc comme représentatif de la combustion de déchets verts et cette source pourra donc être étudiée dans les approches quantitatives pour les périodes et/ou les sites pouvant être influencés par ce type de combustion de biomasse.

Enfin, les émissions des chaufferies industrielles se démarquent nettement avec notamment des valeurs du rapport OC/Levo et Lévo/Manno très élevés (tableau 19). Dans ce cas, des concentrations très faibles sont observées à la fois pour les traceurs spécifiques de la combustion de biomasse et pour les autres indicateurs de sources étudiés, comme les hydrocarbures (HAP, Alcanes). Les faibles concentrations observées peuvent soit résulter d'émissions effectivement faibles de ces molécules (la température des émissions est peut être trop élevée et limite la formation de ces molécules), soit être expliquées par les conditions de prélèvements. En effet, effectués dans les conditions des normes d'échantillonnage à l'émission, les prélèvements ont été réalisés après les dispositifs d'épuration des rejets. Il n'existe actuellement pas de données de comparaison dans la littérature internationale pour ces traceurs et de rapport OC/Lévo pour ce type d'émetteur.

b) Les methoxyphénols

Les profils chimiques en methoxyphénols peuvent être caractéristiques des essences de bois brûlé. Cependant, ces composés étant présents en faibles concentrations dans les aérosols, ils n'ont pu être quantifiés pour l'ensemble des prélèvements de sources d'émission réalisés. En effet, les concentrations en methoxyphénols étaient inférieures aux limites de détection (allant de 0,01 à 0,05 ng.m⁻³ selon les composés) pour les émissions de combustion en chaudière à bûche, chaudière à granulés et chaudière industrielle. De plus, les methoxyphénols sont des composés très présents dans la phase gazeuse des aérosols. Or, lors des prélèvements des émissions de sources réalisés, seule la phase particulaire a été échantillonnée. Les profils obtenus peuvent donc fortement dépendre des répartitions de ces composés entre la phase gazeuse et la phase particulaire lors du prélèvement. Enfin, la littérature reporte la présence de syringaldéhyde dans les émissions de combustion de biomasse mais notre méthode analytique ne permet pas de le quantifier.

Les profils en methoxyphénols observés pour les émissions de combustion de chêne en foyer ouvert, de hêtre en foyer fermé, de déchets verts à l'air libre sont présentés sur la figure 41. Ces profils sont également confrontés à ceux de la littérature, proposés par Pissot (2011) et Fine et al. (2004). Pour les combustions de bois dur en foyers ouverts et fermés, le syringyl acetone et le sinapylaldéhyde apparaissent prédominants. Pissot (2011) et Fine et al. (2004) rapportent les mêmes observations pour le même type de combustion, avec en plus la présence en forte proportion de coniféraldéhyde. De plus, les profils obtenus pour les combustions de bois dur en foyers ouverts et fermés sont marqués par une prédominance des

diméthoxyphénols (syringyl) alors que les profils de la littérature, y compris le profil de combustion en foyer ouvert réalisé par Pissot (2011), sont caractérisés par la présence de monométhoxyphénols (guaïacyl) et de diméthoxyphénols. Enfin, les profils des émissions de combustion en foyers ouverts et fermés se distinguent de celui de la combustion de bois tendre en foyer, issu de la littérature, pour lequel l'acide homovanillique et du coniféraldéhyde prédominent (Fine et al., 2004).

Une nette distinction est observée pour le profil obtenu pour la combustion de déchets verts. Le syringol, le méthylsyringol (deux diméthoxyphénols légers habituellement présents essentiellement en phase gazeuse) et le guaïacyl-acétone prédominent sur ce profil. Cette différence peut donc permettre de différencier ce type d'émissions vis-à-vis des émissions de combustion du chauffage. Notons cependant qu'aucune donnée n'est disponible dans la littérature pour confirmer ce profil, cette famille de composés n'ayant pas été quantifiée par Schmidl et al. (2008a) pour la combustion de feuilles par exemple.

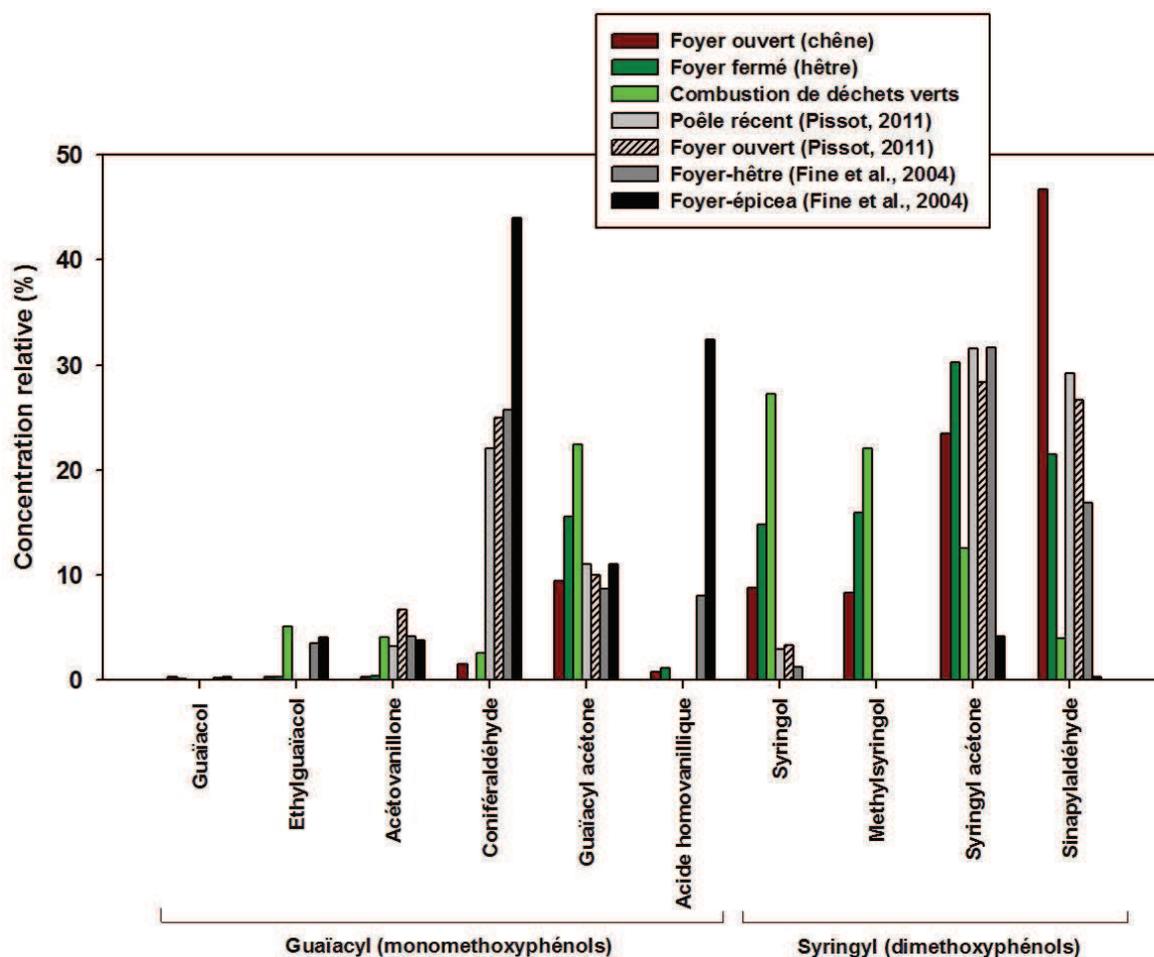


Figure 41 : Profils en methoxyphénols obtenus pour les combustions en foyer et de déchets verts et issus de la littérature.

Les concentrations relatives en guaïacyl-acétone et sinapylaldéhyde, un monométhoxyphénol et un diméthoxyphénol, étant différentes pour les types de combustion de biomasse étudiés, le rapport entre ces deux methoxyphénols (GuAc/Sin) a donc été calculé à partir de données propres à cette étude et celles de la littérature (tableau 20). Les émissions de combustions de bois dur sont ainsi caractérisées par un ratio GuAc/Sin inférieur à 1 alors qu'il est de 6 pour les émissions de combustion de déchets verts et de 34 pour les émissions de combustion de bois tendre. Les signatures chimiques en méthoxyphénols des émissions de combustions de déchets verts et de bois tendre sont donc marquées par un ratio GuAc/Sin

élevé. La signature de la combustion de déchets verts semble être un mélange de combustion de bois dur et de bois tendre. Le rapport GuAc/Sin pourrait donc constituer un outil qualitatif permettant d'indiquer la nature de biomasse brûlée influençant la composition des particules atmosphériques.

Type de combustion		GuAc/Sin
Chauffage individuel	Foyer ouvert (chêne)	0.20
	Foyer fermé (hêtre)	0.72
Air libre	Combustion déchets verts	5.70
Littérature	Foyer-hêtre (Fine et al., 2004)	0.52
	Foyer-épicéa (Fine et al., 2004)	33.93

Tableau 20 : Ratios Guaiacylacétone/Sinapylaldéhyde (GuAc/Sin) calculés pour les différentes combustions étudiées et pour les combustions en foyer présentées dans la littérature.

2. Les empreintes chimiques des hydrocarbures

Les hydrocarbures constituent une famille chimique largement émise par la combustion de la matière organique. Si ils sont émis par tous types de combustion, leurs signatures chimiques établies par les concentrations relatives de chaque composé peuvent présenter des différences notables. Ainsi, les signatures chimiques en alcanes et en HAP peuvent constituer des indicateurs des types de combustion.

La figure 42 présente les profils des n-alcanes déterminés à partir des concentrations des composés compris entre le n-nonadecane (noté C19, 19 atomes de carbone) et le n-tétracotane (noté C40, 40 atomes de carbone) pour les différents types de combustion étudiés. En comparaison, la figure 43 présente les profils des alcanes issus de la littérature pour les combustions de bois dur et tendre en foyer, de feuilles, et pour les émissions de végétaux sans combustion.

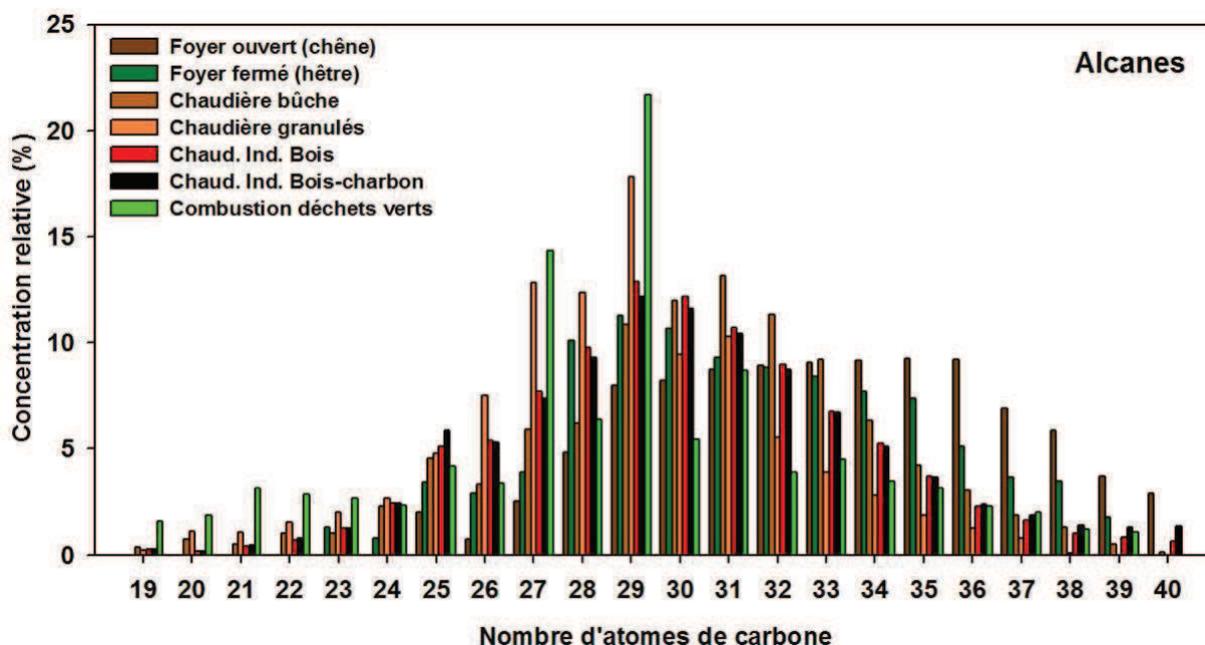


Figure 42 : Profils en n-alcanes pour les combustions en foyers ouvert et fermé, de bûche et granulés en chaudière individuelle, de bois et bois-charbon en chaudière industrielle et de déchets verts.

Les profils observés pour les différents types de combustion sont caractérisés par la part importante des composés possédant entre 27 et 33 atomes de carbone, les concentrations relatives maximales étant celles du nonacosane et du triacontane (29 et 30 atomes de carbone, respectivement). Cependant le profil obtenu pour la combustion de chêne en foyer ouvert est marqué par une prédominance de carbones plus lourds contenant 34 à 38 carbones. Ces profils sont très différents de ceux observés dans la littérature pour les combustions de bois en foyer (figure 43) pour lesquels les alcanes prédominants contiennent de 19 à 25 carbones.

Une prédominance des composés à nombres de carbone impairs apparaît nettement pour le profil de combustion de déchets verts et permet donc de différencier ce type d'émissions des combustions du chauffage. Cette prédominance n'est pas observée pour le profil de combustion de feuilles mais est une caractéristique des émissions naturelles sans combustion des végétaux tel que le montre le profil chimique déterminé par Rogge et al. (1993). Les profils en alcanes de déchets verts avec ou sans combustion semblent donc être semblables et ne pas permettre de différencier ces deux sources.

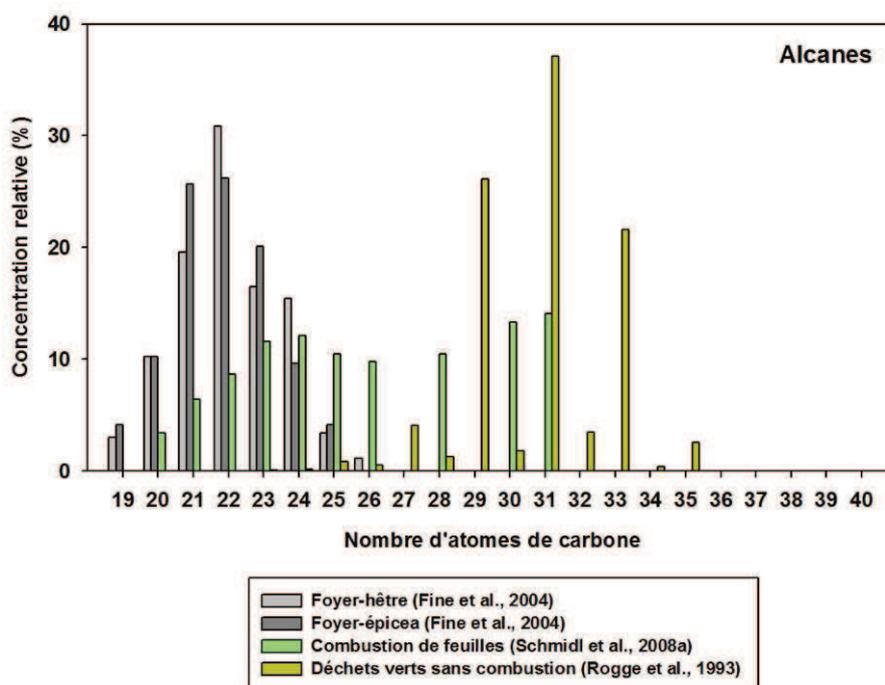


Figure 43 : Profils en n-alcanes pour les combustions de hêtre et épicéa en foyer, de feuilles et les émissions de déchets verts sans combustion.

Dans le cas des alcanes, un outil diagnostique est couramment utilisé et appelé « Carbon Preference Index » (CPI) (cf. chapitre 1). Le CPI correspond au rapport entre la concentration totale des alcanes avec un nombre de carbone impairs rapportée à la concentration totale des alcanes avec un nombre de carbones de la chaîne carbonée pairs. La littérature (cf. Chapitre 1 – Spéciation de la fraction organique) rapporte des valeurs de CPI des alcanes proche de l'unité pour des émissions anthropiques de type combustions de dérivés du pétrole, des CPI variant de 1,2 à 4,6 pour les émissions de combustion de biomasse, et des valeurs comprises entre 6 et 8 pour les émissions biogéniques liées aux cires végétales.

<i>Type de combustion</i>		<i>CPI (C19-C40)</i>
Chauffage individuel	Foyer ouvert (chêne)	1.01
	Foyer fermé (hêtre)	1.02
	Chaudière bûche	1.09
	Chaudière granulés	1.25
Chaufferie industrielle	Bois	1.05
	Bois-charbon	1.06
Air libre	Combustion déchets verts	2.03
Littérature	Foyer-hêtre (Fine et al., 2004)	0.74
	Foyer-épicéa (Fine et al., 2004)	1.17
	Combustion de feuilles (Schmidl et al., 2008a)	0.74
	Déchets végétaux sans combustion (Rogge et al., 1993)	12.15

Tableau 21 : Carbon Preference Index (CPI) calculés pour les émissions des différentes combustions et issus de la littérature sur la gamme d'alcane C19-C40.

Les valeurs de CPI calculées pour les combustions de bois de chauffage sont proches de l'unité et en accord avec celles de la littérature pour la combustion de bois dur et tendre en foyer. Ils ne se distinguent donc pas nettement de celles des émissions de combustion de dérivés du pétrole. Cependant, une nette distinction est observée entre la combustion de bois pour le chauffage et la combustion de déchets verts (tableau 21), cette dernière se caractérisant par un CPI de 2,03, deux fois plus important que celui lié à la combustion de bois de chauffage. Le CPI plus élevé de la combustion de déchets verts traduit la ressemblance observée précédemment entre le profil en alcanes de ces émissions et celui des émissions de végétaux sans combustion, utilisé pour représenter les émissions des sources biogéniques, et pour lesquelles le CPI est de 12,15 (tableau 21).

Les signatures obtenues pour les HAP et présentées sur la figure 44 ont été établies sur les bases des concentrations à l'émission de 11 HAP²¹ choisis en raison de leur faible volatilité et de leur existence dans la phase particulaire. Ces signatures montrent une grande variabilité suivant le type d'émission, mais semblent marquées dans le cas de notre étude par la prédominance du Benzo(e)pyrène (BeP) et du Rétène (Ret) pour les combustions en chaudière industrielle et de déchets verts (figure 44). Le Rétène, composé de type HAP alkylé est formé notamment lors de l'altération thermique de diterpénoïdes (cf. Chapitre 1 – Spéciation de la fraction organique). Il est considéré comme un indicateur des émissions de combustions de biomasse et plus particulièrement de celles liées aux combustion de bois tendres (Ramdahl, 1983 ; Schauer et al., 1996 ; Simoneit and Elias, 2000 ; Simoneit, 2002). Dans le cas de la combustion de déchets verts, la contribution du Ret représente 40% de la somme des HAP étudiés, pour seulement 10% pour le BeP. A l'opposé, les combustions de bois (bûches ou granulés) pour le chauffage individuel se caractérisent par des émissions de Ret très faibles (<6%) alors que le BeP contribue majoritairement à la concentration des 11 HAP (de 13 à 24%). Dans le cas des chaudières industrielles en combustion bois ou en combustion mixte bois-charbon, ces deux composés sont émis dans des proportions identiques, tout en dominant la signature chimique des HAP. Mais l'absence d'information sur la nature du bois brûlé ne nous permet pas de discuter plus avant ce comportement particulier.

²¹ Les 11 HAP pris en compte ici sont : Benzo[a]anthracène (BaA), Chrysène (CHR), Benzo[e]pyrène (BeP), Benzo[b]fluoranthène (BbF), Benzo[k]fluoranthène (BkF), Benzo[a]pyrène (BaP), Benzo[ghi]pérylène (BghiP), Dibenzo[a,h]anthracène (DBahA), Indéno[1,2,3-cd]pyrène (IP), Coronène (COR) et le Retène (RET).

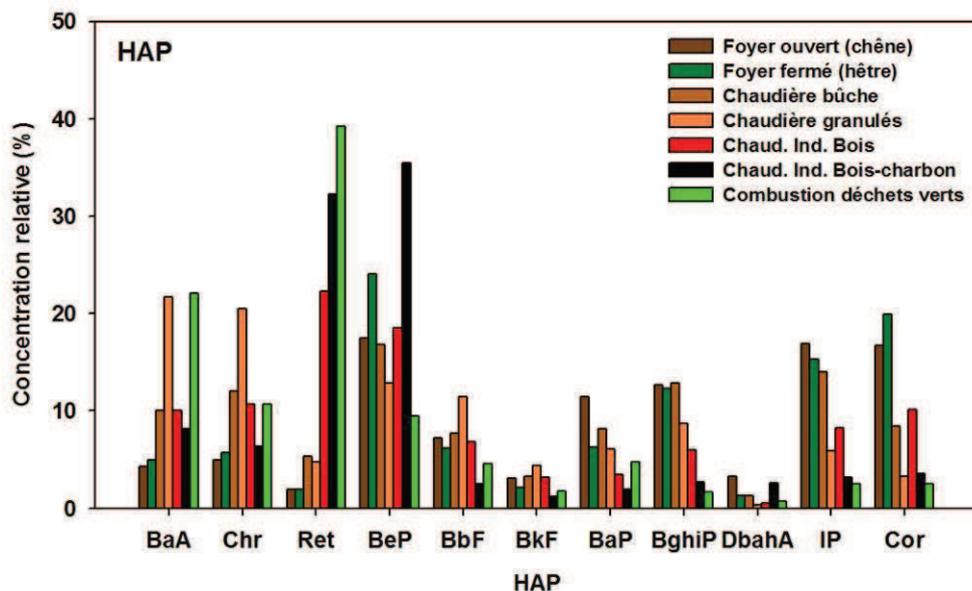


Figure 44 : Profils en HAP pour les combustions en foyers ouvert et fermé, de bûche et granulés en chaudière individuelle, de bois et bois-charbon en chaudière industrielle et de déchets verts.

La littérature fait état de plusieurs rapports caractéristiques entre différents HAP (BghiP/IP ou BaA/BaP, par exemple) ou de différents profils en HAP, mais la diversité des méthodologies analytiques employées (GC-MS ou HPLC-Fluorescence, par exemple) ainsi que des espèces considérées rend difficile une confrontation de ces données. Dans notre étude, les comportements différenciés du Ret et du BeP suivant les modes de combustion peuvent être traduits par le rapport entre ces deux composés (tableau 22). La combustion de déchets verts se distingue encore très nettement des autres combustions, avec une valeur élevée de ce rapport Ret/BeP, les combustions de bois de chauffage (inserts, chaudière individuelles ou industrielles) se caractérisant par des valeurs comprises entre 0,08 et 1,84. Ce ratio a pu également être calculé pour la combustion de bois tendre (épicéa) en foyer étudiée par Fine et al. (2004). Mais il n'a pu être calculé pour les émissions de combustion de bois dur de la littérature, le rétène étant en concentration inférieure aux limites de détection pour ce type d'émissions, ni pour les émissions de combustions de feuilles reportées dans la littérature car il n'a pas été analysé pour ce type d'émissions. Pour la combustion de bois tendre (Fine et al., 2004), le ratio Ret/BeP est de 1,17. La signature chimique en HAP de la combustion de déchets verts semble donc se rapprocher de celle de la combustion de bois tendre. Le ratio Ret/BeP peut donc représenter un indicateur utilisé pour différencier les émissions de combustion de bois dur de celles de bois tendre et de celles de déchets verts.

Type de combustion		Ret/BeP
Chauffage individuel	Foyer ouvert (chêne)	0.11
	Foyer fermé (hêtre)	0.08
	Chaudière bûche	0.32
	Chaudière granulés	0.37
Chaufferie industrielle	Bois	1.21
	Bois-charbon	1.84
Air libre	Combustion déchets verts	4.02
Littérature	Foyer-hêtre (Fine et al., 2004)	Ret < LD
	Foyer-épicéa (Fine et al., 2004)	1.17

Tableau 22 : Ratios Retene/Benzo[e]pyrène (Ret/BeP) calculés pour les différentes combustions étudiés et pour les combustions en foyer étudiées dans la littérature.

III. Analyse isotopique du carbone

Le carbone total contenu dans les particules atmosphérique est constitué d'une fraction moderne et d'une fraction fossile. Les analyses de ^{14}C permettent de quantifier le pourcentage de carbone moderne (pMC) contenu dans le carbone total. Ces analyses nécessitent cependant une masse importante de carbone et sont relativement coûteuses. Elles n'ont donc pas pu être réalisées sur tous les échantillons d'émissions de combustion de biomasse étudiées. Le pMC est calculé à partir de la teneur en ^{14}C analysée par rapport à un matériau de référence traduisant la teneur en ^{14}C de l'atmosphère au début des années 50. Or, entre 1955 et 1963, la teneur en ^{14}C dans l'atmosphère a doublé dans l'hémisphère Nord, cet enrichissement étant dû aux essais nucléaires réalisés durant cette période. Depuis, la teneur en ^{14}C de l'atmosphère a diminué mais sans encore atteindre la valeur initiale de référence. Ainsi, les végétaux dont la croissance s'effectue depuis 1955 sont anormalement enrichis en ^{14}C . D'après Lewis et al. (2004), le pMC de la végétation récente (végétation ayant poussée en 1999) est de $109,1 \pm 0,6\%$ et celui de la végétation vieille de 50 ans lors du maximum d'enrichissement en ^{14}C de l'atmosphère est estimé à 125%. Dans cette publication, les auteurs ont mesuré le pMC de la végétation, mais sans combustion. D'après leurs résultats, ils préconisent d'appliquer un facteur correctif aux mesures isotopiques en fonction de l'âge de la biomasse qui émet des particules sur le site étudié pour obtenir la fraction de carbone contemporain. C'est-à-dire que lorsque les émissions de carbone moderne sont prédominées par de la biomasse jeune, le facteur correctif utilisé est de 1,1 alors que lorsque les émissions de combustion de biomasse sont dues en majorité au chauffage au bois à partir de biomasse plus âgée, le facteur correctif à utiliser doit être plus élevé (1,3). A ce jour, aucune donnée de la littérature ne reporte des valeurs de pMC dans les émissions de combustion de biomasse et de manière générale, les mesures de pMC pour les émissions de sources ont très peu été réalisées. Lewis et al. (2004) ont réalisé des mesures isotopiques pour de l'essence pouvant contenir une faible proportion d'agrocaburants et ont mesuré un pMC nul.

Le pMC calculé dans notre étude pour les différentes combustions de biomasse est supérieur à 100 (figure 45), caractérisant bien ces sources très modernes de carbone. De plus, le pMC obtenu pour les différents appareils de chauffage individuel est compris entre 115 et 120%, et celui pour la combustion de déchets verts est de 105%. Ces résultats montrent bien une signature chimique de l'âge des végétaux brûlés en accord avec les résultats de la littérature : la biomasse brûlée pour le chauffage individuel est plus ancienne que celle brûlée lors de combustion de déchets verts. Les émissions de combustion de chauffage contiennent donc une teneur en ^{14}C plus élevée que les émissions de combustion de déchets verts. La fraction de carbone biogénique en air ambiant pourra donc être obtenue en corrigeant les mesures de carbone moderne par un facteur de 1,17 lorsque les sources modernes de carbone prédominantes sont la combustion de biomasse ancienne tel que le bois et un facteur de 1,05 lorsque les sources modernes de carbone sont issues de la végétation récente (combustion de déchets verts ou émissions naturelles des végétaux poussant actuellement), ce facteur correspondant à la valeur du pMC.

En opposition aux résultats obtenus pour les combustions de biomasse, pour les émissions véhiculaires directes caractérisées par des mesures en tunnel (El Haddad et al., 2009), le pMC calculé est de 8% (figure 45). Ce pMC n'est pas nul car une petite fraction des PM échantillonnées en tunnel peut provenir de sources modernes et non uniquement des émissions directes des véhicules. D'autre part, la variabilité de ces résultats pour un même type d'échantillon est très faible (quelques dixièmes de %) pour des mesures répétées entre 1 et 5 fois), ce qui rend ces mesures très fiables et très sensibles pour des distinctions de sources différentes. Les mesures des isotopes du carbone seront donc utilisées au cours du chapitre 4 pour l'étude des sources d'émissions.

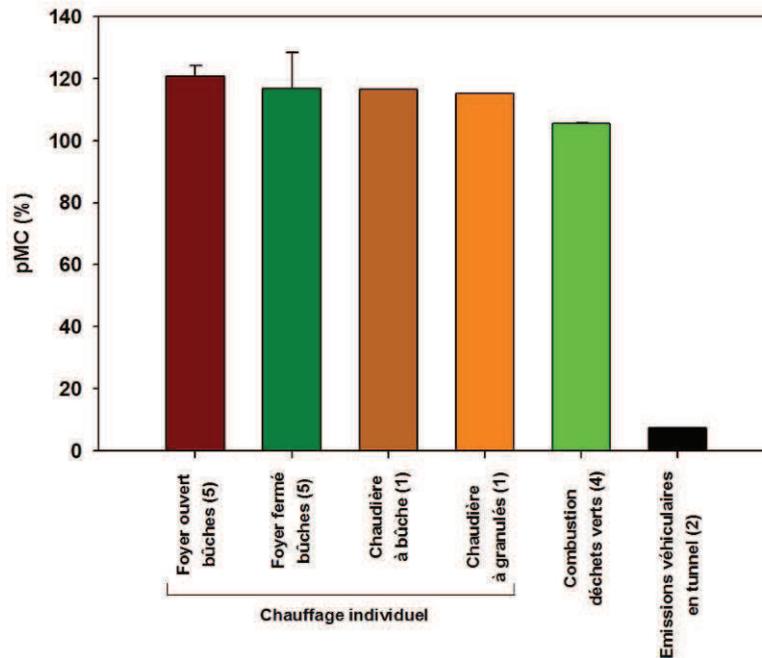


Figure 45 : Pourcentage moyen de carbone moderne (pMC) mesuré pour les émissions de combustion de bois-énergie en chauffage individuel, de déchets verts et véhiculaires en tunnel. Le nombre d'échantillons analysés est indiqué entre parenthèses.

IV. Synthèse des émissions de combustion de biomasse

Les émissions de combustion de biomasse présentent des signatures chimiques des composés organiques différentes selon le type de biomasse brûlée :

- le ratio Lévo/Manno est plus faible pour la combustion de bois tendre par rapport à celle de bois dur ;
- le ratio GuAc/Sin (un monométhoxyphénol et un diméthoxyphénol, respectivement) est plus élevé pour la combustion de bois tendre vis-à-vis de la combustion de bois dur ;
- le ratio Ret/BeP est supérieur pour la combustion de bois tendre par rapport à la combustion de bois dur.

La signature chimique de la combustion de déchets verts présente certaines particularités par rapport à celle des combustions de bois :

- le ratio Lévo/Manno est proche de celui de la combustion de bois dur alors que les ratios GuAC/Sin et Ret/BeP sont élevés comme pour la combustion de bois tendre ;
- le CPI des alcanes entre C19 et C40 est élevé comme pour les émissions naturelles des végétaux ;
- la signature isotopique du carbone est caractéristique de la végétation récente par rapport à la combustion de biomasse plus âgée telle que pour le chauffage au bois en bûche.

Ces spécificités de signatures chimiques pourront être utilisées dans les méthodologie d'études des sources afin de tenter de distinguer les différents types de combustion de biomasse.

C. Combustion de fioul en chaudière individuelle

Le fioul est un combustible issu du raffinage du pétrole. Le fioul utilisé pour le chauffage résidentiel est appelé fioul domestique ou mazout. Sa composition est très proche de celle du gazole. En France en 2005, cette énergie était utilisée pour le chauffage et/ou l'eau chaude sanitaire dans 19% des résidences principales. C'est la troisième énergie utilisée après le gaz naturel (44%) et l'électricité (29%). Le parc des chaudières au fioul françaises est ancien : 25% des chaudières ont plus de 25 ans surconsommant de l'énergie et très mal équipées en système de traitement des rejets atmosphériques gazeux et particuliers (Source : ADEME/CEREN d'après les enquêtes INSEE).

Cette énergie étant très utilisée en France pour le chauffage résidentiel et bien qu'elle émette moins de particules que le bois-énergie (cf. chapitre 1), il est nécessaire de connaître la composition chimique des particules émises par ce type de combustion afin de pouvoir espérer quantifier la contribution de cette source aux particules mesurées en air ambiant. Dans la littérature, une seule étude présente la composition chimique et en particulier la spéciation organique des émissions de particules par la combustion de fioul : c'est l'étude réalisée aux Etats-Unis par Rogge et al. (1997) reportant la caractérisation des aérosols organiques émis par la combustion de fioul en chaudière industrielle.

Face au manque de données dans la littérature pour les émissions de combustion de fioul en chauffage résidentiel, une étude a été réalisée en collaboration entre le LCME, le LGGE et Air-APS sur les émissions de particules par la combustion de fioul en chaudière individuelle. La chaudière individuelle instrumentée lors de cette étude date du début des années 2000 et émet en moyenne selon le constructeur 6 g.GJ^{-1} de particules totales en suspension. Des prélèvements de la phase particulaire des aérosols ainsi que des mesures des $\text{PM}_{2.5}$ et de la température des émissions ont été réalisés à l'aide d'un dispositif de prélèvement dans le conduit d'émissions en sortie de chaudière, en respectant les conditions isocinétiques, et équipé d'un système de refroidissement des émissions (cf. chapitre 2). La concentration en $\text{PM}_{2.5}$ mesurée en moyenne pendant le fonctionnement de la chaudière était de $531 \mu\text{g.m}^{-3}$ et la température des émissions comprise entre 110 et 120°C . La chaudière était en fonctionnement pendant 10 min toutes les 30 minutes. Chaque prélèvement a été réalisé pendant les 10 min de fonctionnement de la chaudière.

La caractérisation chimique globale des particules ainsi qu'une spéciation fine de la matière organique ont été réalisées sur quatre composites de filtres échantillonnés en $\text{PM}_{2.5}$ et un composite de filtres échantillonnés en PM_{10} , chaque composite rassemblant deux filtres échantillonnés. Des analyses de métaux et éléments traces complètent également cette spéciation. Cependant, la quantité de carbone contenue dans les particules de ce type d'émissions n'a pas permis pas de réaliser des analyses des isotopes du carbone sur ces échantillons. Ces mesures doivent permettre ainsi de réaliser un profil chimique indicatif des émissions de combustion de fioul en chaudière individuelle. Cependant, l'étude n'ayant été réalisée que sur une seule chaudière, les résultats obtenus peuvent être spécifiques à cette chaudière, mais ils permettent néanmoins d'avoir une première approche des émissions de ce type de source. Cette étude est une première étude exploratoire sur les émissions de combustion de fioul en chaudière individuelle. Certaines difficultés ont été rencontrées au cours de cette étude, notamment une contamination importante des blancs de prélèvements que nous n'avons pas rencontré ailleurs, et dont nous n'avons finalement pas tenu compte. De plus, dans la littérature les émissions de combustion de fioul sont caractérisées par une spéciation métallique. Or n'ayant actuellement pas encore les résultats d'analyse des métaux et éléments traces, la représentativité du profil métallique des émissions de combustion de

fioul échantillonnées lors de notre étude n'a pu être évaluée vis-à-vis de la littérature pour la signature chimique en métaux.

I. Composition globale des particules

La composition globale (comprenant la fraction carbonée et la fraction ionique) des particules émises par la combustion de fioul en chaudière individuelle est très différente de celle des émissions de combustion de biomasse étudiée précédemment. Elle est marquée par une forte proportion de carbone élémentaire, représentant 45% de la masse identifiée autant pour les $PM_{2,5}$ que pour les PM_{10} . Le carbone organique représente 18 à 21% de la masse de PM (figure 46) alors qu'il représente 33% de la masse de PM identifiée pour les émissions de combustions de carburants par les véhicules mesurées en tunnel (El Haddad et al., 2009).

La fraction ionique est largement dominée par les sulfates, représentant 31 et 33% de la masse identifiée de PM pour les PM_{10} et $PM_{2,5}$, respectivement. Ces résultats sont similaires à ceux de la littérature pour le même type de combustion en chaudière industrielle (figure 46) (Rogge et al., 1997). Les composés ioniques analysés autres que les sulfates sont en très faibles concentrations et ne représentent que moins de 4% de la masse totale identifiée de PM.

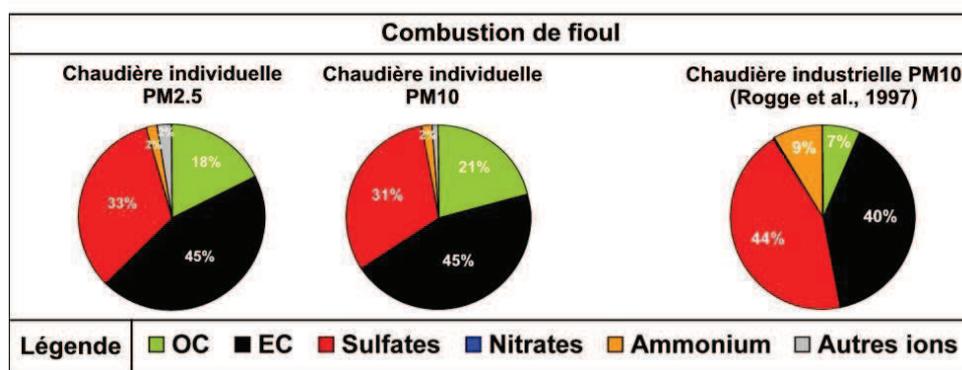


Figure 46 : Profils chimiques des espèces majeures pour la combustion de fioul en chaudières individuelle dans les $PM_{2,5}$ et PM_{10} et industrielle issue de la littérature (en proportions relatives).

Le ratio EC/OC a donc été calculé pour les différentes émissions de combustibles fossiles : fioul en chaudières individuelle et industrielle, et carburants par les véhicules légers. Ce ratio est de $2,49 \pm 0,68$ dans les $PM_{2,5}$ émises par la combustion de fioul en chaudière individuelle. En comparaison avec les données de la littérature pour d'autres combustions de combustibles fossiles (Rogge et al., 1997 ; El Haddad et al., 2009), il est supérieur à celui des émissions véhiculaires en tunnel qui est de 1,89 et inférieur à celui des émissions de combustion de fioul en chaudière industrielle qui est de 6,02 (figure 47). Les différences observées entre la combustion de fioul en chaudière individuelle et industrielle sont peut être dues aux températures de fonctionnement des chaudières qui peuvent être différentes mais également au fait que les mesures d'EC et OC ont été réalisées par des méthodes différentes.

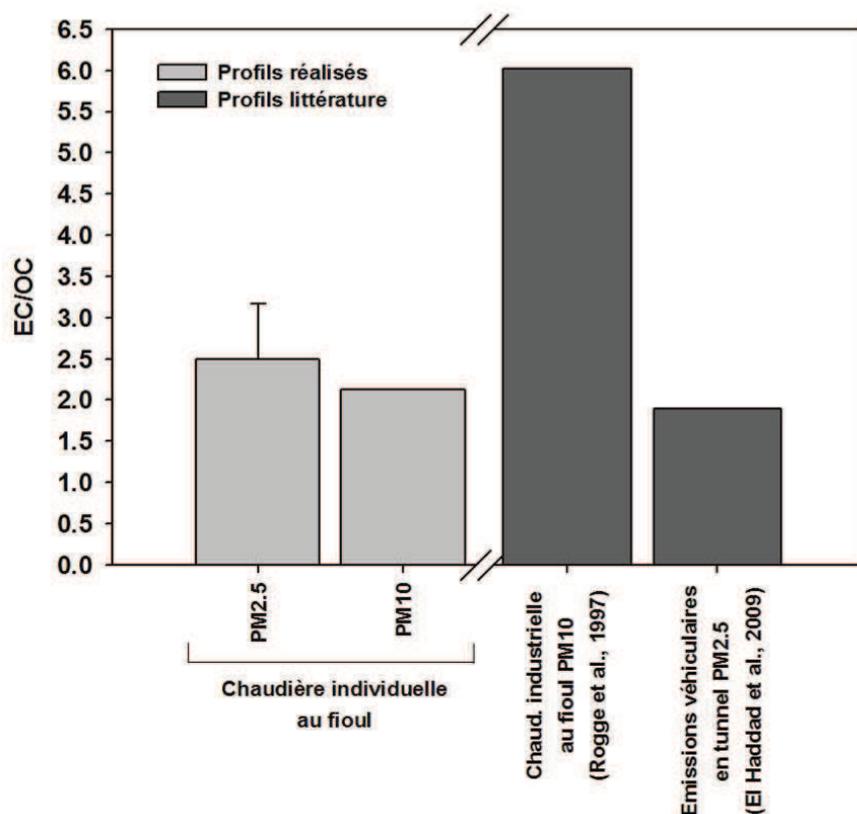


Figure 47 : Ratios EC/OC mesurés pour la combustion de fioul en chaudière individuelle (cette étude), pour la combustion de fioul en chaudière industrielle étudiés (littérature) et pour les émissions véhiculaires en tunnel (littérature).

II. Spéciation de la fraction organique

Le fioul étant un combustible fossile, la spéciation de la fraction organique des émissions particulaires de ce combustible s'est focalisée sur l'étude des hydrocarbures, composés organiques dont les empreintes chimiques sont spécifiques à ces émissions. Néanmoins, la spéciation organique réalisée comporte l'analyse d'une centaine de composés non présentée de manière exhaustive dans ce document, seules les spécificités des émissions de combustion de fioul étant détaillées.

1. Etude de l'empreinte chimique des alcanes

La signature chimique des n-alcanes a été étudiée dans les émissions de combustion au fioul pour les n-alcanes contenant 19 à 40 carbones (du n-nonadecane au n-tétracontane), n-alcanes les plus présents dans la phase particulaire des aérosols (figure 48). Les émissions de combustion de fioul en chaudière individuelle (cette étude) ou industrielle (données issues de la littérature : Rogge et al., 1997) sont caractérisées par une prédominance des n-alcanes contenant 19 à 26 carbones avec une concentration relative maximale observée pour le n-docosane (22 carbones). Le CPI calculé est de 1,1 ne traduisant aucune prédominance marquée des alcanes pairs ou impairs et caractéristique des émissions de combustion d'énergie fossile. Cette signature chimique se différencie de celle des émissions véhiculaires (profil réalisé en tunnel par El Haddad et al., 2009) par de très faibles concentrations en n-alcanes plus lourds que le n-heptacosane (C27). En effet, le profil en n-alcanes des émissions

véhiculaires directes se caractérise par une distribution bimodale alors que celui des émissions de combustion de fioul ne comporte qu'un mode.

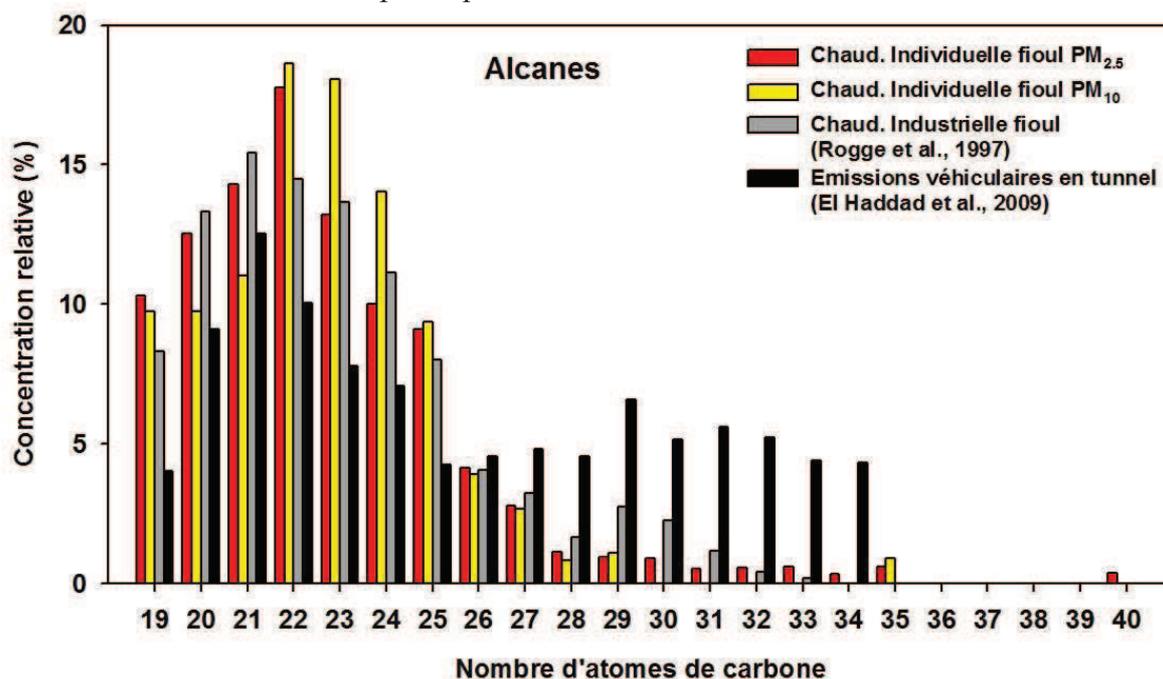


Figure 48 : Profils en n-alcanes des émissions de PM_{2.5} et PM₁₀ de combustion de fioul en chaudière individuelle et issus de la littérature pour la combustion de fioul en chaudière industrielle et pour les émissions véhiculaires en tunnel.

La spéciation organique réalisée a permis également d'identifier la présence d'alcanes ramifiés (pristane et phytane) dans les émissions de combustion de fioul, non présents dans les émissions de combustion de biomasse. Leur proportion au sein du carbone organique a donc été calculée. Les ratios de ces deux composés avec le carbone organique (Pri/OC et Phy/OC) pour les émissions de combustion de fioul sont élevés, avec des valeurs moyennes de 3.10^{-2} pour Pri/OC et 7.10^{-3} pour Phy/OC, alors que ces ratios sont de 7.10^{-4} et 6.10^{-4} respectivement pour les émissions véhiculaires en tunnel (tableau 23). Le ratio Pri/OC dans les PM_{2.5} est légèrement supérieur à celui calculé dans les PM₁₀. Les ratios obtenus pour les émissions de combustion de fioul en chaudière individuelle n'ont pu être comparés aux émissions du même combustible en chaudière industrielle, ces composés n'ayant pas été quantifiés lors de l'étude reportant ce type d'émissions (Rogge et al., 1993). Les émissions de combustion de fioul sont donc caractérisées par de fortes proportions en alcanes ramifiés au sein du carbone organique contenu dans les particules et cette spécificité pourra être utilisée pour l'identification de cette source d'émissions en atmosphère ambiante.

Type de combustion		Pri / OC	Phy / OC
Chaudière individuelle	Fioul PM2.5	4.10^{-2}	8.10^{-3}
	Fioul PM10	1.10^{-2}	5.10^{-3}
Littérature	Emissions véhiculaires en tunnel (El Haddad et al., 2009)	7.10^{-4}	6.10^{-4}

Tableau 23 : Ratios Pristane/OC (Pri/OC) et Phytane/OC (Phy/OC) calculés pour les émissions de combustion de fioul en chaudière individuelle et issus de la littérature pour les émissions véhiculaires en tunnel.

2. Etude de l’empreinte chimique des HAP

Tout comme pour les alcanes, les signatures chimiques en HAP des émissions de combustion peuvent être caractéristiques du type de combustible. Elles ont donc été étudiées à partir de l’identification de quatorze HAP²², le chrysène et le triphénylène étant reportés ensemble du fait de leur quantification commune dans les profils de la littérature où ils sont analysés en GC-MS, alors qu’ils ont été quantifiés séparément dans nos études grâce aux analyses effectuées en HPLC-Fluorescence (figure 49).

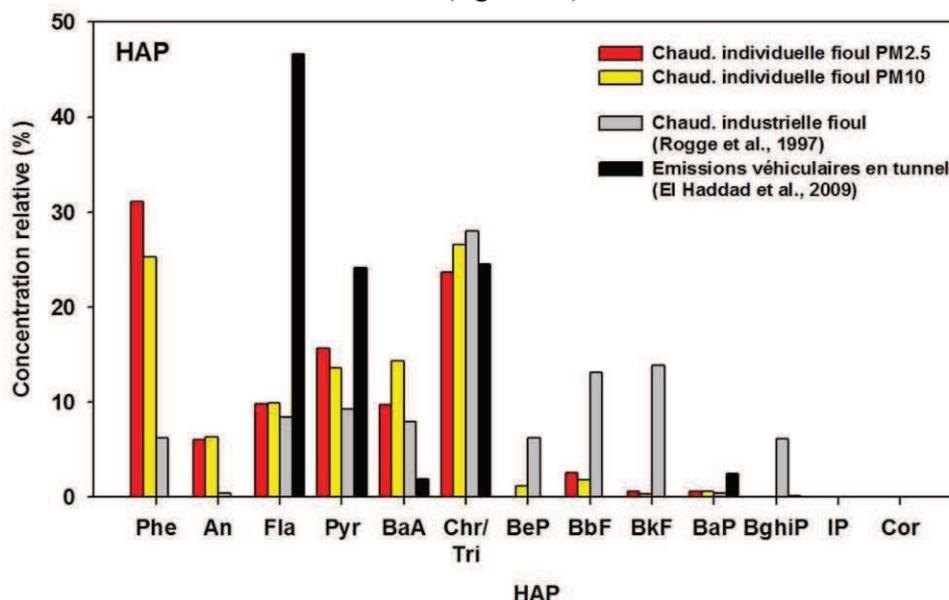


Figure 49 : Profils en HAP des émissions de PM_{2.5} et PM₁₀ de combustion de fioul en chaudière individuelle et issus de la littérature pour la combustion de fioul en chaudière industrielle et pour les émissions véhiculaires en tunnel.

Contrairement aux émissions de combustion de biomasse étudiée précédemment, les émissions de combustion de combustibles fossiles sont caractérisées par une signature chimique en HAP où prédominent les HAP plus légers que le benzo[e]pyrène. Pour les émissions de combustion de fioul en chaudières individuelle et industrielle, les HAP majoritairement présents sont le phénanthrène et la somme du chrysène et du triphénylène. Le profil en HAP de combustion de fioul en chaudière industrielle issu de la littérature (Rogge et al., 1997) se distingue de celui de la combustion en chaudière individuelle par la présence de HAP plus lourds que le BeP, notamment le benzo[b]fluoranthène et le benzo[k]fluoranthène. Pour les combustions de carburants (El Haddad et al., 2009), ce sont le fluoranthène, le pyrène ainsi que la somme du chrysène et du triphénylène qui prédominent dans la signature en HAP.

Les profils en HAP des combustions de fioul et de carburants par les véhicules sont donc différents et cette différence peut ainsi potentiellement permettre de distinguer les émissions de ces deux types de sources. Cependant, les HAP majoritaires de ces deux sources étant des HAP fortement présents dans la phase gazeuse des aérosols, leur étude dans la phase particulaire sans prélèvement simultané de la phase gazeuse sera à considérer avec précaution. Leurs concentrations peuvent être fortement influencées par les répartitions entre les phases gazeuses et particulaires lors du prélèvement.

²² Phénanthrène (Phe), Anthracène (Ant), Fluoranthène (Fla), Pyrène (Pyr), Benzo[a]anthracène (BaA), Chrysène (CHR), Triphénylène (Tri), Benzo[e]pyrène (BeP), Benzo[b]fluoranthène (BbF), Benzo[k]fluoranthène (BkF), Benzo[a]pyrène (BaP), Benzo[ghi]pérylène (BghiP), Indéno[1,2,3-cd]pyrène (IP) et Coronène (COR).

D. Synthèse des profils chimiques de combustion réalisés

La détermination de la composition globale ainsi que de la spéciation organique de la fraction particulaire des aérosols émis lors de combustion de biomasse ou de dérivés du pétrole ont permis de mettre en évidence des caractéristiques chimiques spécifiques à chaque source de combustion. Ces caractéristiques chimiques sont rassemblées dans le **Erreur ! source du renvoi introuvable.**, la majeure partie étant des rapports de concentrations entre composés.

Les émissions de combustions de biomasse se différencient des émissions de combustions des dérivés du pétrole par :

- un ratio EC/OC inférieur à 1 alors qu'il est proche de 2 pour les combustions de fioul ou de carburants,
- la présence de traceurs spécifiques de la combustion de biomasse : monosaccharides anhydres et methoxyphénols,
- la prédominance d'HAP plus lourds que le BeP.

Concernant plus particulièrement les études réalisées sur la combustion de biomasse, le type d'appareil de combustion utilisé ne semble pas influencer l'empreinte chimique des particules émises. Seule la combustion de biomasse en chaudière industrielle présente une caractéristique chimique particulière mais probablement due aux conditions dans lesquelles ont été réalisés les prélèvements pour cette source, les prélèvements ayant été effectués après les systèmes de filtration des émissions. En revanche, certains rapports présentent des valeurs marquées en fonction de la nature du bois brûlé. Ainsi les ratios Lévo/Manno, GuAc/Sin et Ret/BeP sont très différents entre les combustions de bois dur et de bois tendre.

Ces travaux permettent aussi de proposer plusieurs indicateurs permettant de différencier les émissions de combustion de bois avec celles induites par le brûlage de déchets végétaux :

- l'empreinte chimique des émissions de la combustion de déchets verts est proche de celle de la combustion de bois tendre en ce qui concerne les methoxyphénols et les HAP, mais est semblable à celle de la combustion de bois dur pour les monosaccharides anhydres (ratios OC/Lévo et Lévo/Manno) ;
- le CPI déterminé pour les alcanes est plus élevé dans le cas de la combustion de déchets verts et est proche de celui observé pour les émissions naturelles de végétaux ;
- enfin, la fraction moderne de la matière organique (pMC) des combustion de déchets verts est inférieure à celles des différents types de combustions de bois du fait que cette biomasse est plus jeune, la biomasse plus ancienne étant anormalement enrichie en ^{14}C .

La signature chimique de la combustion de fioul est proche de celle des émissions moyennes de combustion de carburants par les véhicules légers français, mais présente néanmoins des spécificités : les ratios Pri/OC et Phy/OC sont en moyenne respectivement 30 et 7 fois plus élevés que ceux observés pour les combustions de carburants. De plus, les émissions particulières de la combustion de fioul se distinguent des émissions des autres sources de combustion par leur charge ionique : les aérosols émis par cette source sont basiques.

Ainsi, ces caractéristiques pourront être utilisées pour distinguer les différentes sources entre elles pour l'étude et la quantification des sources d'émissions en air ambiant. Leur pertinence sera évaluée dans les chapitres suivants.

Cependant la caractérisation globale et la spéciation organique réalisées sur des prélèvements d'émissions de sources de combustion ont mis en évidence que certains résultats peuvent être fortement conditionnés par les conditions de prélèvements des émissions, en particulier pour les prélèvements en chaudière industrielle. Les résultats obtenus peuvent différer de ceux de la littérature pour lesquels les prélèvements ont été effectués avec dilution et refroidissement des émissions afin de représenter au mieux les conditions d'air ambiant. Notamment, les ratios OC/Lévo mesurés sont largement supérieurs à ceux de la littérature. De plus, l'utilisation de la méthode EUSAAR2 pour la mesure d'EC et OC n'est peut être pas adaptée aux émissions de sources d'autant plus que les prélèvements effectués étaient très chargés en OC. Ainsi, les profils chimiques de sources d'émissions réalisés au cours de cette étude seront donc testés au cours du chapitre 4 dans les méthodologies d'estimation des sources afin d'évaluer leur potentiel d'utilisation malgré les résultats différents de ceux de la littérature.

Combustion	Types de sources	Références	Conditions de prélèvement	Diamètre de coupe des PM prélevées	OC/PM	EC/O.C	PM ₁₀ (%)	OC / Lévo	Lévo / Manno	GuAc / Sin	CPI de 19 à 40	Pri / OC	Phy / OC	Ret / BeP		
Biomasse	Feuilles mortes, déchets verts	cette étude	prélèvements bas débit, dans le panache d'émissions	PM _{2.5}	PM non mesurées	0.04	105.4	25.47	24.17	5.70	2.09	Pri < LD	Phy < LD	4.02		
															PM ₁₀	PM non mesurées
	Bois	Feuilles mortes de Jardin	Schmidl et al., 2008b	prélèvements bas débit, dans le panache d'émissions	PM ₁₀	0.65	0.15	non id.	27.49	5.54	non id.	0.74	Pri < LD	Phy < LD	Ret < LD	
																Foyer ouvert, chêne
		Foyer fermé, hêtre	cette étude	pas de dilution, filtres et veines de prélèvement chauffés à 110°C	PM totales	PM non mesurées	0.13	116.9	40.33	20.90	46.00	< LD	1.09	Pri < LD	Phy < LD	0.32
		Chaudière individuelle à granulés	cette étude	pas de dilution, prélèvements après le système de filtration de la chaudière, filtres et veine de prélèvement chauffés à T<160°C	PM totales	PM non mesurées	0.26	115.2	3.07	1313.13	123.08	< LD	1.05	Pri < LD	Phy < LD	1.21
		Foyer, bois dur (hêtre) américain	Fine et al., 2004	chambre de dilution, dilution d'un facteur 20 à 30, conditions de températures proches de celles en air ambiant	PM _{2.5}	0.79	0.04	non id.	7.36	15.18	0.52	0.74	0.74	Pri < LD	Phy < LD	Ret < LD
Dérivés du pétrole	Chaudière individuelle	cette étude	prélèvements bas débit, refroidissement des émissions à T=110°C	PM _{2.5}	0.29	2.01	[C]	< LD	< LD	< LD	1.06	0.04	0.0084	Ret et BeP < LD		
															Chaudière individuelle	[C]
	Fuel boiler	Rogge et al., 1997	chambre de dilution, dilution d'un facteur 6 à 7, conditions de températures proches de celles en air ambiant	PM ₁₀	0.05	6.02	non id.	Lévo < LD	< LD	< LD	< LD	1.11	Pri non id.	Phy non id.	Ret < LD	
																Chaudière industrielle
Emissions véhiculaires en tunnel	El Haddad et al., 2009	prélèvements haut débit, air ambiant en tunnel, représentatif du parc automobile français	PM _{2.5}	0.21	1.89	7.3	Lévo < LD	< LD	< LD	< LD	1.00	0.0013	0.0014	Ret et BeP < LD		
															PM ₁₀	0.25

Tableau 24 : Caractéristiques chimiques des émissions de combustions de biomasse et des dérivés du pétrole, en particulier les ratios spécifiques des composés organiques.

CHAPITRE 4 : DEVELOPPEMENT DE METHODES D'ESTIMATION DE L'INFLUENCE DES SOURCES

A.	INTRODUCTION	110
B.	APPROCHE SIMPLIFIEE POUR LA QUANTIFICATION DES SOURCES PRIMAIRES MAJEURES DE L'OM ET DES PM	112
I.	Sources primaires majeures de l'OM	112
1.	<i>Méthodologie d'estimation des contributions à l'OM</i>	<i>112</i>
2.	<i>Application et adaptation à l'étude régionale des sources d'OM.....</i>	<i>113</i>
II.	Sources primaires de PM.....	115
1.	<i>La combustion du bois</i>	<i>115</i>
2.	<i>Les sels marins.....</i>	<i>116</i>
3.	<i>Les poussières crustales.....</i>	<i>116</i>
4.	<i>Application à l'étude des sources de PM en Rhône-Alpes.....</i>	<i>117</i>
C.	METHODOLOGIE D'ESTIMATION DES SOURCES DE PM EN SITE URBAIN	119
I.	Choix du site utilisé pour le développement de la méthodologie	119
1.	<i>Représentativité du site de fond urbain de Grenoble.....</i>	<i>119</i>
2.	<i>Composition chimique globale pluriannuelle des PM à Grenoble et application de l'approche simplifiée pour l'estimation des sources.....</i>	<i>122</i>
II.	Méthodologie d'étude des sources de PM à Grenoble en hiver.....	124
1.	<i>Composition chimique globale des PM et spéciation organique</i>	<i>124</i>
2.	<i>Approches qualitatives préliminaires à la méthodologie CMB</i>	<i>126</i>
3.	<i>Méthodologie CMB.....</i>	<i>130</i>
4.	<i>Application de la méthodologie CMB.....</i>	<i>136</i>
5.	<i>Comparaisons de la méthodologie CMB avec d'autres approches</i>	<i>139</i>
III.	Application de la méthodologie en été	146
1.	<i>Composition chimique globale des PM et spéciation organique</i>	<i>147</i>
2.	<i>Estimations des sources par les approches qualitatives.....</i>	<i>148</i>
3.	<i>Estimations des sources d'OM et de PM par la méthodologie CMB.....</i>	<i>151</i>
4.	<i>Comparaison avec une Analyse en Composante Principale.....</i>	<i>155</i>
D.	SYNTHESE DES METHODOLOGIES D'ETUDES DES SOURCES	159

A. Introduction

A partir de la composition chimique des PM, il existe différentes méthodes d'estimation des sources présentées dans le chapitre 1. Ces méthodes requièrent une détermination plus ou moins poussée de la composition chimique des PM et sont basées sur différents principes mathématiques. Parmi ces méthodes, les approches monotracteur et CMB pour les sources d'OM et de PM sont basées sur un bilan de masse de l'OC contenu dans les PM réalisé à partir de la spéciation chimique des PM en air ambiant. L'approche monotracteur nécessite la quantification d'un nombre plus réduit de composés que le CMB et peut ainsi être appliquée facilement et rapidement sur un vaste nombre d'échantillons. Mais avec cette approche, le nombre de sources pouvant être étudiées est limité et seules les sources primaires de PM peuvent être estimées.

Dans un premier temps, cette approche monotracteur dite approche simplifiée a donc été développée pour la quantification des sources primaires majeures de matière organique en sites urbains et ruraux et appliquée également pour la quantification des sources naturelles marines et crustales aux PM. Puis dans un deuxième temps, une méthodologie d'application du modèle CMB a été développée pour l'estimation des sources d'émissions de l'OC et des PM sur le site de fond urbain de Grenoble.

La composition chimique globale des PM est donc étudiée préalablement à l'étude des sources en déterminant les contributions des fractions carbonées et ioniques aux PM mesurées. L'étude de la composition chimique globale des PM sur sept sites urbains de la région Rhône-Alpes pendant presque un an (de mai 2008 à mars 2009) a permis d'identifier que la matière organique (OM) représente la fraction majoritaire des PM pour tous les sites et toutes les saisons étudiés (figure 50). Il est donc nécessaire de déterminer les sources de matière organique des PM. De plus, la contribution de l'OM aux PM augmente entre l'été et l'hiver, représentant respectivement en moyenne pour l'ensemble des sites étudiés de 17 à 47% des PM. Elle est équivalente entre les sites urbains étudiés hormis à l'automne et en hiver où elle est légèrement plus élevée à Grenoble. Les composés ioniques représentent également une fraction plus importante des PM en hiver, notamment les nitrates peuvent constituer jusqu'à 34% des PM. L'étude des sources d'émissions d'OM et de PM est donc primordiale en hiver, en particulier à Grenoble.

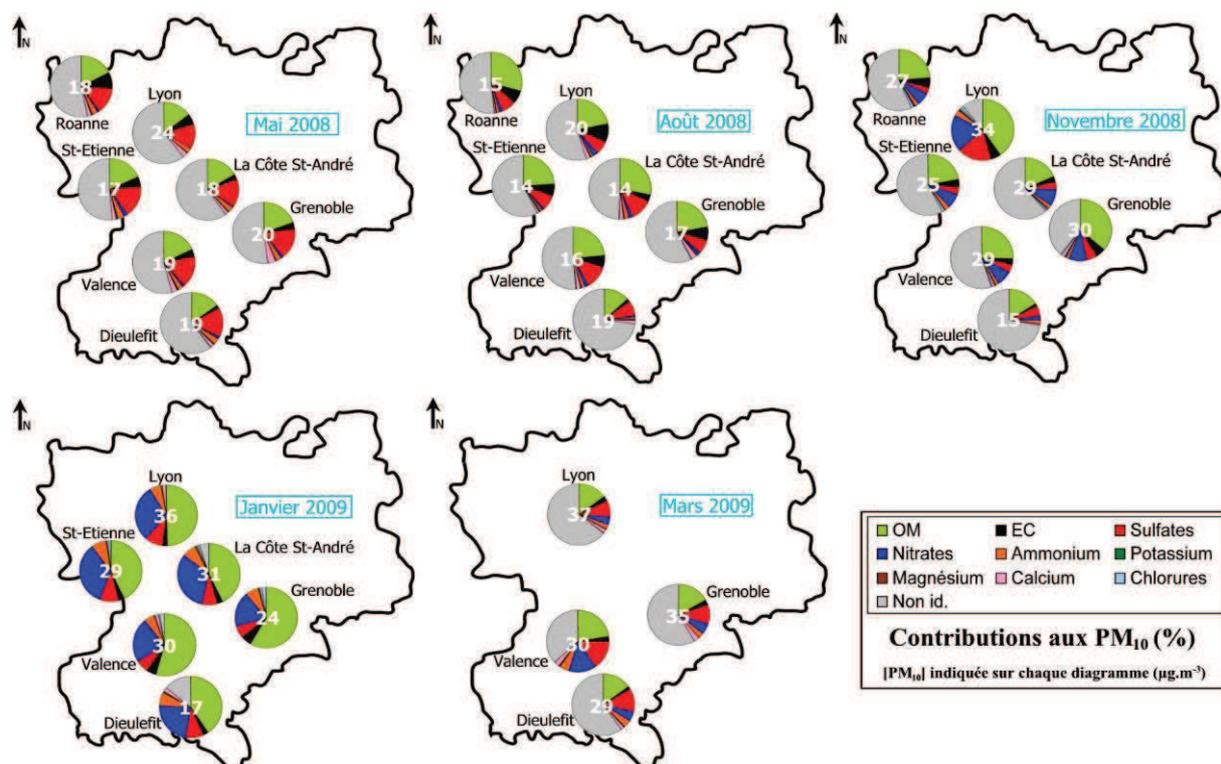


Figure 50 : Composition chimique globale des PM₁₀ (en %) sur sept sites urbains de la région Rhône-Alpes de mai 2008 à mars 2009.

B. Approche simplifiée pour la quantification des sources primaires majeures de l'OM et des PM

I. Sources primaires majeures de l'OM

La matière organique contenue dans les PM peut être émise par des sources primaires ou secondaires, naturelles ou anthropiques (cf. Chapitre 1). Parmi ces sources, la combustion de biomasse et les émissions véhiculaires directes, qui sont des sources anthropiques et primaires d'OM, représentent des sources majeures de l'OM en atmosphère de fond urbain et rural. L'estimation des contributions de ces deux sources à l'OM par une approche simple peut permettre ainsi de quantifier facilement les sources majeures de l'OM.

1. Méthodologie d'estimation des contributions à l'OM

Dans la littérature, l'approche monotracteur est utilisée pour estimer la contribution de la combustion du bois à l'OC. Cette approche est basée sur la concentration en lévoglucosan mesurée en air ambiant et le ratio OC/Lévo de 7,35 mesuré à l'émission pour la combustion de bois dur en foyer (Fine et al., 2004). Cette méthodologie a été présentée préalablement dans le Chapitre 1 et est largement utilisée en Europe notamment par Puxbaum et al. (2007). Elle permet de calculer la quantité de carbone organique émis par la combustion du bois qui peut ensuite être convertie en quantité de matière organique en utilisant un ratio OM/OC issu de la littérature établi pour la combustion de biomasse. Le ratio utilisé par Puxbaum et al. (2007) est de 1,7 et est le ratio le plus utilisé pour la combustion de biomasse (Sheesley et al., 2003 ; Sheesley et al., 2007). Il a donc été choisi pour estimer la matière organique émise par la combustion du bois.

Il est également nécessaire de choisir un ratio OM/OC pour l'air ambiant, la littérature reportant une multitude de valeurs (cf. Chapitre 1) dépendant du degré de fonctionnalisation de la matière organique qui est différent selon les sources d'émissions et du niveau de vieillissement de l'aérosol. Dans le cadre du programme FORMES, un ratio OM/OC de 1,78 a pu être calculé à Grenoble en hiver à partir des confrontations des mesures sur filtres et des données AMS (Favez et al., 2010). Cette valeur a donc été utilisée comme référence en hiver en Rhône-Alpes et de même à l'automne, saison où les conditions météorologiques et les sources d'émissions sont semblables à l'hiver. Il est en accord avec le ratio de 1,7 utilisé en Europe par Puxbaum et al. (2000) et Caseiro et al. (2009). Au printemps et en été, l'influence des sources primaires anthropiques est moindre et la photochimie plus importante. Or, le ratio OM/OC est plus faible lorsque les sources d'aérosols sont biogéniques et le temps de résidence des masses d'air plus long (Chan et al., 2010). Il doit donc être plus faible que celui mesuré en hiver à Grenoble. N'ayant pu être déterminé à ces saisons sur nos sites d'étude, la valeur du ratio est issue de la littérature. La valeur de 1,4 recommandée par Turpin et Lim (2001) pour les sites urbains a donc été retenue.

Afin d'évaluer également la contribution des émissions véhiculaires directes à l'OM, une approche monotracteur est également proposée pour cette source. Cette approche est basée sur l'hypothèse que l'EC mesuré en air ambiant provient très majoritairement de la combustion du bois et des émissions véhiculaires. Cette hypothèse est raisonnable sur des zones résidentielles ou rurales en l'absence de toute autre source identifiée émettrice d'EC. Ainsi, à partir des concentrations en carbone élémentaire et en lévoglucosan, et en utilisant les données à l'émission de la littérature (El Haddad et al., 2009 ; Fine et al., 2004), la contribution des émissions véhiculaires à l'OM peut être estimée à partir de la formule :

$$\text{Contribution} = \frac{([\text{EC}]_{\text{véhiculaire}} / 1,65) \times 1,2}{[\text{OM}]} \quad (\text{Équation 9})$$

avec $[EC]_{\text{véhiculaire}} = [EC] - [EC]_{\text{combustion bois}}$

$[EC]$: concentration en EC

$[EC]_{\text{combustion bois}} = [\text{lévoglucosan}] / 2,72$

$[\text{lévoglucosan}]$: concentration en lévoglucosan

$[OM]$: concentration en OM

Le facteur 1,65 est le ratio entre l'EC et l'OC pour des mesures à la source des émissions véhiculaires directes (El Haddad et al., 2009), le facteur 2,72 est issu de mesures d'EC et de lévoglucosan à l'émission pour la combustion de bois durs en foyer (Fine et al., 2004) et le facteur 1,2 est le ratio OM/OC pour les émissions véhiculaires directes (Aiken et al., 2008 ; Mohr et al., 2009).

La part des autres sources d'OM est ensuite déduite par soustraction des parts de la combustion de biomasse et des émissions véhiculaires à la concentration en OM en ambiant.

2. Application et adaptation à l'étude régionale des sources d'OM

Ces approches monotraceur nécessitant uniquement la quantification de trois espèces chimiques (OC, EC et lévoglucosan), elles peuvent être appliquées facilement et rapidement à un nombre d'échantillons important généré par les études multi-sites et les suivis à long terme. Ainsi, ces approches ont été appliquées pour estimer les contributions de la combustion du bois, des émissions véhiculaires directes et des autres sources à l'OM sur les sept sites urbains de Rhône-Alpes étudié de mai 2008 à mars 2009. Les contributions obtenues sont présentées pour les deux saisons extrêmes : l'été en août 2008 et l'hiver en janvier 2009 (figure 51). Les résultats obtenus pour les autres saisons sont dans le rapport de cette étude présenté en annexe IV-1.

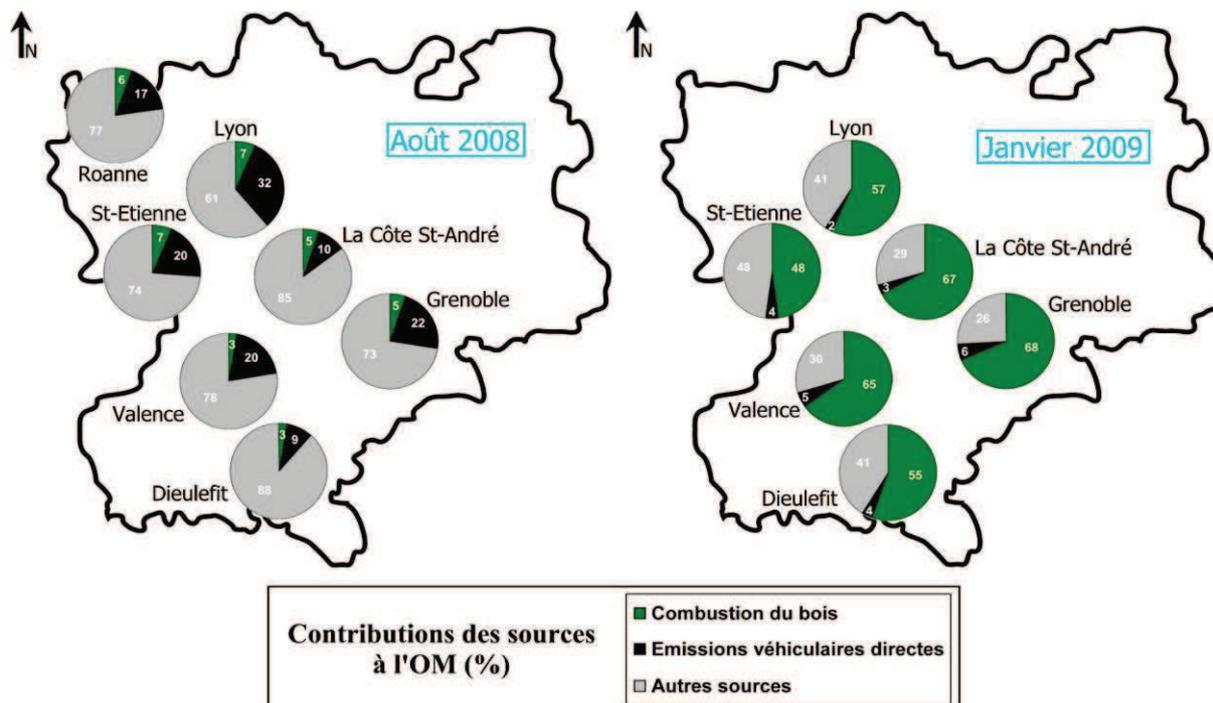


Figure 51 : Contributions de la combustion du bois, des émissions véhiculaires directes et des autres sources non identifiées à l'OM (en %) sur sept sites urbains de la région Rhône-Alpes en août 2008 et janvier 2009.

Ces approches simples et rapides permettent d'estimer les sources d'OM mais dépendent fortement des différents ratios utilisés pouvant être inadaptés. Ainsi, lorsque l'influence de la combustion de biomasse est forte en particulier en hiver, la contribution de la combustion de biomasse à l'OM calculée est supérieure à 1. C'est le cas notamment des sites de Grenoble et La Côte St-André de novembre à février. Dans ce cas là, l'hypothèse de la présence uniquement de deux sources de matière organique (combustion de biomasse et émissions véhiculaires directes) est faite. L'EC émis par la combustion de biomasse est tout d'abord calculé toujours en utilisant les ratios donnés pour la combustion de bois dur en foyer. A partir de cette valeur, l'EC puis l'OM émis par les émissions véhiculaires directes sont calculés. L'OM due à la combustion de biomasse représente enfin l'OM non émis par les émissions véhiculaires.

La contribution de la combustion de biomasse à la matière organique contenue dans les PM₁₀ augmente nettement en hiver sur l'ensemble de la région très probablement en raison de l'augmentation de l'utilisation du bois-énergie en cette saison (figure 51). En effet, elle est inférieure à 10% en été (août 2008) et comprise entre 48 et 68% en hiver (janvier 2009), le maximum étant observé à Grenoble. La contribution à l'OM observée à Grenoble en hiver est en accord avec la contribution à l'OC estimée préalablement dans cette même ville à l'hiver 2006-2007 qui était de 72%²³.

La contribution des émissions véhiculaires directes (émissions des combustions de carburants) à la matière organique varie entre 2 et 32 % (figure 51). Au printemps et en été, les émissions dues à la combustion de biomasse étant moins importantes, la contribution des émissions véhiculaires directes augmente alors proportionnellement. De plus, au printemps et en été, cette contribution est plus importante dans les grandes villes : par exemple les contributions à Lyon par rapport à Dieulefit sont respectivement de 32 % et 9% en août 2008.

En automne et hiver, la combustion de biomasse et les émissions véhiculaires directes sont les principales sources d'émissions de matière organique. Les impacts éventuels d'autres sources d'émissions et de processus de formation secondaire sont donc de moindre importance. Au printemps et en été, l'influence de ces autres sources d'émissions devient plus visible, en raison en particulier de la décroissance très importante de la source due à la combustion de biomasse. Ces autres sources d'émissions non identifiées par l'approche mono-traceur peuvent notamment être en milieu urbain les émissions industrielles mais aussi les processus secondaires de formation des particules liés aux interactions gaz-particules. Elles représentent entre 0 et 90% selon les sites et les saisons, une influence du type de site (petit ou grand centre urbain) n'étant pas observée.

²³ Étude exploratoire sur la présence des traceurs spécifiques de la source « combustion du bois » dans les grandes agglomérations françaises - Rapport d'étude DRC-07-82361-14586A, INERIS, 20/12/2007.

II. Sources primaires de PM

Dans la littérature, l'approche monotracteur est également utilisée pour estimer les contributions de sources primaires aux PM en particulier la combustion du bois, les sels marins et les poussières crustales. Différentes méthodologies existent pour estimer chacune de ces sources (cf. Chapitre 1). Ces méthodologies ont donc été appliquées et évaluées dans le cadre de l'étude régionale des sources d'émissions de PM mais également sur un territoire plus large en sites ruraux.

1. La combustion du bois

Caseiro et al. (2009) proposent d'estimer la contribution de la combustion du bois aux PM en s'appuyant comme pour l'estimation de la contribution de cette source à l'OC sur la concentration en lévoglucosan mesurée en air ambiant multipliée par un facteur correspondant au ratio PM/lévoglucosan mesuré dans les émissions de combustion de bois. Le facteur utilisé dans cette étude est de 10,7 et est établi pour la combustion d'un mélange de bois dur et tendre (15% de hêtre et 85% d'épicéa) d'après les données de Schmidl et al. (2008a). Selon cette approche, dans le cas de combustion de bois dur, le facteur de 9,6 déterminé par Fine et al. (2004) à partir du même jeu de données utilisé précédemment dans la méthode d'estimation de la contribution de cette source à l'OM pourrait être utilisé.

L'estimation de la contribution de la source combustion de biomasse (BB) aux PM repose sur le principe que le ratio PM/lévoglucosan est stable entre l'émission et l'air ambiant. De plus elle tient compte uniquement de ce ratio et non des rapports entre le lévoglucosan et les autres composés émis par cette source. Or, une approche plus fine consiste à décomposer les PM dues à la combustion du biomasse (PM_{BB}) en un bilan de masse :

$$PM_{BB} = OM_{BB} + EC_{BB} + Sulfates_{BB} + Nitrates_{BB} + Ammonium_{BB} + Autres_{BB}$$

où OM_{BB} , EC_{BB} , $Sulfates_{BB}$, $Nitrates_{BB}$, $Ammonium_{BB}$ et $Autres_{BB}$ représentent respectivement les concentrations en matière organique, en carbone élémentaire, en sulfates, en nitrates, en ammonium et en autres composés émis par la combustion de biomasse. Sachant que OM_{BB} peut être estimé en multipliant la concentration en lévoglucosan par un facteur de 12,5 ($7,35 \times 1,7$) et EC_{BB} en divisant la concentration en lévoglucosan par un facteur de 2,72 (méthodologies présentées dans le chapitre 1 et en I. de la partie B de ce chapitre), les PM_{BB} peuvent alors être calculées ainsi :

$$PM_{BB} = [lévoglucosan] \times \left(12,5 + \frac{1}{2,72}\right) + Sulfates_{BB} + Nitrates_{BB} + Ammonium_{BB} + autres_{BB}$$

avec [lévoglucosan] : concentration en lévoglucosan

Cette formule montre que la fraction carbonée des PM émise par la combustion de biomasse peut être calculée à partir de la concentration en lévoglucosan et du facteur 12,9 pour la combustion de bois dur. Pour estimer la masse de PM émise par cette source, la fraction ionique émise par cette source doit ensuite être ajoutée à la fraction carbonée.

La méthodologie proposée par Caseiro et al. (2009) sous-estime donc largement la contribution de la combustion du bois aux PM puisque selon leur approche les PM_{BB} seraient calculées directement en multipliant la concentration en lévoglucosan par le facteur de 9,6 pour la combustion de bois dur d'après les données de Fine et al. (2004) alors que rien que la fraction carbonée des PM émise par cette source est calculée en multipliant la concentration en lévoglucosan par un facteur de 12,9.

Cette méthodologie n'a donc pas été utilisée pour estimer la contribution de la combustion de biomasse aux PM et de même pour la contribution des émissions véhiculaires directes aux PM. Les contributions de ces deux sources sont donc calculées uniquement à la matière carbonée des PM (figure 52).

2. Les sels marins

Dans la littérature (cf. Chapitre 1), trois approches monotracteur sont proposées afin d'estimer la contribution des sels marins aux PM. Les méthodes utilisées en Europe par Marelli (2007) et Putaud et al. (2010) s'appuient sur la concentration en sodium mesurée en air ambiant à laquelle un facteur est appliqué afin de calculer la concentration en sels marins contenus dans les PM. Putaud et al. (2010) proposent également une méthode s'appuyant sur les concentrations en sodium et en chlore afin de prendre en compte la volatilisation du chlore pouvant avoir lieu lors du prélèvement de l'aérosol. Ces trois méthodes nécessitent une quantification du sodium. Sur les sites urbains étudiés en Rhône-Alpes, les concentrations en sodium sont inférieures aux limites de détection à toutes les saisons. La contribution des sels marins ne peut donc être estimée pour ces sites et les méthodologies ne peuvent être évaluées dans ce contexte.

Néanmoins, dans le cadre du programme national Particul'Air, neuf sites ruraux répartis le long d'un transect Ouest-Est allant de la Bretagne à la Savoie ont été étudiés au cours de neuf campagnes de prélèvements réalisées sur une période annuelle. Le sodium a pu être quantifié sur ces neuf sites ruraux en particulier sur les sites situés en proximité marine. Il représente en moyenne annuelle moins de 1% de la masse des PM₁₀ pour les sites continentaux et 5% de la masse des PM₁₀ pour les sites marins²⁴. Les contributions des sels marins aux PM ont été estimées en utilisant les trois méthodologies proposées dans la littérature et comparées (Cozic et al., in prep.). Les contributions estimées sont les plus faibles avec la méthode de Marelli (2007) et les plus élevées avec la méthode de Putaud et al. (2010) utilisant uniquement la concentration en sodium. Pour les sites marins, la contribution des sels marins aux PM est comprise entre 10 et 15% alors que pour les sites continentaux elle est comprise entre 3 et 4%. Le choix de la méthodologie d'estimation de la contribution des sels marins aux PM est donc important pour l'étude des sources de PM en sites marins et la méthodologie de Putaud et al. (2010) prenant en compte la volatilisation du chlore est préconisée par Cozic et al. (in prep.). Cette étude confirme que pour les sites continentaux, en particulier dans le contexte régional de Rhône-Alpes, les sels marins représentent une faible proportion des PM parfois même négligeable.

3. Les poussières crustales

La fraction crustale non marine des PM (« dust nss ») représente les PM provenant des poussières terrigènes. Elle comprend les émissions naturelles de poussières crustales mais également en site urbain les poussières de remises en suspension par les véhicules représentant, avec les autres poussières dues à l'usure des pneus par exemple, les émissions véhiculaires indirectes. Deux méthodologies d'estimation de cette fraction sont proposées dans la littérature et présentées dans le Chapitre 1 : l'une s'appuyant sur les concentrations en calcium et en sodium auxquelles sont appliquées des facteurs (Putaud et al., 2004) et l'autre utilisant les concentrations en aluminium, silicium, calcium, fer et titane (Malm et al., 1994). Ces deux méthodologies utilisant le principe de l'approche monotracteur ne permettent pas de distinguer, parmi les poussières crustales, les sources naturelles des émissions véhiculaires indirectes.

²⁴ Rapport final « Etude inter-régionale de la pollution particulaire en zone rurale – Particul'Air », février 2011.

Ces méthodologies ont été comparées par Putaud et al. (2010) en sites ruraux européens. Les résultats obtenus à partir de ces deux méthodologies ne sont pas corrélés et ces auteurs estiment l'incertitude sur l'estimation de la concentration en poussières crustales due aux méthodes d'estimation utilisées à $\pm 150\%$. Elles ont également été comparées dans le cadre du programme Particul'Air²⁵. En moyenne sur les neuf sites ruraux étudiés et les neuf campagnes de prélèvements réalisées pendant un an, la concentration en poussières crustales estimée par la méthodologie de Malm et al. (1994) est 3,5 fois supérieure à celle estimée par la méthode de Putaud et al. (2004). Sur le site rural situé en Rhône-Alpes, le rapport entre les concentrations en poussières crustales estimées par les deux méthodologies est plus faible et est en moyenne de 1,7. La méthodologie de Malm et al. (1994) permet de prendre en compte la composition chimique complexe en métaux et éléments traces des poussières crustales. La méthode de Putaud et al. (2004) peut quant à elle être appliquée en quantifiant uniquement le calcium contenu dans les PM, facilement accessible par chromatographie ionique alors que l'analyse des métaux et éléments traces nécessitent un dispositif analytique plus poussé. Elle peut donc être utilisée très facilement pour des études multi-sites et des suivis à long terme. Cette méthodologie a donc pu être utilisée pour l'étude régionale des sources de PM réalisée entre mai 2008 et mars 2009 (figure 52).

La distinction entre les poussières crustales terrigènes et les poussières des émissions véhiculaires indirectes ne pouvant être réalisée à partir de ces approches, il est indispensable d'améliorer nos connaissances des émissions véhiculaires indirectes pour mieux déterminer l'impact du transport routier sur la pollution particulaire. Ainsi, cette problématique fait l'objet de travaux de thèse en cours au LGGE (Thèse de L. Polo, 2010-2013, LGGE-IFSTTAR).

4. Application à l'étude des sources de PM en Rhône-Alpes

Les approches monotracteur développées ou évaluées précédemment permettent d'estimer les contributions de la combustion de biomasse et des émissions véhiculaires directes à l'OM et à l'EC et des sels marins et poussières crustales aux PM. Ainsi, un bilan de masse des PM peut être réalisé à partir des contributions des sources d'OM et d'EC, de la part des composés ioniques majeures et des contributions des sources marines et crustales. Ces bilans de masse des PM ont été réalisés pour les sept sites urbains étudiés en Rhône-Alpes et sont présentés en été et en hiver (figure 52).

En été, les sources majeures de PM identifiées lors de cette étude sont les émissions véhiculaires directes ($OM_{VEH}+EC_{VEH}$) et les poussières crustales non marines (Dust nss) représentant respectivement en moyenne 10 et 11% des PM_{10} . De plus, la contribution des autres sources de matière organique non identifiées par les approches monotracteur aux PM_{10} est en moyenne de 18%. Ces autres sources de matière organique peuvent être notamment les émissions naturelles des végétaux primaires et secondaires qui peuvent être importantes en été. Cependant en cette saison, ces approches monotracteur ainsi que la caractérisation globale de l'aérosol mise en œuvre dans cette étude ne permettent pas d'identifier en moyenne 48% des PM_{10} .

En hiver, la contribution de la combustion de biomasse ($OM_{BB}+EC_{BB}$) aux PM_{10} est importante avec une contribution moyenne sur les six sites urbains étudiés de 31% et dépassant 50% à Grenoble. Les contributions des émissions véhiculaires directes et des poussières crustales aux PM_{10} sont plus faibles qu'en été. Les nitrates représentent une fraction importante des PM_{10} avec une contribution moyenne aux PM_{10} de 27%. Les sources de nitrates sont non identifiées par les approches d'estimation des sources mises en œuvre.

²⁵ Rapport final « Etude inter-régionale de la pollution particulaire en zone rurale – Particul'Air », février 2011.

Ces composés sont principalement des aérosols secondaires formés à partir de l'oxydation de gaz précurseurs tel que NO₂.

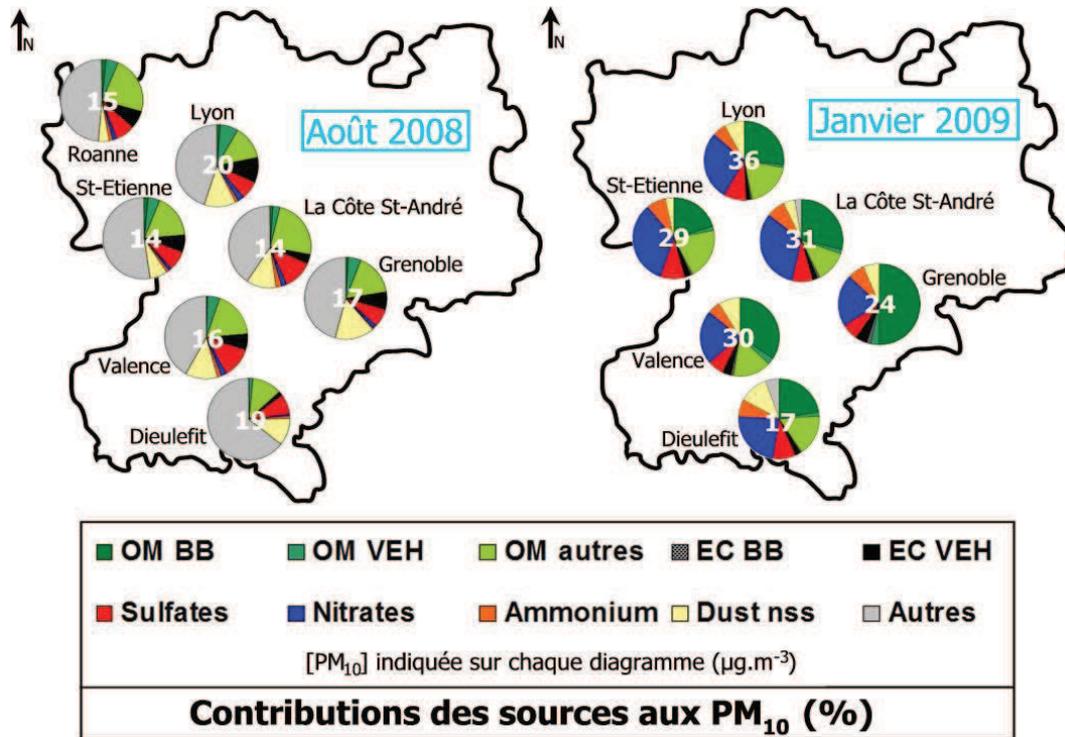


Figure 52 : Contributions de la combustion de biomasse et des émissions véhiculaires à l'OM et à l'EC et de sulfates, nitrates, ammonium, poussières crustales (Dust nss) aux PM₁₀ en Rhône-Alpes en août 2008 et janvier 2009 (en %).

L'estimation des sources majeures de PM à partir des approches simplifiées est limitée. Seules les contributions des poussières marines et crustales peuvent être estimées. Les contributions de la combustion de biomasse et des émissions véhiculaires directes sont abordées par leurs contributions à la matière organique et au carbone élémentaire. Cette approche est cependant assez « grossière » car elle s'affranchit notamment de la part des autres espèces apportées par ces sources à la masse des PM. De plus, ces approches abordent uniquement les contributions des sources primaires. Il apparaît donc nécessaire de développer une méthodologie plus fine d'estimation des contributions des sources primaires majeures aux PM et permettant également d'évaluer les contributions des sources secondaires d'aérosols. Une telle méthodologie a ainsi été développée et est présentée dans la partie C de ce chapitre.

C. Méthodologie d'estimation des sources de PM en site urbain

Les approches simplifiées ne permettent pas notamment d'estimer les contributions de l'ensemble des sources de combustion aux PM. En effet, il n'existe pas à notre connaissance d'approches monotraceurs équivalentes permettant de distinguer les différentes émissions dues au chauffage domestique (au bois, au gaz naturel, au fioul,...) et à la combustion de carburants des véhicules. De plus, nous avons vu dans la partie précédente que le ratio utilisé dans l'approche monotraceur pour estimer la contribution de la combustion de biomasse à la matière organique peut conduire à une surestimation de l'OM en hiver, en particulier à Grenoble où la contribution de la combustion de biomasse à l'OM est importante.

Le modèle CMB (Chemical Mass Balance) permet d'estimer les contributions de sources primaires aux PM et indirectement les contributions des sources secondaires. Une méthodologie d'étude des sources s'appuyant notamment sur le modèle CMB a ainsi été développée pour l'estimation des sources majeures de PM en site urbain en hiver. Dans cette partie, après avoir justifié le choix du site étudié, nous présenterons la méthodologie développée et son application. Elle sera ensuite confrontée à d'autres approches d'estimation des sources afin d'évaluer sa robustesse. Son utilisation dans le cas d'échantillon d'été sera également présentée.

I. Choix du site utilisé pour le développement de la méthodologie

La France a été mise en demeure en 2009 pour un non respect des niveaux de concentrations en PM autorisés. La région Rhône-Alpes est concernée par ce non respect et de nombreux dépassements des valeurs autorisées sont régulièrement observés sur les principaux sites urbains (cf. Chapitre 1 – Problématique régionale) en particulier en hiver. Ces sites urbains constituent donc des environnements de choix pour développer des approches d'étude des contributions des sources de PM. De plus, les approches simplifiées d'estimation des sources appliquées sur la région en sites urbains ont permis de montrer qu'en hiver les PM sont composées d'une large fraction de matière organique émise en majorité par la combustion de biomasse, la contribution de cette source à la matière organique étant maximale pour le site de Grenoble. De plus, ce site étant situé en vallées alpines, des phénomènes météorologiques et topographiques peuvent conduire en hiver à la formation d'une couche d'inversion favorisant l'accumulation des polluants. Le site de fond urbain de Grenoble a donc été choisi pour le développement d'une méthodologie d'étude des sources de PM plus particulièrement l'étude de la combustion de biomasse.

1. Représentativité du site de fond urbain de Grenoble

Le site de fond urbain de Grenoble nommé « Les Frênes » est situé au sud de la ville dans le quartier résidentiel de La Villeneuve. Par définition, un site de fond urbain est un site où la densité de population est importante afin de représenter au mieux l'exposition de la population urbaine et il doit être situé à distance de toute source de pollution spécifique. Ainsi, le site des Frênes est situé en zone piétonne dans un quartier où la densité de population est une des plus importantes de la ville de l'ordre de 8000 habitants par km². Ce site est instrumenté par l'AASQA de Grenoble (ASCOPARG) depuis 2001 et représente la référence urbaine la plus importante de l'agglomération grenobloise.

Ce site étant situé au sud de la ville et à 1 km environ de la chaufferie industrielle au bois-énergie de La Villeneuve, la composition chimique globale des PM ainsi que les signatures chimiques des traceurs de la combustion du bois ont été confrontées avec ceux observées sur quatre autres sites de prélèvements de la ville à différentes saisons. Cette

comparaison avait pour objectifs d'identifier une potentielle influence de la chaufferie industrielle et d'évaluer la représentativité du site des Fresnes vis à vis de la composition chimique des particules sur la ville de Grenoble. Deux sites étudiés en comparaison sont situés au nord de la ville (J Macé et CHU) et deux autres sites sont localisés à proximité de la chaufferie industrielle de La Villeneuve (figure 53).

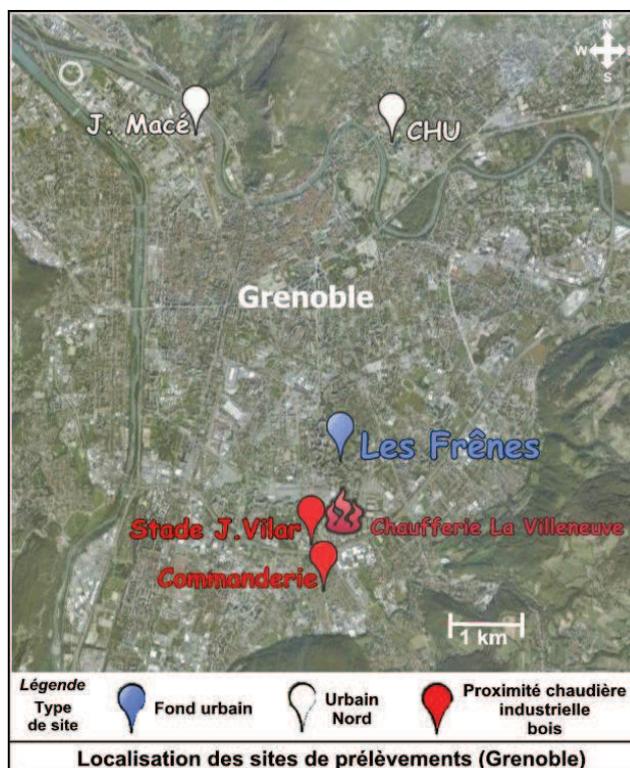


Figure 53 : Localisation des sites de prélèvements grenoblois.

Les compositions chimiques globales des PM_{10} sont présentées en moyenne par site pour la saison étudiée. En hiver elles ont été calculées à partir de trois prélèvements journaliers réalisés début janvier 2009 pour les sites de CHU, J. Macé et Les Frênes et six prélèvements journaliers réalisés fin décembre 2008 et début janvier 2009 pour les sites Stade J. Vilar et Commanderie. En été, elles ont été déterminées à partir de trois prélèvements journaliers réalisés début juillet 2008 pour les sites de CHU, J. Macé et Les Frênes et six prélèvements journaliers de juillet 2009 pour les sites Stade J. Vilar et Commanderie.

Aux deux saisons, la composition chimique globale des PM_{10} est semblable entre le site des Frênes et les autres sites grenoblois. Elle est caractérisée par une fraction importante de matière organique en hiver représentant entre 28 et 47% des PM et plus faible en été représentant 22 à 27% des PM. La masse des PM_{10} augmente entre l'été et l'hiver sur l'ensemble des sites. La composition chimique globale des PM sur le site Les Frênes est donc représentative des sites urbains de Grenoble à toutes les saisons.

En hiver, la masse de PM_{10} est largement supérieure sur les sites CHU, J. Macé et Les Frênes par rapport aux sites Stade J. Vilar et Commanderie mais cette différence est due à des dates de prélèvements différentes entre les sites, les prélèvements des sites CHU, J. Macé et Les Frênes ayant été réalisés après ceux des sites Stade J. Vilar et Commanderie lors d'un épisode de pollution particulière (du 10 au 15 janvier 2009). Notons à ce sujet que lors de cet épisode, le profil de la composition chimique globale des PM_{10} est semblable à celui observé avant l'épisode.

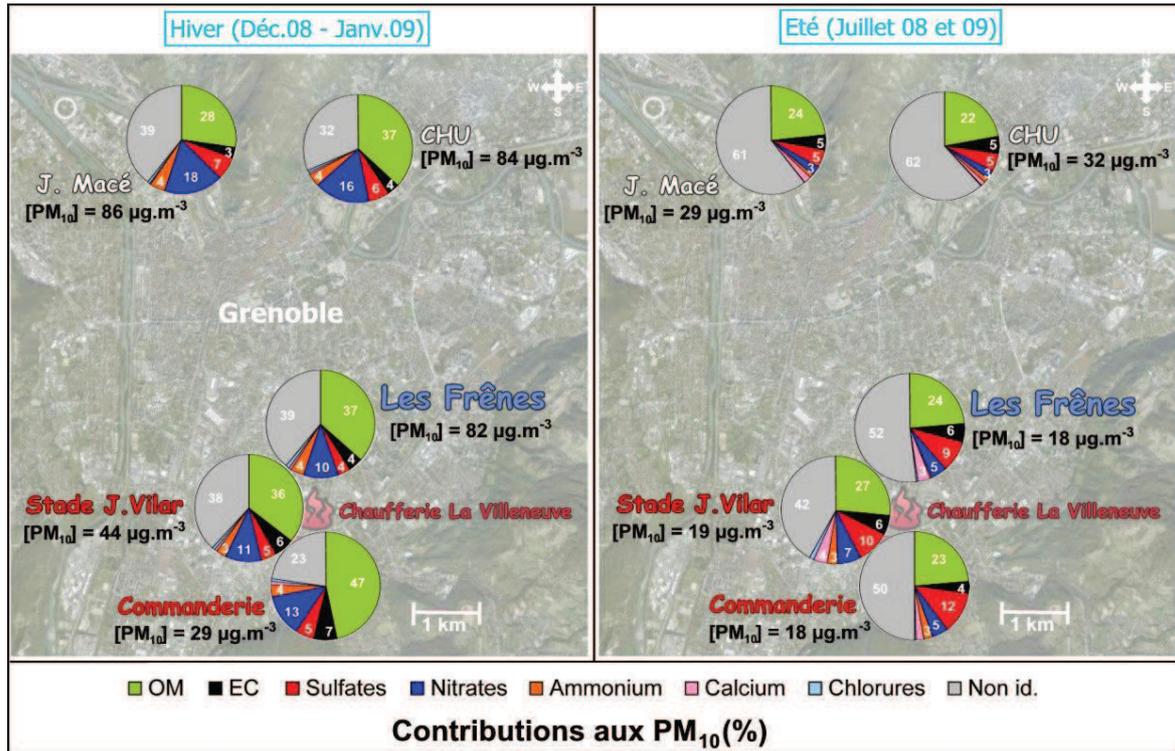


Figure 54 : Composition chimique globale des PM₁₀ (en %) sur le site des Frênes et les quatre autres sites grenoblois en hiver et été.

En raison de la présence de plusieurs chaudières industrielles utilisant le bois comme combustible en partie ou en totalité sur l'agglomération, la contribution de la combustion de biomasse à l'OM a été déterminée par l'approche simplifiée sur les différents sites grenoblois étudiés (ratio OM/OC utilisé : 1,7). Les contributions obtenues sont présentées en hiver lorsque les émissions de cette source sont les plus importantes (figure 55). En tenant compte des écart-types entre les jours de prélèvements, les contributions moyennes estimées de la combustion de biomasse à la matière organique contenue dans les PM sont équivalentes entre les différents sites grenoblois et sont comprises entre 79 et 93%, la contribution sur le site des Frênes étant de 90%.

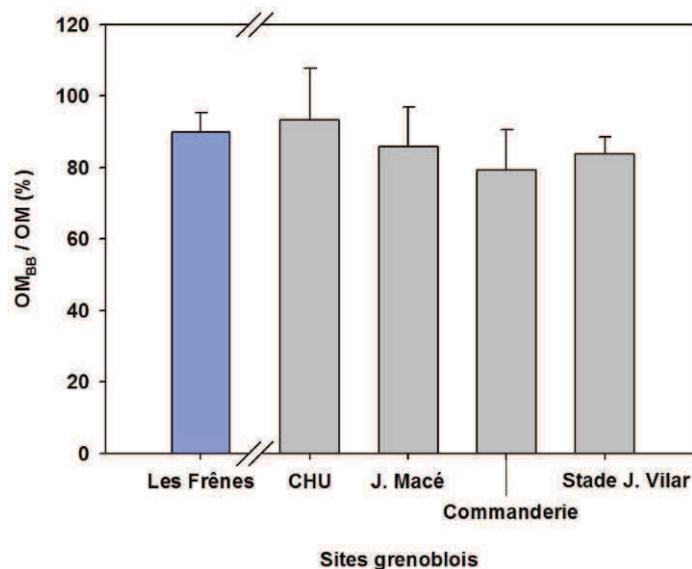


Figure 55 : Contribution moyenne de la combustion de biomasse à l'OM (en %) en hiver (2008-2009) sur les cinq sites grenoblois.

La composition chimique globale des PM et la contribution de la combustion de biomasse à l'OM ne semblent donc pas être influencées par la localisation du site de prélèvements. Les prélèvements effectués sur le site des Frênes représentent bien la composition chimique des PM du fond urbain de la ville de Grenoble et ce site n'apparaît pas influencé par une source particulière. La chimie des PM est relativement uniforme spatialement sur la ville.

2. Composition chimique globale pluriannuelle des PM à Grenoble et application de l'approche simplifiée pour l'estimation des sources

Depuis l'étude des traceurs de la combustion du bois réalisée en 2007 par l'INERIS dans quatre grandes agglomérations françaises dont faisait partie Grenoble²⁶, un suivi annuel de la composition chimique globale des PM₁₀ et des traceurs de cette source est réalisé sur le site de fond urbain des Frênes instrumenté par l'ASCOPARG. Ainsi, grâce à ce suivi, l'approche simplifiée d'étude des sources d'émissions développée a pu être appliquée sur ce site sur plusieurs années afin d'avoir une estimation annuelle des contributions des principales sources d'OM et de PM. Nous présenterons dans cette partie les résultats obtenus pour les deux années les plus récentes : 2009 et 2010.

A Grenoble, les concentrations en PM₁₀ augmentent entre l'été et l'hiver : en moyenne journalière de 10 µg.m⁻³ à plus de 50 µg.m⁻³ qui est le seuil de recommandation et d'information. De nombreux dépassements de ce seuil sont observés en hiver (figure 56) en particulier entre janvier et mars 2010. La matière organique représente le composé majoritaire identifié des PM₁₀ tout au long de l'année en 2009 et 2010, représentant de 23 à 67% des PM en moyenne en avril 2010 et janvier 2009 respectivement, hormis lors de quelques épisodes spécifiques observés en hiver où la concentration en nitrates est supérieure à tous les autres composés majeurs. En hiver, les concentrations en OM et EC varient simultanément avec celles des PM. La concentration en OM est maximale en cette saison. En été, les concentrations en composés majeurs sont plus faibles mais la fraction crustale des aérosols est plus importante (19% en moyenne en juillet 2010 contre 7% en décembre 2010) et varie simultanément avec les PM.

La matière organique représentant la fraction majoritaire identifiée des PM tout au long de l'année, les sources majeures d'OM ont donc été étudiées annuellement. L'approche simplifiée permettant d'estimer les contributions de la combustion de biomasse, des émissions véhiculaires et des autres sources d'OM a pu être appliquée au suivi pluriannuel de la composition chimique des PM et des traceurs de la combustion du bois réalisé à Grenoble. Une évolution saisonnière des sources d'OM est observée et se reproduit chaque année (figure 57). La contribution de la combustion de biomasse à l'OM augmente à partir d'octobre, est maximale en janvier et diminue en mars pour atteindre un minimum en juillet (contributions respectives en moyenne pour ces différents mois en 2009-2010 : 34%, 90%, 37% et 1%). L'évolution saisonnière est moins marquée pour la contribution des émissions véhiculaires représentant en moyenne mensuelle de 7% en janvier 2010 à 17% en juin 2010. Ainsi, lorsque la contribution de la combustion de biomasse est plus faible, les contributions des autres sources non identifiées par l'approche simplifiée sont maximales et inversement. Ces autres sources de matière organique contribuant majoritairement à l'OM en été peuvent être notamment des émissions biogéniques secondaires.

Le site des Frênes est donc représentatif de la chimie des PM à Grenoble. La matière organique représente la fraction majoritaire des PM identifiée tout au long de l'année et la

²⁶ Étude exploratoire sur la présence des traceurs spécifiques de la source « combustion du bois » dans les grandes agglomérations françaises - Rapport d'étude DRC-07-82361-14586A, INERIS, 20/12/2007.

contribution de la combustion de biomasse à l'OM est maximale chaque année en janvier. Ainsi, nous avons choisi de développer la méthodologie d'étude des sources de PM sur le site des Frênes à partir du modèle CMB qui s'appuie sur un bilan de masse du carbone organique et en janvier pour étudier plus précisément la combustion de biomasse.

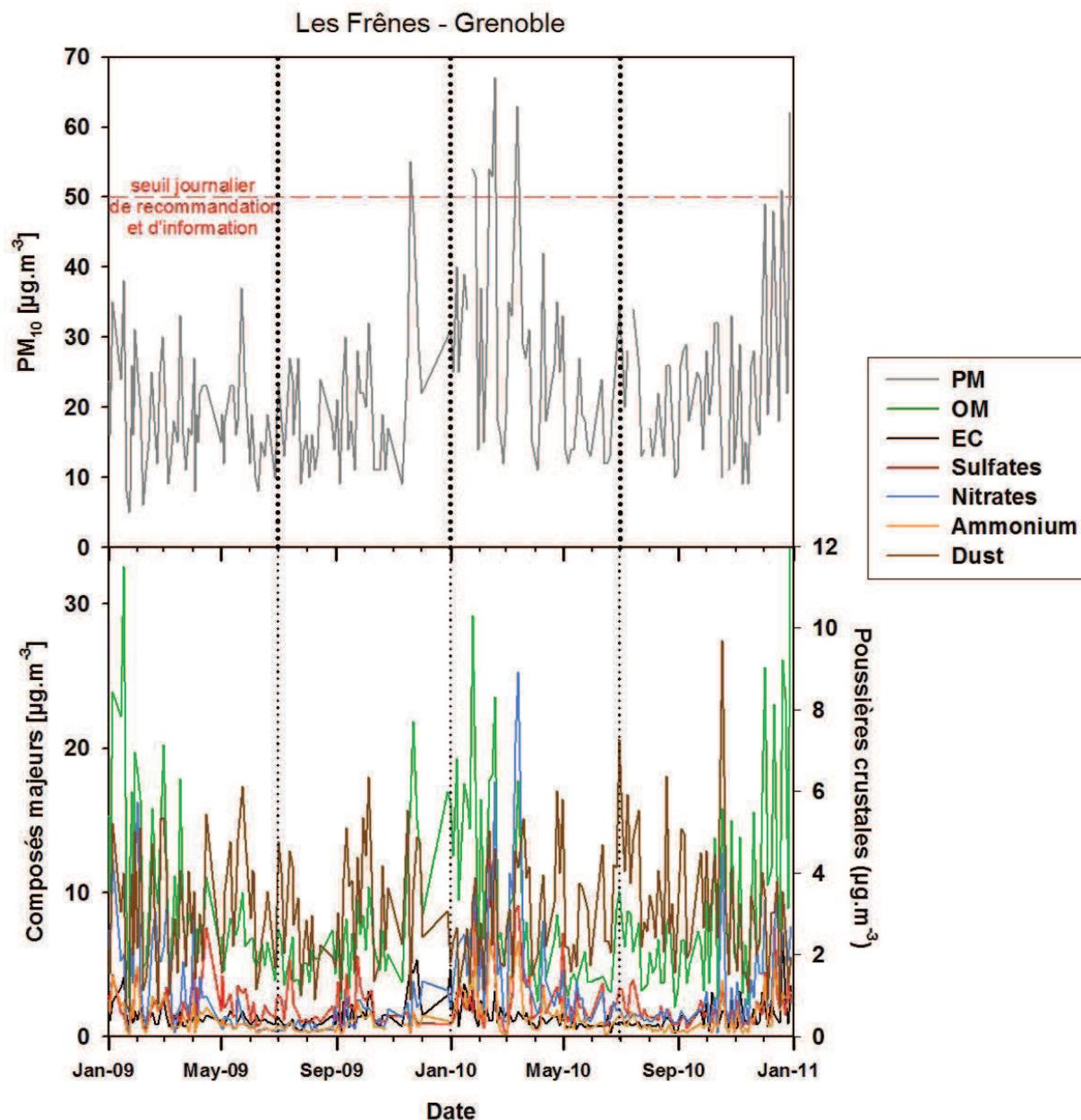


Figure 56 : Evolutions temporelles journalières des PM_{10} , des composés majeurs des PM et des poussières crustales à Grenoble en 2009 et 2010.

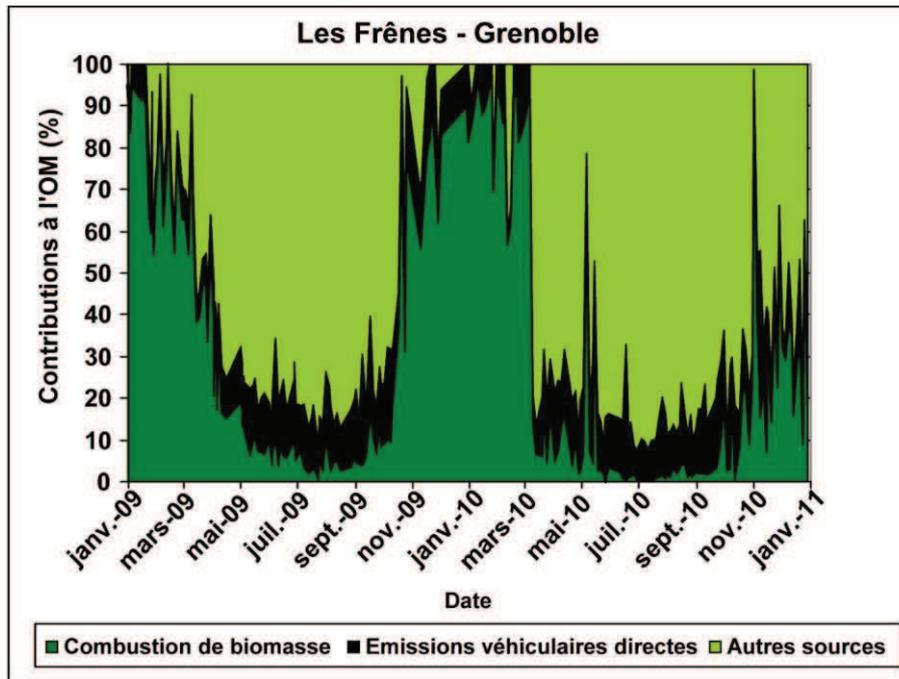


Figure 57 : Contributions des sources majeures à l'OM (%) à Grenoble en 2009 et 2010.

II. Méthodologie d'étude des sources de PM à Grenoble en hiver

Une étude poussée de la caractérisation physico-chimique et de la détermination des sources de polluants particulaires en milieu urbain associant des mesures en ligne et des prélèvements bi-journaliers de particules atmosphérique a été réalisée à Grenoble pendant 15 jours en janvier 2009 sur le site de fond urbain des Frènes dans le cadre du programme national FORMES (« Fraction ORganique de l'aérosol urbain – Méthodologie d'Estimation des Sources »). Le premier objectif du programme FORMES était d'estimer les contributions des principales sources primaires à la fraction organique de l'aérosol en milieu urbain à partir d'une approche CMB. Pour répondre à cet objectif, deux sites urbains très différents ont été étudiés : Marseille en été et Grenoble en hiver. La méthodologie CMB développée pour le site de Marseille en été l'a été dans le cadre d'une thèse au LCP (El Haddad, 2011).

La méthodologie d'étude des sources développée à Grenoble en hiver s'appuyant sur le modèle CMB appliqué à la spéciation chimique des PM réalisée à partir de prélèvements sur filtre est présentée dans cette partie ainsi que son application. Elle a été développée en collaboration entre le LCP, le LCME et le LGGE. Outre l'utilisation du modèle CMB, la méthodologie développée utilise en amont des approches qualitatives d'études des sources que nous présenterons également. De plus, la méthodologie CMB a été confrontée dans un second temps à d'autres approches d'estimation des sources afin d'être validée.

1. Composition chimique globale des PM et spéciation organique

La composition chimique des PM fines a été caractérisée à Grenoble en janvier 2009 en déterminant leur composition globale mais également à partir d'une spéciation fine de la fraction organique à partir de prélèvements sur filtres des PM_{2.5}. Ainsi en plus de la détermination de la matière carbonée (analysée en utilisant le programme NIOSH), des espèces ioniques, des métaux et éléments traces, une centaine de composés organiques ont été quantifiés comprenant entre autres des monosaccharides anhydres, des alcanes, des hopanes et

des HAP qui seront utilisés dans la méthodologie CMB. La fraction soluble organique a également été déterminée ainsi que la part d'HULIS au sein de cette fraction.

A partir de la détermination de la composition chimique des PM, un bilan de masse moyen de la chimie des PM_{2.5} peut être réalisé pour la période étudiée (figure 58). La masse identifiée des PM par la caractérisation chimique globale est égale à la masse des PM mesurée par TEOM-FDMS. La concentration en matière organique est obtenue en multipliant la concentration en carbone organique analysée par un ratio OM-OC de 1,78. Comme déjà précisé au début de ce chapitre, ce facteur de conversion est issu de la corrélation entre les mesures de carbone organique de prélèvements sur filtre réalisés à l'aide d'un impacteur et la mesure directe de la concentration en matière organique par AMS (Favez et al., 2010).

La matière carbonée constitue la fraction majeure des PM_{2.5} représentant 63% de la masse, le ratio entre l'EC et l'OC au sein de la matière carbonée étant de 0,31. Les espèces ioniques majeures (sulfates, nitrates et ammonium) représentent la seconde fraction en masse des PM_{2.5}. Dans cette fraction, les nitrates sont les composés les plus importants contribuant à 19% de la masse des PM. Les autres espèces ioniques et les métaux ne représentent qu'une faible part de la masse des PM_{2.5} représentant seulement 5%. De plus, 35% de la matière carbonée est soluble (WSOC). Parmi ces composés organiques solubles, les HULIS (HUMic Like Substance) constituent 31% de cette fraction alors que la spéciation chimique réalisée permet d'identifier seulement 9% de la matière organique.

La masse des composés identifiés par la spéciation chimique est constituée d'une grande fraction de monosaccharides anhydres (71%) qui sont des traceurs des émissions de combustion de biomasse. La somme des concentrations en monosaccharides anhydres mesurées est de 67 mg.g⁻¹_{OM}. Les methoxyphénols et l'acide oxalique représentent les fractions majoritaires de l'OM identifiée après les monosaccharides anhydres. Les HAP ou les n-alcanes représentent moins de 2% de la masse d'OM identifiée.

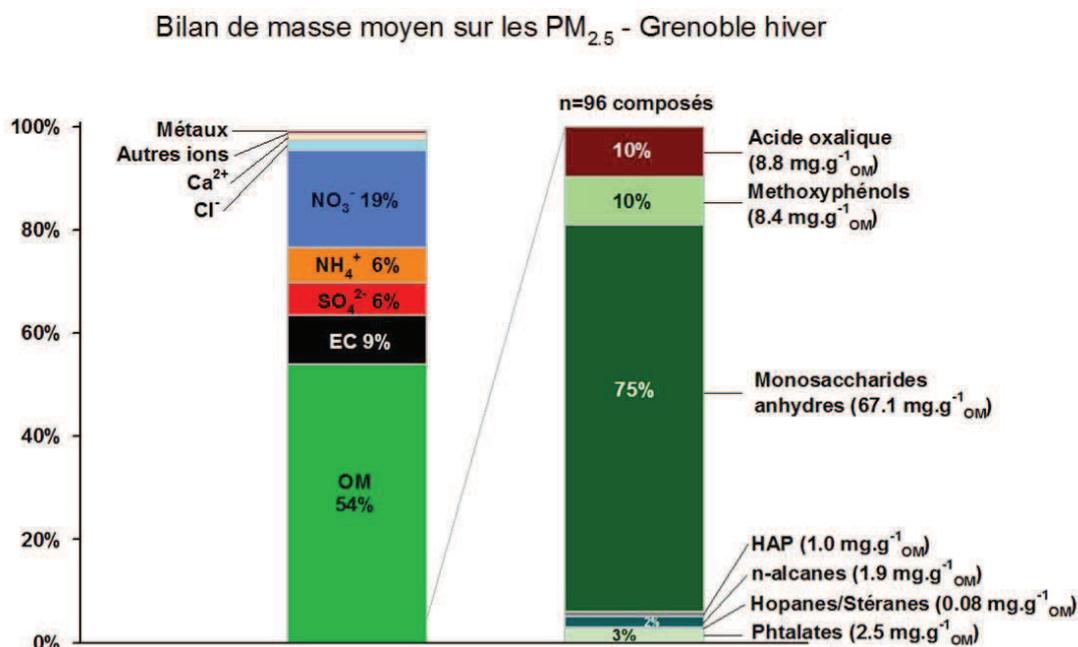


Figure 58 : Bilan de masse moyen des PM_{2.5} à Grenoble en janvier 2009.

La matière carbonée constituant la fraction majoritaire des PM_{2.5}, sa répartition en taille a également été étudiée au sein de l'aérosol à partir de prélèvements journaliers réalisés à l'aide d'un impacteur en cascade à 13 étages (LPI) dont les diamètres (Dp) moyens de coupure varient entre 44 nm et 12,9 µm. Les contributions moyennes sur 15 jours de prélèvements

normalisées de chacun des étages aux différents diamètre de coupure et leurs écart-types sont présentées sur la figure 59. La matière carbonée est majoritairement présente dans le mode fin des aérosols, plus de 80% de l'OC se trouvant dans les aérosols dont le diamètre est inférieur à 1 μm pour la période étudiée en janvier 2009 pendant laquelle la concentration moyenne en $\text{PM}_{2.5}$ était de $26 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. De plus, un seul mode est observé pour les concentrations en OC et EC, les contributions de ces deux espèces aux différents diamètres étant assez similaires. L'échantillonnage sur filtres des $\text{PM}_{2.5}$ ou en ligne des PM_1 par AMS permet donc de prélever la majorité de la fraction carbonée des aérosols.

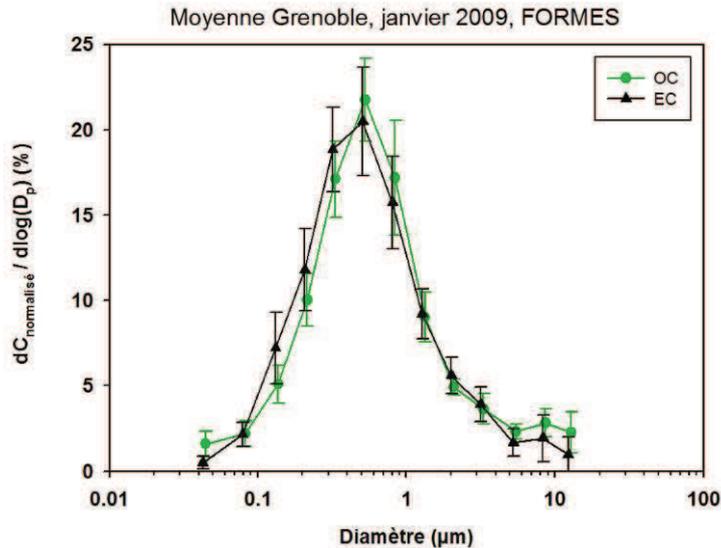


Figure 59 : Distribution des concentrations en OC et EC en fonction du diamètre (en %).

2. Approches qualitatives préliminaires à la méthodologie CMB

Le modèle CMB utilise les caractéristiques chimiques de l'aérosol mesurées à la source et sur le site d'air ambiant étudié. La composition en air ambiant est représentée par une équation linéaire des contributions relatives de chaque source. Le CMB estime la contribution de chaque source de manière à minimiser les écarts par rapport aux concentrations mesurées. Ce modèle nécessite l'utilisation de profils de sources spécifiques et adaptés au site étudié ainsi que la détermination de traceurs au sein de la composition chimique de l'aérosol.

Dans la littérature, de nombreux profils de sources sont disponibles. Le choix des profils de sources utilisés est toutefois déterminant pour la méthodologie CMB. Ils doivent être représentatifs de la majorité des sources influençant le site étudié. Ainsi une étude préliminaire qualitative des sources d'émissions de PM est nécessaire.

a) Emissions par le chauffage résidentiel

Le chauffage résidentiel est le premier secteur d'émissions de PM en Rhône-Alpes, représentant d'après les cadastres d'émissions de 35% à 68% des émissions de PM selon la période de l'année (cf. Chapitre 1 – Problématique régionale). Ce secteur regroupe les émissions des différentes énergies utilisées pour le chauffage ou l'eau sanitaire. Ainsi, afin d'étudier les émissions de ce secteur, il est nécessaire de connaître quels sont les modes de chauffage utilisés. D'après des données ASCOPARG extraites des enquêtes INSEE, la répartition des énergies utilisées pour le chauffage en nombre de logements principaux à Grenoble en 2007 était la suivante : 40% de gaz naturel-butane-propane, 30% d'électricité, 4% de fioul domestique et 1% de biomasse. Les combustions de gaz naturel, de fioul domestique et de biomasse par le chauffage émettent des particules. Elles doivent donc être considérées lors de l'étude des sources d'émissions de PM à Grenoble.

b) Emissions de la combustion du bois

Concernant les émissions de la combustion de biomasse, nous avons vu au cours du chapitre 3 que les signatures chimiques des combustions de biomasse peuvent être différentes en fonction de la nature de biomasse brûlée : bois dur, bois tendre, granulés, déchets verts, ... La méthodologie CMB s'appuyant sur les profils chimiques des sources, le choix des profils de sources utilisés pour l'estimation des émissions de la combustion de biomasse est donc important et doit être adapté à la nature de la biomasse brûlée influençant le site. Les différences de signatures chimiques peuvent notamment être utilisées pour différencier les émissions de combustion de deux catégories d'essence de bois : les bois durs (hêtre, chêne par exemple) et les bois tendres (sapin, épicéa, mélèze par exemple). Le profil chimique en méthoxyphénols peut permettre cette distinction ou encore la présence de composés spécifiques pour une essence de bois comme le Retene pour les conifères (cf. Chapitre 3 – C. Synthèse). Schmidl et al. (2008) proposent également une méthodologie permettant d'estimer les proportions de PM provenant des émissions de bois dur et de bois tendre brûlés directement à partir du ratio entre le lévoglucosan et le mannosan mesuré sur le site étudié. En effet, nous avons vu au cours du chapitre 3 que le ratio Lévo/Manno est plus faible pour la combustion de bois tendre que celle de bois dur. La formule proposée par Schmidl et al. (2008) est la suivante :

$$\text{proportion émissions PM bois tendre} = \frac{(14,8 - R_{\text{Lévo/Manno}})}{0,112}$$

avec $R_{\text{Lévo/Manno}}$, le rapport entre les concentrations en lévoglucosan et mannosan mesurées sur le site récepteur étudié.

Cette équation est obtenue à partir de la droite de corrélation entre la proportion de bois tendre brûlé et le ratio Lévo/Manno observé. Dans cette équation, 14,8 correspond au ratio Lévo/Manno mesuré pour la combustion de bois dur (donc pour un pourcentage de bois tendre égal à 0) et 0,112 est la pente de la droite de corrélation. Cependant cette approche ne prend pas en compte la quantité de carbone organique dans les émissions différentes suivant le type de bois brûlé.

Or comme nous l'avons vu pour l'approche simplifiée monotracer, les concentrations en traceurs ne permettent pas d'estimer la contribution de cette source aux PM mais uniquement à l'OC ou à l'OM. Devant ce constat nous proposons d'adapter (ci-dessous) la méthode de Schmidl et al. (2008) afin d'intégrer les contributions respectives des combustions de bois dur et tendre à l'OC dans la détermination des proportions de bois dur et tendre brûlés à partir des concentrations en Levoglucosan et Mannosan.

Soit $x = \left(\frac{OC_D}{OC_T} \right)$ et les indices A, T, D correspondant à ambiant, tendre et dur respectivement,

$$\left(\frac{\text{Lévo}}{OC} \right)_A = \frac{\text{Lévo}_T + \text{Lévo}_D}{OC_T + OC_D} = \left(\frac{\text{Lévo}}{OC} \right)_T \cdot \frac{1}{1+x} + \left(\frac{\text{Lévo}}{OC} \right)_D \cdot \frac{x}{1+x}$$

de même :

$$\left(\frac{\text{Manno}}{OC} \right)_A = \frac{\text{Manno}_T + \text{Manno}_D}{OC_T + OC_D} = \left(\frac{\text{Manno}}{OC} \right)_T \cdot \frac{1}{1+x} + \left(\frac{\text{Manno}}{OC} \right)_D \cdot \frac{x}{1+x}$$

puis en exprimant à partir de ces deux formules le ratio Lévo/Manno en ambiant, une nouvelle expression est obtenue pour x :

$$x = \frac{\left(\frac{\text{Lévo}}{\text{OC}}\right)_T - \left(\frac{\text{Lévo}}{\text{Manno}}\right)_A \cdot \left(\frac{\text{Manno}}{\text{OC}}\right)_T}{\left(\frac{\text{Lévo}}{\text{Manno}}\right)_A \cdot \left(\frac{\text{Manno}}{\text{OC}}\right)_D - \left(\frac{\text{Lévo}}{\text{OC}}\right)_D}$$

Cette expression prend en compte les ratios Lévo/OC et Manno/OC mesurés pour les émissions de bois dur et de bois tendre et également le ratio Lévo/Manno mesuré en air ambiant sur le site récepteur étudié.

Enfin, les proportions de bois dur et de bois tendre peuvent être calculées à partir des relations suivantes :

$$\text{proportion émissions bois tendre} = \frac{1}{1+x}$$

$$\text{proportion émissions bois dur} = \frac{x}{1+x}$$

En appliquant dans ces formules le ratio moyen Lévo/Manno mesuré à Grenoble en janvier 2009 qui était de 10,6 et les ratios Lévo/OC et Manno/OC mesurés pour les émissions de bois dur et de bois tendre par Fine et al. (2004), la proportion de bois tendre dans les émissions de carbone organique par la combustion de bois est de 11% et celle de bois dur de 89% . La formule proposée par Schmidl et al. (2008), conduit quant à elle à une proportion de bois tendre de 38%. La formule de Schmidl et al. (2008) surestime donc largement la proportion de ce type de bois.

La répartition bois dur – bois tendre déterminée par notre approche à Grenoble sera donc prise en compte dans le choix des profils à utiliser dans le modèle CMB. Notons cependant que cette méthodologie ne permet pas de discriminer les émissions de combustion de déchets verts des combustions de bois. Le ratio Lévo/Manno obtenu pour la combustion de déchets verts étant élevé et même supérieur à celui de la combustion de bois dur, la proportion de bois dur peut donc être surestimée.

c) Emissions de combustion de carburants par les véhicules

Les profils chimiques des émissions de combustion de carburants par les véhicules sont différents selon le carburant utilisé (gasoil et essence par exemple) et le type de véhicules (légers ou lourds par exemple). Ainsi, de nombreux profils sont disponibles dans la littérature pour les émissions de gasoil, d'essence, de voitures, de camions etc... Il est donc nécessaire de choisir le profil le plus adapté aux émissions du site étudié pour son utilisation dans le modèle CMB.

Les hopanes sont reconnus comme des traceurs de ces émissions et leur ratio vis-à-vis de l'EC sont différents en fonction du carburant ou du moteur du véhicule. Robinson et al. (2006b) proposent une approche ratio-ratio permettant de distinguer les différents profils d'émissions de carburants : gasoil, essence catalysée, essence non-catalysée. Cette approche reporte le ratio $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})\text{-Hopane}\times 1000/\text{EC}$ ($\text{H}30\times 1000/\text{EC}$) en fonction du ratio $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})\text{-Norhopane}\times 1000/\text{EC}$ ($\text{H}29\times 1000/\text{EC}$). Elle a donc été appliquée (figure 60) à notre site afin de choisir le profil des émissions véhiculaires utilisé dans la méthodologie CMB. Néanmoins l'utilisation de cette approche est soumise à condition car elle s'appuie sur l'hypothèse que les ratios entre les composés étudiés sont stables entre l'émission et le site récepteur. Pour l'étude des sources réalisée à Marseille en été dans le cadre du programme

FORMES, cette représentation a mis en évidence une dégradation des hopanes par photochimie caractérisée par une diminution des ratios entre les hopanes et l'EC (El Haddad et al., 2011b). Pour l'étude réalisée à Grenoble en hiver, les réactions photochimiques sont plus faibles et les ratios sont donc considérés constants entre les émissions et le site récepteur et cette approche qualitative peut être utilisée pour le choix du profil des émissions véhiculaires. Différents profils d'émissions véhiculaires issus de la littérature sont reportés sur la figure 60 : le profil réalisé par El Haddad et al. (2009) représentant les émissions véhiculaires du parc automobile français mesurées en tunnel, deux profils d'émissions de moteurs à essence catalysée et non-catalysée établis par Rogge et al. (1993) et un profil d'émissions de camions à moteur diesel (Schauer et al., 1999). Les ratios observés à Grenoble en janvier 2009 sont également reportés sur cette figure et forment un nuage de points relativement localisés proche du point représentatif des émissions véhiculaires en tunnel. Ce profil d'émissions véhiculaires sera donc utilisé dans le modèle CMB.

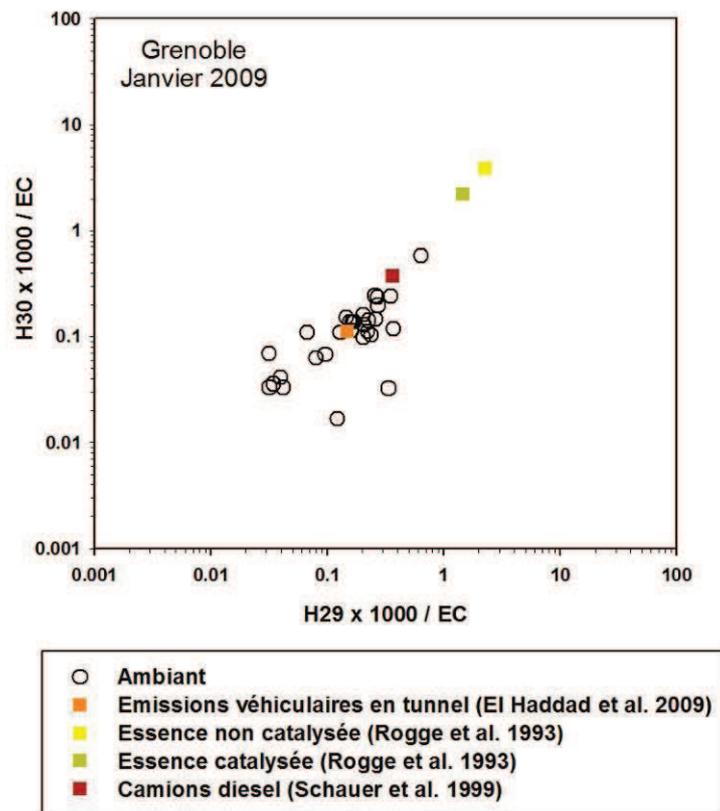


Figure 60 : $17\alpha(H),21\beta(H)$ -Hopane $\times 1000/EC$ ($H30\times 1000/EC$) en fonction de $17\alpha(H),21\beta(H)$ -Norhopane $\times 1000/EC$ ($H29\times 1000/EC$) calculés à Grenoble en janvier 2009 et pour différents profils d'émissions véhiculaires de la littérature.

d) Influence des différentes combustions

L'approche ratio-ratio peut également être employée afin de distinguer l'influence des différents types de combustion. Dans ce cas là, les traceurs utilisés dans l'approche sont les HAP puisqu'ils sont émis par tout type de combustion. Cette approche présentée par Robinson et al. (2006a) utilise deux HAP présents essentiellement dans la phase particulaire de l'aérosol afin de limiter l'impact des artefacts de prélèvements sur les ratios étudiés : le benzo[ghi]pérylène (BghiP) et l'indéno[1,2,3-cd]pyrène (IP). Ils sont tous deux normalisés par le carbone élémentaire (EC) également émis par les combustions. Cependant cette approche ne permet pas d'étudier toutes les sources de combustion, les composés HAP

utilisés n'étant pas présents dans les émissions de combustion de fioul et de gaz naturel. Ainsi seuls les émissions de combustion de biomasse et de carburants ont pu être prises en compte dans cette approche appliquée à Grenoble en hiver (figure 61). Par cette approche, les émissions de combustion de bois dur et tendre ne peuvent pas être différenciées mais le sont des émissions de combustion de déchets verts. De plus, le profil d'émissions de combustion d'essence non catalysée n'est pas étudié dans cette approche car les ratios en HAP/EC mesurés sont largement supérieurs à ceux observés pour les autres sources et en air ambiant. Les ratios observés en air ambiant à Grenoble en hiver se situent sur la droite de mélange entre la combustion de bois et les émissions véhiculaires en tunnel, les émissions de combustion de déchets verts étant considérées négligeables en cette saison (figure 61). Les comportements des indicateurs de combustion pour ce site et en cette saison sont donc influencés en majorité par les émissions véhiculaires et la combustion de biomasse.

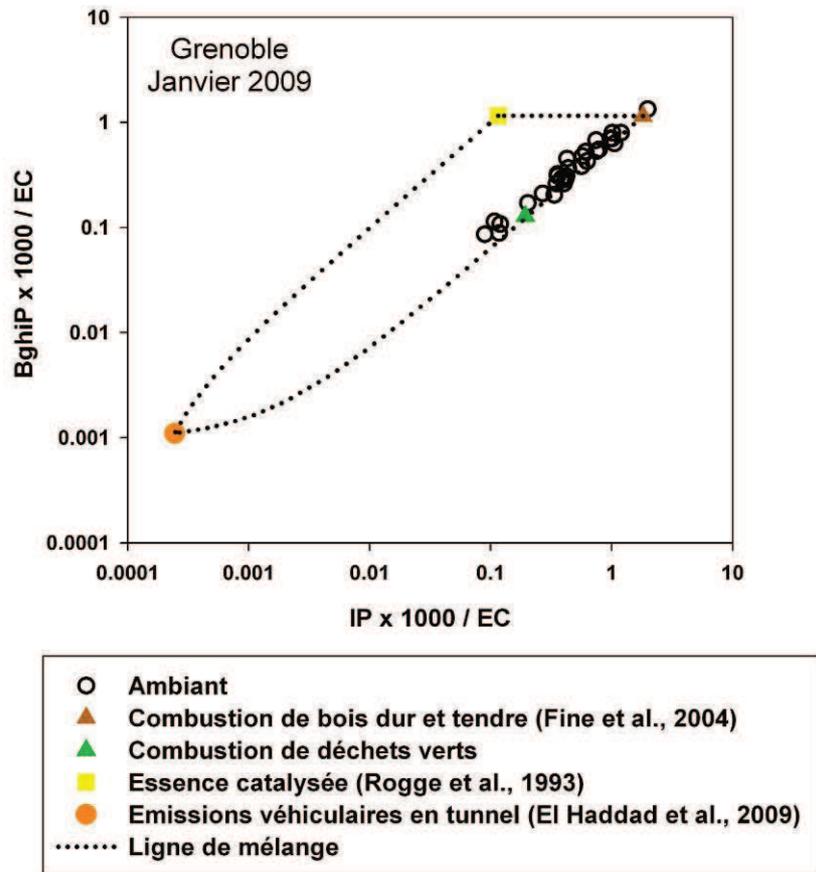


Figure 61 : BghiP×1000/EC en fonction de IP×1000/EC calculés à Grenoble en janvier 2009 et pour différents profils d'émissions de combustion de biomasse et de carburants issus de la littérature et de nos études.

Les différents résultats obtenus par les approches qualitatives ont donc été utilisés pour le choix des profils de sources utilisés dans la méthodologie CMB présentée ci-après.

3. Méthodologie CMB

Le principe du modèle CMB a été présenté précédemment dans le Chapitre 1 – Méthodologie d'estimation des contributions de sources. L'application de ce modèle nécessite le choix de deux principaux paramètres permettant l'optimisation de la méthodologie CMB : les profils de sources utilisés et les composés chimiques définis comme traceurs dans le modèle.

a) Profils de sources utilisés

Le choix des profils de sources a été effectué à l'aide des approches qualitatives préliminaires employées. Les profils doivent représenter la majorité des sources primaires d'émissions contribuant aux PM observées sur le site étudié. Ainsi, pour Grenoble en hiver les sources considérées sont les suivantes :

- la combustion de biomasse,
- la combustion de carburants par les véhicules,
- la combustion de gaz naturel,
- les émissions naturelles des végétaux.

Les émissions industrielles n'ont pas pu être prises en compte dans la méthodologie développée à Grenoble. Ces émissions peuvent être distinguées des autres sources par leur signature chimique particulière en métaux et éléments traces. C'est ainsi que cette source a pu être estimée dans le cadre du programme FORMES à Marseille en été (El Haddad et al., 2011a). Or les concentrations en métaux et éléments traces mesurées à Grenoble en hiver se sont révélées très faibles voir inférieures aux limites de détection pour de nombreux composés.

De plus, le profil de combustion de fioul en chaudière présenté dans le chapitre 3 se distingue des autres combustions de dérivés du pétrole par des signatures chimiques spécifiques en alcanes ramifiés : les ratios Phytane/OC et Pristane/OC sont élevés pour la combustion de fioul. Les concentrations en phytane et pristane mesurées à Grenoble en janvier étant inférieures aux limites de détection, la contribution de cette source aux PM n'a pas pu être estimée par la méthodologie CMB. D'autre part, le phytane et le pristane étant des composés pouvant se trouver dans la phase gazeuse des aérosols, leur utilisation en tant que traceurs de sources dans le modèle CMB doit être envisagée avec prudence.

Dans la littérature, les études de sources d'émissions de PM en milieu urbain estiment également la contribution des émissions dues aux activités de cuisine aux PM. La contribution de cette source est estimée à 10% environ aux Etats-Unis (Robinson et al., 2006c) et en Europe (notamment à Paris où elle a été estimée à partir de mesures AMS dans le cadre du programme MEGAPOLI, Prévôt et al., 2011). Lorsque cette source est abordée par une méthodologie CMB, les traceurs utilisés pour identifier cette source sont des acides alcanoïques (acide palmitique et acide palmitoléique) et le cholestérol sur la base de profils de sources établis aux Etats-Unis où les pratiques culinaires peuvent être différentes de celles observées en Europe. De plus, l'utilisation du cholestérol comme traceur de cette source comporte des incertitudes. En effet, il est également émis par d'autres sources telles que la combustion du bois et les émissions naturelles océaniques ou des végétaux (Nolte et al., 2001, 2002 ; Sheesley et al., 2003). Sur un site largement impacté par la combustion de biomasse tel que Grenoble en hiver, l'utilisation de ce traceur pour estimer les émissions culinaires n'est donc pas possible. Cette source n'a donc pas été prise en compte dans la méthodologie CMB. Mais la recherche de traceurs de cette source et la réalisation d'un profil chimique représentatif des pratiques culinaires européennes doivent être poursuivies afin d'intégrer l'estimation de cette source à la méthodologie CMB.

Les approches qualitatives d'étude des sources appliquées préalablement à la méthodologie CMB ont permis de montrer que les signatures chimiques des traceurs des émissions véhiculaires directes étaient proches de celles des émissions véhiculaires mesurées en tunnel français par El Haddad et al., 2009. Ce profil a donc été utilisé dans la méthodologie CMB.

Les profils d'émissions des cires de végétaux et de combustion de gaz naturel utilisés dans la méthodologie CMB sont issus de la littérature (Rogge et al., 1993 a et b

respectivement). Ces profils ont été largement utilisés dans d'autres études de type CMB pour estimer les contributions de ces sources (e.g. Schauer et al., 1996 ; Schauer et al., 2000 ; Zheng et al., 2002 ; Fraser et Buczu, 2003 ; Sheesley et al., 2007).

Choix du profil de combustion de biomasse

Une multitude de profils d'émissions de combustion de biomasse sont disponibles dans la littérature établie pour des essences de bois durs ou tendres présentes aux Etats-Unis ou en Europe. Nous avons également réalisé de nouveaux profils de combustion de biomasse présentés dans le chapitre 3. D'autre part, les approches qualitatives employées ont permis d'estimer la répartition entre les émissions de combustion de bois dur et de bois tendre à respectivement 89% et 11% des émissions de combustion de bois.

Dans un premier temps, différents profils d'émissions de combustion de bois dur issus de la littérature ont donc été testés ainsi que des composites bois dur-bois tendre correspondant à la répartition 89%-11%. Cinq profils ont été testés successivement dans le CMB afin de déterminer le profil permettant la meilleure estimation par le CMB à Grenoble en période hivernale. Les caractéristiques de chaque profil testé sont présentées dans le tableau 25. Ces profils ont été testés de manière successive en utilisant pour tous les tests conjointement trois autres profils de sources : émissions véhiculaires directes, émissions naturelles des végétaux, combustion de gaz naturel. Tous les profils de combustion de bois ont été réalisés à partir de prélèvements des PM_{2.5} avec un système de dilution et d'abaissement de la température des émissions permettant de réaliser des prélèvements en conditions proches de celles de l'ambient. Le ratio OC/Lévo est différent pour ces cinq profils (tableau 25), le ratio pour le profil BBAHW étant le ratio de 7,35 utilisé pour l'estimation de la contribution de la combustion de biomasse à l'OC dans l'approche monotracteur.

Nom des profils	Essences de bois	Références	OC/Lévo
BBAHW	Moyenne de bois durs américains	Fine et al., 2004	7.35
BBAR4	Moyenne de bois américains	Sheesley et al., 2007	10.74
BBAR5	Moyenne de bois de l'Ouest des Etats-Unis	Sheesley et al., 2007	6.85
BBACO	Mélange de bois durs et tendres de l'Ouest des Etats-Unis	Fine et al., 2004	12.05
BBECO	Mélange de bois durs et tendres européens	Schmidl et al., 2008	12.62

Tableau 25 : Profils de combustion du bois issus de la littérature testés dans la méthodologie CMB.

Les performances statistiques (R-square, Chi-square, T-test) d'estimation des concentrations en traceurs (lévoglucosan et carbone élémentaire) et de contribution des sources au carbone organique (OC dû à la combustion du biomasse et OC dû aux émissions véhiculaires) moyennes sur l'ensemble des prélèvements réalisés et obtenues pour les cinq profils sont comparées (tableau 26). Le Chi-square doit être compris entre 0 et 4 et l'évaluation statistique est la meilleure lorsque le Chi-square est le plus petit possible. Le plus petit Chi-square est obtenu pour le profil BBAHW. Le lévoglucosan et le carbone élémentaire sont bien estimés par le CMB pour les profils américains (BBAHW, BBAR4, BBAR5 et BBACO). Le profil européen BBECO surestime le carbone élémentaire et sous-estime le lévoglucosan. Les profils BBAR4 et BBACO estime une contribution trop forte à la combustion de biomasse (102 ou 103 %). Les deux profils américains BBAHW et BBAR5 permettent d'obtenir des résultats de Chi-square inférieures à 2 et une contribution à l'OC de la combustion de biomasse inférieure à 100% (environ 70%). Ces deux profils présentent donc de bons résultats statistiques et d'estimation des deux sources principales (combustion du biomasse et émissions véhiculaires) et peuvent ainsi être utilisés pour la modélisation CMB à Grenoble en hiver. Le profil BBAHW étant utilisé auparavant en Europe par

Puxbaum et al. (2007) pour estimer les émissions dues à la combustion de biomasse, son utilisation a donc été privilégiée par rapport à celle du profil BBAR5.

Profils	[lévoglucosan] g.g ⁻¹ _{oc}	[EC] g.g ⁻¹ _{oc}	[lévoglucosan] _{calculé} / [lévoglucosan] _{mesuré} (%) ^a	[EC] _{calculé} / [EC] _{mesuré} (%) ^a	[OC] _{BB} / [OC] _{total} (%) ^a	[OC] _{VEH} / [OC] _{total} (%) ^a	Chi-square
BBAHW	0.136	0.043	97 ± 7.5	115 ± 31	69 ± 21	9.2 ± 2.9	0.97
BBAR4	0.093	0.082	97 ± 10	127 ± 50	102 ± 34	7.1 ± 3.3	1.74
BBAR5	0.146	0.040	101 ± 7.5	95 ± 35	68 ± 22	7.5 ± 3.3	1.15
BBACO	0.083	0.017	92 ± 17	114 ± 30	103 ± 34	9.7 ± 2.8	1.01
BBECO	0.086	0.371	27 ± 15	151 ± 37	27 ± 13	8.9 ± 2.9	4.87

^a moyenne ± écart-type

BB : combustion de biomasse

VEH : émissions véhiculaires directes

Tableau 26 : Performances statistiques et d'estimations des contributions des sources obtenues pour les cinq profils de la littérature testés.

Dans un second temps, les profils de combustion de biomasse que nous avons réalisé et présenté au cours du chapitre 3 ont également été testés dans la méthodologie CMB et comparés au profil BBAHW de la littérature. Les estimations des concentrations en carbone organique total obtenues sont comparées entre les différents profils (figure 62). Lorsque les profils de foyer fermé et feux de déchets verts sont utilisés séparément ou ensemble, le carbone organique est surestimé par le CMB, c'est-à-dire que le CMB recalcule une concentration en OC plus élevée que celle mesurée lors du calcul de la contribution de chaque source. De plus, la résolution du système d'équation par le CMB est rendu difficile dans ces cas là conduisant à la non résolution des sources pour certains échantillons. Les profils de combustion de biomasse réalisés en France n'ont donc pas été choisis dans la méthodologie CMB et le profil BBAHW de la littérature sera donc le profil employé.

Les mauvais résultats obtenus dans le CMB en utilisant les profils de combustion du bois réalisés peuvent être dus à plusieurs paramètres notamment liés au protocole opératoire d'obtention de ces profils. Pour rappel, les prélèvements ont été effectués sur les particules totales et non uniquement les PM_{2.5}, ils ont été réalisés sans système de dilution et en veine chauffée.

La capacité de résolution des contributions de la combustion de déchets verts et de la combustion de bois dur a également étudiée en testant simultanément le profil de bois dur de la littérature et le profil obtenu pour la combustion de déchets verts. Dans ce cas là, le CMB ne surestime pas l'OC (figure 62) mais aucune distinction des deux sources n'est observée, la contribution de la combustion de biomasse est attribuée uniquement à la combustion de bois dur. La combustion de déchets verts ne pourra donc pas être estimée à Grenoble en hiver et cette source ne sera pas prise en compte dans la méthodologie. Cependant, l'utilisation du profil de combustion de déchets verts dans la méthodologie CMB pourra être testée pour des études des sources de PM à une saison plus propice à l'observation de ce type d'émission (au printemps notamment) et sur des sites plus impactés par cette source (ruraux par exemple).

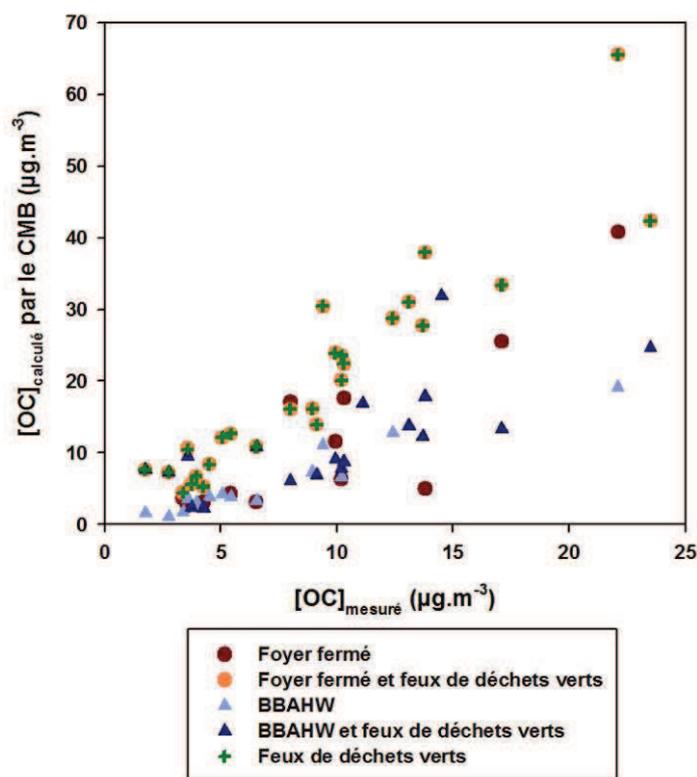


Figure 62 : Estimations du carbone organique en utilisant les différents profils bois réalisés et celui choisi dans la littérature.

A l'issu de ces différents tests, les profils de sources utilisés dans la méthodologie CMB sont les suivants :

- combustion de bois durs américains, de Fine et al. (2004), appelé BBAHW ;
- émissions véhiculaires mesurées en tunnel, par El Haddad et al. (2009), appelé VEH09 ;
- combustion de gaz naturel, établi par Rogge et al. (1993a), appelé NGC93 ;
- émissions naturelles des végétaux, réalisé par Rogge et al. (1993b), appelé VGD93.

b) Composés traceurs choisis

Les composés traceurs choisis pour la résolution du système d'équations du CMB doivent être des traceurs ou indicateurs de sources tels que les monosaccharides anhydres, traceurs de la combustion de biomasse ou les HAP, indicateurs des combustions. De plus les composés choisis doivent être stables dans l'atmosphère et posséder des propriétés physico-chimiques leur conférant un caractère essentiellement particulaire afin que leurs contributions à l'OC dépendent des processus d'émission et non d'évolutions chimiques dans l'atmosphère ou d'artéfacts de prélèvements. De plus ils doivent avoir été quantifiés dans les profils de sources choisis. Ainsi, après avoir pris en compte l'ensemble de ces conditions, les composés sélectionnés pour être utilisés dans la méthodologie CMB sont :

- les monosaccharides anhydres, traceurs des émissions de la combustion de biomasse ;
- les hopanes, traceurs des émissions véhiculaires ;
- des HAP lourds afin qu'ils soient présents en majorité dans la phase particulaire des aérosols, indicateurs des émissions de combustion ;
- des alcanes contenant plus de 25 carbones afin qu'ils soient également dans la phase particulaire, indicateurs des émissions de combustion mais également des émissions naturelles des végétaux caractérisées par une prédominance des alcanes à nombre de carbone impair ;

- le carbone élémentaire, indicateur des combustions, le ratio EC/OC étant différents selon les sources de combustion.

Le nombre de composés choisis doit être un compromis entre un nombre minimal afin de ne pas complexifier le système d'équations et éviter une convergence de la résolution mathématique et un nombre suffisant permettant de discriminer les sources entre elles. Les différentes familles de composés ont été testées dans la méthodologie CMB afin d'obtenir à la fois la meilleure discrimination des sources possible, une résolution avec une bonne validité statistique et une bonne reconstitution des composés. De plus, au sein de ces familles, des tests ont été réalisés en utilisant plus ou moins de composés. Nous ne présenterons pas tous les résultats de ces tests mais uniquement les résultats obtenus pour l'estimation de l'OC total et des différentes sources (figure 63). Une sous-estimation de l'OC_{total} et de l'OC_{BB} (OC estimé pour la combustion de biomasse) est observée si le lévoglucosan et le mannosan ne sont pas utilisés dans le CMB. L'OC_{NGC} (OC estimé pour la combustion de gaz naturel) et de l'OC_{VGD} (OC estimé pour les émissions naturelles des végétaux) sont surestimés lorsque les HAP et les alcanes ne sont pas utilisés dans le CMB respectivement. Lorsque les hopanes ne sont pas employés dans le CMB, l'OC_{total} est sous-estimé et l'EC est sur-estimé ($EC_{total} \text{ estimé} / EC_{total} \text{ mesuré} = 1,3$).

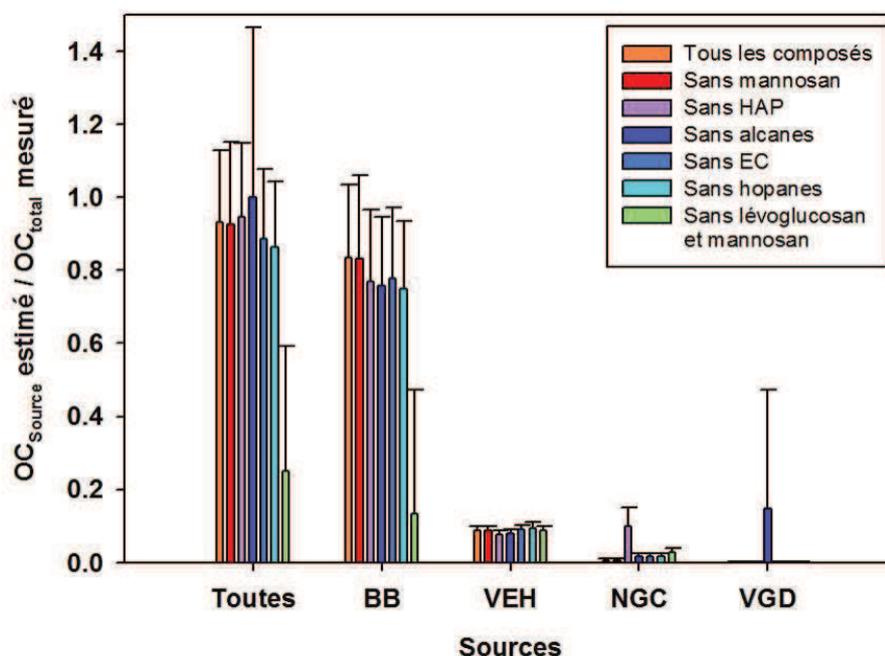


Figure 63 : Impacts du choix des composés sur les estimations de l'OC total et des différentes sources.

Au final, les composés choisis pour l'estimation des sources à Grenoble en janvier sont les suivants :

- le carbone élémentaire (EC) ;
- trois hopanes : 17 α (H),21 β (H)-Norhopane (H29), 17 α (H),21 β (H)-Hopane (H30), 17 α (H),21 β (H)-22S-Homohopane (S-H31);
- cinq alcanes contenant de 27 à 31 carbones (C27, C28, C29, C30 et C31);
- trois HAP : le benzo[e]pyrène (BEP), le benzo[ghi]pérylène (BGHIP) et l'indéno[1,2,3-cd]pyrène (IP);
- le lévoglucosan (LEVO).

4. Application de la méthodologie CMB

Après le choix des profils de sources et des composés traceurs, la méthodologie CMB peut ainsi appliquée pour l'étude des sources de PM à Grenoble en janvier 2009 (prélèvements bi-journaliers des PM_{2,5} pendant 15 jours soit une trentaine d'échantillons).

Comme nous l'avons présenté dans le Chapitre 1, le modèle CMB estime la concentration d'une espèce chimique *i* analysée sur le site récepteur *k* émise par la source *j* en résolvant de manière itérative un système d'équations contenant les équations de bilan de matière pour chaque espèce chimique définie comme traceur de sources qui sont sous la forme suivante :

$$C_{ik} = \sum_{j=1}^m f_{ijk} \cdot a_{ij} \cdot s_{jk}$$

Ainsi, les résultats du modèle CMB sont des concentrations estimées pour chaque espèce qui peuvent être comparées aux concentrations mesurées. De plus, pour chaque concentration estimée, le modèle CMB estime également une incertitude sur la concentration estimée.

Afin de valider les estimations de l'approche CMB, les concentrations en OC pour chaque échantillon (figure 64) ainsi que les concentrations moyennes de chaque traceur (figure 65) reconstituées par le modèle sont comparées aux valeurs mesurées. Le modèle CMB s'appuyant sur la contribution des sources à l'OC, l'estimation de l'OC est présentée de manière détaillée pour chaque échantillon en reportant les incertitudes sur les concentrations estimées (figure 64). Alors que pour les composés traceurs, seules des moyennes sur l'ensemble du jeu de données utilisé sont présentées et les incertitudes sont trop faibles pour être visible sur cette représentation en échelle logarithmique (figure 65). Les concentrations en OC sorties du modèle CMB sont similaires aux concentrations mesurées sur l'ensemble de la période étudiée (figure 64). Pour l'ensemble des composés traceurs utilisés, les concentrations moyennes issues du modèle sont égales aux concentrations mesurées (figure 65), hormis une légère sous-estimation observée pour le benzo[ghi]pérylène (BGHIP) et l'indéno[1,2,3-cd]pyrène (IP). Ces résultats constituent une première validation de nos choix de profils d'émission et des espèces traceurs de sources intégrées dans l'approche CMB.

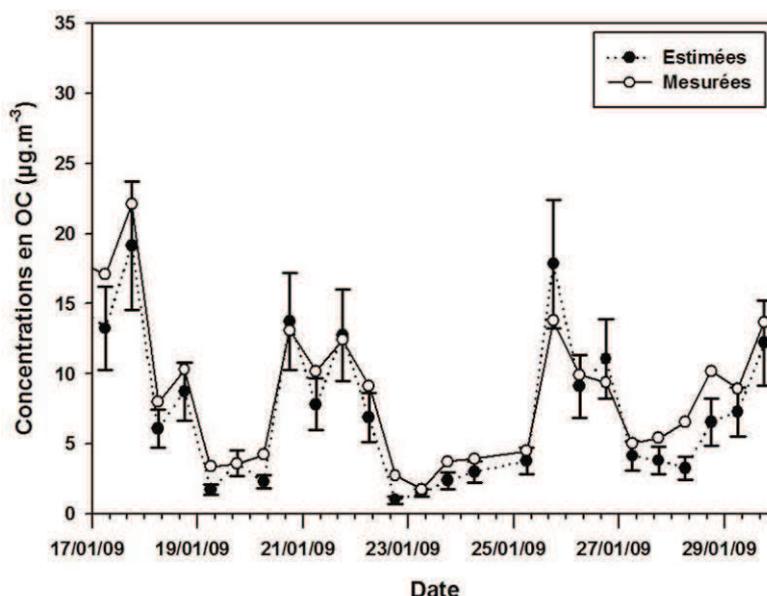


Figure 64 : Concentration en carbone organique (OC) estimées et concentration mesurée à Grenoble en janvier 2009 (l'écart-type de la concentration estimée représente l'incertitude sur l'estimation de cette concentration).

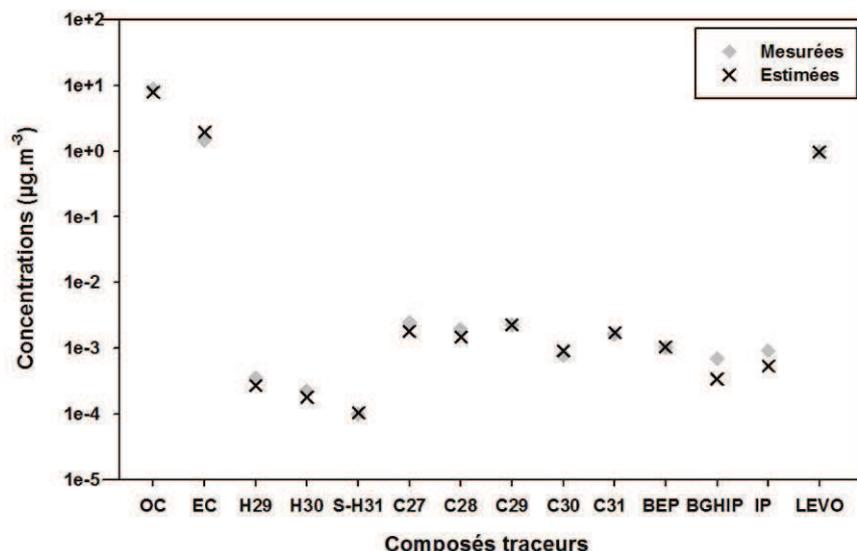


Figure 65 : Concentrations en traceurs estimées par le CMB et mesurées.

La méthodologie CMB estime les concentrations en OC issues de chacune des sources primaires correspondant aux profils de sources utilisés. La part de l'OC non attribuée peut alors provenir de sources primaires non prises en compte dans le modèle ou de sources secondaires organiques. A partir des concentrations en OC estimées, les contributions de chaque source à l'OM dans les PM_{2.5} sont calculées en utilisant des facteurs de conversion OM-OC adaptés à chaque source : 1,7 pour la combustion de biomasse et 1,2 pour les émissions véhiculaires, la combustion de gaz naturel et les émissions naturelles des végétaux (cf. Chapitre 1- Chimie des aérosols – Matière organique). L'OM peut ainsi être décomposée en fractions reconstituées par le CMB pour chacune des sources pour l'ensemble de la période étudiée (figure 66). Ainsi les contributions moyennes de chaque source à l'OM sur la période étudiée sont de 67% pour la combustion de biomasse, 6% pour les émissions véhiculaires, 0,1% pour les émissions naturelles des végétaux, 1,5% pour la combustion de gaz naturel et 26% pour les autres sources de matière organique. Ces contributions présentent des évolutions diurnes différentes selon les sources : la contribution de la combustion de biomasse est plus importante pendant la nuit (79% la nuit contre 58% la journée) alors que les contributions des émissions véhiculaires et des autres sources organiques non déterminées sont plus importantes pendant la journée (contributions jour-nuit respectives : 8%-6% et 31%-15%). Ces évolutions sont cohérentes avec une hypothèse d'augmentation du chauffage résidentiel pendant la nuit et des augmentations des émissions de trafic automobile et d'activité photochimique pendant la journée. De plus, la contribution des autres sources organiques non déterminées est plus importante au début et à la fin de la période étudiée, périodes auxquelles les conditions météorologiques favorisent la formation d'aérosol organique secondaire. Les émissions d'OM d'autres sources non déterminées semblent donc être fortement associée à des conditions de d'activité photochimique plus importantes. Ces émissions pourraient donc en partie provenir de sources secondaires d'aérosol organique.

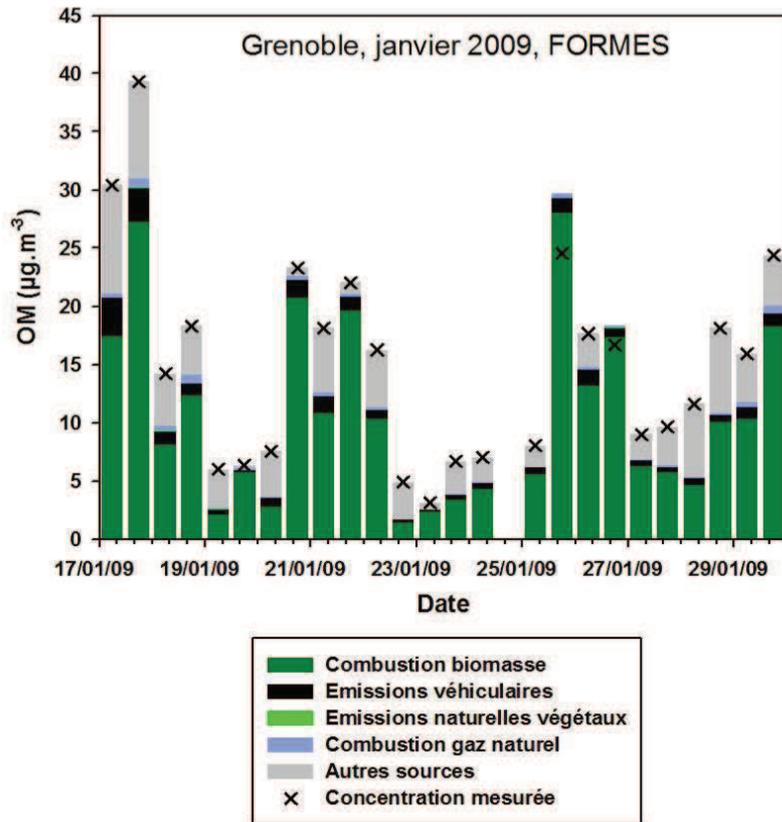


Figure 66 : Contributions des sources à l'OM dans les PM_{2.5} à Grenoble en janvier 2009.

Le CMB estime les contributions de chaque source à l'OC mais l'élargit également aux autres composés majeurs des PM_{2.5} (EC, sulfates, nitrates, ammonium). Un bilan massique de la part des sources primaires pour toutes ces espèces peut donc être réalisé afin de déterminer les contributions des sources aux PM_{2.5}. La contribution de chaque source étudiée aux PM_{2.5} est ainsi obtenue par la somme des concentrations en OM, EC, sulfates, nitrates et ammonium reconstituées par le CMB pour chaque source. Les sources primaires d'espèces ioniques majeures étant les combustions, l'hypothèse peut être faite que toutes les sources primaires de sulfates, nitrates et ammonium sont prises en compte dans le CMB. Et ainsi, les concentrations de ces composés non attribuées par le CMB à des sources sont considérées comme issues de sources secondaires. Cette hypothèse peut avoir certaines limites notamment pour les sulfates qui sont fortement émis par la combustion de fioul domestique (cf. Chapitre 3), cette source n'étant pas incluse dans la méthodologie CMB.

De plus, ce bilan massique issu du CMB, peut également être complété par les contributions des poussières crustales aux PM calculées par l'approche monotracteur comprenant les poussières d'origine terrigène et les émissions véhiculaires indirectes. Les contributions des sels marins pourraient également être ajoutées mais elles n'ont pu être calculées à Grenoble en janvier, les concentrations en sodium mesurées étant trop faibles.

La reconstruction des sources de PM_{2.5} ainsi obtenue pour l'ensemble de la période étudiée à Grenoble est présentée sur la figure 67. Les concentrations en PM_{2.5} mesurées par TEOM-FDMS sont également reportées. Cette méthodologie couplant les estimations de sources obtenues par le CMB et par l'approche monotracteur permet une bonne reconstruction des PM. En moyenne sur l'ensemble de la période étudiée, 113±15% de la masse des PM_{2.5} est reconstruite. Les PM_{2.5} sont donc légèrement surestimées hormis les 23 et 24 janvier, épisode pendant lequel les PM_{2.5} sont sous-estimées et correspondant à une période à laquelle des précipitations ont été observées.

La principale source d'émissions de $PM_{2.5}$ observée est la combustion de biomasse, représentant en moyenne 41% des $PM_{2.5}$. De même que pour les contributions de cette source à la matière organique, une évolution diurne est observée avec une valeur maximale de 74% des $PM_{2.5}$ observée pendant la nuit du 25 janvier. Les émissions véhiculaires, les autres sources organiques et les espèces ioniques secondaires représentent respectivement en moyenne 10%, 16% et 31%. Entre le 27 et le 29 janvier, des concentrations importantes en espèces ioniques non attribuées aux sources primaires et estimées donc comme provenant de sources secondaires sont observées. Elles représentant une forte proportion des $PM_{2.5}$ (40 %). Or, à cette période les conditions météorologiques observées sont un beau temps, froid et peu de vent. Ces conditions peuvent favoriser la formation d'aérosols secondaires, ce qui confirmerait que les sources d'espèces ioniques non estimées par le CMB sont bien des sources d'aérosols secondaires.

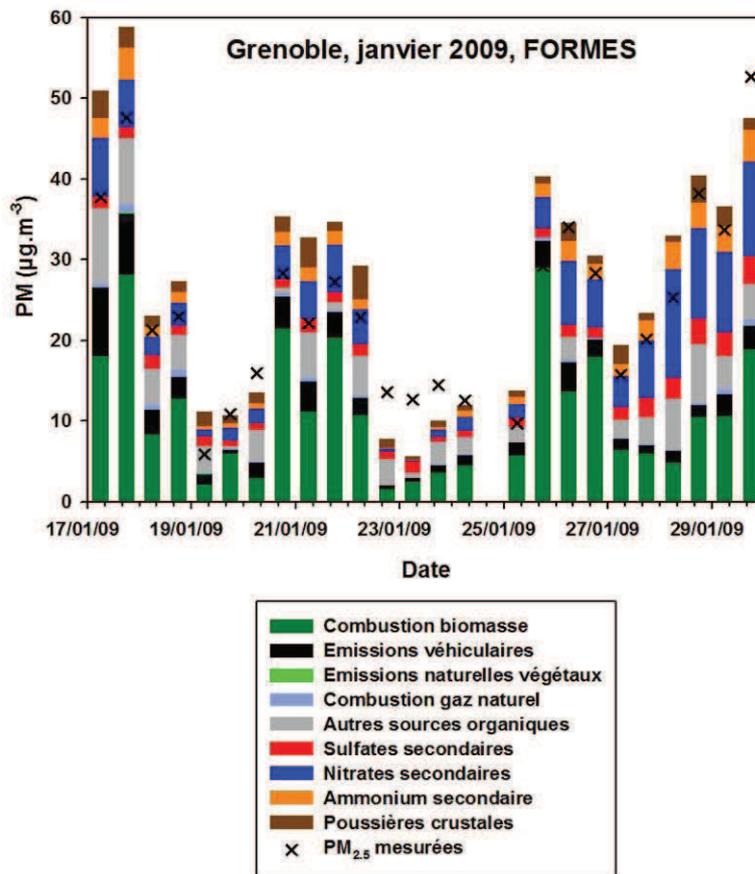


Figure 67 : Contributions des sources aux $PM_{2.5}$ à Grenoble en janvier 2009.

La méthodologie nous a donc permis d'estimer les contributions des principales sources primaires et secondaires de matière organique et des PM. Les concentrations totales en OM et PM reconstituées sont semblables aux concentrations mesurées. La source majeure d'OM et de PM à Grenoble en janvier est la combustion de biomasse. Les composés ioniques issus d'aérosols secondaires peuvent également représentés une source importante de PM, jusqu'à 40%, lorsque les conditions météorologiques sont favorables à leur formation.

5. Comparaisons de la méthodologie CMB avec d'autres approches

Afin d'évaluer la robustesse de la méthodologie développée, les contributions des sources obtenues sont confrontés à d'autres approches d'étude de l'influence des sources.

a) Comparaison avec une analyse en composante principale des évolutions temporelles de la caractérisation chimique globale et organique des PM

Une autre approche pour discriminer les sources principales d'aérosols ou les processus majeurs influençant les aérosols consiste à réaliser une analyse en composante principale (ACP) des données de caractérisation chimique des aérosols auxquelles d'autres paramètres peuvent être ajoutés tels que par exemple la température, l'humidité et les concentrations en polluants atmosphériques gazeux (cf. Chapitre 1 – Méthodologies qualitatives d'estimations des sources). Cette technique permet d'estimer si les composés caractérisant chimiquement les aérosols présentent des évolutions temporelles similaires. Ces travaux ont pu être effectués grâce à la collaboration d'Alexandra Durand, ATER au LCME, docteur en chimométrie, spécialiste en ACP. Une ACP a été réalisée pour le même jeu de données que celui utilisé pour la méthodologie CMB appliquée en hiver à Grenoble. Les variables comprennent donc, pour chaque jour de prélèvements entre le 17 et 29 janvier 2009 (deux prélèvements par jour : matin et soir), les concentrations en OC, EC, sulfates, nitrates et ammonium en $\mu\text{g.m}^{-3}$ et les concentrations des composés organiques suivants en ng.m^{-3} :

- des hopanes : Trisnorhopane (TS), $17\alpha(\text{H})$ -trisorhopane (Tm), $17\alpha(\text{H})$ - $21\beta(\text{H})$ -norhopane (H29), $17\alpha(\text{H})$ - $21\beta(\text{H})$ -hopane (H30), $17\alpha(\text{H})$ - $21\beta(\text{H})$ -22S-homohopane (S-H31), $17\alpha(\text{H})$ - $21\beta(\text{H})$ -22R-homohopane (R-H31) ;
- des alcanes linéaires contenant 25 à 32 carbones ;
- des HAP : Benzo[e]pyrène (BeP), Benzo[b+k]fluoranthène (BbkF), Benzo[ghi]pérylène (BghiP), Indéno[1,2,3-cd]pyrène (IP), Retene (Ret) ;
- des monosaccharides anhydres : lévoglucosan et mannosan ;
- un diacide organique : acide oxalique (qui est à faible poids moléculaire).

Des tests d'ACP ont été réalisés en ajoutant à ce jeu de données les concentrations en PM et polluants gazeux et la température mais les résultats obtenus n'étaient pas directement interprétables.

Avant d'effectuer la projection en composantes principales des données, ces dernières doivent être prétraitées de manière à uniformiser leur échelle. En effet, l'échelle des données brutes est différente selon chaque composé (par exemple les valeurs sont comprises pour l'OC entre 2 et 22 $\mu\text{g.m}^{-3}$ alors qu'elles varient entre 0,02 et 0,64 ng.m^{-3} pour l'hopane H30. Cette différence d'échelle peut créer un biais sur la projection des données. Elles ont donc été prétraitées à l'aide d'un programme de prétraitement appelé Autoscale de l'environnement de travail Matlab, qui permet leur recentrage automatique. Un autre prétraitement a été testé en centrant les données par la moyenne (Meancenter), mais ce traitement semblait moins approprié à notre cas.

La première composante principale obtenue (CP1) explique 61% de la variance des composés (figure 68). Cette première composante semble fortement liée à la variation de la concentration en $\text{PM}_{2.5}$ (figure 69). De plus, l'ensemble des composés sont portés positivement par cette composante (figure 68). Cette première composante permet donc uniquement de visualiser que les variations temporelles de l'ensemble des composés suivent celle des $\text{PM}_{2.5}$. Enfin, cette première projection permet également de constater que toutes les variables se concentrent en un nuage de points, les variables représentant les composés chimiques de la caractérisation globale ou de la spéciation organique des PM. Tous les composés sont donc fortement influencés par les variations de teneur en PM liées à Grenoble en hiver à la météorologie qui a un effet sur la dispersion des polluants (figure 69).

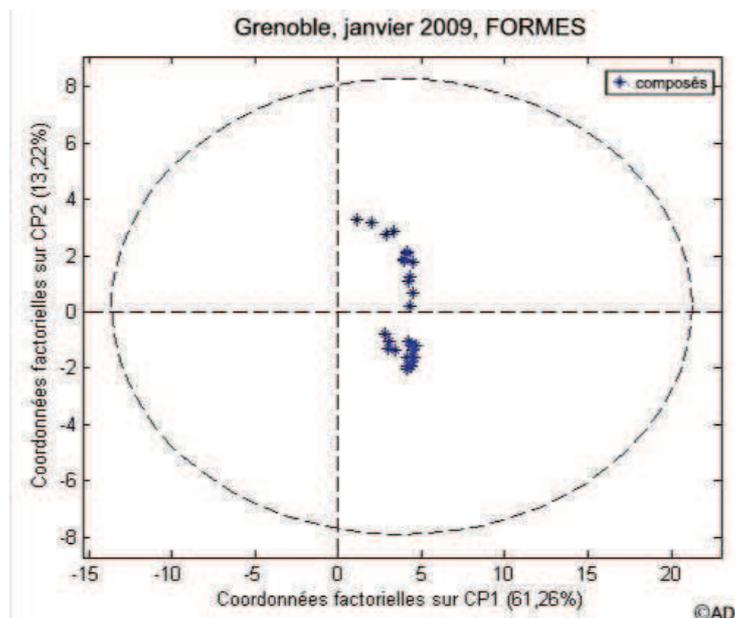


Figure 68 : Projection sur la première (CP1) et la seconde (CP2) composantes principales des variables (composés chimiques des PM) de Grenoble en janvier 2009.

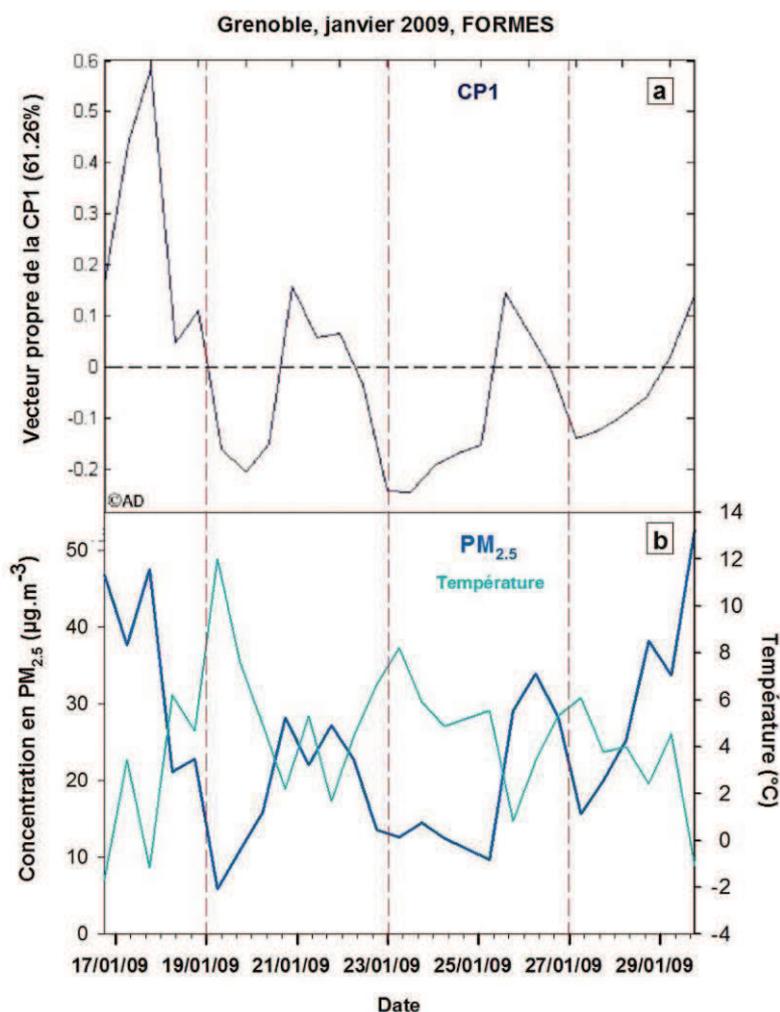


Figure 69 : Evolution temporelle du vecteur propre de la composante principale 1 (a) et en (b) de la concentration en $PM_{2.5}$ (en $\mu g \cdot m^{-3}$) et de la température à Grenoble en janvier 2009.

L'ACP réalisée a donc permis de distinguer trois sources majeures des PM : la combustion de biomasse, les émissions véhiculaires directes et les aérosols secondaires. D'autre part, cette projection permet également de visualiser la forte influence de la combustion de biomasse sur la matière carbonée des PM. Tous ces résultats sont semblables aux résultats d'estimation des sources de carbone et de PM par la méthodologie CMB présentés précédemment. Cette approche basée uniquement sur une projection géométrique des données permet donc ainsi de conforter la méthodologie CMB.

b) Comparaison avec l'approche isotopique pour les sources de carbone

Les mesures de ^{14}C permettent une mesure directe de la fraction moderne du carbone (cf. Chapitre 1 – Méthodologies quantitatives d'estimations des sources). La concentration en carbone moderne issue des analyses de ^{14}C est calculée en multipliant le pourcentage de carbone moderne obtenu par les analyses de ^{14}C par la quantité totale de carbone mesurée. En hiver, les sources de carbone moderne étant essentiellement la combustion de biomasse pour le chauffage, le facteur correctif utilisé pour calculer la concentration en carbone biogénique à partir de la concentration en carbone moderne est de 1,17 (cf. Chapitre 3 – Mesures isotopiques des sources de combustion de biomasse). Le carbone fossile pour l'approche ^{14}C est alors déduit par soustraction de la concentration en carbone moderne à la quantité totale de carbone. Les sources modernes de carbone abordées dans la méthodologie CMB rassemblent la combustion de biomasse et les émissions naturelles des végétaux. La somme des parts de concentrations en OC et EC attribuées à ces deux sources permet d'obtenir la concentration en carbone biogénique estimée par le CMB. Pour le carbone fossile estimé par le CMB, ce sont les parts des sources véhiculaires directes et de la combustion de gaz naturel qui seront prise en compte.

Les concentrations en carbone biogénique obtenues par la méthodologie CMB sont ainsi comparées aux résultats obtenus par les mesures de ^{14}C pour l'ensemble de la période étudiée (figure 71a). Une excellente corrélation entre ces deux types d'approches totalement indépendantes est observée, ce qui conforte de façon très importante les résultats issus du CMB. De la même manière, les résultats obtenus pour le carbone fossile selon les deux approches peuvent être confrontées (figure 71b). Les résultats obtenus par les deux approches pour le carbone fossile conduisent également à une bonne coévolution.

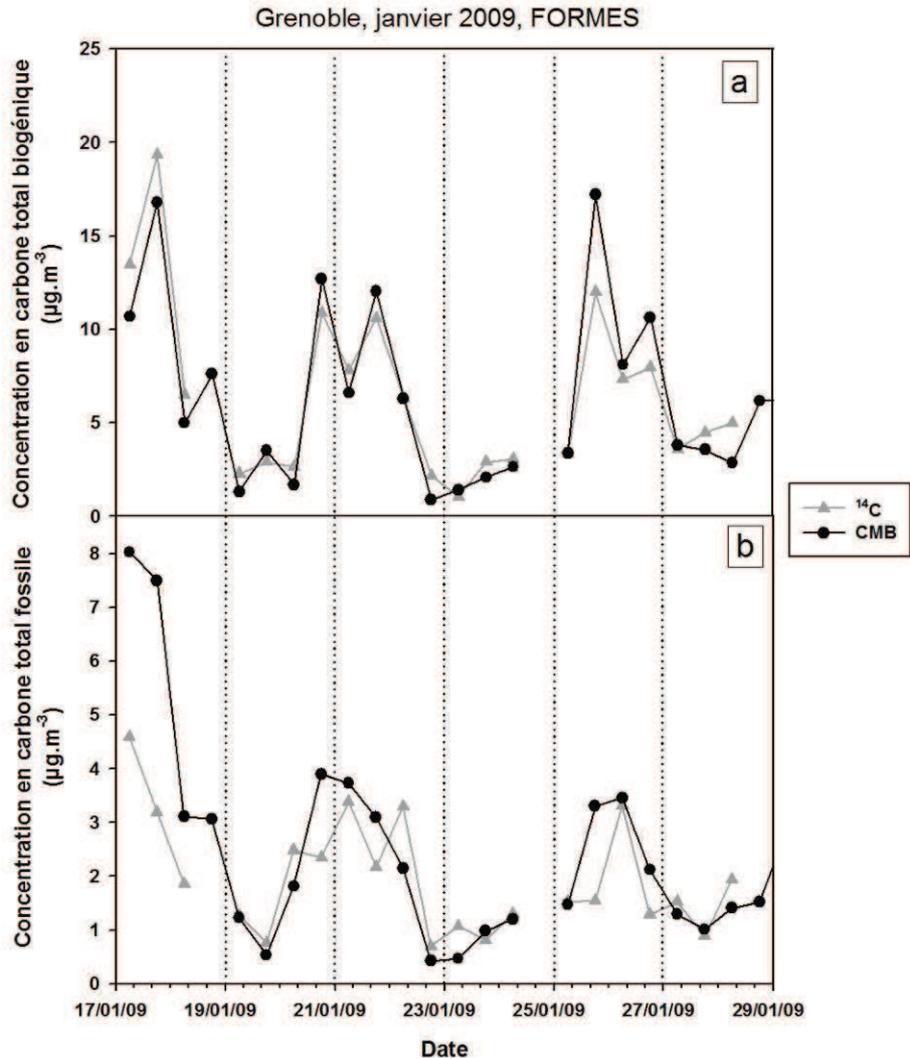


Figure 71 : Concentrations en carbone moderne et fossile estimées par le CMB et les mesures de ^{14}C à Grenoble en janvier 2009.

Outre le fait que les mesures de ^{14}C permettent d'évaluer la robustesse de l'approche CMB développé, elles constituent également des données complémentaires pour une meilleure compréhension de l'origine des sources de carbone non déterminées. En partant de l'hypothèse que l'ensemble des sources primaires majeures de carbone sont estimées par le CMB, la fraction de carbone non attribuée par le CMB correspond alors essentiellement à de l'aérosol organique secondaire (AOS). En associant cette hypothèse aux mesures de ^{14}C , il est possible d'estimer l'origine (fossile ou moderne) de l'AOS (figure 72) en soustrayant les concentrations en carbone biogénique et fossile estimées par le CMB à celles mesurées par le ^{14}C . Ainsi, à Grenoble en janvier, les sources modernes d'AOS contribuent à 7% du carbone total. Les sources modernes d'AOS peuvent être, par exemple, les émissions naturelles biogéniques. Les sources d'AOS fossiles représentent 10% du carbone total. Cette fraction est élevée et une partie de ces sources peuvent être en fait des sources primaires de carbone non estimées par le CMB comme notamment la combustion de fioul domestique.

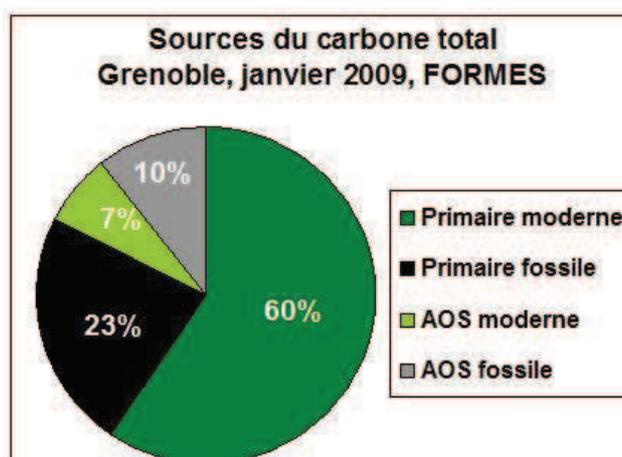


Figure 72 : Estimations des contributions des sources au carbone (en %) par combinaison des résultats CMB et ^{14}C à Grenoble en janvier 2009.

c) Comparaison avec d'autres approches pour les sources d'OM

Les sources de matière organique peuvent être estimées par d'autres approches que le modèle CMB. Notamment, nous avons vu précédemment que les contributions de la combustion de biomasse et des émissions véhiculaires directes à l'OM pouvaient être estimées à partir d'une approche monotracteur. Elles peuvent également être estimées en appliquant le modèle PMF aux mesures en ligne par de la composition chimique des aérosols réalisées par AMS. Une troisième méthode d'estimation des sources est basée sur l'étude des propriétés optiques des aérosols. Cette méthodologie s'appuie sur des mesures en ligne de l'absorbance du carbone suie des aérosols par aethalomètre (principe détaillé en annexe IV-2).

Ces deux méthodes d'estimations des sources utilisant des mesures en ligne des aérosols ont été comparées à la méthodologie CMB. Cette comparaison est détaillée dans l'article de Favez et al. (2010) présenté en annexe IV-2. En résumé, les estimations de la combustion de biomasse et des émissions véhiculaires à l'OM obtenues à partir des approches AMS/PMF, aethalomètre, CMB et monotracteur sont comparées sur la figure 73.

Les contributions moyennes de la combustion de biomasse à l'OM sont estimées par les approches CMB, monotracteur, aethalomètre et AMS/PMF à 67%, 68%, 61% et 37% respectivement. Elles sont équivalentes pour les trois premières approches. Mais avec la méthodologie AMS/PMF, la contribution de cette source à l'OM estimée est plus faible. Plusieurs hypothèses peuvent être faites pour expliquer la différence observée entre l'estimation par les méthodologies CMB et AMS/PMF de la contribution de la combustion de biomasse à l'OM :

- la méthodologie CMB surestime cette contribution et la surestimation est due à un profil de combustion du bois non adapté au site bien que le choix du profil ait été optimisé. Notamment, le ratio Lévo/OC a pu être modifié entre la source et le site récepteur et celui du profil est donc trop élevé par rapport au site récepteur ;
- la méthodologie AMS/PMF sous-estime cette contribution. Cette sous-estimation pourrait être due au vieillissement de l'aérosol qui peut être à l'origine d'une évolution de la fonctionnalisation des aérosols carbonés émis par la combustion de biomasse qui de par cette évolution chimique seront attribués aux autres sources organiques par la méthode AMS/PMF.

Les contributions moyennes des émissions véhiculaires à l'OM estimées par les quatre approches sont équivalentes aux écart-types près. La contribution maximale est estimée par la

méthodologie AMS/PMF et l'estimation minimale étant faite par les méthodologies s'appuyant sur un bilan de masse du carbone (approches CMB et monotracteur).

Les estimations des contributions de ces deux sources à l'EC par les différentes méthodologies ont également été comparés (Favez et al., 2010) et sont équivalentes entre les différentes méthodologies.

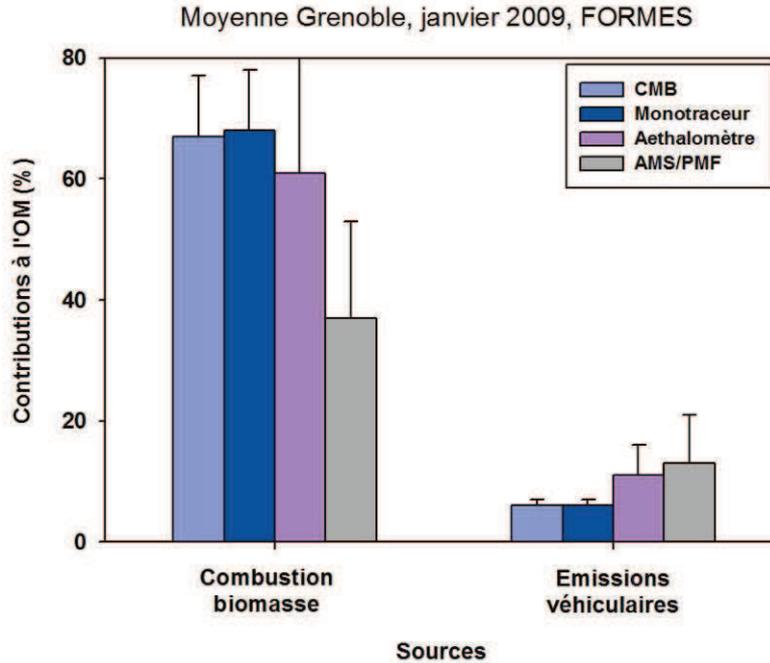


Figure 73 : Comparaisons des estimations des contributions de la combustion de biomasse et des émissions véhiculaires à l'OM à partir des différentes approches.

Les estimations des contributions des principales sources primaires de matière carbonée (OM et EC) étant équivalentes pour chacune des approches, ces résultats renforcent ainsi la validité de la méthodologie développée. La méthodologie développée constitue donc un outil robuste d'estimation des contributions des sources en milieu urbain dans ce contexte de vallées alpines en hiver.

III. Application de la méthodologie en été

La méthodologie d'estimation des sources ayant été développée en hiver sur le site de fond urbain de Grenoble, elle a ensuite été appliquée sur le même site mais en été afin de connaître l'évolution saisonnière des sources d'émissions d'OM et de PM. L'étude des sources d'émissions en été à Grenoble a été réalisée à partir des prélèvements sur filtre des PM₁₀ effectués dans le cadre du suivi annuel de la composition chimique des PM et des traceurs de la combustion de biomasse sur le site de fond urbain des Frênes. Les prélèvements sont des prélèvements journaliers effectués tous les trois jours. La période d'étude se situe entre le 17 juin et le 31 août 2010 représentant 26 échantillons. La composition chimique globale des PM a été déterminée ainsi que la spéciation fine de la fraction organique. Puis, la méthodologie d'étude des sources a été appliquée de manière identique à l'hiver. Enfin, des mesures isotopiques du carbone complètent la méthodologie pour l'estimation des sources de la matière carbonée des PM.

1. Composition chimique globale des PM et spéciation organique

La composition chimique globale des PM₁₀ a été déterminée à l'été 2010 à partir de l'analyse des fractions carbonées et ioniques des PM. Les métaux n'ont pas été identifiés pour cette période d'étude. Une spéciation de la fraction organique des aérosols a également été réalisée permettant l'identification de 73 composés. Un bilan de masse moyen de la composition chimique globale mais également de la fraction organique des PM sont ainsi établis (figure 74). Comme déjà précisé dans le cas du suivi annuel de la composition chimique des PM sur des sites urbains en Rhône-Alpes (cf. A.I.Sources primaires majeures de l'OM), le facteur de conversion OM-OC retenu pour la saison d'été est de 1,4.

Comme en hiver, la matière carbonée représente la fraction majeure des PM₁₀ contribuant à 59% de la masse. Les sulfates représentent une fraction plus importante en été contribuant à 15% de la masse de PM₁₀ contre 6% en hiver. Le calcium contribue à 5% de la masse des PM₁₀ alors qu'il ne représentait que 1% des PM_{2,5} en hiver. Cette différence peut être due à des sources plus importantes de calcium en été mais également au fait qu'en été, ce sont les PM₁₀ qui ont été échantillonnées et non les PM_{2,5} comme en hiver. Les sources de calcium peuvent être notamment les poussières crustales qui émettent des aérosols grossiers dont le diamètre est compris entre 2,5 et 10 µm influençant plus fortement les prélèvements d'été.

La spéciation organique réalisée ne permet l'identification que de 4% de la matière organique. L'acide oxalique est le composé majoritaire représentant 86% de la masse d'OM identifiée. Ce composé est présenté dans la littérature comme pouvant être un indicateur d'AOS (Sheesley et al., 2004). Sa présence en forte proportion en été pourrait indiquer une contribution importante des AOS à l'OM. Comme attendu, la fraction des monosaccharides anhydres, traceurs de la combustion de biomasse, est beaucoup plus faible qu'en hiver et ne contribue qu'à hauteur de 3% de l'OM identifiée (contre 71% en hiver). Ce résultat est en accord avec les résultats de l'étude pluriannuelle réalisée à Grenoble (cf. B.I.2.) montrant la même diminution de la contribution de la combustion de biomasse à l'OM en été. La somme des concentrations en HAP est faible avec une concentration moyenne de 0,1 mg.g⁻¹_{OM} soit 10 fois moins qu'en hiver, ce résultat étant en accord avec des sources de combustion moins importantes en été.

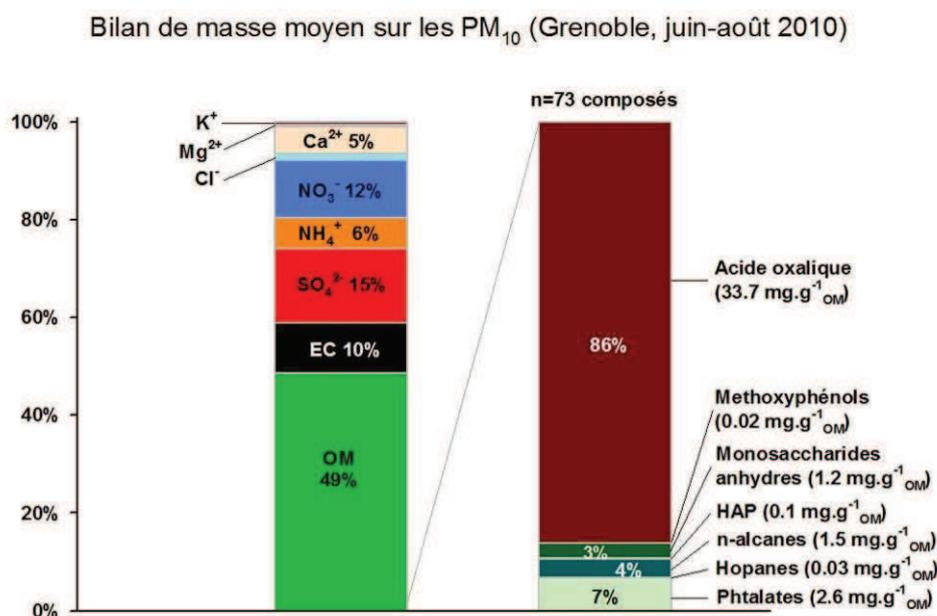


Figure 74 : Bilan de masse moyen des PM₁₀ à Grenoble de juin à août 2010.

2. Estimations des sources par les approches qualitatives.

Après avoir déterminée la composition chimique globale des PM et réalisée une analyse fine de la fraction organique, les approches qualitatives proposées précédemment ont été appliquées pour cerner l'influence des principales sources de combustion. Les approches monotracteur d'estimation des contributions des sources à l'OM et des poussières crustales aux PM ayant déjà été appliquées pour la période estivale étudiée dans le cadre du suivi pluriannuel des traceurs de la combustion de biomasse et de la composition chimique globale des PM réalisé à Grenoble (cf. B.I.2.), elles ne sont donc pas détaillées dans cette partie.

a) Sources de combustion à partir d'une approche ratio-ratio

L'influence des sources de combustion peut être étudiée à partir d'une approche ratio-ratio réalisée en utilisant deux HAP normalisés par l'EC (cf. B.II.2. Approches qualitatives). Cette approche a été appliquée en été et comparée aux résultats obtenus précédemment en hiver (figure 75). En été, les ratios HAP/EC observés sont comme en hiver localisés sur la droite de mélange entre la combustion du bois et les émissions véhiculaires en tunnel. Toutefois cette courbe de mélange intercepte également le point représentatif des émissions de feux de déchets verts. Cette source peut donc également être à l'origine d'une part des espèces étudiées dans cette représentation. Cette approche permet néanmoins de visualiser l'influence plus importante des émissions véhiculaires en été qu'en hiver sur la signature chimique en HAP et inversement la plus faible contribution de la combustion du bois en été sur ces indicateurs de combustions. Pour deux jours de prélèvements (le 17/06/2010 et le 22/08/2010), les ratios HAP/EC sont plus faibles que ceux observés sur l'ensemble de la période, en particulier le ratio BghiP/EC. Ces ratios faibles sont liées à de faibles concentrations en HAP plus particulièrement en BghiP. Pourtant aucun autre épisode spécifique n'est observé ces jours-là, les concentrations des autres composés chimiques majeurs, organiques ou les polluants gazeux étant semblables pour ces deux jours par rapport au reste de la période.

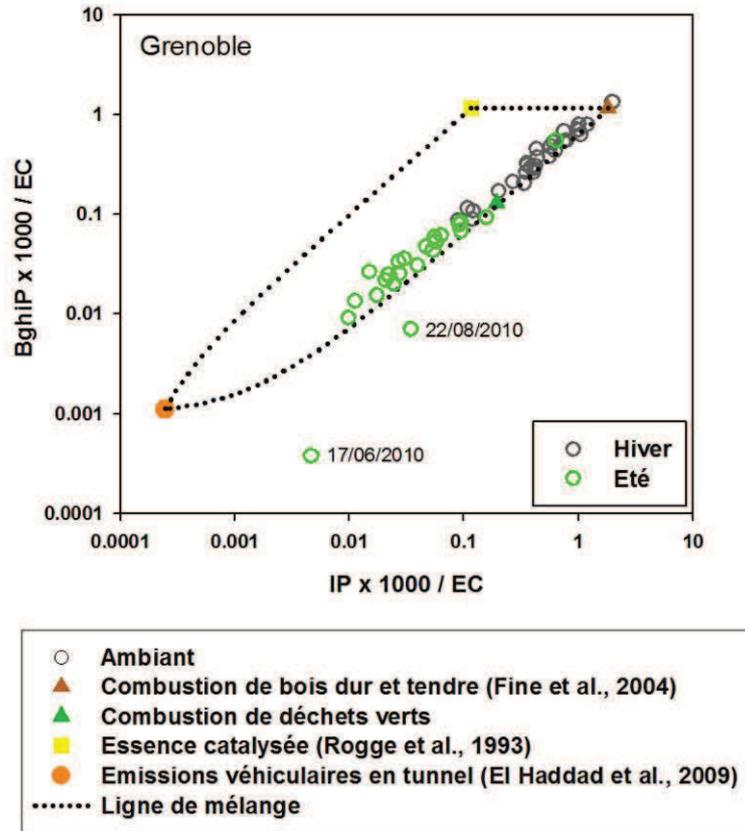


Figure 75 : Représentation du rapport $BghiP \times 1000 / EC$ en fonction du rapport $IP \times 1000 / EC$ calculés à Grenoble en été (2010) et en hiver (janvier 2009) et pour différents profils d'émissions de combustion de biomasse et de carburants issus de la littérature et de nos études.

b) Emissions véhiculaires à partir d'une approche ratio-ratio

Une approche ratio-ratio est également utilisée pour étudier les signatures chimiques des émissions véhiculaires en reportant les ratios de deux hopanes, traceurs organiques de ces émissions, normalisés comme pour les signatures chimiques des combustions par l'EC. Cette approche a été appliquée en été et comparée à l'étude réalisée préalablement en hiver (figure 76). En été, les concentrations en hopanes sont très faibles voir inférieures aux limites de détection pour certains jours de prélèvements. En effet, la concentration moyenne en H30 (17 α (H),21 β (H)-Hopane), l'hopane le plus abondant en air ambiant, est de 0,07 ng.m⁻³ à l'été 2010 alors qu'elle était de 0,21 ng.m⁻³ en janvier 2009. Leur étude dans une approche ratio-ratio peut donc être affectée par les incertitudes liées aux faibles concentrations proches des limites de détection. De plus, El Haddad et al. (2011) ont montré une possible dégradation des hopanes par photochimie en été à Marseille entraînant une diminution des ratios de ces traceurs par rapport à l'EC. Sur le site de Grenoble les signatures chimiques en hopanes observées en été sont influencées comme en hiver par les émissions véhiculaires en tunnel (figure 76).

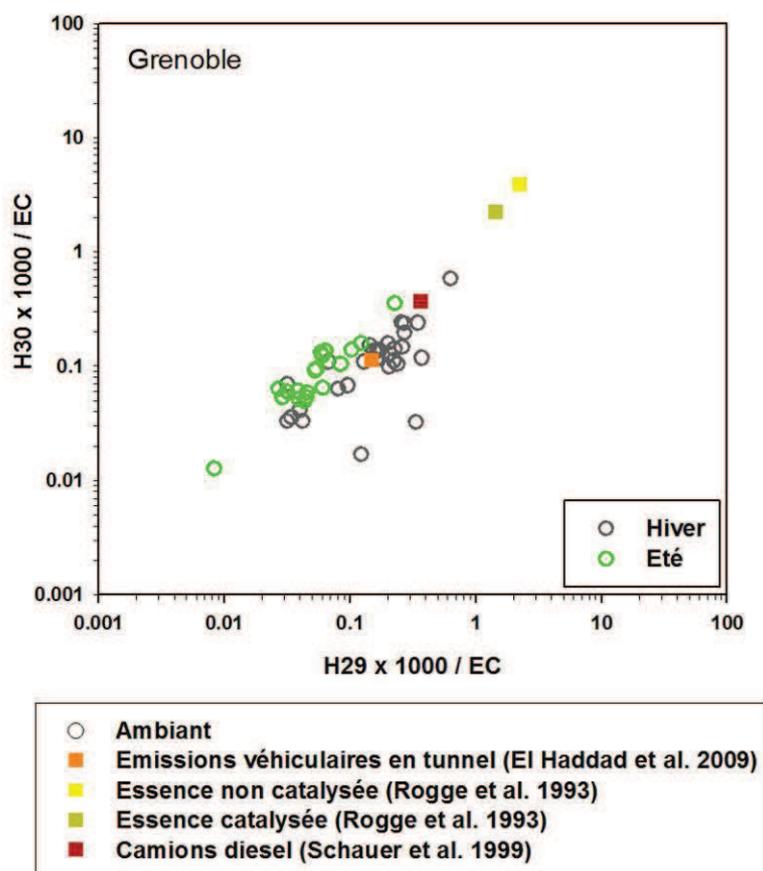


Figure 76 : Représentation des rapports $17\alpha(H),21\beta(H)$ -Hopane $\times 1000/EC$ ($H30\times 1000/EC$) en fonction des rapports $17\alpha(H),21\beta(H)$ -Norhopane $\times 1000/EC$ ($H29\times 1000/EC$) calculés à Grenoble en hiver et en été et pour différents profils d'émissions véhiculaires de la littérature.

Mais les ratios hopanes/EC observés en été à Grenoble sont majoritairement inférieurs à ceux des émissions véhiculaires. A l'instar de l'observation faite à Marseille (El Haddad et al. 2011) ce comportement en été peut être relié à l'activité photochimique entraînant une dégradation des hopanes. Afin de vérifier cette hypothèse, l'évolution temporelle du ratio $H29\times 1000/EC$ est confrontée à celle de l'ozone, marqueur de l'activité photochimique (figure 77). Ces deux paramètres présentent une anti-corrélation temporelle. Une diminution du ratio $H29\times 1000/EC$ est observée lorsque la concentration en ozone augmente et inversement. Les ratios plus faibles en $H29\times 1000/EC$ observés sont donc dus à une perte en H29 par dégradation photochimique.

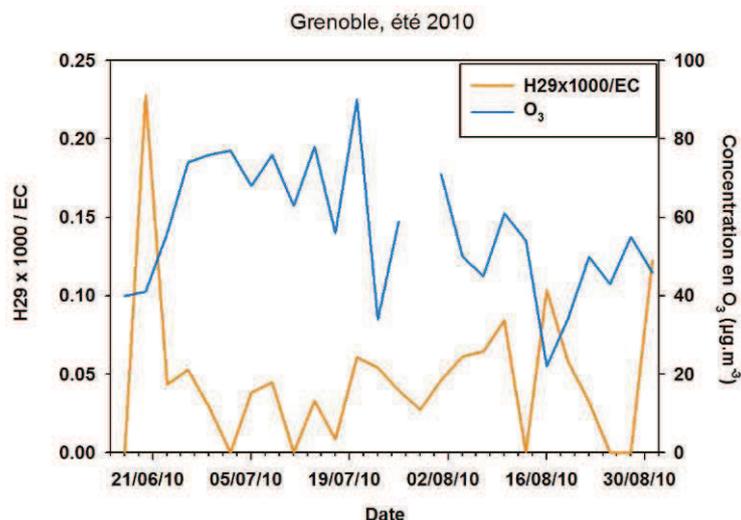


Figure 77 : Evolutions temporelles du ratio $H_{29} \times 1000 / EC$ et de la concentration en ozone à Grenoble à l'été 2010.

Les hopanes émis par les émissions véhiculaires étant dégradés en été par réaction photochimique, leur utilisation en tant que traceurs de cette source dans la méthodologie CMB pourra donc conduire à une sous-estimation de cette source en cette saison.

Les approches qualitatives et monotracteur appliquées à l'étude des sources d'OM et de PM en été à Grenoble ont montré :

- une faible contribution de la combustion de biomasse à l'OM mais également à la signature chimique des indicateurs des combustions,
- la contribution des émissions véhiculaires à l'OM est légèrement supérieure à celle observée en hiver mais en été, les traceurs de cette source ne sont pas stables chimiquement et peuvent être dégradés par photochimie,
- la majorité des sources d'OM reste non identifiée,
- la contribution des poussières crustales aux PM en été est supérieure à celle estimée en hiver, cette source contribuant à 18% des PM en été.

Ces approches présentent donc certaines limites pour l'étude des sources en été.

3. Estimations des sources d'OM et de PM par la méthodologie CMB

Afin d'estimer les contributions des sources primaires et secondaires à l'OM et aux PM en été, la méthodologie CMB développée en hiver a été appliquée.

Avant d'appliquer la méthodologie CMB, la validité du choix du profil de combustion de biomasse vis-à-vis de la situation en été a été évaluée. La proportion bois dur-bois tendre brûlés a donc été préalablement déterminée sur les échantillons d'été à l'aide de la méthodologie détaillée précédemment (B.II.2. Approches qualitatives) et représente une répartition respective de 87% et 13%. Comme en hiver, la majorité du bois brûlé est du bois dur et le profil de combustion du bois utilisé en hiver peut donc être conservé pour l'étude menée en été.

a) Estimation des contributions des sources à l'OM

Les contributions des sources primaires d'OM ont été estimées sur l'ensemble de la période étudiée entre le 17 juin et le 31 août pour un prélèvement tous les trois jours (figure 78). Pour rappel et comme pour l'approche monotracteur, le facteur de conversion OM-OC est

de 1,4 pour calculer la concentration en OM mesurée. Les performances statistiques de résolution du système d'équations par le CMB sont bonnes : le R-square est en moyenne de $0,83 \pm 0,11$ et le Chi-square moyen est de $3,43 \pm 2,15$ (sa valeur doit être comprise entre 0 et 4). Cependant la méthodologie CMB ne permet la détermination des sources que d'une très faible proportion de l'OM. En moyenne, seulement 9% de l'OM est attribuée aux sources estimées par le modèle. Une très large fraction de la matière organique (91%) provient donc d'autres sources d'émissions pouvant être des sources primaires non prises en compte dans la méthodologie ou des sources d'AOS. La contribution moyenne de la combustion de biomasse à l'OM est de $1,4 \pm 0,5\%$ et est très largement inférieure à la situation hivernale (67% en janvier 2009). En revanche, la contribution moyenne des émissions véhiculaires est de $6,0 \pm 1,8\%$ et est équivalente à celle estimée en hiver. Une contribution moyenne légèrement supérieure en été est observée pour les émissions naturelles des végétaux contribuant à $0,9 \pm 0,4\%$ alors qu'elle était inférieure à 0,1% en hiver. Quant à la contribution des émissions de combustion de gaz naturel à l'OM, elle est plus faible en été ($0,7 \pm 0,5\%$) alors qu'elle était de 1,5% en hiver. Ces résultats sont en accord avec l'utilisation réduite du chauffage et des émissions biogéniques plus importantes en période estivale (e.g. Szidat et al., 2006 ; Gelencsér et al., 2007).

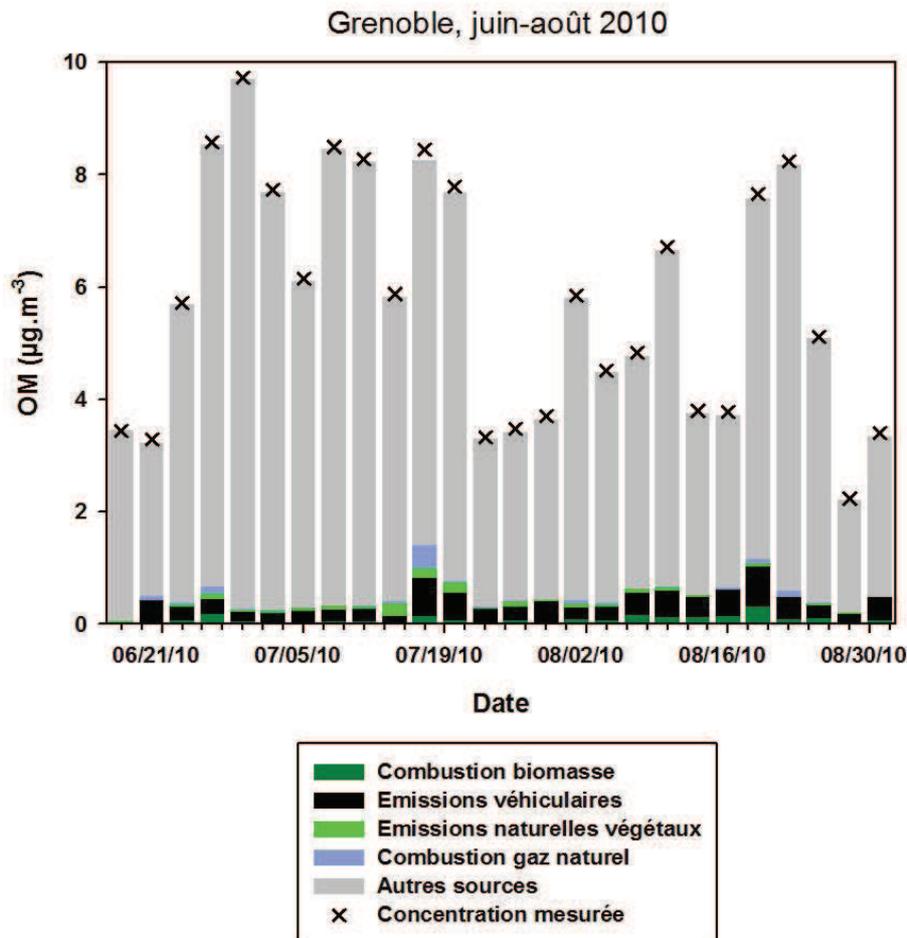


Figure 78 : Contributions des sources à l'OM dans les PM_{10} à Grenoble de juin à août 2010.

b) Estimation des contributions des sources aux PM

Les contributions des sources aux PM estimées par la méthodologie CMB sont complétées avec les contributions des poussières crustales calculées par approche monotracteur et comparées aux mesures des PM₁₀ effectuées par TEOM-FDMS (figure 79). Comme pour l'OM, les contributions des sources primaires identifiées dans la méthodologie CMB aux PM restent faibles, contribuant en moyenne au total qu'à 5% de la masse des PM₁₀. Les autres sources organiques représentent la fraction majeure des sources de PM contribuant à 25% de la masse des PM₁₀. La contribution moyenne des espèces ioniques estimées comme secondaires car non attribuées aux sources primaires étudiées dans le CMB est de 20%. Elle est plus faible que celle observée en hiver qui était de 31%. De plus, en comparant la masse des PM₁₀ identifiée avec la mesure des PM₁₀, une fraction non négligeable des PM₁₀ reste non identifiée. Cette part représente entre 17% et 64% de la masse des PM₁₀ et est maximale les 14 et 17 juillet 2010. Les concentrations en PM importantes observées ces jours là peuvent correspondre à des événements particuliers. Tout d'abord le 14 juillet est le jour de fête nationale en France et de nombreux feux d'artifices sont tirés ce jour-là pouvant être des sources de PM (Badarinath et al., 2009 ; Zhang et al., 2010 ; Wang et al., 2007 ; Moreno et al., 2010). Puis, du 16 au 21 juillet, la ville de Grenoble était plongée dans une véritable guérilla urbaine selon les médias. Ces événements ont eu lieu en particulier dans le quartier de La Villeneuve où se situe le site de prélèvements. Pendant cette période, la qualité de l'air était affectée par des feux de voiture ou encore des gaz lacrymogènes. Une recherche de traceurs chimiques de ce type d'émissions a été donc effectuée et notamment sur les échantillons prélevés les 17 et 20 juillet, les concentrations totales en phtalates sont trois fois supérieures à la moyenne observée entre juin et août.

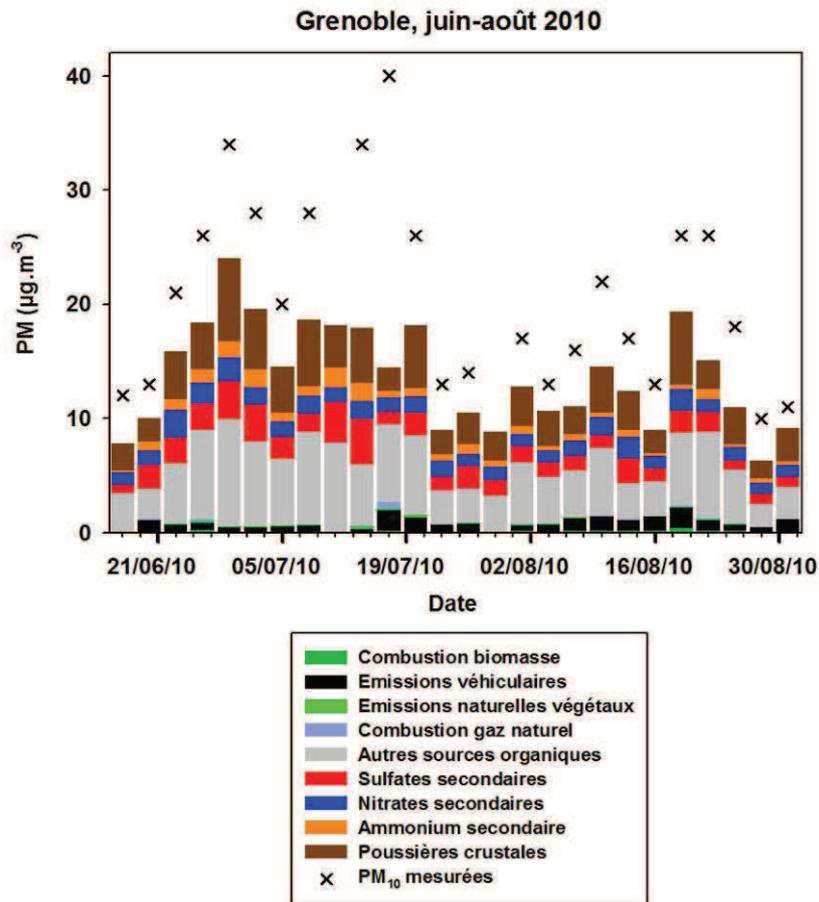


Figure 79 : Contributions des sources aux PM₁₀ à Grenoble de juin à août 2010.

c) Apport de l'approche isotopique du carbone pour l'estimation des sources

La méthodologie CMB ne permet d'identifier qu'une faible proportion des sources d'OM. Afin de déterminer les sources d'émissions non identifiées, l'approche isotopique du carbone a été utilisée en complément aux résultats de la méthodologie CMB. Les analyses de ^{14}C nécessitant une masse de carbone importante, elles n'ont pu être réalisées en été que sur des composites d'échantillons (2 composites réalisés chacun à partir de deux échantillons : 1 composite d'échantillons de juillet et un composite d'échantillons d'août). La comparaison avec les résultats CMB ne peut donc pas être effectuée pour chaque échantillon. De plus, elles ont été réalisées sur des échantillons prélevés à l'été 2009, la surface de filtre des échantillons de l'été 2010 ayant été entièrement extraite pour la caractérisation chimique. Néanmoins les résultats d'analyse isotopique des échantillons de l'été 2009 peuvent être comparés avec ceux de la méthodologie CMB appliquée à l'été 2010 de part le fait que la composition chimique des PM et les contributions des sources d'OM estimées par l'approche monotracteur sont semblables entre l'été 2009 et l'été 2010. Enfin, en été, les sources de carbone moderne prédominantes sont les émissions de la végétation poussant actuellement. La fraction moderne de carbone mesurée par les analyses de ^{14}C a donc été corrigée par un facteur de 1,05 correspondant à la teneur en carbone moderne mesurée pour la combustion de déchets verts (cf. Chapitre 3).

En faisant l'hypothèse que les principales sources primaires de carbone sont estimées par la méthodologie CMB, l'origine (moderne ou fossile) des AOS à Grenoble en été peut être estimée (figure 80). L'AOS représente 83% du carbone total dont la majorité est d'origine moderne. L'AOS moderne constitue en effet une fraction importante de 70% du carbone total alors qu'elle n'était que de 15% en hiver. Ces sources modernes d'AOS peuvent être notamment les émissions biogéniques. Cette hypothèse est renforcée par la fraction importante d'acide oxalique observée dans la matière organique en été dont la concentration est en moyenne sur la période étudiée de $44 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{OM}}$, composé traceur des émissions biogéniques d'AOS. De plus, Sheesley et al. (2004) indiquent que les diacides carboxyliques peuvent également être des indicateurs d'AOS. L'acide pinonique, qui est un produit d'oxydation de l' α -pinène, a donc été quantifié sur les échantillons prélevés à l'été 2010. La concentration moyenne en acide pinonique est de $0,37 \pm 0,13 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{OM}}$ alors qu'elle était de $0,20 \pm 0,05 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{OM}}$ en janvier 2009. Ce composé représente donc une fraction plus importante de l'OM en été. Cependant la concentration atmosphérique moyenne en acide pinonique mesurée en été à Grenoble est de 2 ng.m^{-3} . Elle était de 3 ng.m^{-3} en hiver et dans le cadre du programme FORMES, elle a également été mesurée à Marseille en été et était de 15 ng.m^{-3} (El Haddad et al., 2011b). La concentration de ce composé mesurée en été à Grenoble est donc largement inférieure à celle mesurée à Marseille à la même saison. Les émissions secondaires des produits d'oxydation de l' α -pinène sont donc moindres à Grenoble par rapport à Marseille.

En été les sources majeures de carbone et de PM sont donc des sources secondaires ioniques et biogéniques.

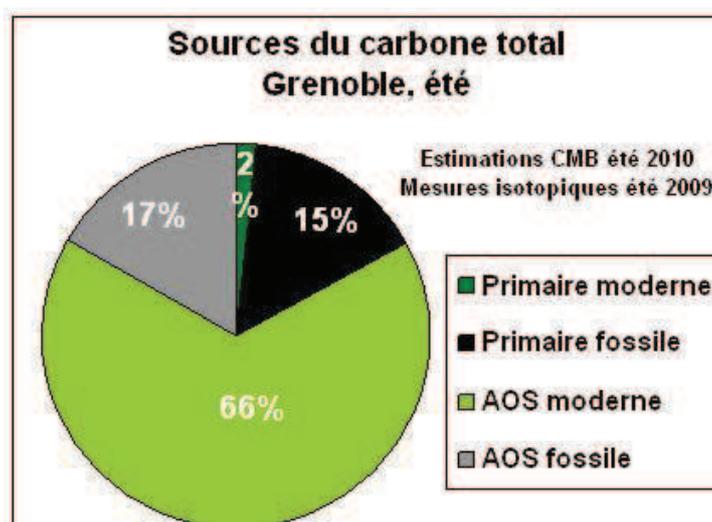


Figure 80 : Estimations des contributions des sources au carbone (en %) par combinaison des résultats CMB (été 2010) et ^{14}C (été 2009) à Grenoble en été.

4. Comparaison avec une Analyse en Composante Principale

De la même manière que pour l'étude des sources de PM réalisée en janvier 2009 à Grenoble (II.5.), une ACP des évolutions temporelles des composés identifiés dans la caractérisation globale et la spéciation organique des PM à l'été 2010 (26 prélèvements journaliers effectués entre juin et août 2010) a été réalisée. Les variables ou composés projetés sont identiques à la projection effectuée en janvier 2009. Avant projection, les données ont également été prétraitées par le traitement Autoscale.

La première composante principale (CP1) identifiée permet d'expliquer 49% de la variance des composés (figure 81). Tous les composés sont portés positivement par cette composante et forment un nuage de points : ils évoluent donc de la même manière suivant cette composante. De plus, de même qu'en hiver, la CP1 est très liée à la variation de la concentration en PM (figure 82) et ne permet pas une discrimination des sources ou des processus d'évolution des PM. En été, la CP1 permet d'identifier une plus faible proportion de la variance des composés qu'en hiver (49% en été contre 61% en hiver). L'influence de la teneur en $\text{PM}_{2,5}$ liée à la météorologie sur la composition chimique des PM par rapport aux sources d'émissions est donc moindre en été par rapport à l'hiver.

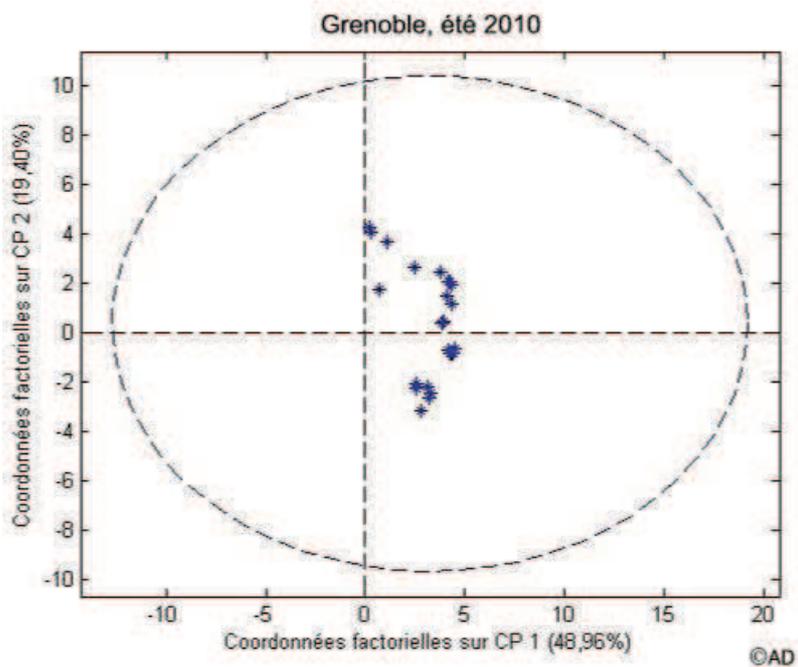


Figure 81 : Projection sur la première (CP1) et la seconde (CP2) composantes principales des variables (composés chimiques des PM) de Grenoble à l'été 2010.

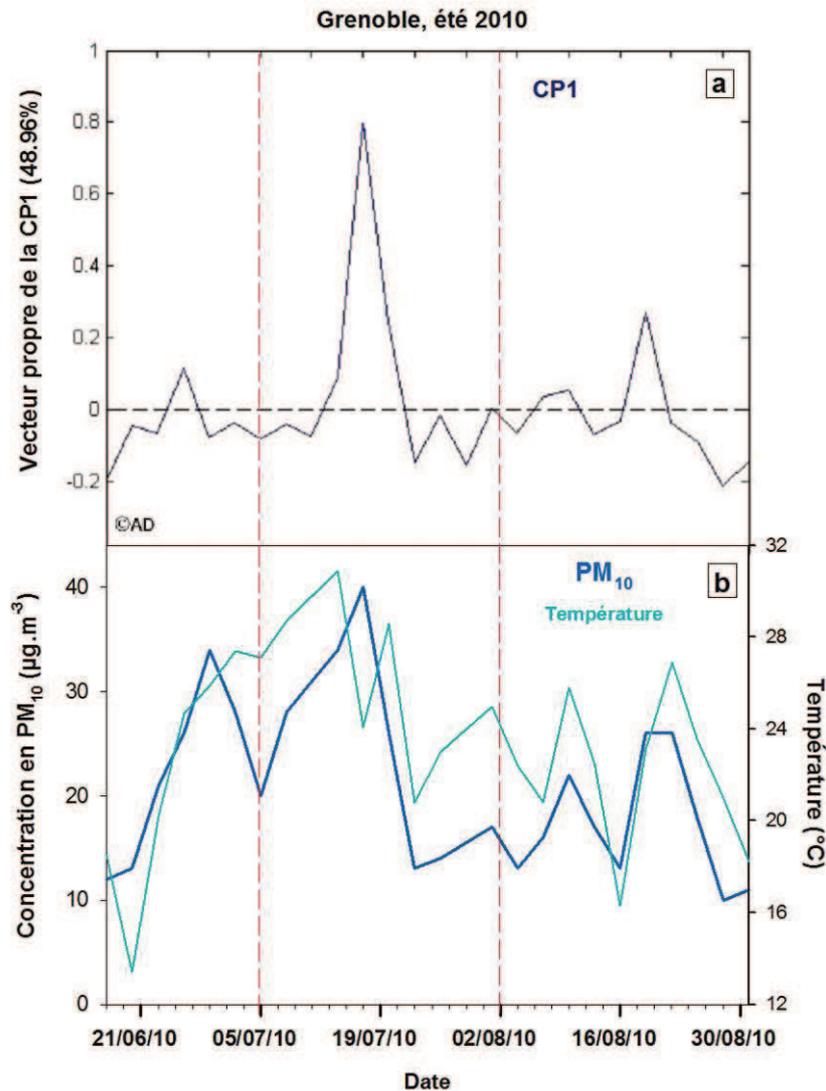


Figure 82 : Evolution temporelle du vecteur propre de la composante principale 1 (a) et en (b) de la concentration en PM_{10} (en $\mu g.m^{-3}$) et de la température à Grenoble à l'été 2010.

Les composantes 2 et 3 de la projection des données permettent de distinguer plusieurs clusters de composés (figure 83) identifiés comme pouvant représenter différentes sources d'émissions de PM :

- la combustion de biomasse,
- les émissions véhiculaires directes,
- les émissions de végétaux,
- une source d'HAP et d'EC (probablement une source de combustion),
- les émissions secondaires.

Un sixième cluster rassemble les alcanes à nombres de carbone pairs. Ces composés peuvent être émis par différentes sources dont les combustions mais ne sont pas des traceurs et ne permettent pas l'identification d'une source particulière.

La CP2 explique 19% de la variabilité des données. Elle semble permettre de distinguer les sources de combustion, portées négativement sur cette composante, des sources naturelles et d'aérosols secondaires, portées positivement. La CP3 représente 12% de la variabilité des données. Elle permet de séparer à la fois les émissions primaires des végétaux des émissions d'aérosols secondaires et les sources de combustion connues (carburants et biomasse) de la source d'émissions de HAP et d'EC. Cette autre source de HAP et d'EC est située sur l'axe

négatif de la CP3. Or l'évolution temporelle de la CP3 montre qu'elle est fortement négative le 17/07/2010, jour où ont eu lieu les événements particuliers à Grenoble notamment des combustions de voiture. Ces événements pourraient être à l'origine de la source de HAP et d'EC non connue.

De plus, le carbone organique appartient au cluster des émissions secondaires, pouvant marquer une forte influence des aérosols secondaires sur l'OC alors que le carbone élémentaire semble influencer par une source émettrice de HAP. Les deux composantes de la matière carbonée des PM ne semblent donc pas provenir des mêmes sources d'émissions. Les résultats obtenus par la méthodologie CMB montraient une forte influence des AOS, visualisée également par l'ACP effectuée. L'ACP confirme donc les résultats obtenus par la méthodologie CMB mais permet également de discriminer d'autres sources d'émissions de PM en été.

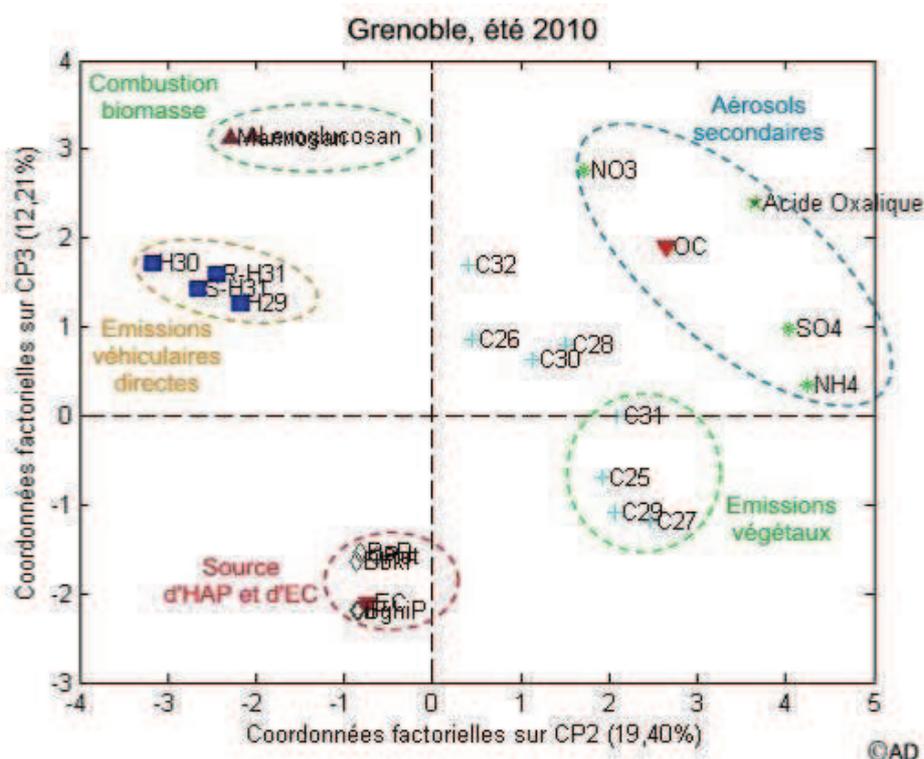


Figure 83 : Projection sur la seconde (CP2) et la troisième (CP3) composantes principales des variables (composés chimiques des PM) de Grenoble à l'été 2010.

D. Synthèse des méthodologies d'études des sources

Différentes méthodologies qualitatives et quantitatives d'études des sources ont été appliquées sur le site de Grenoble en hiver et en été : approches ratio-ratio à partir de traceurs ou indicateurs de sources, approche empirique pour les traceurs de la combustion de biomasse, approches monotracteur pour les sources de matière carbonée ou de PM, CMB s'appuyant sur les traceurs organiques, utilisation des isotopes du carbone, ACP des composés majeurs et organiques.

Ces méthodologies conduisent à des niveaux différents d'études des sources. Elles peuvent permettre :

- une étude des sources de PM (CMB, ACP, certaines approches monotracteur) ou seulement de certains composés formant les PM (approches ratio-ratio, monotracteur et isotopique pour les sources de carbone) ;
- un niveau de distinction des sources différents : de seulement deux sources à une multitude de sources, des sources primaires uniquement ou des sources primaires et secondaires.

De plus, elles nécessitent une caractérisation chimique plus ou moins poussée des PM réalisable sur des pas de temps et des études à différentes échelles. En effet, par exemple l'approche monotracteur pour les sources de matière carbonée est réalisée à partir d'une caractérisation globale des PM et l'identification d'un traceur de source et peut ainsi être réalisée sur des prélèvements bas-débit à un pas de temps hebdomadaire mais elle ne permet l'estimation des contributions d'uniquement deux sources à la matière carbonée. Alors que la méthodologie CMB permet l'estimation des contributions de différentes sources primaires et secondaires aux PM mais nécessite une spéciation fine de la matière organique des PM pour laquelle la charge analytique est importante et est réalisée à partir de prélèvements haut-débit. D'autre part, le niveau de connaissance préalable des sources est différent selon les méthodologies : les approches ratio-ratio, monotracteur et CMB nécessite une certaine connaissance préalable de la composition chimique des sources d'émissions alors que l'approche isotopique ou l'ACP peuvent être réalisées sans une connaissance fine des profils chimiques des sources. Le choix des méthodologies utilisé est donc orienté en fonction de ces différents paramètres.

La méthodologie d'étude des sources développée à Grenoble en hiver utilisant des approches qualitatives et quantitatives a été évaluée et validée en la comparant avec d'autres méthodologies. Cette méthodologie permet une bonne estimation des sources de matière carbonée et des PM en hiver dans cette vallée alpine. Mais certaines sources primaires de PM n'ont pu être estimées par la méthodologie notamment le chauffage au fioul, les émissions culinaires, les émissions véhiculaires indirectes. D'autre part, l'application de la méthodologie en été sur le même site a permis de montrer une limite importante de la méthodologie : l'identification des sources secondaires d'aérosols en particulier des AOS.

Afin de déterminer les limites d'application de la méthodologie sur des sites de topologie différente ou de l'adapter à d'autres environnements, elle sera appliquée à l'étude des sources de PM sur des urbains et ruraux en France et en Suisse dans le chapitre 5.

CHAPITRE 5 : CONDITIONS ET LIMITES D'APPLICATION DES METHODOLOGIES

A. APPLICATION SUR LE SITE DE ZURICH ET COMPARAISON AVEC UNE AUTRE APPROCHE	162
I. Application des méthodologies développées à Grenoble	163
1. <i>Approches qualitatives</i>	163
2. <i>Approches quantitatives</i>	165
II. Comparaison avec l'approche métaux-éléments traces/PMF	170
1. <i>L'approche métaux-éléments traces/PMF</i>	170
2. <i>Comparaison des approches</i>	171
B. ADAPTATIONS ET LIMITES D'APPLICATION DES METHODOLOGIES SUR DIFFERENTS SITES	177
I. Caractéristiques des sites	177
1. <i>Lanslebourg : utilisation de bois résineux</i>	177
2. <i>Chamonix : vallée encaissée et impact du trafic routier transalpin</i>	177
3. <i>Passy : source industrielle émettrice de HAP</i>	178
4. <i>Lescheraines : site rural</i>	178
5. <i>Magadino : site rural au sud du massif alpin suisse</i>	179
6. <i>Sarzeau : site rural sous influence marine</i>	179
II. Adaptations et limites des méthodologies	180
1. <i>Approches qualitatives ratio-ratio</i>	180
2. <i>Approches quantitatives monotracteur</i>	190
3. <i>Approche quantitative CMB</i>	194
C. BILAN DES CONDITIONS ET LIMITES D'APPLICATION DES METHODOLOGIES.....	201

Dans le chapitre précédent a été exposé le développement de méthodologies d'études des sources d'OM et de PM. La confrontation de la méthode CMB développé sur le site urbain de Grenoble avec d'autres approches (PMF, approche isotopique du carbone,...) a montré la pertinence de nos choix des signatures chimiques des sources utilisées. Toutefois utilisée seulement sur un même site en hiver et en été, il s'avérait essentiel d'évaluer l'applicabilité de nos méthodes à des sites de typologies variées en terme de particularités géographiques ou de sources d'émission. Elles ont donc été testées dans un premier temps sur le site de fond urbain de Zurich (Suisse) afin de les appliquer sur une autre grande agglomération de vallées alpines et de les confronter à l'approche métaux-éléments traces/PMF développée par l'équipe de recherche de Christoph Hueglin de l'EMPA. Puis dans un deuxième temps, elles ont été appliquées à différents sites urbains ou ruraux présentant des caractéristiques de sources d'émissions de PM différentes : Lanslebourg, Passy, Chamonix, Lescheraines et Sarzeau en France et Magadino en Suisse. De plus, Les caractéristiques des différents sites ainsi que des prélèvements réalisés sont présentés succinctement dans le tableau 27 et seront détaillés par la suite. La localisation des sites est présentée sur la figure 29 (Chapitre 2).

Nom	Localisation (département ou pays)	Nombre d'habitants (2008)	Typologie	Altitude (m)	Date des prélèvements et nombre d'échantillons			
					Hiver		Autres saisons	
Lanslebourg	Savoie	632	Rural - Observation spécifique	1420	08 - 31 janv. 2010	16	printemps, été et automne 2010	14 / saison
Passy	Haute-Savoie	11,716	Urbain - Observation spécifique	660	13 - 26 fév. 2010	14	printemps, été et automne 2010 mais uniquement les HAP	14 / saison
Chamonix	Haute-Savoie	9,359	Urbain - Observation spécifique	1035	11 - 16 déc. 2007	8	pas de prélèvement	
Lescheraines	Savoie	752	Rural	649	18 déc. 2009 - 11 fév. 2010	35	mars, août, sept. et nov. 2009	7 / mois
Sarzeau	Morbihan	7,671	Rural	28	18 déc. 2009 - 11 fév. 2010	35	mars, août, sept. et nov. 2009	7 / mois
Magadino	Suisse	1,610	Rural	196	déc. 2008 - fév. 2009	8	automne 2008, printemps et été 2009	8 / saison
Zurich	Suisse	347,517	Fond urbain	410	déc. 2008 - fév. 2009	8	automne 2008, printemps et été 2009	8 / saison

Tableau 27 : Caractéristiques des sites et des prélèvements.

A. Application sur le site de Zurich et comparaison avec une autre approche

Zurich est la plus grande métropole de Suisse en nombre d'habitants avec une grande agglomération d'un million d'habitants soit une fois et demie de plus que celle de Grenoble. Elle est située au nord-est de la Suisse et à l'extrémité sud-est du massif des Alpes. La répartition en nombre de logements des énergies utilisées pour le chauffage et l'eau chaude sanitaire à Zurich était en 2009 la suivante : 7% de bois, 4% d'électricité, 20% de gaz naturel, 55% de fioul domestique, 9% de pompe à chaleur et 4% d'autres énergies (données de l'Office Fédéral de la Statistique Suisse). D'autre part, le parc de véhicules routiers à Zurich en 2009 comprenait 79% de véhicules à moteur essence, 20% de véhicules à moteur diesel et 1% de véhicules à moteur utilisant d'autres énergies (données de l'Office Fédéral de la Statistique Suisse).

Sur cette agglomération, une étude de l'influence des sources d'émissions de PM a été entreprise par une équipe de recherche de l'EMPA en 2008-2009 en utilisant une approche métaux-éléments traces (Hueglin et al., 2010). Dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe de Christoph Hueglin, la disponibilité de nombreux échantillons issus de ce site nous a permis d'envisager une confrontation de notre approche CMB s'appuyant sur la spéciation de la fraction organique des PM avec l'approche PMF basée sur la fraction métallique et en éléments traces particuliers. Pour cette étude comparative, les échantillons de PM₁₀ provenaient du site de fond urbain de Zurich prélevés d'août 2008 à juillet 2009. Les prélèvements sont des prélèvements journaliers. L'étude des sources d'émissions de PM a été réalisée sur un échantillon tous les 12 jours soient trois échantillons par mois. Les approches qualitatives et quantitatives développées à Grenoble ont été appliquées sur l'ensemble de la période.

En amont de l'étude des sources d'émissions de PM, les bilans de masse de la composition chimique globale et de la spéciation organique des PM₁₀ ont été réalisés en hiver et en été sur ce site (figure 84). Les ratios OM-OC utilisés en hiver et en été sont respectivement 1,6 et 1,4 et sont ceux utilisés préalablement pour ce même site par Hueglin et al. (2005). La matière organique ne représente qu'environ 30% de la masse des PM₁₀ en hiver et en été contre 54% et 49% des PM_{2.5} à Grenoble en hiver et en été respectivement. En hiver, les espèces ioniques majeures (sulfates, nitrates et ammonium) représentent la fraction majeure des PM₁₀ contribuant à 48% de la masse. Cette fraction représentait 31% des PM_{2.5} à Grenoble à la même saison. Comme à Grenoble, la fraction organique identifiée est composée majoritairement de monosaccharides anhydres, traceurs de la combustion de biomasse, représentant 87% de la masse d'OM identifiée (75% à Grenoble). Les concentrations en HAP et hopanes sont respectivement de 1,1 et 0,07 mg.g⁻¹_{OM} et sont équivalentes à celles observées à Grenoble. En été, la fraction ionique des PM₁₀ est plus faible (26%) et est du même ordre de grandeur que celle observée à Grenoble (33%). De plus, 28% de la masse des PM₁₀ est non identifiée alors que la totalité de la masse des PM₁₀ était identifiée à Grenoble. Hueglin et al. (2005) expliquent cette fraction non identifiée par plusieurs facteurs : un ratio OM-OC trop faible, cette fraction peut représenter une partie de la fraction crustale qui ne serait pas identifiée par les mesures de calcium et de métaux et enfin cette fraction peut correspondre à la teneur en eau des aérosols qui n'est pas éliminée par la méthode de mesures des PM₁₀ qu'ils utilisent. Les alcanes représentent la fraction majeure de l'OM identifiée avec une contribution moyenne de 61% et une concentration de 7,3 mg.g⁻¹_{OM} alors qu'elle n'était que de 1,5 mg.g⁻¹_{OM} à Grenoble. A Grenoble, la fraction majeure de l'OM identifiée était l'acide oxalique avec une contribution de 86% mais ce composé n'a malheureusement pas été quantifié à Zurich. La concentration en monosaccharides anhydres est dix fois inférieure à celle mesurée en hiver. La concentration en HAP est de 0,1 mg.g⁻¹_{OM} et est égale à celle de

Grenoble. La concentration en hopanes est de $0,06 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{OM}}$ contre $0,03 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{OM}}$ à Grenoble. La composition chimique globale et la spéciation de l'OM à Zurich présentent donc en hiver et en été certaines différences avec celles observées à Grenoble.

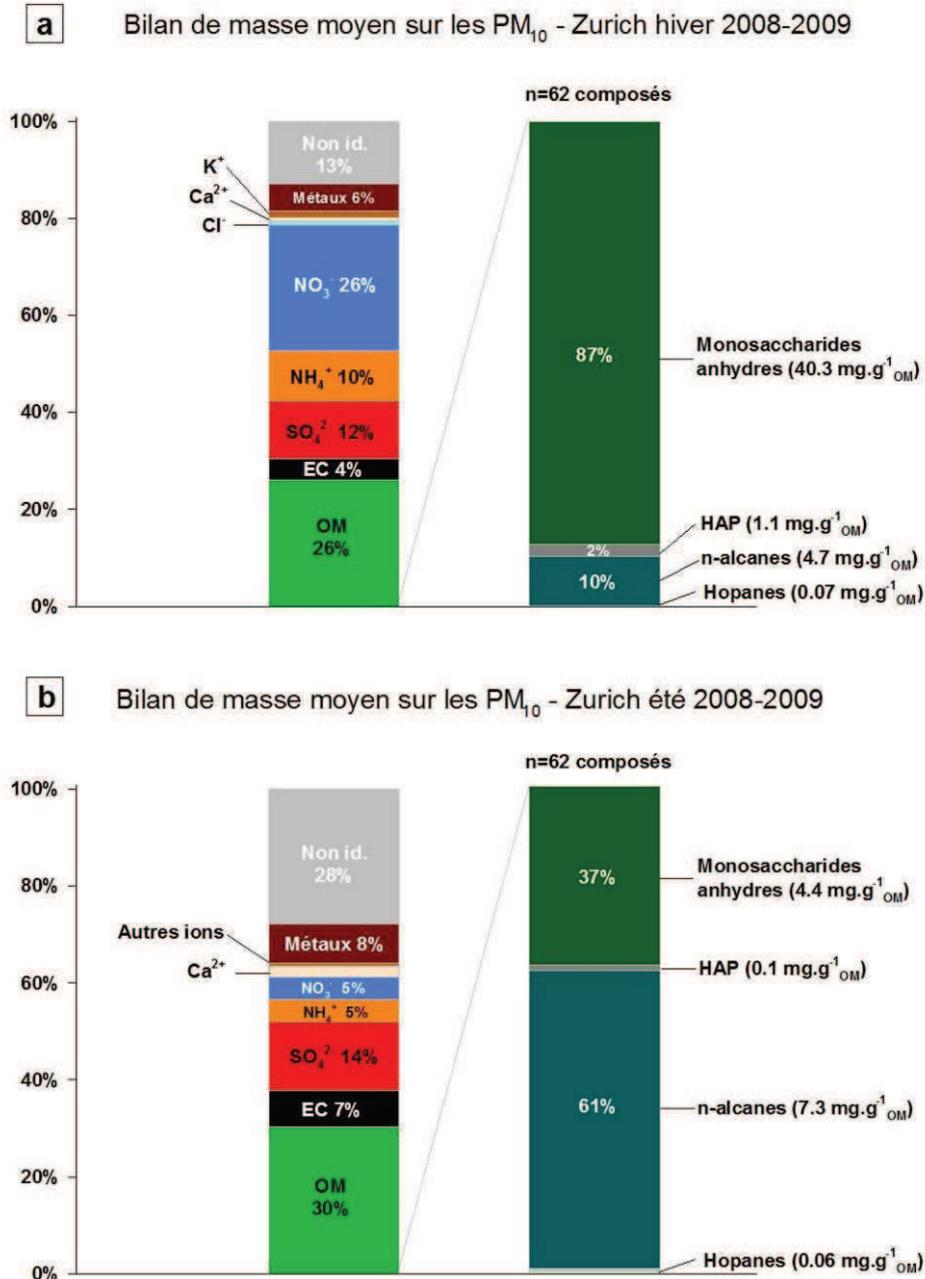


Figure 84 : Bilans de masse de la composition chimique globale et de la spéciation organique des PM_{10} à Zurich en hiver (a) et été (b) 2008-2009.

I. Application des méthodologies développées à Grenoble

1. Approches qualitatives

L'approche ratio-ratio pour l'étude des émissions véhiculaires directes a été appliquée à Zurich en automne, hiver, printemps et été 2008-2009 (figure 85). La signature chimique des émissions véhiculaires directes à Zurich est proche de celle des émissions véhiculaires mesurées en tunnel français (El Haddad et al., 2009) à toutes les saisons. En été, les ratios

hopanes/EC sont légèrement inférieurs à ceux mesurés en tunnel mais cette signature chimique est probablement due à une dégradation des hopanes par photochimie en été, observée également à Grenoble. Le profil d'émissions véhiculaires directes utilisé pour la quantification des sources à Zurich sera donc identique à celui utilisé à Grenoble et est le profil d'émissions véhiculaires mesurées en tunnel français.

L'influence des sources de combustion sur la matière carbonée a également été étudiée à Zurich entre l'automne 2008 et l'été 2009 en utilisant l'approche ratio-ratio réalisée à partir des concentrations de deux HAP normalisées par celle du carbone élémentaire (figure 86). D'après cette approche, deux sources de combustion influencent majoritairement la matière carbonée des aérosols : la combustion de biomasse et les émissions véhiculaires directes puisque les ratios HAP/EC mesurés en air ambiant se situent sur la courbe de mélange entre ces deux sources. L'influence de la combustion du bois sur la matière carbonée des PM est maximale en hiver et minimale en été et le résultat inverse est observé pour les émissions véhiculaires directes. Ces résultats sont similaires à ceux observés à Grenoble. La signature chimique des ces composés (HAP et EC) est donc semblable entre ces deux agglomérations pourtant de taille différente. Aucun comportement particulier n'est observé entre les deux sites qui pourrait montrer l'influence d'une autre source particulière de ces composés telle qu'une source industrielle. Le site de fond urbain de Zurich semble influencé par les mêmes sources majeures de combustion que Grenoble, qui est pourtant une agglomération plus petite. La méthodologie CMB de quantification des sources développée à Grenoble peut donc être appliquée à Zurich.

De plus, en appliquant à Zurich la méthodologie d'estimation du type de bois brûlé présentée au cours du chapitre 4, la répartition moyenne bois dur/bois tendre en pourcentage est estimée à 79/21 avec un écart-type sur ces valeurs de 6%. Le profil de combustion de biomasse utilisé pour la quantification des contributions de cette source à l'OM et aux PM sera donc le profil de combustion de bois dur utilisé précédemment à Grenoble.

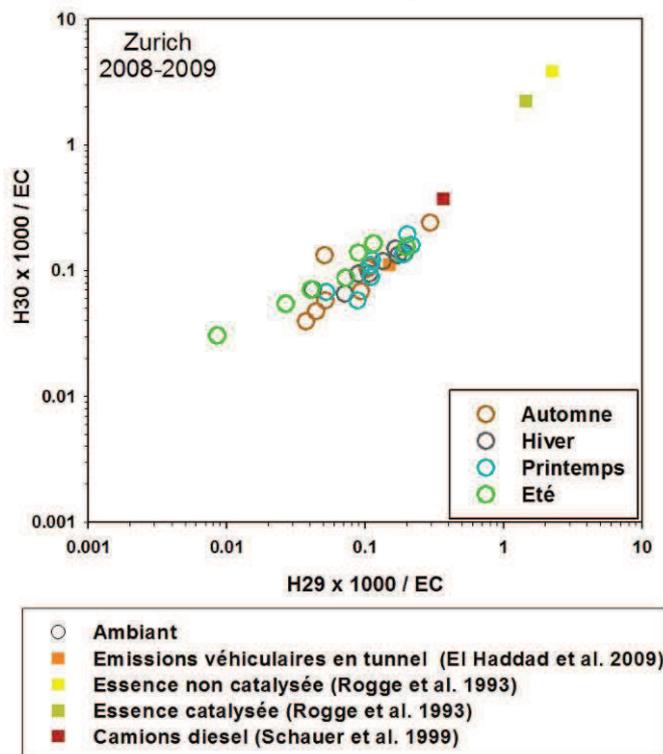


Figure 85 : Approche ratio-ratio pour l'étude des sources d'émissions véhiculaires directes à Zurich à l'automne, en hiver, au printemps et en été 2008-2009.

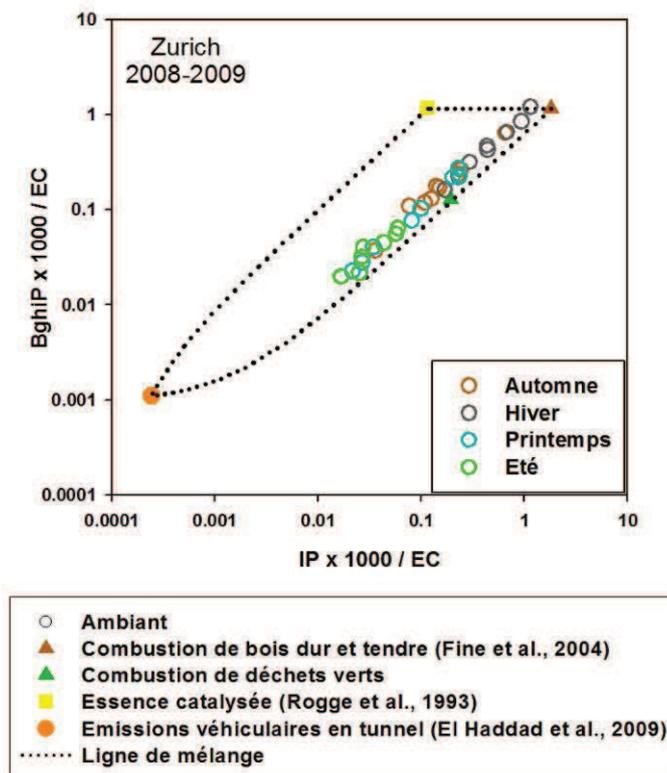


Figure 86 : Approche ratio-ratio pour l'étude des sources de combustion à Zurich à l'automne, en hiver, au printemps et en été 2008-2009.

2. Approches quantitatives

La méthodologie CMB développée à Grenoble en hiver a été appliquée à l'ensemble de la période 2008-2009 étudiée. Les profils de sources utilisés sont identiques à ceux choisis à Grenoble et sont :

- le profil BBAHW : combustion de bois dur d'après Fine et al. (2004),
- le profil VEH09 : émissions véhiculaires directes mesurées en tunnel par El Haddad et al. (2009),
- le profil NGC93 : combustion de gaz naturel étudiée par Rogge et al. (1993a),
- le profil VGD93 : émissions naturelles des végétaux d'après Rogge et al. (1993b).

Malgré l'utilisation importante de fioul domestique comme énergie pour le chauffage et l'eau chaude sanitaire sur ce site, cette source n'a pu être quantifiée. L'utilisation du profil de combustion de fioul dans la méthodologie CMB s'appuie sur les concentrations en phytane et pristane. Or les concentrations mesurées à Zurich de ces deux composés sont inférieures aux limites de détection analytique. Le profil de combustion de fioul n'a donc pas pu être utilisé pour l'étude des sources d'émissions à Zurich.

Les composés traceurs utilisés dans la méthodologie CMB sont également identiques à ceux choisis à Grenoble :

- le carbone élémentaire (EC) ;
- trois hopanes : $17\alpha(H),21\beta(H)$ -Norhopane (H29), $17\alpha(H),21\beta(H)$ -Hopane (H30), $17\alpha(H),21\beta(H)$ -22S-Homohopane (S-H31);
- cinq alcanes contenant de 27 à 31 carbones (C27, C28, C29, C30 et C31);
- trois HAP : le benzo[e]pyrène (BEP), le benzo[ghi]pérylène (BGHIP) et l'indéno[1,2,3-cd]pyrène (IP);
- le lévoglucosan (LEVO).

Les approches monotracteur ont également été appliquées à l'ensemble de la période 2008-2009 étudiée pour estimer les contributions des poussières crustales et des sels marins aux PM. Ces résultats complètent l'estimation des sources de PM obtenue par la méthodologie CMB.

a) Estimations des contributions des sources en hiver

La méthodologie CMB a été appliquée en hiver à Zurich de décembre 2008 à février 2009 soient neuf échantillons journaliers. Comme pour le bilan de masse des PM (figure 84), le ratio OM/OC utilisé pour calculer la concentration en OM mesurée en air ambiant est de 1,6 et est le ratio utilisé préalablement en hiver par les équipes de recherche de l'EMPA travaillant sur ce site (Hueglin et al., 2005).

Les performances statistiques de résolution du système d'équations obtenues sont bonnes : le R-Square est supérieur à 0,9 et le Chi-Square est faible et inférieur à 4 (tableau 28).

La méthodologie permet d'estimer respectivement 65±9% et 105±13% des concentrations en OM et EC et 82±4% de la masse des PM (tableau 28). La concentration en EC est donc bien estimée. Les sources de 35% de l'OM sont non identifiées et peuvent être d'autres sources primaires d'OM non prises en compte dans la méthodologie ou des sources d'aérosols organiques secondaires (AOS). Seulement 18% de la masse des PM n'est pas attribuée à des sources.

	Performances statistiques		Conc. estimée / Conc. Mesurée (%)		
	R-Square	Chi-Square	OM	EC	PM
Moyenne	0.94	1.2	65	105	82
Ecart-type	0.01	0.3	9	13	4

Tableau 28 : Performances statistiques et d'estimations de l'OM, de l'EC et des PM par la méthodologie CMB à Zurich en hiver 2008-2009.

Les concentrations en composés traceurs utilisés dans la méthodologie et en OC sont bien estimées par la méthodologie hormis pour le BghiP et l'IP (figure 87). Pour ces deux HAP, la méthodologie estime des concentrations négatives. Pourtant les concentrations moyennes de ces deux composés sont équivalentes à celles mesurées à Grenoble. Mais la concentration moyenne en OC mesurée à Zurich est deux fois inférieure à celle de Grenoble. D'autre part, d'après l'approche ratio-ratio appliquée en hiver en utilisant ces deux composés normalisés par l'EC (figure 86), la signature chimique de ces deux composés vis-à-vis du carbone élémentaire est proche de celle de la combustion de bois. Par contre lorsque les concentrations de ces deux composés sont normalisées par l'OC, les ratios obtenus sont élevés et respectivement pour l'IP et le BghiP deux et trois fois supérieurs à ceux mesurés pour la combustion de bois. Ce résultat est dû aux faibles concentrations en OC observées à Zurich. Bien que la signature chimique en HAP et EC soit proche de celle de la combustion de biomasse, la signature des indicateurs de la combustion de biomasse vis-à-vis de la matière organique est différente de celle de cette source. Ce résultat peut être expliqué par soit la présence d'une autre source de HAP et d'EC qui aurait une signature vis-à-vis de ces composés semblable à celle de la combustion de biomasse mais qui émettrait en proportion relative une plus faible quantité de matière organique, soit une concentration en OM trop faible par rapport à l'influence des sources d'émissions qui pourrait être liée à des artefacts de prélèvements sur l'OM qui seraient moindres pour les HAP et l'EC.

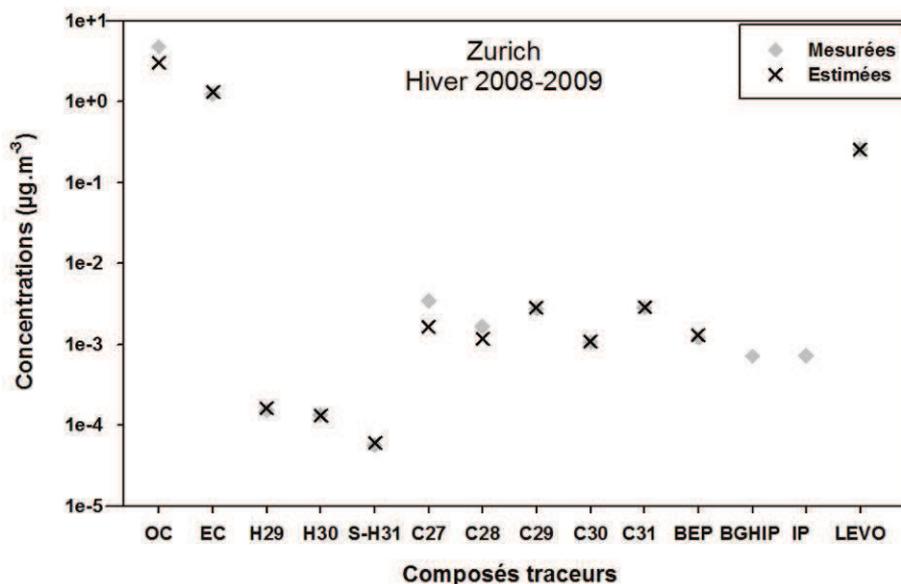


Figure 87 : Concentrations estimées par le CMB et mesurées pour les différents composés traceurs utilisés dans la méthodologie appliquée à Zurich en hiver 2008-2009.

Les estimations des contributions des sources à l'OC obtenues par la méthodologie CMB ont pu être comparées à celles déduites des mesures isotopiques du carbone réalisées par Szidat et al. (2006) également en hiver à Zurich mais en février 2002 (figure 88). Cette comparaison permet de situer les résultats CMB vis-à-vis de ceux de la littérature pour ce site malgré la différence de dates de prélèvements. Les contributions de la combustion de biomasse à l'OC estimées par les deux approches sont équivalentes. L'approche des isotopes du carbone pour l'estimation des contributions des sources de carbone permet d'estimer la contribution de l'ensemble des sources fossiles de carbone pouvant être notamment les émissions véhiculaires directes, la combustion de gaz naturel et la combustion de fioul domestique. La méthodologie CMB a permis d'estimer les contributions des émissions véhiculaires directes et de combustion de gaz naturel. La somme de ces contributions est donc comparée à l'estimation des sources fossiles par l'approche ¹⁴C. La contribution des sources fossiles par le CMB est inférieure à celle obtenue par les mesures isotopiques du carbone. Cette différence peut représenter notamment la contribution de la combustion de fioul domestique à l'OC non estimée par la méthodologie CMB. Elle serait alors de 7% à Zurich en hiver, sachant que 55% des logements utilisent cette énergie pour le chauffage et/ou l'eau chaude sanitaire. En opposition, la combustion de biomasse contribue à 40% de l'OC alors que cette énergie n'est utilisée pour le chauffage que par seulement 7% des logements. Ces résultats ne sont pas aberrants sachant que le facteur d'émissions de PM₁₀ de la combustion de fioul est égal à 2% de celui de la combustion de biomasse (cf. Chapitre 1) et que le ratio OC/PM de la combustion de biomasse est trois fois supérieur à celui de la combustion de fioul (cf. Chapitre 3).

Estimations des contributions des sources à l'OC (%)	CMB	¹⁴ C (Szidat et al., 2004)
Combustion de biomasse	39 ± 7	41 ± 8
Emissions véhiculaires directes	17 ± 6	non estimées
Sources fossiles (combustion gaz naturel + émissions véhiculaires directes dans CMB)	25 ± 6	32 ± 8

Figure 88 : Estimations des contributions des sources à l'OC (en %) par CMB et mesures de ¹⁴C à Zurich en hiver.

L'estimation des sources de PM permet de reconstruire 82% de la masse des PM₁₀ (tableau 28). La fraction des PM non identifiée est donc faible. Les estimations des sources de PM seront comparées à l'approche métaux-éléments traces/PMF ci-après (paragraphe II. de cette partie).

b) Estimations des contributions des sources en été

Les contributions des sources ont été estimées en été à Zurich en août 2008 et juin et juillet 2009 soient neuf échantillons. Les résultats de l'application de la méthodologie CMB présentés sont des moyennes sur ces neuf échantillons.

L'application de la méthodologie CMB à Zurich en été permet une estimation des contributions des sources avec de bonnes performances statistiques (tableau 29). La concentration en EC est bien estimée mais seulement 30% de l'OM est attribuée à des sources. De plus, les méthodologies d'estimations des sources appliquées ne permettent pas d'identifier 24% de la masse des PM₁₀ mesurée (tableau 29).

	Performances statistiques		Conc. estimée / Conc. Mesurée (%)		
	R-Square	Chi-Square	OM	EC	PM
Moyenne	0.91	2.0	30	105	76
Ecart-type	0.02	0.5	5	24	7

Tableau 29 : Performances statistiques et d'estimations de l'OM, de l'EC et des PM par la méthodologie CMB à Zurich en été en 2008-2009.

De même qu'en hiver, les concentrations en composés traceurs sont bien estimées hormis pour le BghiP et l'IP pour lesquels leur concentration n'a pu être estimée et une sous-estimation de l'OC et des alcanes à 27 et 28 carbones (figure 89).

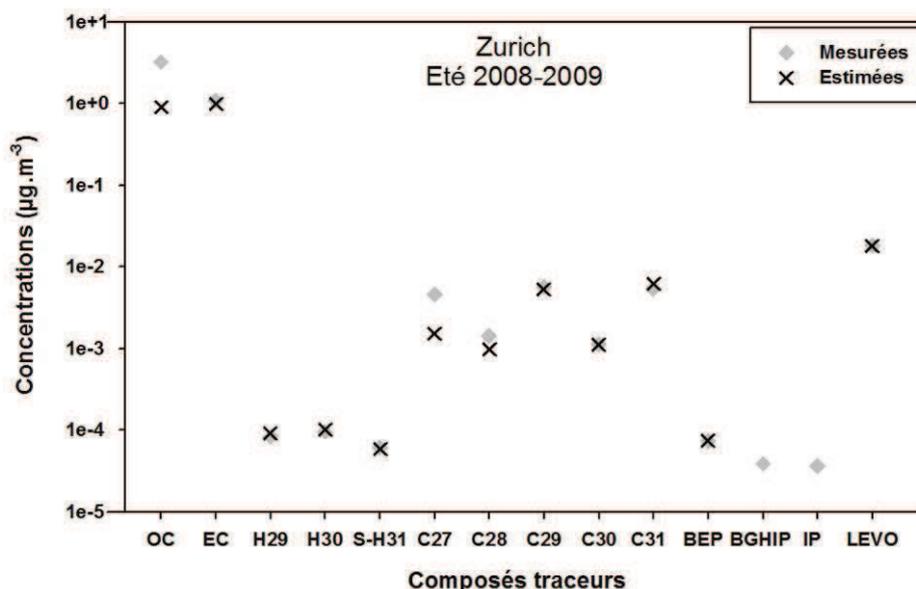


Figure 89 : Concentrations estimées par le CMB et mesurées pour les différents composés traceurs utilisés dans la méthodologie appliquée à Zurich en été en 2008-2009.

La méthodologie CMB ne permet d'identifier que 30% des sources d'OM en été à Zurich. Si toutes les sources primaires d'OM sont bien estimées par le CMB, la fraction non identifiée correspond alors à des AOS. Les estimations des contributions des sources à la matière carbonée des PM obtenues par le CMB ont été comparées avec les résultats obtenus par l'approche isotopique réalisée par Szidat et al. (2006) à l'été 2002. La méthodologie CMB estime la contribution des sources modernes à la fraction carbonée des PM à 9% alors que

d'après les mesures isotopiques, la fraction moderne du carbone est de 58%. Ainsi en combinant les résultats de la méthodologie CMB et de l'approche isotopique, l'origine des sources de matière carbonée non identifiée par le CMB peut être identifiée. Les sources modernes de carbone non identifiées par le CMB contribuent à 50% de la matière carbonée des PM. En faisant l'hypothèse qu'en été toutes les sources primaires d'aérosols carbonés sont identifiées par le CMB, cette contribution correspond alors à des AOS d'origine moderne donc à des AOS biogéniques. Cette estimation est une valeur haute, une partie de la fraction moderne non estimée par le CMB pouvant provenir de sources primaires non prises en compte par le CMB.

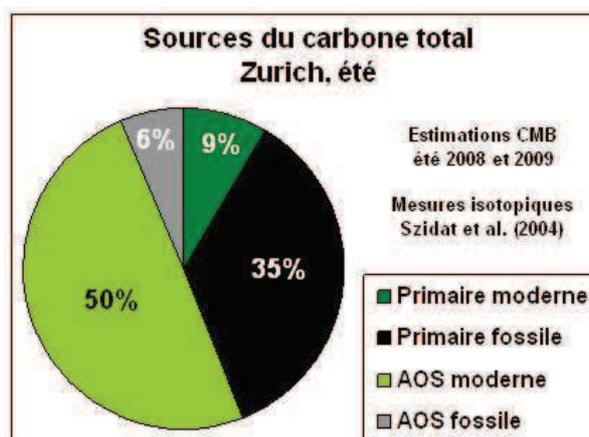


Figure 90 : Estimations de l'origine des sources primaires et secondaires de carbone par CMB et mesures ^{14}C à Zurich en été.

Malgré la faible estimation des sources d'OM par la méthodologie CMB, la méthodologie CMB complétée par les approches monotracteur pour l'estimation des contributions des poussières crustales et des sels marins aux PM permet d'estimer 76% de la masse des PM (tableau 29).

c) Estimation annuelle des contributions des sources aux PM

Les performances de la méthodologie ont été développées précédemment pour deux saisons : l'hiver et l'été. Mais la méthodologie d'estimation des contributions des sources aux PM a été appliquée à l'ensemble de la période d'étude soit une période annuelle de août 2008 à fin juillet 2009 (figure 91). La somme des PM_{10} estimée est comparée avec les concentrations en PM_{10} mesurées. Sur l'ensemble de la période étudiée, la masse de PM_{10} mesurée est supérieure à celle reconstituée par la méthodologie d'étude des sources. Cette fraction des PM non identifiée par la méthodologie peut correspondre à des sources sous-estimées par la méthodologie comme par exemple les poussières crustales ou encore à la fraction aqueuse des aérosols qui n'est pas éliminée de la mesure des PM réalisée sur ce site (Hueglin et al., 2005). Les contributions des sources aux PM varient annuellement. Mais deux grandes tendances se détachent : automne-hiver et printemps-été. A l'automne et en hiver, la formation d'espèces ioniques secondaires est importante et ces espèces représentent la fraction majeure des PM_{10} (48%). Les émissions de la combustion de biomasse contribuent à 13% des PM_{10} . Au printemps et en été, les autres sources organiques non estimées par la méthodologie représentent la fraction majeure des PM_{10} (26%) et peuvent correspondre notamment à des AOS en partie biogéniques comme montré précédemment en comparant les résultats obtenus avec l'approche isotopique. La contribution des émissions véhiculaires directes aux PM_{10} est stable au cours de l'année, cette source contribuant à $13 \pm 1\%$ des PM_{10} . Les estimations des sources de PM obtenues sont comparées ci-après (paragraphe II.) avec l'approche métaux-éléments traces/PMF.

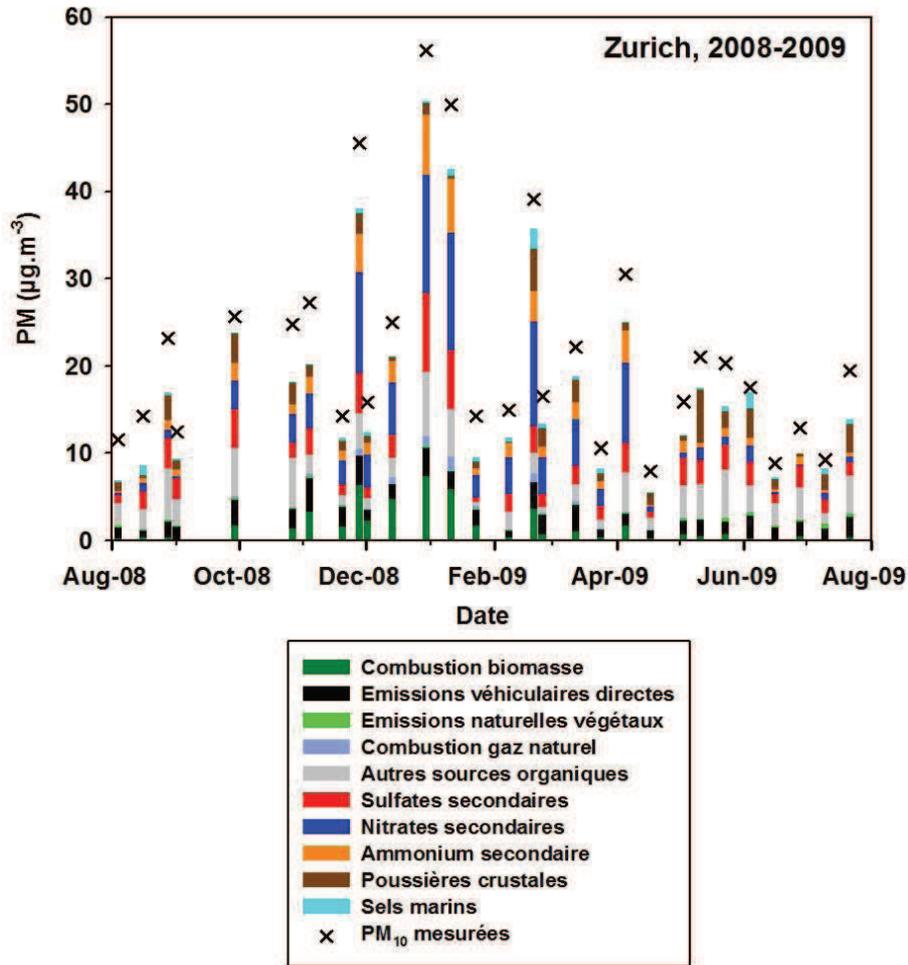


Figure 91 : Contributions des sources aux PM₁₀ et concentrations en PM₁₀ mesurées à Zurich de août 2008 à juillet 2009.

II. Comparaison avec l'approche métaux-éléments traces/PMF

1. L'approche métaux-éléments traces/PMF

L'approche métaux-éléments traces/PMF a été développée par l'équipe de recherche de l'EMPA dans le cadre d'une large étude sur les sources de PM menée sur cinq sites en Suisse dont le site de Zurich.

Dans cette approche, le modèle PMF (Positive Matrix Factorization) réalise une analyse factorielle des données en composés majeurs des PM (OC, EC, espèces ioniques) et en métaux et éléments traces (21 composés métalliques ou éléments en traces ont été utilisés).

Cette approche ne nécessite pas l'utilisation de profils de sources ou le choix de composés traceurs comme dans le modèle CMB mais doit être appliquée sur une longue série de données d'où une application à une série temporelle d'un an de août 2008 à juillet 2009. Dans ce modèle, la concentration en espèce i le jour j est décrite ainsi (cf. Chapitre 1 – Méthodologies quantitatives d'études des sources) :

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} \cdot f_{kj} + e_{ij}$$

L'application du modèle PMF a permis d'identifier six facteurs correspondant chacun à des sources d'émissions différentes :

- combustion de bois,
- trafic,
- poussières minérales,
- sources secondaires de sulfates,
- sources secondaires de nitrates,
- émissions véhiculaires indirectes : sels de routes et poussières enrichies en sodium et magnésium correspondant aux poussières remises en suspension par le transport.

L'identification des sources se fait grâce aux composés majeurs caractérisant le facteur. Ainsi par exemple, le facteur correspondant à la combustion de bois est caractérisé par une prédominance de l'OC, l'EC, le potassium et le rubidium (Hueglin et al., 2010).

Le modèle PMF estime les contributions de ces sources aux PM, à l'OC, à l'EC mais également à chaque composé utilisé dans le modèle.

2. Comparaison des approches

Comme décrit précédemment, les approches monotracteur et CMB s'appuient sur la fraction organique des PM ou sur certaines espèces ioniques pour l'estimation des dust et sels marins et sur des relations mathématiques pour estimer les contributions des sources à l'OM ou aux PM. Elles permettent à elles deux d'estimer les contributions des sources suivantes aux PM :

- combustion de biomasse,
- émissions véhiculaires directes,
- combustion de gaz naturel (et de fioul domestique dans certains cas),
- émissions naturelles des végétaux,
- poussières crustales,
- sels marins,
- sources secondaires de sulfates,
- sources secondaires de nitrates,
- sources secondaires d'ammonium,
- autres sources d'aérosols organiques attribuées aux AOS.

La combinaison des approches monotracteur et CMB est appelée par la suite « approche Organique-CMB ». Elle est comparée à l'approche métaux-éléments traces/PMF appelée plus simplement « approche Métaux-PMF ». Ces deux approches sont réalisées toutes les deux à partir de prélèvements sur filtre des PM et s'appuient chacune sur des fractions des PM complètement différentes : organique ou métallique, et sur des modèles différents : résolution d'une équation mathématique ou analyse factorielle.

Dans l'approche Organique-CMB, les contributions des poussières crustales aux PM représentent en réalité l'ensemble des processus de remise en suspension de poussières incluant à la fois les poussières minérales et les émissions véhiculaires indirectes. En revanche, l'approche Métaux-PMF permet la distinction entre ces deux phénomènes. D'autre part, la méthode Métaux-PMF ne permet pas l'estimation des contributions des AOS, des sels marins, des émissions naturelles des végétaux, ainsi que les combustions de gaz naturel et de fioul domestique.

Les contributions moyennes des sources aux PM₁₀ à différentes saisons estimées par les deux approches sont différentes (figure 92). Tout d'abord l'approche Métaux-PMF reconstruit entièrement les PM₁₀ voir les surestime légèrement alors qu'une fraction des PM₁₀ n'est pas identifiée par l'approche Organique-CMB. Ensuite les contributions des sources diffèrent

entre les deux approches. Les différences entre les deux approches vont donc être étudiées à travers le rapport entre les estimations faites par les deux approches.

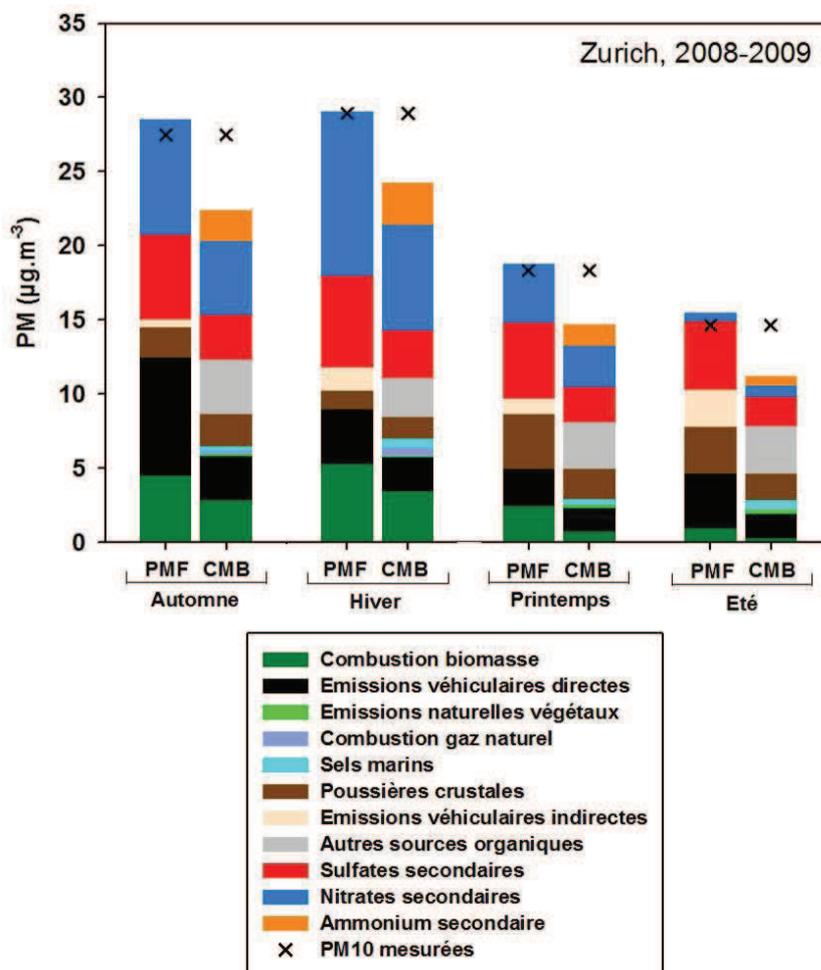


Figure 92 : Contributions des sources aux PM_{10} estimées par les approches Métaux-PMF et Organique-CMB et concentrations en PM_{10} mesurées ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) à Zurich en 2008-2009.

Les valeurs moyennes des rapports entre les concentrations en PM, OC et EC estimées par les deux approches pour chaque saison et pour l'année sont présentées sur la figure 93. Les deux approches conduisent à une estimation d'EC équivalente aux écart-types près et pour toutes les saisons étudiées. Le rapport des concentrations en OC estimées est inférieur à 0,7 pour toutes les saisons et varie en fonction des saisons. Il est minimal au printemps et en été avec une valeur de 0,3 et maximal en hiver atteignant 0,7. En moyenne sur l'année, il est de 0,5. L'approche Métaux-PMF reconstitue en moyenne sur l'année 102% de l'OC à partir des sources primaires et des émissions secondaires ioniques estimées par l'approche. Alors que l'approche Organique-CMB estime la contribution des sources primaires à l'OC à 45% mais la fraction non estimée est attribuée dans cette méthodologie à des AOS, non estimés par l'approche Métaux-PMF. Le ratio observé entre les deux approches pour l'estimation de l'OC peut donc être expliqué par deux hypothèses :

- l'approche Organique-CMB sous-estime les contributions de certaines sources primaires à l'OC,
- l'approche Métaux-PMF surestime les contributions des sources primaires afin de reconstituer la totalité de l'OC.

La comparaison des estimations de l'approche Organique-CMB et des mesures de ^{14}C pour les sources de carbone présentée précédemment a permis de montrer qu'en été une

fraction importante des aérosols carbonés provenait d'aérosols biogéniques secondaires. Or l'approche Métaux-PMF ne permet pas d'estimer cette source. Ces résultats semblent donc confirmer la deuxième hypothèse émise pour expliquer les différences d'estimation de l'OC observées entre les deux approches et un ratio entre les concentrations en OC estimées par les deux méthodologies faible.

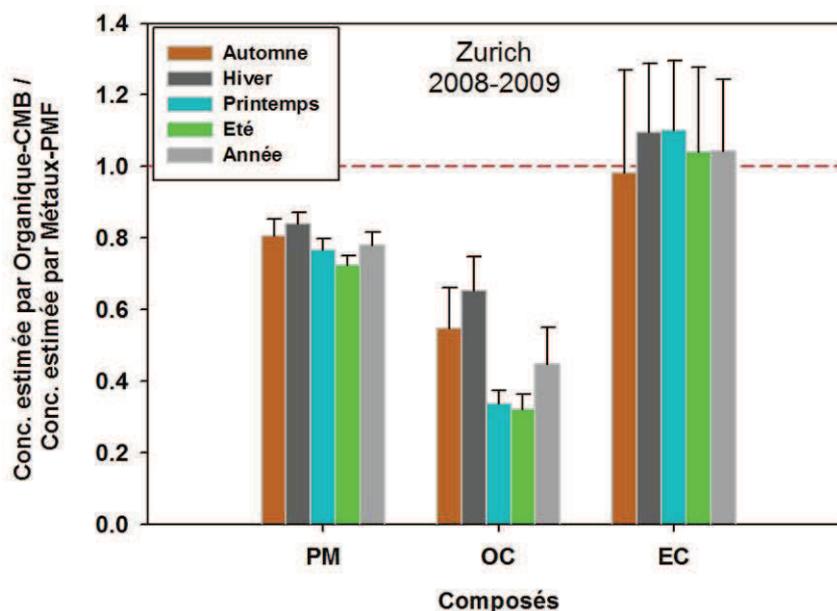


Figure 93 : Ratio entre les concentrations en PM, OC et EC estimées par les approches Organique-CMB et Métaux-PMF à Zurich en 2008-2009.

La concentration en PM estimée par l'approche Organique-CMB est inférieure à celle estimée par l'approche Métaux-PMF quelque soit la saison. Le rapport entre les deux estimations est stable au cours de l'année et est de 0,8. L'approche Métaux-PMF estime en moyenne sur l'année 102% des PM alors que l'approche Organique-CMB n'estime en moyenne que 79% des PM. L'approche Métaux-PMF permet donc d'estimer une fraction plus importante des PM. Deux hypothèses peuvent alors être faites :

- l'approche Organique-CMB sous-estime les PM en sous-estimant certaines sources notamment de par le fait qu'avec cette approche les contributions des poussières minérales et des émissions véhiculaires indirectes ne sont pas distinguées séparément ;
- l'approche Métaux-PMF surestime certaines sources par rapport à l'approche Organique-CMB. Notamment elle peut surestimer la contribution de la combustion de biomasse aux PM puisqu'elle s'appuie sur la concentration en potassium qui est certes un indicateur de la combustion de biomasse mais non univoque.

Les contributions moyennes aux PM de la combustion de biomasse (BB), des émissions véhiculaires directes (VEHD) et des sources secondaires en sulfates et nitrates estimées par les deux approches ont donc été comparées (figure 94). La contribution des poussières crustales (Dust) obtenue par l'approche Organique-CMB est également comparée avec la somme des contributions des poussières minérales et des émissions véhiculaires indirectes estimées par l'approche Métaux-PMF. La méthodologie CMB utilisée ne permet pas d'estimer les contributions des émissions véhiculaires indirectes aux PM car peu de profil d'émissions de cette source contenant une spéciation organique sont disponibles dans la littérature (Rogge et al., 1993c ; Robinson et al., 2005) et ces profils dépendent fortement du site sur lequel ils ont été réalisés. Ils ne peuvent donc pas être utilisés sur les sites que nous avons étudié.

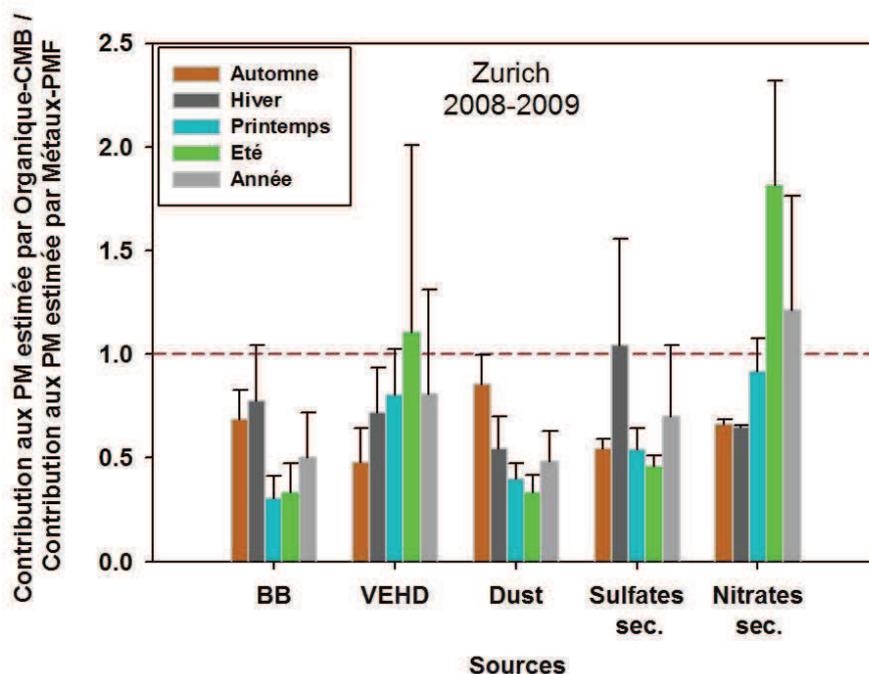


Figure 94 : Ratio entre les contributions des sources aux PM estimées par les approches Organique-CMB et Métaux-PMF à Zurich en 2008-2009.

Les contributions des sources aux PM estimées sont différentes entre les deux approches et varient en fonction de la saison pour une source donnée. Des hypothèses d'explication de ces différences sont proposées.

Pour la combustion de biomasse (BB), le ratio entre les contributions estimées par les deux approches est minimal au printemps et en été et maximal en hiver. L'approche Organique-CMB s'appuyant sur un traceur organique univoque de cette source, elle peut être considérée comme plus précise que l'approche Métaux-PMF utilisant des indicateurs de sources tel que le potassium mais présent également dans les émissions d'autres sources. Les différences observées sont donc probablement dues à une surestimation de cette source par l'approche Métaux-PMF notamment en été où d'autres sources de potassium existent.

Le rapport des contributions des émissions véhiculaires directes (VEHD) augmente entre l'hiver et l'été de 0,5 à 1,1. Cette variation peut s'expliquer par la sous-estimation de la contribution de cette source en été par l'approche Organique-CMB. En effet, l'estimation des contributions de cette source s'appuie sur la concentration en hopanes, traceurs organiques des émissions de VEHD, pouvant être dégradés en été par photochimie (cf. figure 85). Cette dégradation conduit alors à une sous-estimation de cette source. Alors que dans l'approche Métaux-PMF, l'estimation de cette source s'appuie sur neuf composés métalliques ou éléments en traces (Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Mo, Cd, Sb, Ba), ces composés étant plus stables dans l'atmosphère que les hopanes.

L'estimation des poussières crustales (Dust) par l'approche Organique-CMB est réalisée à partir de la concentration en calcium. L'approche Métaux-PMF utilisent différents métaux et éléments traces pour estimer spécifiquement les poussières minérales et les émissions véhiculaires indirectes. Le rapport entre les contributions estimées par les deux approches varie en fonction de la saison. Les contributions estimées par les deux approches sont équivalentes aux écart-types près en automne. En été, la contribution estimée par l'approche Métaux-PMF est deux fois supérieure à celle estimée par l'approche Organique-CMB. L'approche Métaux-PMF s'appuyant sur les métaux et éléments traces, composés majeurs des

poussières remises en suspension, est probablement plus adaptée à l'estimation de cette source. L'approche Organique-CMB sous-estime certainement cette source dont la contribution aux PM est plus importante en été.

De plus l'approche Métaux-PMF permet de calculer au sein des poussières crustales les contributions des poussières minérales et des émissions véhiculaires indirectes. La fraction minérale des poussières crustales est maximale au printemps représentant 77% de ces poussières. Les émissions véhiculaires indirectes représentent en moyenne annuelle 39% des poussières crustales et contribuent en moyenne à 10% des PM, la contribution maximale aux PM étant observée en été : 18%. Les émissions véhiculaires indirectes constituent donc une source importante de PM que ne permet pas d'estimer l'approche Organique-CMB. Cependant dans l'approche Métaux-PMF, cette source est identifiée en utilisant notamment le sodium. Elle comprend donc les poussières enrichies en sodium qui peuvent être des sels marins ou des sels de route. Si dans le cas du site de Zurich les sels marins ne doivent pas être très présents, des précautions doivent être prise dans le cas d'une application pour des sites sous influence maritime.

La comparaison des estimations des sources secondaires ioniques est différente entre les sources de sulfates et de nitrates. L'approche Organique-CMB estime les concentrations en espèces ioniques secondaires en déduisant de la concentration totale en sulfate ou nitrate, la part attribuée aux sources primaires alors que l'approche Métaux-PMF identifie cette source par un facteur enrichi en espèces ioniques.

Pour l'estimation des sulfates secondaires, les deux approches sont équivalentes en hiver. Aux autres saisons, l'estimation par l'approche Métaux-PMF est deux fois supérieure à celle de l'approche Organique-CMB. Par l'approche Organique-CMB, la contribution des sulfates secondaires aux PM est stable au cours de l'année. Mais avec l'approche Métaux-PMF, elle augmente en été.

Les concentrations en nitrates secondaires estimées par les deux approches sont équivalentes en hiver. Mais en été, le rapport entre les concentrations estimées par les deux approches est de 1,8. Si des sources primaires de nitrates sont sous-estimées en été par l'approche Organique-CMB, cela peut conduire à une surestimation des nitrates secondaires. Les sources secondaires d'espèces ioniques sont comme toutes sources d'aérosols secondaires difficiles à estimer. Dans les deux approches, des incertitudes persistent et il est difficile de conclure sur les limites de chacune des approches pour l'estimation des contributions de ces sources aux PM.

La comparaison des deux approches est complexe. Nous pouvons difficilement déterminer avec certitude quelle est l'approche qui surestime la source ou celle qui la sous-estime.

Cependant, certains avantages et limites des deux approches ont pu être identifiés à partir de cette comparaison.

Pour l'approche Organique-CMB, les limites sont :

- l'impossibilité de déterminer la contribution des émissions véhiculaires indirectes aux PM alors que la contribution de cette source est estimée comprise entre 10 et 18% selon la saison,
- la sous-estimation de la contribution des émissions véhiculaires directes aux PM en été pouvant être due à une dégradation photochimique des traceurs organiques de cette source.

L'approche Organique-CMB permet :

- d'estimer la contribution des AOS aux PM,
- une estimation plus précise de la contribution de la combustion de biomasse aux PM,
- d'estimer de manière distincte la contribution des sels marins aux PM.

Pour l'approche Métaux-PMF, les limites sont :

- l'impossibilité d'estimer les contributions des AOS à l'OC qui peuvent représenter une fraction importante de l'aérosol carboné en été. Ce manque peut alors conduire à une surestimation des contributions des sources primaires à l'OC ;
- une surestimation de la contribution de la combustion de biomasse aux PM ;
- une non-distinction des contributions des sels marins et des sels de route.

Mais cette approche permet une meilleure estimation des poussières crustales en distinguant les poussières minérales des poussières émises de manière indirecte par le trafic. De plus, de manière plus générale, une proportion plus importante des PM est estimée par cette approche.

L'approche Organique-CMB peut donc être privilégiée pour l'étude des sources d'aérosols organiques alors que l'approche Métaux-CMB permet une meilleure estimation des sources d'aérosols minérales.

De plus, le CMB nécessite une connaissance préalable des profils chimiques des sources. Il serait donc nécessaire d'établir un profil d'émissions véhiculaires indirectes pour pouvoir prendre en compte cette source dans la méthodologie en utilisant des métaux comme composés traceurs pour la résolution du système d'équations. Cependant cette méthodologie a l'avantage contrairement aux PMF de pouvoir être appliquée sur un nombre réduit d'échantillons.

Il pourrait également être intéressant d'appliquer le modèle PMF à une base de données contenant la spéciation métallique et la spéciation organique afin de prendre en compte les composés organiques traceurs univoques des sources étudiées tout en ayant aucune obligation de choisir des profils de sources comme dans le CMB.

B. Adaptations et limites d'application des méthodologies sur différents sites

Au cours du chapitre 1, nous avons vu que la spécificité géographique des vallées de montagnes peut conduire à des phénomènes d'accumulation des polluants. Notre étude s'est donc focalisée sur des sites de vallées alpines en particulier en hiver lorsque la météorologie favorise les phénomènes d'inversion thermique conduisant à des épisodes de pollution particulaire. Ainsi, les sites de Lanslebourg, Passy, Chamonix, Lescheraines et Magadino ont été étudiés. Ces sites présentent chacun des particularités de sources d'émissions de particules et sont tous largement impactés par la combustion de biomasse en hiver de part le chauffage au bois-énergie très répandu en vallées alpines. En opposition à ces sites, un site sous influence marine a également été étudié : le site de Sarzeau (Programme ParticulAir). Ces différents sites sont localisés sur la figure 29 du chapitre 2.

I. Caractéristiques des sites

1. Lanslebourg : utilisation de bois résineux

Lanslebourg est une petite commune de 600 habitants environ située à 1420 mètres d'altitude en Haute-Maurienne dans le département de la Savoie. D'après les données du cadastre d'émissions réalisé en 2007 (données Air-APS extraites des enquêtes INSEE), la répartition des modes de chauffage principaux utilisés dans la commune en nombre de foyers en résidence principale selon le type d'énergie est la suivante : 43% de fioul, 28% de bois et 29% d'électrique. Le fioul domestique est donc l'énergie principale utilisée pour le chauffage sur cette commune. De plus, le bois-énergie est très utilisé comme énergie d'appoint ou principale pour le chauffage domestique individuel et collectif ou l'eau chaude sanitaire (d'après l'enquête ASDER²⁷ réalisée dans le cadre de l'étude « Etat des lieux de la qualité de l'air et impact du brûlage du bois sur la commune de Lanslebourg » effectuée en 2010). L'utilisation du bois-énergie est favorisée par la pratique de l'affouage réalisée sur la commune qui possède un vaste territoire de forêts communales constituées essentiellement de conifères. Enfin, le tourisme est développé sur cette commune accueillant en particulier un tourisme de sports d'hiver puisque la commune dispose d'une station de ski alpin (station Lanslebourg Val Cenis).

Les particularités de ce site sont donc :

- commune située en altitude élevée : climat montagnard d'altitude,
- commune touristique en particulier pendant la saison hivernale,
- énergie principale utilisée pour le chauffage : fioul domestique,
- combustion de bois résineux pour le chauffage (bois tendre).

2. Chamonix : vallée encaissée et impact du trafic routier transalpin

L'agglomération de Chamonix-Mont-Blanc compte environ 9000 habitants et est située à 1035 mètres d'altitude dans la vallée de Chamonix au pied du Mont-Blanc culminant à 4807 mètres. La topographie est donc très marquée et la vallée fortement encaissée. De plus, la vallée de Chamonix située à la frontière italienne reçoit un trafic routier international important empruntant le tunnel du Mont-Blanc vers l'Italie. En 2007, le trafic moyen journalier sur l'autoroute du Mont-Blanc était de 22180 véhicules (données Autoroutes et Tunnel du Mont-Blanc). Les sources de polluants atmosphériques ainsi que leur dispersion

²⁷ Association Savoyarde pour le Développement des Energies Renouvelables.

dans cette vallée ont été étudiées lors du programme POVA entre les étés 2000 et 2003²⁸. Les résultats obtenus au cours de ce programme en hiver montrent la prédominance du trafic routier et de la combustion de biomasse comme sources d'émissions de polluants atmosphériques ainsi que l'existence de phénomènes d'accumulation des polluants dans la vallée en raison de la présence de couches d'inversion. D'après le cadastre d'émissions réalisé en 2005 dans le couloir alpin vers le tunnel du Mont-Blanc, la répartition des émissions de PM₁₀ entre les véhicules légers et les poids lourds est de 40%-60% pour une répartition du trafic de 65%-35%²⁹.

Ce site a donc été choisi pour tester nos méthodologies sur un site impacté par le trafic situé en vallée encaissée où les circulations de masse d'air sont limitées et l'accumulation de polluants provenant de sources locales est importante.

3. Passy : source industrielle émettrice de HAP

Passy est une commune située dans la vallée de l'Arve en Haute-Savoie où réside un peu moins de 12000 habitants. De nombreux dépassements des valeurs limites en PM sont observés sur cette commune en particulier en hiver. De plus, les épisodes de dépassement en PM s'accompagnent également de fortes concentrations en HAP avec un dépassement de la valeur cible en BaP de 1 ng.m⁻³ en moyenne annuelle mis en évidence par de précédents travaux réalisés par Air-APS. A proximité du site de prélèvement choisi pour cette étude (~ 1 km) se situe l'établissement SGL Carbon SAS fabriquant des électrodes en carbone pour l'électrometallurgie. La combustion de carbone est réalisée à l'aide de four utilisant comme énergie le gaz naturel. Selon le registre français des émissions polluantes de 2009³⁰, l'établissement SGL Carbon SAS était classé parmi les installations fortement émettrices de HAP dans l'air. En 2009 (inventaire le plus récent disponible), il était le 6^{ème} établissement français émetteur en HAP atmosphérique émettant 421 kg de HAP par an. D'après le cadastre d'émissions réalisé en 2007 (données Air-APS extraites des enquêtes INSEE), les émissions industrielles représentaient 96% des émissions de BaP à Passy. Mais depuis 2009 l'établissement est équipé d'un incinérateur en sortie de la cheminée qui émettait 80% des émissions de HAP de l'usine (l'usine rejette ces émissions par plusieurs cheminées)³¹.

La répartition des modes de chauffage principaux utilisés dans la commune en nombre de foyers en résidence principale selon le type d'énergie était en 2007 la suivante : 46% de fioul, 14% de bois, 13% de gaz et 29% d'électrique (données Air-APS extraites des enquêtes INSEE).

Les méthodologies d'études des sources ont donc été testées sur ce site comportant une source industrielle qui émet potentiellement des composés utilisés comme indicateurs de sources dans la méthodologie CMB.

4. Lescheraines : site rural

Dans le cadre du programme national Particul'Air, la composition chimique des particules a été étudiée sur neuf sites ruraux à différents périodes de l'année 2009. Parmi ces sites Lescheraines est une petite commune de fond de vallée d'environ 750 habitants située en Savoie à 649 mètres d'altitude dans le massif des Bauges. La répartition des énergies utilisées

²⁸ Rapport final du programme Primequal 2 – Predit – Pollution des Vallées Alpines (POVA), décembre 2005.

²⁹ Rapport de synthèse du projet MONITRAF, février 2008, programme INTERREG III B Espace alpin, projet financé par l'U.E.

³⁰ Réalisé par la Direction Générale de la Prévention des Risques du Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable, des Transports et du Logement.

³¹ Rapport Air-APS « Suivi des polluants réglementés dans la vallée de l'Arve », janvier 2011.

pour le chauffage domestique en nombre de foyers sur la commune était en 2007 de 24% de fioul, 37% de bois et 39% d'électricité. Le bois est donc la deuxième énergie utilisée pour le chauffage sur la commune après l'électricité.

Parmi les activités industrielles de la commune, trois entreprises ont été recensées comme émettrices de particules, en particulier de PM₁₀. Ces trois entreprises appartiennent au secteur d'activité du bois. De plus, ce site étant situé en zone rurale, les activités agricoles peuvent également être une source de PM.

Ainsi, ce site permet l'application des méthodologies d'études des sources d'émissions de particules en milieu rural de vallées alpines à différentes saisons. Cependant toutes les méthodologies n'ont pu être appliquées à l'ensemble des périodes d'études. La spéciation fine de la matière organique n'ayant pas été réalisée sur les prélèvements réalisés en mars, août, septembre et novembre 2009, la méthodologie CMB n'a pu être appliquée à ces périodes. Son application a donc été focalisée sur la période hivernale.

5. Magadino : site rural au sud du massif alpin suisse

En comparaison avec le site rural de Lescheraines, le site rural de Magadino en Suisse a été étudié. Cette étude a été réalisée dans le cadre d'une collaboration avec une équipe de recherche de l'EMPA. Magadino est situé à 196 mètres d'altitude dans le Sud du massif alpin suisse, au bord du lac Majeur et à environ 6 km de la frontière italienne. Peuplée d'environ 1600 habitants, Magadino a été rattachée depuis avril 2010 à d'autres collectivités pour former la commune de Gambarogno.

La répartition des énergies utilisées pour le chauffage domestique et l'eau chaude sanitaire sur cette commune n'est pas connue. Au niveau national, en Suisse, la répartition est la suivante : 52% de fioul, 12% de bois, 15% de gaz, 10% d'électricité et 11% d'autres énergies.

L'étude de ce site permet d'étendre l'application des méthodologies d'études des sources à un site de vallées alpines en Suisse où la topographie et les pratiques de chauffage peuvent être différentes de celles observées en France.

6. Sarzeau : site rural sous influence marine

En opposition géographique avec les sites de vallées alpines, le site rural de Sarzeau est situé au sud de Vannes entre le golf du Morbihan et l'océan Atlantique. Ce site est donc sous l'influence de sources naturelles marines d'émissions de particules.

L'énergie la plus utilisée sur la commune pour le chauffage principal est l'électricité représentant environ 60% des énergies. La seconde énergie la plus utilisée est le fioul. Le bois n'est utilisé comme énergie principale que dans 9% des logements.

Ainsi, l'étude menée sur ce site permet de tester nos méthodologies sur un site où les sources ainsi que les conditions météorologiques sont bien différentes de celles rencontrées en vallées alpines. Les méthodologies ont également été appliquées sur d'autres sites ruraux de topologies différentes dans le cadre du programme national ADEME-Particul'Air. Mais nous avons limité la présentation de ces résultats aux sites de topologies complètement différentes. Les autres résultats sont disponibles dans le rapport final du programme publié en juillet 2011 sur le site de l'ADEME.

II. Adaptations et limites des méthodologies

Plusieurs méthodologies d'études des sources de matière organique ou de PM ont été développées à Grenoble et présentées au cours du chapitre 4. Ces méthodologies reposent sur trois approches : une approche qualitative à partir de l'étude de ratios de composés, et deux approches quantitatives, les approches monotracteur et multi-traceurs CMB. Les conditions d'applications ainsi que leurs limites ont été déterminées en les appliquant sur les sites particuliers choisis et sont présentées dans cette partie.

1. Approches qualitatives ratio-ratio

Deux approches qualitatives ratio-ratio ont été présentées et utilisées précédemment. La première approche est basée sur des ratios entre deux hopanes et le carbone élémentaire. Cette approche permet d'étudier qualitativement la signature chimique des émissions véhiculaires du site ambiant étudié. La deuxième approche s'appuie sur la signature chimique de deux HAP lourds (BghiP et IP) normalisés par le carbone élémentaire. Elle permet de déterminer qualitativement les sources de combustion influençant majoritairement le site ambiant. Les approches ratio-ratio à partir des hopanes et des HAP ont ainsi été testées sur des sites présentant des particularités de sources d'émissions.

Cette approche repose sur deux hypothèses. La première hypothèse est que les composés utilisés sont stables chimiquement entre la source d'émissions et le site récepteur. La seconde hypothèse est que toutes les sources du composé majeur des PM utilisé pour normaliser les signatures chimiques des traceurs ou indicateurs de sources sont prises en compte dans l'approche. Ces deux hypothèses peuvent induire des limites à cette approche. Elles ont été identifiées en appliquant l'approche à des sites particuliers et sont présentées ci-après.

a) Approche ratio-ratio à partir d'hopanes

Nous avons vu précédemment lors de l'étude des sources d'émissions véhiculaires à Grenoble en été que les hopanes pouvaient être dégradés par des réactions photochimiques et que cette dégradation entraîne une diminution des ratios hopanes/EC. Une dégradation des hopanes avait également été observée à Marseille en été dans le cadre du programme FORMES (El Haddad et al., 2011a). Ainsi, dans le cas où les composés traceurs utilisés ne sont pas stables chimiquement, la signature chimique particulière de ces traceurs observée est donc due non seulement à l'influence de sources d'émissions mais aussi aux phénomènes de réactivité chimique. L'utilisation de cette approche, et de manière plus générale de ces traceurs de sources dans les approches qualitatives et quantitatives d'études des sources, est donc limitée à des conditions où ils peuvent être considérés comme stables chimiquement au regard du temps de transit depuis leur source jusqu'au site récepteur.

Pour la majorité des sites de fond étudiés en France en particulier en milieu urbain, la signature chimique en hopanes, traceurs des émissions véhiculaires, est semblable à celle mesurée en tunnel français où circulent des véhicules légers publiée par El Haddad et al. (2009) dont le profil chimique est utilisé dans la méthodologie CMB pour l'estimation des émissions véhiculaires directes (figure 95). Cependant, pour certains sites ruraux, la signature chimique en hopanes est différente de celle des émissions de véhicules légers mesurées en tunnel. En particulier, lors des études réalisées à Lanslebourg et à Magadino, deux sites ruraux, les signatures chimiques des émissions véhiculaires directes observées sont particulières.

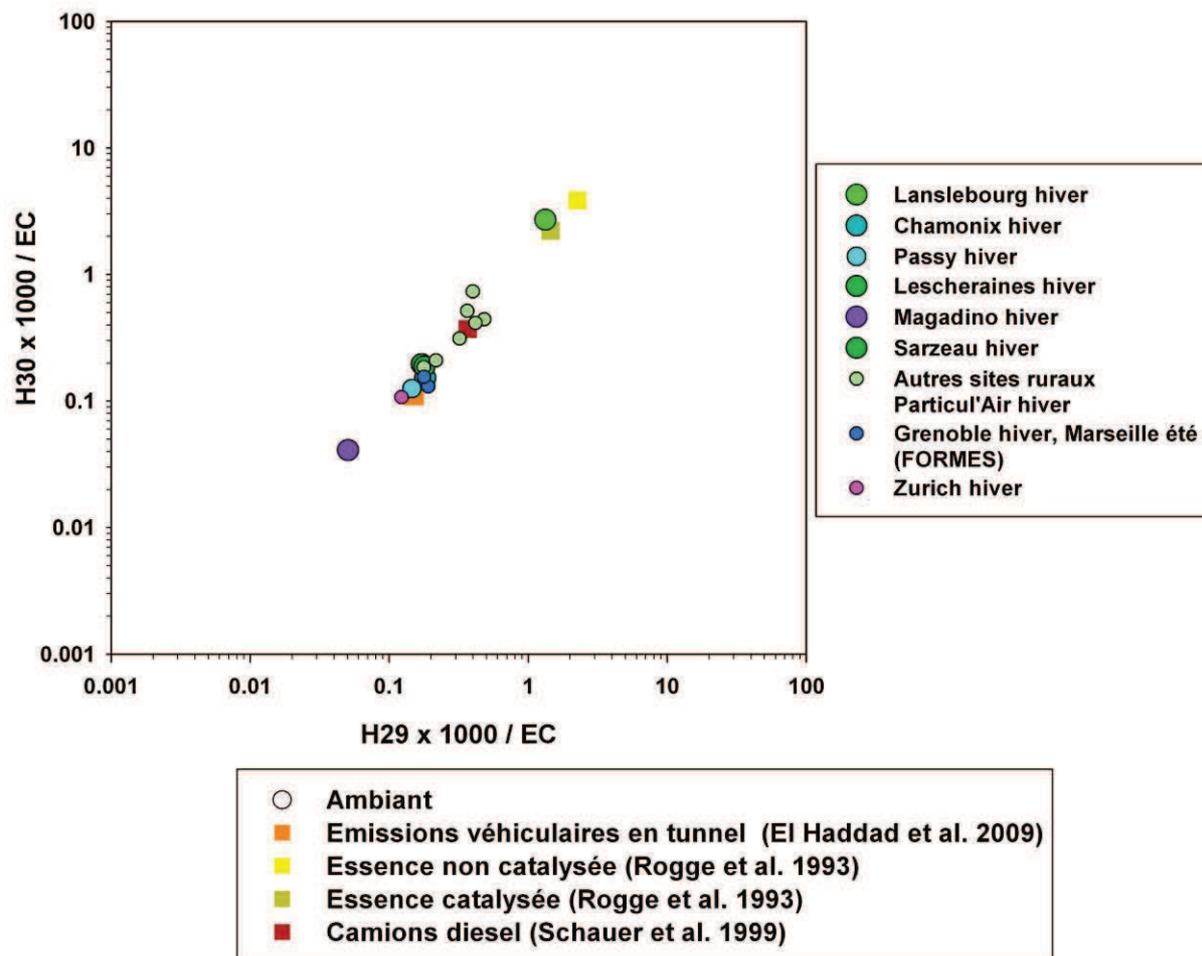


Figure 95 : Approche ratio-ratio pour l'étude des émissions véhiculaires directes sur les différents sites étudiés.

A Lanslebourg, la signature chimique en terme de rapport Hopane/EC des émissions véhiculaires directes est différente en fonction de la saison (figure 96). Au printemps (avril 2010) le nuage de point est proche de la signature obtenue par des mesures en tunnel en France. En été (juillet 2010), ils n'ont pu être étudiés durant cette saison car les concentrations en hopanes étaient inférieures aux limites de détection des techniques analytiques utilisées. A l'automne (décembre 2010), les ratios sont légèrement inférieurs à ceux des émissions en tunnel.

Mais en hiver (janvier 2010), les signatures chimiques sont très dispersées et se situent entre les points représentatifs des émissions de camions à motorisation diesel et des émissions de véhicules à essence. Pour deux jours de prélèvements (18 et 26 janvier 2010), les ratios Hopanes/EC sont même supérieurs à ceux des émissions de véhicules à essence alors qu'aucun autre phénomène particulier n'est observé pour les autres composés organiques ces jours-là. Des phénomènes particuliers d'influence de sources ou d'évolutions chimiques des composés semblent donc se produire sur ce site et à cette saison. Alors qu'à Grenoble, à la même saison, les signatures chimiques observées étaient stables et proches de la signature chimique d'émissions de véhicules légers en tunnel. Le site de prélèvements est situé sur un parking au centre du village où le trafic peut être important en hiver de part le tourisme des sports d'hiver et de plus, le village a accueilli une grande course de chiens de traîneaux au cours de la campagne de prélèvements (La Grande Odyssée, étape à Lanslebourg le 16/01/2010). Bien que le trafic routier touristique soit constitué en majeure partie de véhicules légers, la signature chimique sur ce site en hiver est différente de celle mesurée en tunnel.

Pour la quantification des sources par le CMB, le profil d'émissions véhiculaires utilisé sur ce site a donc été adapté à la saison : le profil de camions diesel est utilisé en hiver et le profil réalisé en tunnel français est choisi pour les autres saisons.

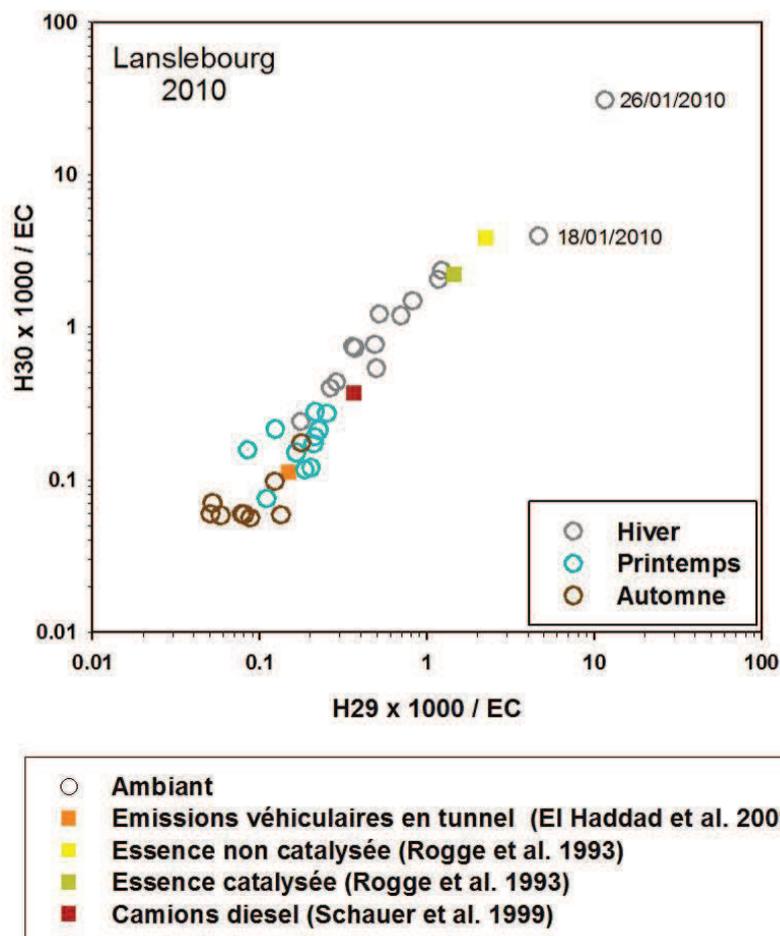


Figure 96 : Approche ratio-ratio pour l'étude des émissions véhiculaires directes à Lanslebourg en hiver, au printemps et à l'automne 2010.

A Magadino, site rural situé dans le Sud de la Suisse, les ratios hopanes/EC mesurés sont inférieurs à ceux des profils d'émissions véhiculaires de la littérature, quelque soit la saison (figure 97). Aucun effet de saisonnalité n'est observé. Plusieurs interprétations sont alors possibles :

- les profils de la littérature réalisés pour les parcs automobiles français ou américain ne sont pas adaptés à ce site Suisse, ce qui semble pourtant en contradiction avec les résultats obtenus sur le site de Zurich également étudié où le profil réalisé en tunnel est bien adapté (résultats présentés dans la partie A de ce chapitre) ;
- une autre source importante d'EC est présente sur ce site tout au long de l'année mais pourtant l'étude des sources par la méthodologie Métaux-PMF réalisée sur ce site par Hueglin et al. (2010) identifie deux sources majoritaires d'EC : les émissions véhiculaires directes et la combustion de biomasse ;
- une source importante d'EC est présente en hiver et une dégradation des hopanes se produit en été, ces deux phénomènes agissant sur la signature chimique en hopanes observée.

En hiver, les ratios HAP/EC montrent une forte influence de la combustion de biomasse. Les traceurs organiques de cette source représentent 90% de l'OM identifiée. Et enfin l'approche Métaux-PMF estime la contribution de la combustion de biomasse à l'EC en hiver à 58%

contre une contribution du trafic à l'EC de 35% (Hueglin et al., 2010) alors que le reste de l'année la contribution à l'EC du trafic est en moyenne trois fois supérieure à celle de la combustion de biomasse.

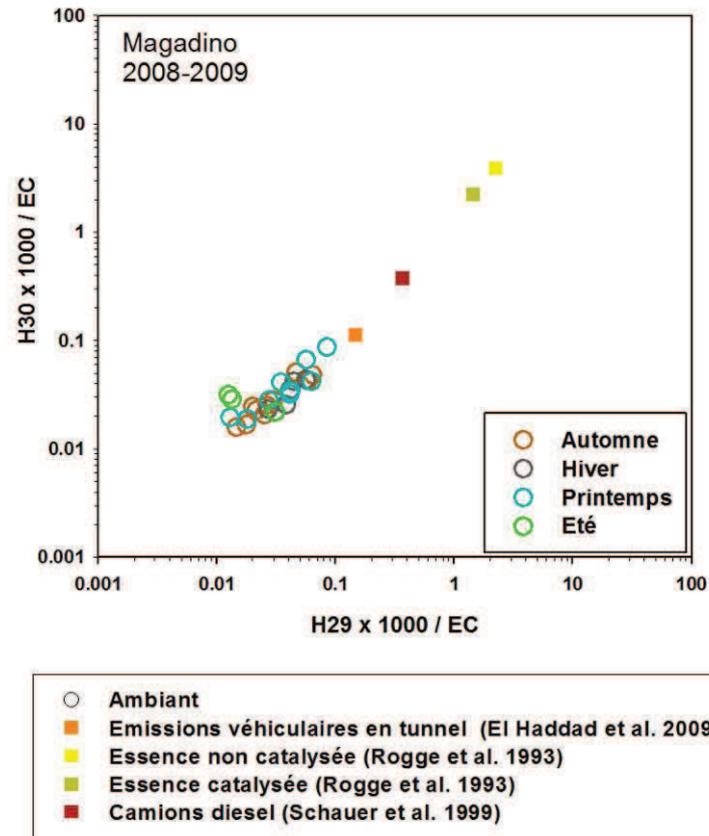


Figure 97 : Approche ratio-ratio pour l'étude des émissions véhiculaires directes à Magadino (Suisse) à l'automne, en hiver, au printemps et en été 2008-2009.

De plus, la variation temporelle sur l'ensemble de la période d'étude (2008-2009) des concentrations en hopane H30 (le plus abondant des hopanes mesurés) est asynchrone à celle de la concentration en ozone. C'est-à-dire qu'une augmentation de la teneur en ozone entraîne une diminution de la concentration en H30 et vice versa. Ce résultat semble confirmer la possible dégradation des hopanes sur ce site en particulier en été lorsque les concentrations en ozone augmentent par rapport au reste de l'année.

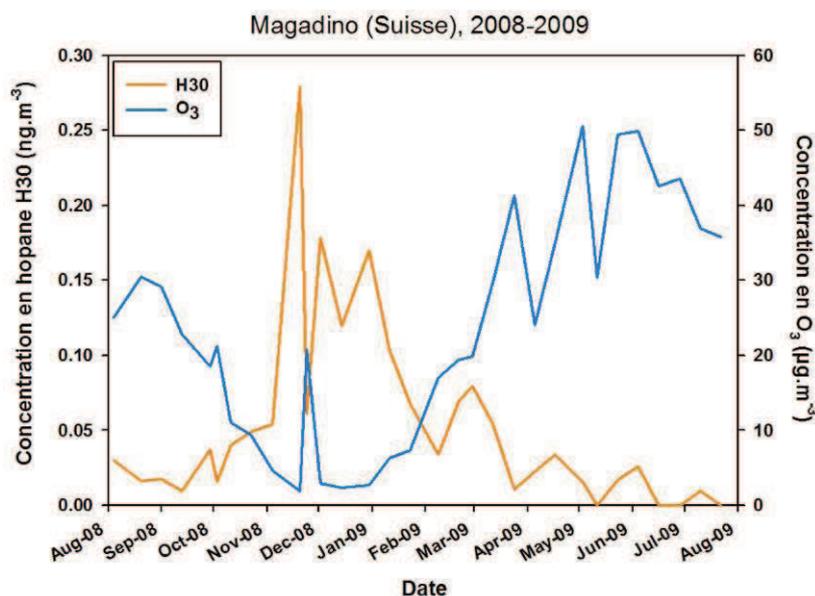


Figure 98 : Evolutions temporelles des concentrations en H30 (ng.m⁻³) et ozone (µg.m⁻³) à Magadino en 2008-2009.

La signature chimique en hopanes sur ce site semble donc influencée à la fois par des phénomènes de sources d'émissions et de dégradation photochimique de ces composés. Néanmoins, le profil utilisé dans le CMB est le profil des émissions véhiculaires en tunnel, ce profil étant le plus proche de la signature chimique des émissions véhiculaires de ce site.

b) Approche ratio-ratio à partir de HAP

Les HAP étant des indicateurs des sources de combustion, leur utilisation dans l'approche ratio-ratio permet d'étudier qualitativement l'influence des différentes sources de combustion sur le site étudié.

L'approche qualitative ratio-ratio pour l'étude des sources de combustion a été appliquée sur l'ensemble des sites étudiés en hiver (figure 99). Pour tous les sites étudiés, les signatures chimiques en HAP vis-à-vis de l'EC observées résultent de l'influence de deux sources : la combustion de biomasse et les émissions véhiculaires directes mesurées en tunnel. A Chamonix, l'influence des émissions véhiculaires directes semble plus importante que sur les autres sites. A Lescheraines et Passy, la signature des HAP est plus marquée par l'influence de la combustion de biomasse.

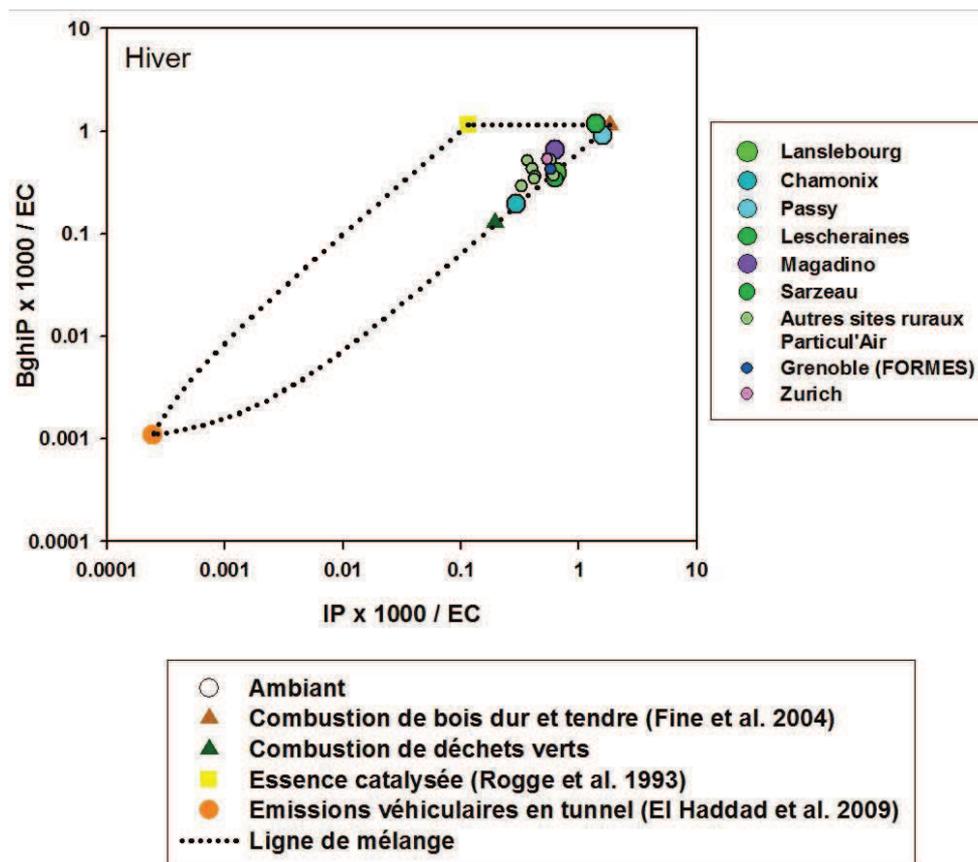


Figure 99 : Approche ratio-ratio pour l'étude des sources de combustion sur les différents sites étudiés en hiver.

Une des premières limites de cette méthodologie est que les signatures chimiques des sources de combustion influençant le site doivent être connues. Notamment, une source industrielle fortement émettrice de HAP est présente sur le site de Passy, et de nombreux dépassements de la valeur limite réglementaire autorisée en BaP sont observés sur ce site. La qualité de l'air est donc surveillée sur ce site par Air-APS et notre étude a été réalisée dans le cadre du suivi annuel 2010 des polluants réglementées³². Mais les ratios HAP/EC à l'émission de la source industrielle n'ont jamais été mesurés, seules des mesures en HAP ayant été réalisées dans les émissions de l'usine dans le cadre de mesures réglementaires. Aucun jeu de donnée n'est donc disponible pour visualiser cette source dans l'approche ratio-ratio. Cependant, un profil d'émissions de production de coke, activité proche à celle de l'usine de Passy, est disponible dans la littérature (Weitkamp et al., 2005) et a donc été inséré dans l'approche ratio-ratio pour l'étude des sources de combustion à Passy en février 2010 (figure 100), en gardant à l'esprit les incertitudes associées à cette démarche. La signature chimique en HAP normalisés par le carbone élémentaire ne semble pas influencée par les émissions de production de coke. La combustion de biomasse semble être la source de combustion majeure influençant la signature chimique en HAP sur ce site. Plusieurs hypothèses peuvent être faites sur la signature chimique en HAP au sein de la fraction carbonée des PM à partir de cette approche :

- la source industrielle influence la signature chimique sur le site mais le profil de production de coke n'est pas adapté aux émissions de l'usine SGL Carbon de Passy dont le profil serait proche de celui de la combustion du bois,

³² « Suivi des polluants réglementés dans la vallée de l'Arve - 2010 », rapport Air-APS, publié en janvier 2011.

- la signature chimique en hiver sur ce site est influencée majoritairement par la combustion du bois et l'influence de l'usine est mineure.

Il se révèle donc indispensable de connaître la signature chimique en HAP au sein de la fraction carbonée des PM dans les émissions de l'usine mais également d'appliquer l'approche ratio-ratio pour l'étude des sources de combustion à une saison où les émissions de combustion du bois sont plus faibles.

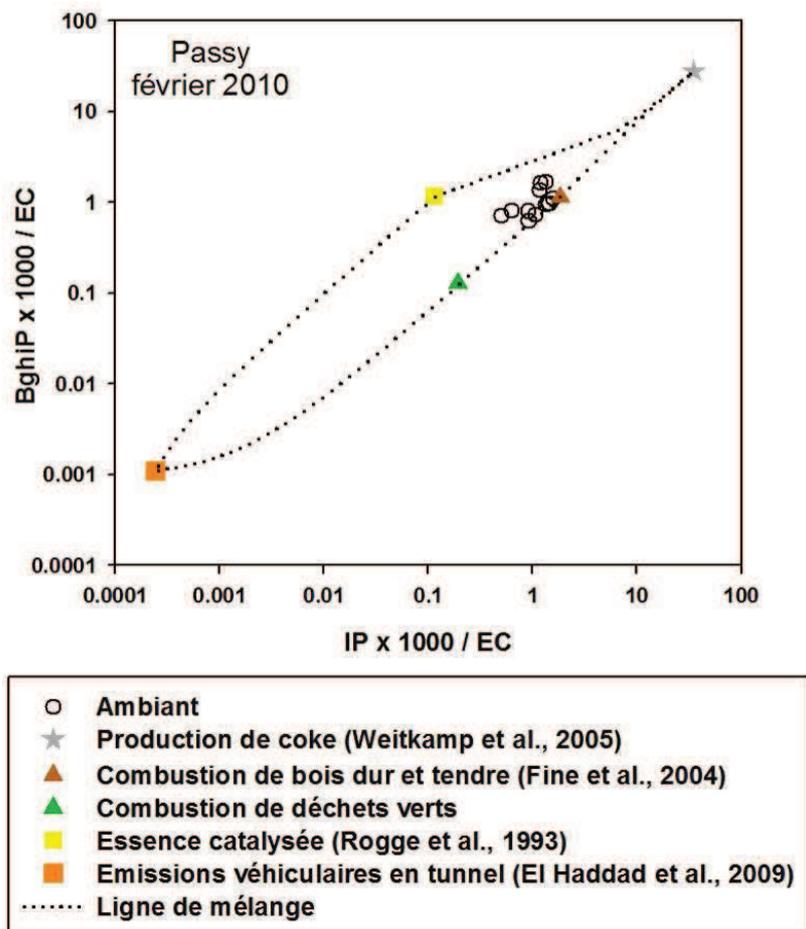


Figure 100 : Approche ratio-ratio HAP/EC pour l'étude des sources de combustion à Passy en février 2010.

Des mesures de HAP ayant été réalisées pour les émissions de cette usine mais sans caractérisation de la composition chimique globale des PM, l'approche ratio-ratio a été appliquée à ce site mais en normalisant deux HAP par un troisième. Cette approche ne permet donc d'étudier uniquement les contributions des sources de combustion à la signature chimique en HAP et non à une fraction globale des PM. Les HAP choisis pour cette approche sont des HAP lourds afin qu'ils soient présents majoritairement dans la fraction particulaire des aérosols, seule fraction prise en compte dans les profils d'émissions des sources et sont les HAP utilisés dans la méthodologie CMB pour la quantification de l'influence des sources d'émissions. Ainsi est représenté le ratio benzo[b+k]fluoranthène/Indéno[1,2,3-cd]pyrène (BbkF/IP) en fonction du ratio benzo[ghi]pérylène/Indéno[1,2,3-cd]pyrène (BghiP/IP) à Passy en hiver (14 échantillons prélevés du 13 au 26 février 2010) et pour différentes sources de combustion (figure 101).

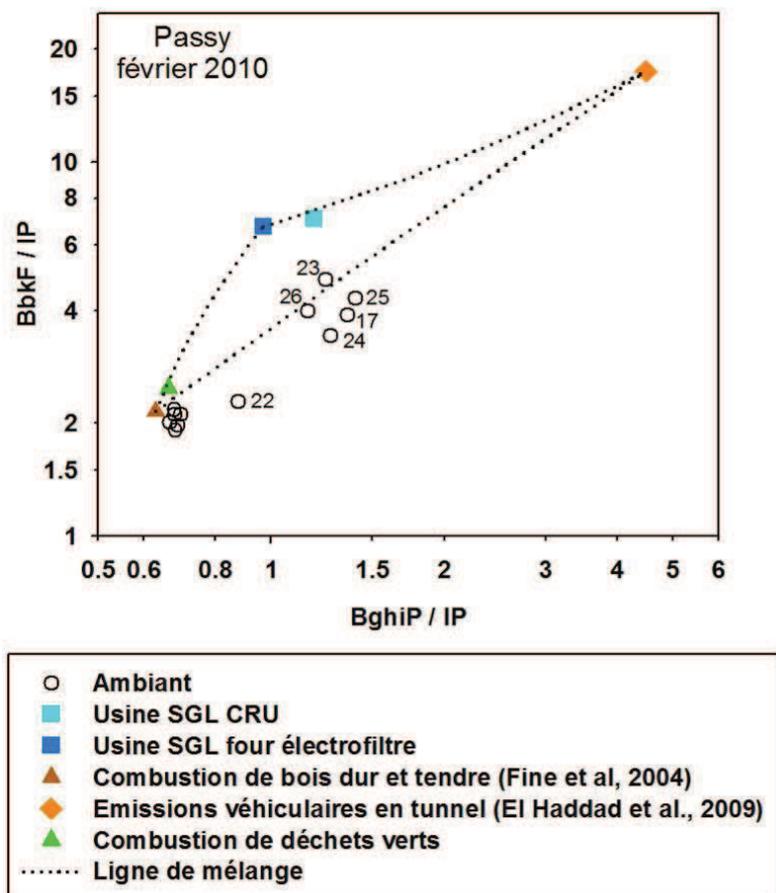


Figure 101 : Approche ratio-ratio BbkF/IP vs BghiP/IP pour l'étude des contributions des sources de combustion aux HAP à Passy en février 2010.

L'usine SGL Carbon dispose de différents procédés de fabrication dont les émissions sont rejetées de manière indépendante. Dans l'approche ratio-ratio sont reportés les profils chimiques d'émissions mesurés aux deux points de rejets des émissions de l'usine les plus émetteurs de HAP. Par cette approche, deux signatures chimiques différentes sont observées. Pour un premier cluster de 8 échantillons, la source majeure de HAP particulaires identifiée est la combustion de bois. Pour un deuxième groupe de 6 échantillons plus dispersés, les émissions véhiculaires semblent également influencer la signature chimique en HAP. Ces échantillons correspondent à la fin de la période de prélèvements (du lundi 22 au vendredi 26 février 2010) au cours de laquelle la température était plus élevée que le début de la campagne et également au prélèvement du 17/02/2010 (mercredi) pour lequel un pic de pollution est observé : la concentration en PM_{10} dépasse la valeur limite autorisée s'accompagnant d'un pic en NO et NO_2 (figure 102). Ce deuxième groupe d'échantillons pour lequel l'influence des émissions véhiculaires sur la signature chimique en HAP est plus importante correspond donc à des périodes où le trafic routier de poids lourds peut être plus intense et/ou à une période météorologique de température plus élevée pouvant influencer la dispersion des polluants. Par contre, la signature chimique en HAP particulaires de l'usine ne semble pas influencer le site ambiant. Mais il serait nécessaire d'appliquer cette approche également sur des HAP présents en phase gazeuse.

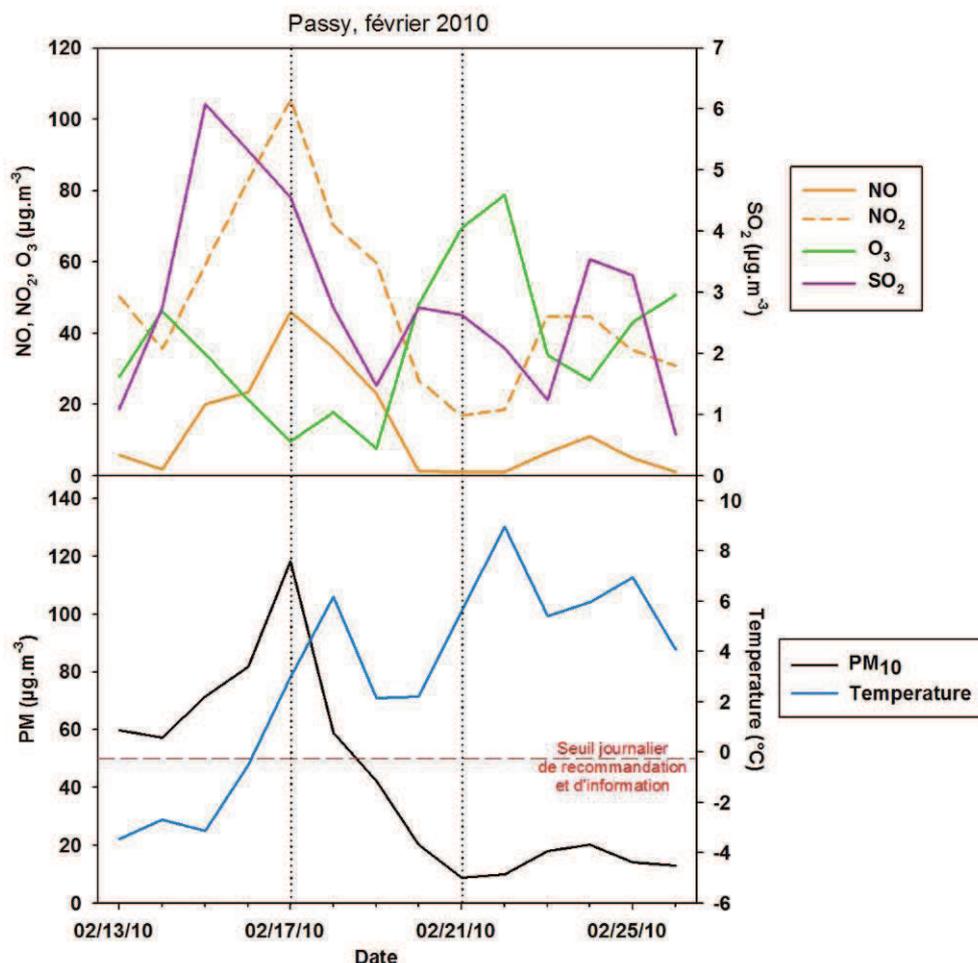


Figure 102 : Evolutions temporelles des polluants réglementés et de la température à Passy en février 2010.

De plus, les concentrations en benzo[a]pyrène (BaP) dépassent sur ce site les limites autorisées par la législation française (moyenne annuelle de $2,6 \text{ ng.m}^{-3}$ alors que la limite autorisée est à 1 ng.m^{-3}) et atteignent des concentrations très élevées. Ainsi par exemple la concentration moyenne en B(a)P a été de 5 ng.m^{-3} en février 2010 avec une concentration maximale journalière observée durant notre étude de 18 ng.m^{-3} . Le cadastre d'émissions réalisé sur ce site en 2007 montre que 96% des émissions de BaP seraient industrielles. L'approche ratio-ratio sur les HAP a donc été testée en normalisant le BbkF et le BghiP par le BaP afin d'étudier les sources de ces composés. Cependant, cette nouvelle démarche doit être abordée avec précaution en raison de la réactivité du BaP, pouvant être dégradé dans l'atmosphère en particulier en présence d'ozone (cf. Chapitre 1 – Spéciation de la fraction organique). De plus, les prélèvements ont été réalisés sans l'utilisation d'un dénudeur permettant de réduire les artéfacts de prélèvements du BaP liés à sa réactivité avec l'ozone. Les concentrations mesurées sur le site récepteur peuvent donc être faussées par la réactivité de ce composé en particulier en été lorsque les concentrations en ozone sont importantes. Cette incertitude est plus réduite en hiver, les concentrations en ozone étant très faibles. L'approche a été appliquée aux prélèvements de la campagne de février 2010 et aux données obtenues au printemps et en été (juin 2010) par Air-APS (figure 103). Avec cette approche, les ratios de la combustion de biomasse et des émissions véhiculaires directes sont bien distincts. Mais les ratios mesurés pour les émissions de l'usine sont proches de ceux de la combustion de biomasse, la distinction de ces deux sources par cette approche étant donc difficile. Les ratios observés à Passy en hiver sont proches de ceux de la combustion du bois

et des émissions de l'usine, l'influence de ces deux sources ne pouvant pas être discriminée par cette approche. Au printemps et en été, ces ratios sont plus élevés que ceux de la combustion de biomasse. Ce résultat peut être dû à une influence plus faible de la combustion de biomasse à ces saisons de part l'utilisation plus réduite du chauffage. Mais l'augmentation des ratios peut également être le résultat d'une perte en BaP due à sa réactivité augmentant en été. L'utilisation du BaP pour ce type d'approche n'est donc pas préconisée d'autant plus si les prélèvements sont réalisés sans dispositif permettant de réduire sa réactivité avec l'ozone.

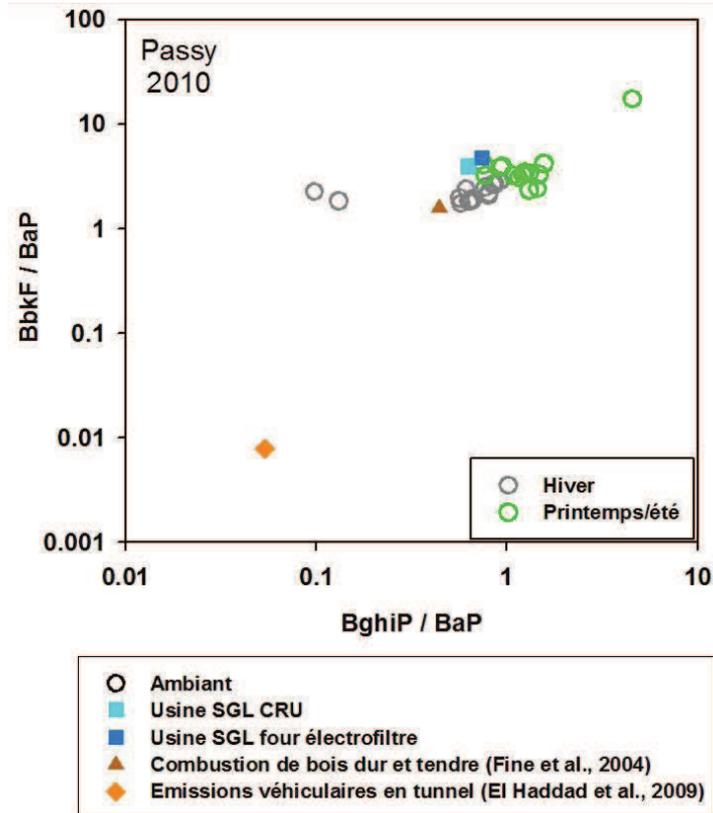


Figure 103 : Approche ratio-ratio BbkF/BaP vs BghiP/BaP pour l'étude des contributions des sources de combustion aux HAP à Passy en février et juin 2010.

Les approches ratio-ratio utilisées permettent donc une première étude qualitative des sources de combustion et des émissions véhiculaires directes. Ces approches simples à appliquer sont indispensables pour aborder dans un premier temps l'étude des sources d'émissions sur un site : elles permettent d'évaluer l'influence des sources d'émissions sur les signatures chimiques en traceurs ou indicateurs de sources observées et la stabilité des signatures chimiques entre la source d'émissions et le site récepteur. Ces signatures chimiques sont utilisées par la suite dans la méthodologie quantitative d'étude des sources CMB. Les approches ratio-ratio permettent donc d'orienter le choix des profils de sources utilisés dans la méthodologie quantitative mais également de nuancer les résultats obtenus par le CMB lorsque les évolutions de signatures chimiques ne sont pas dues à l'influence des sources d'émissions mais à des évolutions des composés dans l'atmosphère. De plus, ces approches montrent bien la nécessité de disposer de profils chimiques d'émissions des sources présentes sur le site. Enfin, une notion concernant l'étude des sources est évoquée à travers ces approches : lorsque l'approche sera réalisée à partir d'une même famille de composés, ce seront les sources de cette famille de composés qui seront étudiées alors que la normalisation des deux composés par un composé majeur des PM permet d'étudier les sources de la composition majeure des PM et ainsi d'étudier les sources des PM.

2. Approches quantitatives monotracteur

Les approches monotracteur présentées au cours du chapitre 4 permettent d'estimer les contributions de la combustion de biomasse et des émissions véhiculaires directes à l'OM mais également des poussières crustales et des sels marins aux PM. Ces trois approches ont donc été testées sur de nombreux sites afin de déterminer les limites de leur application.

c) Contribution des sels marins aux PM

Les contributions des sels marins aux PM sont estimées par deux approches monotracteur l'une basée uniquement sur la concentration en sodium et l'autre sur les concentrations en sodium et en chlorures (cf. Chapitre 4). Or sur les sites de vallées alpines particulièrement en hiver, les concentrations en sodium sont en dessous des limites de détection des techniques analytiques. Les contributions des sels marins aux PM sur ces sites sont donc très faibles et ne peuvent être estimées par l'approche monotracteur. Sur le site rural de Sarzeau situé en Bretagne, l'influence de cette source est non négligeable contribuant en moyenne annuelle à 5% de la masse des PM₁₀. D'autre part les résultats du programme Particul'Air ont mis en évidence la nécessité pour les sites marin de l'utilisation de l'approche monotracteur prenant en compte la volatilisation du chlore (cf. Chapitre 4 – Approche simplifiée pour la quantification des sels marins et Cozic et al., in prep.). Les limites de cette méthodologie sont donc que les concentrations en sodium doivent être quantifiables et que la méthodologie prenne en compte d'autres composés et non uniquement le sodium.

d) Contribution des poussières crustales aux PM

Nous avons vu au cours du chapitre 4 que deux méthodologies pouvaient être utilisées afin d'estimer la contribution des poussières crustales non marines (Dust nss) aux PM : l'une basée uniquement sur les concentrations en calcium et sodium et l'autre sur plusieurs métaux et éléments traces, la deuxième méthode étant préconisée (Putaud et al., 2010 ; Cozic et al., in prep.). Mais dans les deux cas, l'approche monotracteur ne permet pas de distinguer les sources naturelles (érosion naturelle des sols) et anthropiques (remise en suspension par l'activité agricole par exemple) de ces poussières.

Cette approche a été appliquée à différentes saisons en 2009 et 2010 sur deux sites ruraux : Sarzeau, site marin et Lescheraines, site de vallées alpines (figure 104). La contribution des Dust nss présente une distribution modale sur les deux sites avec une contribution maximale en été. Elle est équivalente entre les deux sites au printemps et en hiver et est supérieure sur le site de Lescheraines par rapport à Sarzeau à l'automne. Les contributions importantes des Dust nss observées sur ces sites ruraux en été peuvent traduire l'influence des poussières dues aux activités agricoles importantes en cette saison. Il serait donc nécessaire de développer des méthodologies d'estimation de cette source s'appuyant par exemple sur la composition chimique du sol travaillé pour confirmer ces résultats.

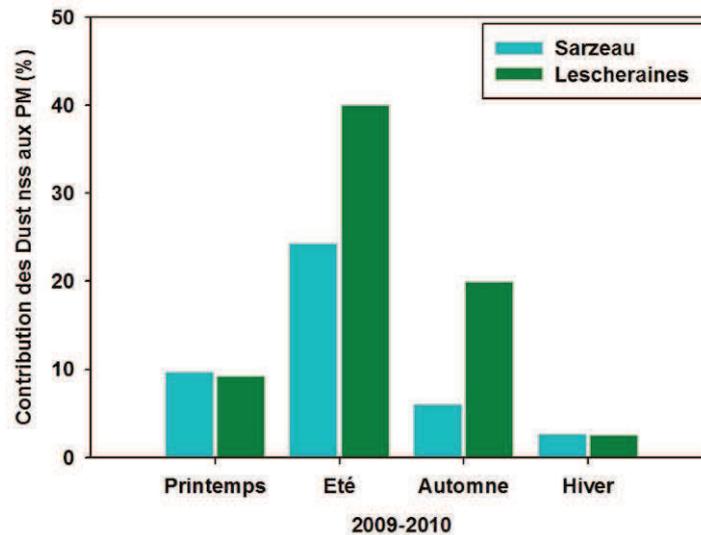


Figure 104 : Contributions des Dust nss aux PM (en %) à différentes saisons à Sarzeau et Lescheraines en 2009-2010.

En milieu urbain, les poussières crustales peuvent provenir également des émissions véhiculaires indirectes de part la remise en suspension des poussières du sol par les véhicules. D'autres méthodologies doivent donc être utilisées pour estimer chacune de ces sources de poussières crustales. L'approche Métaux-PMF peut permettre d'estimer les poussières crustales provenant d'une remise en suspension par le trafic. Elle a été présentée dans la partie A de ce chapitre lors de son application au site de Zurich. L'utilisation d'un profil d'émissions véhiculaires indirectes dans la méthodologie Organique-CMB est plus complexe car le profil doit être spécifique au site étudié pour être représentatif des émissions.

e) Estimations des sources majeures d'OM

L'approche monotracteur présentée et utilisée au cours du chapitre 4 permet d'estimer les contributions de la combustion de biomasse et des émissions véhiculaires directes à l'OM. Nous avons déjà vu précédemment certaines limites de cette méthodologie : elle repose sur l'hypothèse que le carbone élémentaire est émis uniquement par ces deux sources et néglige donc toute autre source d'EC et des surestimations de la matière organique émise par la combustion de biomasse ont été observées particulièrement en hiver à Grenoble.

La contribution de la combustion de la biomasse à l'OM a été estimée en hiver sur cinq sites de vallées alpines urbains et ruraux en plus de Grenoble et Zurich étudiés précédemment (figure 105) par la méthode directe, c'est-à-dire en multipliant la concentration en lévoglucosan par le ratio OC/Lévo de la combustion de bois dur (7,35 d'après Fine et al., 2004) et le ratio OM/OC de la combustion du bois (1,7).

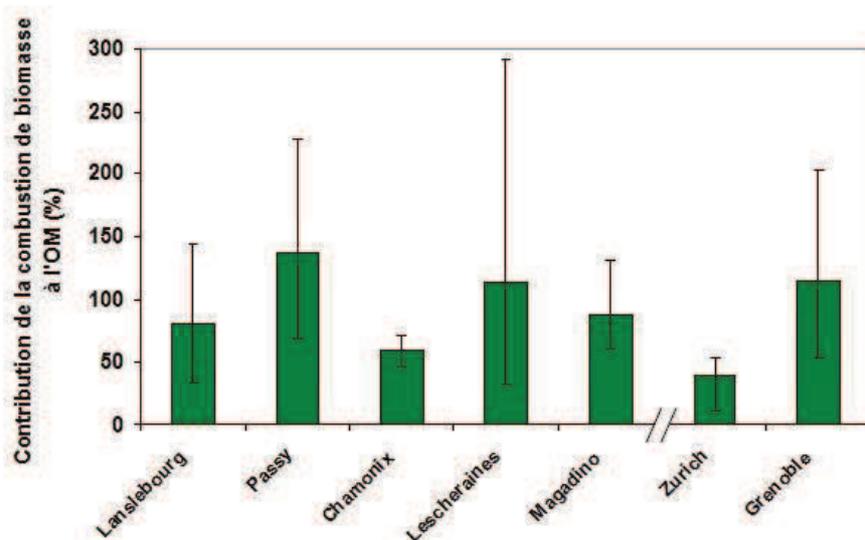


Figure 105 : Contribution moyenne de la combustion de biomasse à l'OM (en %) estimée par l'approche mono-traceur sur des sites de vallées alpines en hiver.

La contribution moyenne est inférieure à 100% à Chamonix et Lanslebourg comme observée précédemment à Zurich. Mais, elle est, comme à Grenoble, supérieure à 100% à Passy, Lescheraines et Magadino. Elle peut atteindre jusqu'à presque 300% à Lescheraines. Pour expliquer ces surestimations, une des hypothèses peut être que le facteur OC/Lévo utilisé dans cette formule (7,35) ne soit pas adapté à ces sites. La signature chimique des émissions de combustion de biomasse a donc été étudiée sur ces sites (à l'aide de la méthode présentée au cours du chapitre 4) afin d'estimer les proportions de bois dur et de bois tendre brûlés (figure 106).

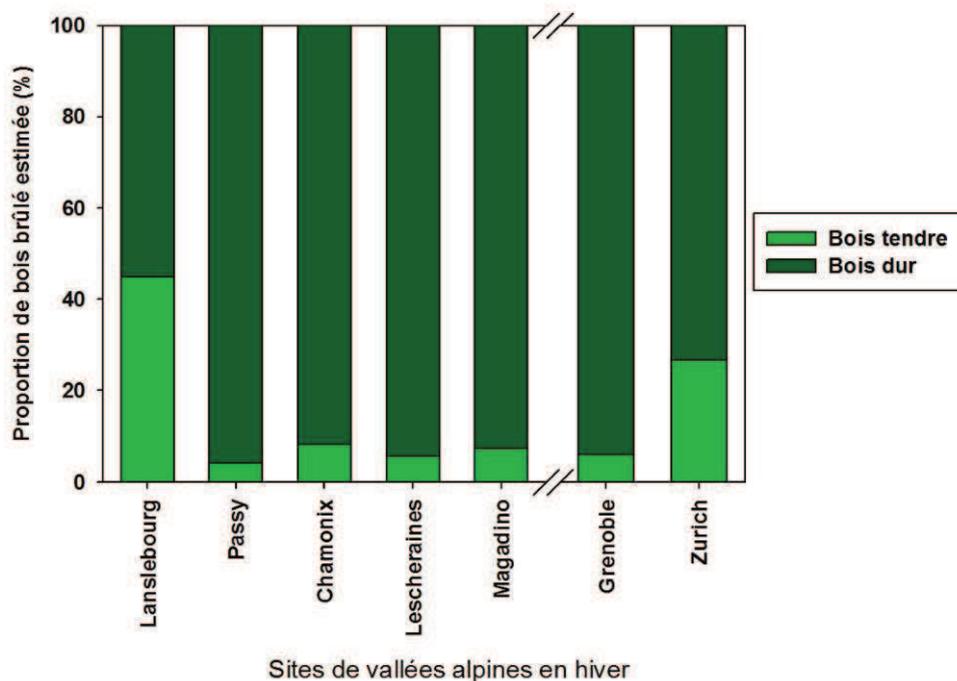


Figure 106 : Proportions de bois dur et tendre brûlés estimées en hiver sur les sites de vallées alpines.

Parmi les sites de vallées alpines étudiés, la signature chimique en traceurs de la combustion de biomasse observée à Lanslebourg semble particulière. En effet, la proportion

de bois tendre brûlé est de 45% alors que sur tous les autres sites, la combustion de bois dur prédomine. Les surestimations de la contribution de la combustion de biomasse observées à Passy, Lescheraines et Magadino ne semblent donc pas être dues au ratio OC/Lévo utilisé qui est un ratio pour la combustion de bois dur. Plusieurs hypothèses peuvent être proposées pour expliquer cette surestimation :

- les concentrations en lévoglucosan mesurées sur les sites sont surestimées,
- le ratio OM/OC utilisé en ambiant est trop faible pour ces sites,
- les concentrations en OC mesurées sur les sites sont sous-estimées.

Les exercices d'intercomparaison réalisés entre les deux techniques analytiques utilisées (chapitre 2) mais également avec d'autre laboratoire (LCP) ne mettent pas en évidence de surestimation des valeurs de concentrations en lévoglucosan.

Le facteur de conversion OM-OC utilisé (1,78) a été déterminé à partir des données des mesures AMS et des prélèvements sur filtres par impacteur en hiver (janvier 2009) à Grenoble dans le cadre du programme FORMES (cf. Chapitre 4 – Méthodologie d'étude des sources à Grenoble en hiver). Il semble donc adapté aux sites de vallées alpines en hiver. Mais nous ne pouvons pas exclure qu'il puisse être trop faible, les ratios OM/OC proposés dans la littérature pouvant aller jusqu'à 2,2 pour des aérosols très oxygénés (cf. Chapitre 1).

A partir de l'étude réalisée à Grenoble sur le site de fond urbain permettant le suivi pluriannuel de la contribution de la combustion de biomasse à l'OM, cette contribution a été étudiée en fonction de certaines propriétés du carbone organique mesurées lors de sa quantification par la méthode thermo-optique. Notamment le carbone pyrolysé peut être un indicateur du niveau d'oxygénation du carbone organique (Huang et al., 2006) et peut être utilisé pour estimer le ratio OM/OC (Chang et al., 2010). En appliquant cette méthode d'estimation du ratio OM/OC, le ratio OM/OC moyen estimé à Grenoble en janvier 2009 est de 2,7. Ce résultat peut appuyer l'hypothèse d'un facteur de conversion OM-OC trop faible utilisé dans la méthodologie d'estimation de la contribution de la combustion de biomasse à l'OM.

De plus, les concentrations en OC mesurées ont été réalisées à partir de la méthode analytique préconisée au niveau européen. Cependant, les conditions météorologiques et de prélèvements des vallées alpines en hiver peuvent entraîner une perte d'une partie de la matière organique lors de l'échantillonnage due à une différence de température entre l'air ambiant très froid et l'air ayant été pompé et réchauffé, ces différences de température pouvant intervenir dans les équilibres entre les phases gazeuses et particulaires des composés. Cet artefact de prélèvements entraînerait alors une sous-estimation des concentrations en OM par perte de certains composés mais pas des traceurs de la combustion de biomasse.

En résumé, l'approche monotracteur utilisée pour l'estimation de la combustion de biomasse à l'OM conduit à une surestimation de cette source en hiver sur les sites très impactés par cette source. Les causes de cette surestimation peuvent être multiples. Mais l'adaptation de cette méthodologie sur ces sites en calculant en premier la contribution de cette source à l'EC permet de palier à cette surestimation. La comparaison des résultats obtenus par l'approche monotracteur corrigée avec la méthodologie CMB appliquée à Grenoble en hiver et présentée dans le chapitre 4 montre une équivalence entre ces deux méthodes.

3. Approche quantitative CMB

La méthodologie CMB développée à Grenoble en hiver a été appliquée sur les différents sites étudiés afin de déterminer son applicabilité sur d'autres sites, les adaptations nécessaires à son application et la validité des résultats obtenus.

a) Adaptations des paramètres utilisés

Les approches qualitatives d'études des sources appliquées en amont de la méthodologie CMB permettent notamment d'orienter le choix des profils de sources utilisés.

Profils de combustion de biomasse

A Lanslebourg, la signature chimique des émissions de combustion de biomasse en hiver est particulière (figure 106). Elle a donc été étudiée également aux autres saisons (figure 107). La proportion de bois tendre brûlé est importante sur le site de Lanslebourg à toutes les saisons en comparaison avec d'autres sites de vallées alpines (résultats des autres sites sur la figure 106). Cette particularité peut être induite par la pratique de l'affouage réalisée sur la commune de Lanslebourg entraînant une utilisation importante de bois tendre pour le chauffage (d'après l'enquête de l'ASDER réalisée sur ce site). En hiver, la répartition bois tendre/bois dur brûlés est en pourcentage de 45/55. Ainsi, le profil de combustion de biomasse utilisé dans le CMB pour ce site est un profil de mélange de bois dur et tendre calculé dans les proportions estimées pour ce site et à partir des données d'émission issues de Fine et al. (2004).

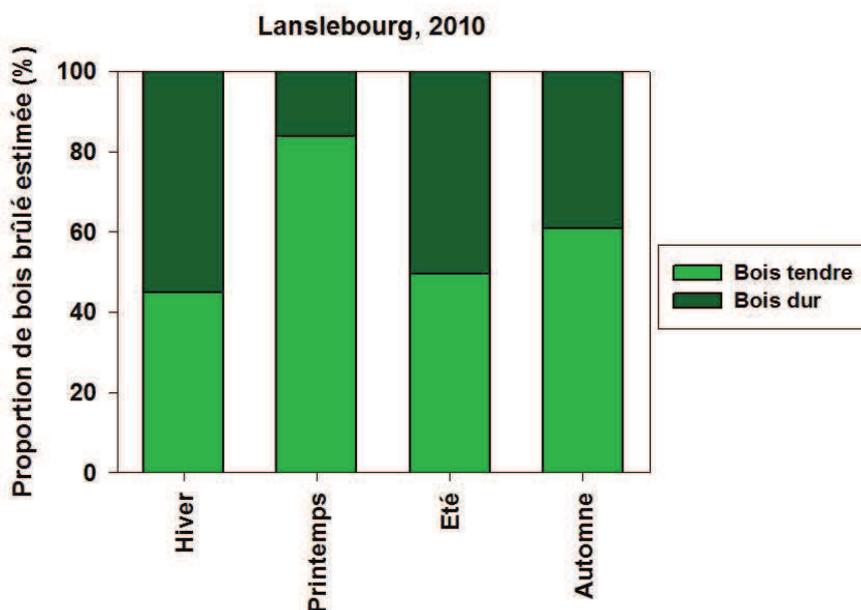


Figure 107 : Proportions (en %) de bois tendre et de bois dur brûlés à Lanslebourg en hiver, au printemps, en été et à l'automne en 2010.

De plus, la proportion de bois tendre brûlé sur ce site est semblable en hiver et en été mais est supérieure au printemps et à l'automne : 84% au printemps et 61% à l'automne. La forte proportion de bois tendre brûlé estimée au printemps peut être due à des pratiques de brûlage de déchets vert en cette saison dont les émissions peuvent présenter une signature chimique semblable à celle de la combustion de bois tendre. Le profil de feux de déchets verts présenté dans le chapitre 3 a donc également été testé dans la méthodologie CMB appliquée au printemps en l'utilisant simultanément aux autres profils de la méthodologie (tableau 30). Les profils utilisés pour effectuer ces tests sont :

- le profil BBALA correspondant à la combustion de 45% de bois tendre et 55% de bois dur d'après les profils américains de Fine et al. (2004) ;
- le profil GGW10, c'est le profil de feux de déchets verts présenté au cours du chapitre 3 ;
- le profil VEH09, profil des émissions véhiculaires en tunnel réalisé par El Haddad et al. (2009) ;
- le profil NGC93 qui est un profil d'émissions de combustion de gaz naturel issu de Rogge et al. (1993a) ;
- le profil VGD93 correspondant aux émissions naturelles des végétaux étudiées par Rogge et al. (1993b).

Profils utilisés					Résultats	
BBALA	GGW10	VEH09	VGD93	NGC93	% de convergence	% OC reconstruit
x		x	x	x	13	149 ± 37
	x	x	x	x	7	287 ± 55
x	x	x	x	x	47	251 ± 90
x	x	x		x	33	236 ± 90

Tableau 30 : Résultats CMB obtenus en utilisant le profil des émissions de feux de déchets verts et d'autres profils de sources à Lanslebourg au printemps.

L'utilisation du profil de feux de déchets verts dans le CMB conduit à une divergence de la résolution du système d'équations pour un pourcentage important des échantillons étudiés et/ou à une large surestimation du carbone organique (tableau 30). Lorsqu'il est utilisé conjointement au profil des émissions naturelles des végétaux, la divergence et la surestimation sont encore plus importantes, ces résultats étant dus à la similarité des signatures chimiques en n-alcanes de ces deux profils.

Le profil de combustion du bois peut donc être adapté en fonction des essences de bois brûlées sur le site étudié. Mais le profil de combustion de déchets verts ne peut malheureusement pas être utilisé dans la méthodologie CMB conjointement au profil des émissions naturelles des végétaux pour estimer la contribution de cette source même à une saison où les émissions de combustion de feux de déchets verts peuvent être importantes.

Profils d'émissions véhiculaires directes

D'après l'approche ratio-ratio réalisée pour l'étude des sources d'émissions véhiculaires directes, les signatures chimiques de ces émissions sont différentes du profil utilisé dans la méthodologie CMB pour Lanslebourg en hiver et Magadino quelque soit la saison. A Lanslebourg en hiver, la signature chimique étant proche de celles des émissions de camion diesel (profil DMD99), ce profil a été testé dans la méthodologie CMB et comparé à l'utilisation du profil réalisé en tunnel (profil VEH09). A Magadino, aucun profil de la littérature ne permet de mieux représenter la signature chimique observée. De plus, nous avons vu lors de l'application de l'approche ratio-ratio que la signature chimique en hopanes particulière observée sur ce site pouvait être due à une source supplémentaire d'EC ou à une évolution chimique des composés. Le profil utilisé sur ce site est donc quant même le profil d'émissions véhiculaires en tunnel (profil VEH09). Les résultats moyens obtenus pour ces deux sites en hiver d'estimations de l'EC et de l'hopane majoritaire dans les émissions véhiculaires directes (H30) sont présentés sur le tableau 31. L'utilisation du profil DMD99 à Lanslebourg permet une meilleure estimation de H30 mais conduit à une surestimation de l'EC. A Magadino, malgré la signature chimique des hopanes vis-à-vis de l'EC observée dans l'approche ratio-ratio, l'utilisation du profil VEH09 permet des estimations de H30 et de l'EC correctes. De manière plus générale, les concentrations en EC et l'hopane H30 sont moins bien estimées sur les sites ruraux que pour le site urbain où a été développée la méthodologie.

Site	Profil utilisé	EC _{estimé} /EC _{mesuré} (%)	H30 _{estimé} /H30 _{mesuré} (%)
Lanslebourg	VEH09	56.9	5.7
	DMD99	373.0	74.8
Magadino	VEH09	62.6	84.9

Tableau 31 : Estimations de l'EC et de H30 à Lanslebourg et Magadino en hiver en fonction du profil d'émissions véhiculaires directes utilisé.

Profils d'émissions de combustion de fioul domestique

Le profil chimique organique de combustion de fioul domestique (appelé FUE10) réalisé au cours de l'une de nos études et présenté dans le chapitre 3 se différencie des autres profils de combustion par des ratios Pristane/OC et Phytane/OC élevés. Ces deux alcanes ramifiés ont donc été introduits dans la méthodologie CMB pour permettre l'estimation de la source de combustion de fioul domestique. Ces paramètres ont été testés sur le site de Lanslebourg en été où les concentrations en phytane et pristane sont les plus élevées et les émissions de la combustion du bois réduites. De plus, le site de Lanslebourg est parmi les autres sites étudiés celui où à la fois les cadastres d'émissions indiquent une utilisation importante de ce mode de chauffage et les concentrations en phytane et pristane ont pu être quantifiées. A Magadino où une source supplémentaire d'EC semble avoir été mise en évidence (cf. B.II.1. Approche ratio-ratio), les concentrations en phytane et pristane mesurées étaient inférieures aux limites de détection. Le profil d'émissions de combustion de fioul domestique n'a donc pas pu être testé sur ce site. Les autres composés choisis pour effectuer des tests à Lanslebourg en été en utilisant le profil de combustion de fioul domestique sont ceux de la méthodologie développée à Grenoble. Les autres profils de sources choisis sont : le profil de combustion de bois tendre et dur 45/55% (BBALA), le profil d'émissions véhiculaires en tunnel (VEH09) et le profil d'émissions naturelles de végétaux (VGD93). Les résultats statistiques et d'estimations des composés et des sources obtenus avec et sans l'utilisation du profil fioul sont présentés sur le tableau 32.

	R-square	Chi-Square	Conc. estimée / Conc. mesurée (%)				Contribution des sources à l'OM (%)			
			OC	EC	Pristane	Phytane	BBALA	VEH09	VGD93	FUE10
Sans FUE10	0.7 ± 0.1	3.9 ± 1.5	79.7 ± 40.8	16.9 ± 7.4	0.0 ± 0.1	0.3 ± 0.6	82.4 ± 48.0	0.1 ± 0.1	10.1 ± 2.6	
Avec FUE10	0.8 ± 0.1	3.0 ± 1.4	74.3 ± 38.7	39.3 ± 9.3	101.6 ± 4.7	117.9 ± 2.8	74.3 ± 45.4	0.1 ± 0.0	9.2 ± 2.3	1.9 ± 1.0

Tableau 32 : Résultats du CMB avec et sans le profil de combustion de fioul domestique à Lanslebourg en été.

L'utilisation du profil fioul par rapport à la méthodologie sans ce profil induit les résultats suivants :

- les performances statistiques sont légèrement meilleures : le R-square est un peu plus élevé et le Chi-Square plus faible ;
- les estimations des concentrations en OC et EC sont respectivement légèrement plus faibles et plus élevées ;
- les concentrations en phytane et pristane sont correctement estimées ;
- la contribution de la combustion de biomasse à l'OM est inférieure.

Ce profil peut donc être utilisé dans la méthodologie CMB et permet une meilleure estimation de l'EC. Cependant la contribution de la combustion de fioul domestique à l'OM estimée à Lanslebourg en été est faible : environ 2%. Cette source est donc une source mineure de l'OM.

Mais la contribution de cette source à l'OM et aux PM n'a pu être évaluée sur les autres sites étudiés alors que le fioul domestique est la première énergie utilisée pour le chauffage et l'eau chaude sanitaire à Passy et en Suisse (cf. B.I. Caractéristiques des sites étudiés).

b) Contributions des sources à l'OM

Les profils de sources et les composés utilisés dans la méthodologie CMB ont été adaptés en fonction des sites et de la saison étudiée. Un bilan de l'estimation de l'OM et de ses deux principales sources, combustion de biomasse et émissions véhiculaires directes, peut ainsi être réalisé pour l'ensemble des sites étudiés en hiver et comparé aux résultats obtenus à Grenoble (tableau 33 et tableau 34).

	Conc. estimée / Conc. mesurée (%)		Concentration mesurée					
			µg.m ⁻³				ng.m ⁻³	
	OM	EC	OC	EC	PM	Lévoglucosan	Somme hopanes	Somme HAP
Grenoble	75 ± 10	124 ± 20	9.8 ± 3.1	1.6 ± 0.5	24.9 ± 6.1	1.1 ± 0.4	0.9 ± 0.7	14.0 ± 6.6
Lanslebourg	239 ± 107	345 ± 220	11.9 ± 3.1	3.3 ± 1.3	34.3 ± 7.5	1.5 ± 0.6	13.0 ± 10.1	49.4 ± 35.2
Passy	158 ± 21	120 ± 11	13.8 ± 4.5	3.1 ± 1.0	42.5 ± 16.0	2.8 ± 1.1	2.5 ± 0.9	79.5 ± 34.0
Chamonix	79 ± 6	118 ± 19	16.2 ± 2.5	4.7 ± 1.1	31.0 ± 4.6	1.3 ± 0.2	2.8 ± 0.5	94.3 ± 30.9
Lescheraines	179 ± 63	98 ± 30	10.2 ± 2.7	2.7 ± 1.0	33.6 ± 5.7	1.8 ± 0.9	1.7 ± 0.3	70.1 ± 14.9
Magadino	200 ± 111	63 ± 17	9.3 ± 2.3	3.0 ± 0.7	33.2 ± 7.6	1.2 ± 0.3	0.5 ± 0.2	22.6 ± 8.4
Sarzeau	57 ± 28	99 ± 28	2.8 ± 0.8	0.6 ± 0.1	42.0 ± 3.6	0.2 ± 0.2	0.4 ± 0.2	3.2 ± 0.9

Tableau 33 : Estimations de l'OM et de l'EC par le CMB (en %) et concentrations en PM, en composés majeurs et en traceurs ou indicateurs de sources mesurées à Grenoble, Lanslebourg, Passy, Chamonix, Lescheraines, Magadino et Sarzeau.

	Conc. estimée / Conc. mesurée (%)						Performances statistiques		Contribution à l'OM (%)	
	Lévoglucosan	H29	H30	BeP	BghiP	IP	R-Square	Chi-Square	Combustion biomasse	Emissions véhiculaires
Lanslebourg	78 ± 17	107 ± 3	82 ± 5	67 ± 8	109 ± 5	113 ± 7	0.85	2.6	181 ± 96	34 ± 20
Passy	98 ± 1	89 ± 11	88 ± 5	99 ± 0.3	diverge	diverge	0.98	1.3	121 ± 17	8 ± 1
Lescheraines	105 ± 3	44 ± 20	36 ± 17	92 ± 13	diverge	diverge	0.77	4.1	149 ± 61	6 ± 3

Tableau 34 : Estimations des composés traceurs par le CMB (en %), performances statistiques et contributions des sources à l'OM estimées en hiver à Lanslebourg, Passy et Lescheraines.

L'OM est largement surestimée par le CMB à Lanslebourg, Passy, Lescheraines et Magadino. Le CMB surestime beaucoup l'EC à Lanslebourg et légèrement à Grenoble, Passy et Chamonix. Ces résultats sont comparés avec les concentrations mesurées en composés majeurs (OC, EC), en PM, en traceurs de la combustion de biomasse (lévoglucosan) et des émissions véhiculaires directes (hopanes) et en indicateurs de combustion (HAP) afin de déterminer des liens entre les niveaux de ces composés et la justesse des estimations du CMB.

La matière carbonée semble être surestimée sur les sites où les concentrations en HAP sont élevées (Lanslebourg, Passy et Lescheraines) hormis à Chamonix. La surestimation de l'OM ne semble pas être corrélée à la concentration en lévoglucosan mesurée. Mais l'OM est surestimée à Magadino alors que les concentrations en traceurs et indicateurs de la combustion de biomasse et des émissions véhiculaires directes sont plus faibles que sur les autres sites. Pour ce site, les profils de sources utilisés ne sont probablement pas adaptés. Et enfin une fraction de la matière organique n'est pas estimée par le CMB à Sarzeau, le site marin. Ce résultat semble être lié aux concentrations en traceurs de la combustion de biomasse et des émissions véhiculaires directes qui sont faibles par rapport aux autres sites étudiés et donc à une influence de ces deux sources sur ce site probablement plus faible et la présence d'autres sources d'émissions d'OM.

Pour les sites où l'OM est surestimée en hiver par le CMB et les concentrations en traceurs et/ou indicateurs de sources élevées c'est-à-dire à Lanslebourg, Passy et Lescheraines, les estimations de ces composés par le CMB ont été étudiées de manière détaillée ainsi que les

performances statistiques de résolution du système d'équations et les contributions à l'OM estimées pour les deux sources majeures (tableau 34).

A Lanslebourg, les concentrations en composés traceurs utilisés dans le CMB sont bien estimées, les performances statistiques de résolution du système d'équations sont bonnes mais la contribution de la combustion de biomasse à l'OM est très élevée et largement supérieure à 100%. Afin de bien estimer les fortes concentrations en lévoglucosan mesurées sur ce site, le CMB surestime l'OM émise par la combustion de biomasse dépassant la concentration en OM mesurée. Mais cette surestimation n'empêche pas le système de bien calculer les concentrations en composés traceurs.

A Passy et à Lescheraines, les concentrations de deux HAP, le BghiP et l'IP, ne peuvent être estimées par le CMB et la résolution du système d'équations diverge pour ces deux composés. La contribution de la combustion de biomasse à l'OM est également supérieure à 100%. Le CMB ne réussit donc pas à expliquer à partir des profils de sources utilisés dans la méthodologie les concentrations en BghiP et IP observées sur ces deux sites. Pourtant les concentrations en lévoglucosan sont bien estimées. Deux hypothèses peuvent alors être émises pour expliquer la surestimation de l'OM sur ces deux sites : soit les concentrations en HAP des profils de sources utilisés dans le CMB ne sont pas adaptées aux émissions ambiantes de ces sites soit d'autres sources de BghiP et IP non prises en compte dans le CMB sont présentes sur ces sites.

En hiver en vallées alpines, l'utilisation de la méthodologie CMB pour l'estimation des sources d'OM est complexe et conduit très souvent à une surestimation des sources et de l'OM. En particulier, les profils de combustion de biomasse utilisés ne sont peut-être pas représentatifs des émissions de cette source sur ces sites. De plus, en hiver, malgré les adaptations de profils réalisées, d'autres sources d'OM non prises en compte dans le CMB sont peut-être présentes.

c) Contributions des sources aux PM

Les approches quantitatives monotracteur et CMB permettent de réaliser un bilan de masse des PM à partir des contributions des sources majeures estimées. Ainsi la somme des PM estimées pour les différentes sources peut être comparée aux concentrations en PM mesurées par TEOM ou TEOM-FDMS. Cette comparaison a été réalisée en hiver pour les différents sites étudiés (tableau 35). Les surestimations de l'OM observées à Passy, et Lescheraines conduisent à une large surestimation des PM avec des estimations des PM supérieures à 130%. A Lanslebourg, bien que l'OM soit surestimée, l'estimation des PM est en moyenne de 110%. De plus, sur les sites de Passy, Lescheraines et Lanslebourg, l'estimation des PM présente une grande variabilité due à d'importantes variations des contributions des sources aux PM au cours des campagnes de prélèvements réalisées. A Chamonix, l'estimation des PM est correcte et présente une faible variabilité pouvant être liée au fait que les PM ont été estimées sur un nombre réduit d'échantillons (4 composites rassemblant 2 prélèvements bi-journaliers). A Magadino, une fraction des PM reste non identifiée mais ce résultat peut être dû à un artefact sur la mesure des PM de la même manière que nous l'avons observé à Zurich (cf. A.I.2.). De même, à Sarzeau, les méthodologies d'estimations des sources ne permettent pas de reconstruire la totalité de la masse des PM mesurées mais cette sous-estimation des PM peut être due à des erreurs de mesures des concentrations en PM obtenues sur ce site par un TEOM et corrigées à partir de la fraction volatile mesurée sur un autre site (ces erreurs de mesures sont détaillées dans le rapport final du programme national ADEME-Particul'Air).

	[PM]_{estimée} totale / [PM]_{mesurée} (%)
Lanslebourg	110 ± 26
Passy	133 ± 20
Chamonix	116 ± 2
Lescheraines	138 ± 36
Magadino	87 ± 3
Sarzeau	45 ± 6
Grenoble	113 ± 15
Zurich	82 ± 4

Tableau 35 : Estimations des PM (en %) en hiver pour les sites étudiés.

Les contributions des sources aux PM en hiver sur les différents sites étudiés sont présentées sur la figure 108. Comme à Grenoble, la combustion de biomasse est la source majeure de PM à Lanslebourg, Passy, Chamonix, Lescheraines et Magadino contribuant respectivement à 58%, 60%, 48%, 65% et 58% des PM₁₀ calculées. Mais nous avons vu que cette source pouvait être surestimée par la méthodologie malgré les adaptations des profils. Néanmoins, elle reste la source majeure de PM sur les sites de vallées alpines en hiver.

La contribution des émissions véhiculaires directes aux PM calculées est importante à Lanslebourg et Chamonix, respectivement 31% et 23%. Ce résultat peut être expliqué à Chamonix par l'important trafic dans cette vallée vers l'Italie mais il est surprenant à Lanslebourg qui est une petite commune rurale. Sur ces deux sites situés dans deux vallées très encaissées et fermées, la formation d'espèces ioniques secondaires semble être réduite, la somme de ces espèces représentant respectivement 8% et 2% des PM calculées.

De plus, à Chamonix, 26% des PM_{2,5} sont attribuées à d'autres sources organiques non identifiées dans la méthodologie. Cette fraction peut correspondre à d'autres sources organiques telles que la combustion de fioul domestique et des sources d'aérosols secondaires ou à une sous-estimation des sources étudiées. La méthodologie doit donc être améliorée sur ce site afin d'identifier ces sources.

A Passy et Lescheraines, une fraction des PM est attribuée à la combustion de gaz naturel (respectivement 7% et 4% des PM calculées) alors que cette énergie n'est pas utilisée pour le chauffage domestique sur ces deux sites. Cette fraction des PM représente donc d'autres sources de PM dont les signatures chimiques doivent être proches de celles de la combustion de gaz naturel. Or dans la méthodologie CMB, l'estimation de la combustion de gaz naturel s'appuie sur les concentrations en HAP dont les concentrations sont très élevées sur ces deux sites. L'estimation de la combustion de gaz naturel sur ces deux sites est donc liée aux fortes concentrations en HAP observées sur ces deux sites. La fraction de PM attribuée à cette source correspond donc peut-être à Passy à la source industrielle émettrice en HAP.

Enfin, le site de Sarzeau, site marin de Bretagne, se démarque bien des sites de vallées alpines en terme de sources d'émissions avec une contribution de la combustion de biomasse aux PM faible (13%) et les sels marins représentent la fraction majeure des PM (21%). La méthodologie d'études des sources développée en vallée alpine en hiver s'adapte relativement bien à ce site à spécificité géographique très différente.

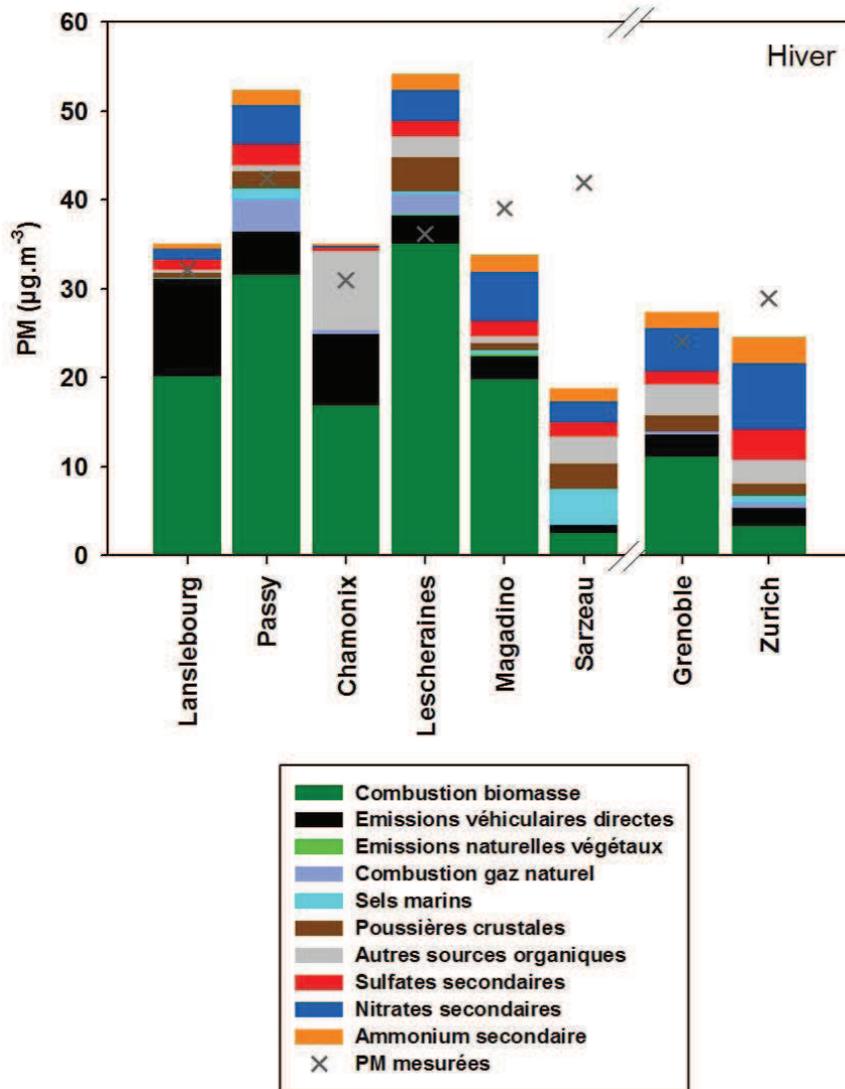


Figure 108 : Contributions des sources aux PM estimées et concentrations en PM mesurées (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) en hiver sur les différents sites étudiés.

C. Bilan des conditions et limites d'application des méthodologies

Les méthodologies d'études des sources développées à Grenoble en hiver s'appliquent très bien à la même saison à Zurich, qui est comme Grenoble un site urbain de vallées alpines mais représentant le fond urbain d'une agglomération beaucoup plus grande. De plus la comparaison sur ce site de la méthodologie qualitative d'estimation des sources CMB avec la méthodologie Métaux- PMF a permis de conforter les résultats obtenus pour l'estimation des sources de PM en hiver. Cependant, la méthodologie Organique-CMB permet une meilleure estimation des sources de matière organique alors que l'approche Métaux-PMF est mieux adaptée aux sources d'aérosols inorganiques et permet notamment l'estimation des émissions véhiculaires indirectes.

Les méthodologies peuvent être également utilisées pour l'estimation des sources d'OM et de PM sur des sites urbains de plus petite taille et des sites ruraux de vallées alpines ou d'autres topologies telle que sous influence marine. Cependant l'approche monotracer dont l'application est très facile et rapide conduit à des surestimations de l'OM en vallées alpines en hiver dues à la forte influence de la combustion de biomasse sur ces sites. L'application de cette méthodologie sur des sites où l'influence de la combustion de biomasse est forte est donc limitée. L'application de la méthodologie Organique-CMB sur tout type de site nécessite une adaptation des profils de sources. Cette adaptation est réalisée grâce aux approches qualitatives d'études des sources appliquées en amont. Ces approches sont primordiales pour évaluer les principales sources influençant les sites et le choix des profils de sources utilisés. Elles peuvent permettre également de mettre en évidence la présence d'autres sources influençant la signature chimique sur laquelle s'appuie la méthodologie Organique-CMB. Mais également, des changements de signature chimique dus à des évolutions chimiques des composés peuvent être mis en évidence à l'aide de ces approches, ces changements ayant des conséquences sur l'estimation des sources réalisée par la méthodologie Organique-CMB. Notamment en été, les évolutions chimiques des composés par photochimie peuvent conduire à une dégradation de certains composés. Et si ces composés sont utilisés dans la méthodologie Organique-CMB, leur dégradation conduira à une sous-estimation des sources. De plus, en été, les sources d'aérosols sont majoritairement des sources organiques secondaires et inorganiques et la méthodologie Organique-CMB ne permet pas d'identifier l'origine des sources d'aérosols secondaires ni de distinguer parmi les sources d'aérosols inorganiques les sources naturelles de poussières terrigènes des sources anthropiques.

Enfin, les méthodologies qualitatives et quantitatives d'études des sources utilisées nécessitent toutes une connaissance de la composition chimique des sources influençant le site. Lorsqu'une source est mal connue ou que la signature chimique de ces émissions est semblable à celle d'autres sources, la contribution de cette source aux PM ne peut être estimée. Notamment les méthodologies ne permettent pas d'estimer les contributions des émissions véhiculaires indirectes, des émissions industrielles, des activités de cuisine de part un manque de profils chimiques détaillés pour ces sources et adaptés au site étudié. D'autre part, certaines sources telles que la combustion de fioul domestique ou les émissions de feux de déchets verts sont difficilement quantifiables par les méthodologies développées car les profils chimiques de ces sources ne se distinguent pas suffisamment de ceux d'autres sources primaires également présentes sur les sites.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Les objectifs initiaux de ces travaux consistaient à développer et mettre en œuvre des méthodologies pour mieux appréhender et quantifier l'influence relative des différentes sources primaires et secondaires de particules responsables des niveaux d'exposition en PM. Les travaux menés ont ainsi conduit aux développements de méthodologies analytiques de quantification de composés chimiques traceurs de sources au sein de l'aérosol, ainsi qu'au développement et à l'évaluation de méthodologies d'identification et de quantification des sources d'émissions de particules.

Les méthodologies analytiques développées permettent une caractérisation chimique globale des PM mais également une spéciation fine de la fraction organique des aérosols. La stratégie analytique retenue permet une caractérisation chimique plus ou moins poussée selon le degré recherché pour l'étude des sources et les modes de prélèvement mis en œuvre.

Les méthodes d'identification et de quantification de l'influence des sources d'émissions nécessitent pour certaines une connaissance préalable des profils chimiques générés à l'émission. Devant le manque de données dans la littérature, les profils chimiques d'émissions des appareils de chauffage utilisés en France à partir de la combustion de biomasse et de fioul domestique, ainsi que des émissions de combustion de déchets verts ont été réalisés. Les signatures chimiques particulières de ces profils ont donc été identifiées. Cependant, les conditions dans lesquelles ont été réalisés les prélèvements d'émissions de ces sources ont des conséquences sur les signatures chimiques. Il s'avère ainsi après une évaluation poussée que les profils établis pour la combustion de biomasse pour le chauffage n'ont pas pu être utilisés dans les méthodologies d'estimation des sources. Une des raisons est probablement que les températures des fumées collectées, ainsi que leurs concentrations sont trop élevées par rapport aux conditions ambiantes. Ainsi, d'une part, les conditions des prélèvements des sources d'émissions sont primordiales pour la réalisation de profils chimiques utilisables par la suite dans les méthodologies d'estimation des sources. D'autre part, ces conditions ne sont pas toujours bien connues pour les profils de la littérature, sachant qu'elles demandent des instrumentations très spécifiques pour leur mise en place.

Les méthodologies d'identification et de quantification des sources d'émissions ont été développées et adaptées d'approches existantes, au cours du programme national Primequal-Predit FORMES, sur le site de fond urbain de Grenoble en hiver (et en parallèle à Marseille en été (El Haddad, 2011a,b)). L'estimation des sources est réalisée en couplant plusieurs méthodologies complémentaires. Des outils qualitatifs s'appuyant sur des ratios entre différents composés et des ACP sont utilisés en amont des méthodologies quantitatives que constituent les approches monotracer et Organique-CMB. Ces dernières permettent une bonne estimation des sources d'émissions soit d'une fraction telle que l'OM soit des PM. Elles nécessitent un niveau de connaissance préalable des sources plus ou moins important. Elles ont été validées par confrontation aux approches liées aux mesures isotopiques, aux analyses AMS/PMF et aux mesures par aethalomètre. Ainsi, les sources dont l'influence a pu être quantifiée en cette saison sont majoritairement primaires : combustion de biomasse, combustion de gaz naturel, émissions véhiculaires directes. Notre méthodologie permet également l'estimation de la source « combustion de fioul » mais celle-ci reste encore à améliorer. De plus, l'état actuel de nos travaux ne permet pas encore de quantifier l'influence de certaines sources de PM telles que les émissions culinaires ou les émissions véhiculaires indirectes en l'absence de traceurs de signatures chimiques pertinentes. Elles devront à terme être incluses dans ces méthodologies. L'extension de nos approches à la période estivale sur

le site de Grenoble a mis en évidence la prédominance des sources secondaires d'aérosols. Si pour ces sources la quantification s'appuie sur une approche indirecte, le couplage entre la méthodologie Organique-CMB et l'approche isotopique via le ^{14}C a permis d'identifier l'origine moderne ou fossile de ces sources secondaires.

Ces méthodologies ont ensuite été appliquées sur des sites ruraux, de fond de vallées ou de proximité de sources en Rhône-Alpes. Elles l'ont également été sur un site marin en France et des sites alpins en Suisse afin de déterminer leurs conditions d'applications et leurs limites selon la spécificité des sites. Leur application sur ces sites est possible et permet une estimation correcte des PM et plus particulièrement celle des sources organiques. Mais leur utilisation nécessite certaines adaptations des profils de sources employés dans la méthodologie. Pour ce faire, l'application des approches qualitatives en amont de la quantification des sources est primordiale à l'adaptation des profils de sources. Elle peut permettre également de mettre en évidence la présence d'autres sources influençant les sites ou des évolutions des signatures chimiques liées à la réactivité des composés. De plus, l'application sur des sites en Suisse a permis à la fois d'étendre l'application de nos méthodologies sur un autre territoire mais surtout leur confrontation avec l'approche Métaux-PMF.

L'ensemble de ces travaux montre cependant que l'estimation des contributions des sources à l'OM en hiver sur les sites de vallées alpines reste à améliorer, l'OM étant largement surestimée en raison de la forte contribution de la combustion de biomasse sur ces territoires. De plus, ces méthodes qualitatives ou quantitatives trouvent leur limitation dans la stabilité des composés utilisés et la connaissance des profils d'émissions des sources devant présenter des différences de signatures chimiques notables.

Toutefois, elles ont servi et servent encore de point de référence lors de leur application dans le cadre d'études à l'échelle nationale ou internationale dans lesquelles les laboratoires LCME et LGGE sont engagés. Notamment, les méthodologies ont été appliquées à la détermination et à la quantification des sources d'émissions en milieu rural sur un vaste transect Ouest-Est du territoire français dans le cadre du programme national ADEME-Particul'Air (Cozic et al., in prep. ; rapport final du programme³³) dont seuls les résultats de deux sites ont été présentés dans ce manuscrit. De plus, grâce à ces travaux, Rhône-Alpes est sans doute maintenant une des rares régions en France où nous avons la meilleure connaissance de la composition chimique des aérosols et de leurs sources d'émission.

Ces travaux scientifiques seront valorisés prochainement dans le cadre européen du projet ACTRIS (Aerosols, Clouds, and Trace gases Research InfraStructure Network³⁴) succédant au programme EUSAAR et ayant démarré au printemps 2011. Au sein de ce projet, une commission de travail (Work Package on Aerosol Chemistry) a pour objectif d'établir des comparaisons des méthodes analytiques de traceurs et de détermination des sources (Sources apportionment), en vue d'une éventuelle normalisation pour le programme EMEP (European Monitoring and Evaluation Program). D'un point de vue plus national, notre méthodologie a également été présentée lors des premières Assises Nationales de l'Air (Paris, 6 et 7 avril 2011) devant un public composé essentiellement d'acteurs de la gestion de la pollution de l'air.

De très nombreuses voies d'amélioration sont possibles pour ces techniques, certaines étant déjà initiées dans nos laboratoires. Les méthodologies analytiques doivent être développées, avec la recherche d'autres traceurs en vue d'affiner encore l'étude des sources

³³ Rapport final programme national ADEME Particul'Air, publié en juillet 2011, téléchargeable sur le site Internet de l'ADEME (www2.ademe.fr)

³⁴ www.actris.net

(par exemple des traceurs organiques secondaires (El Haddad, 2011b), des pesticides³⁵,...). De plus, l'utilisation complémentaire de mesures isotopiques (¹³C et ¹⁵N notamment) (Guillon et al., 2010 et ³⁶; Savarino et al., 2007; Widory, 2007; Morin et al., 2009) permettraient sans doute de poser de très fortes contraintes sur les sources et sur les systèmes étudiés. De même, des méthodologies analytiques permettant des mesures par GC-MS par désorption thermique des filtres pourront être développées pour permettre une analyse plus rapide et sans extraction de solvants, voir plus sensible (Lambe et al., 2010). La stabilité des traceurs organiques pourrait également être évaluée vis-à-vis de leur dégradation potentielle sur les filtres de prélèvements en utilisant des dénudeurs.

De plus, de nouveaux profils de sources sont nécessaires, notamment des profils d'émissions industriels et véhiculaires directes et indirectes. Pour ces dernières sources, de tels travaux sont en cours ou seront réalisés prochainement dans le cadre de différents programmes : CORTEA PM-DRIVE (financement ADEME), prélèvements en tunnel en collaboration avec EMPA. Ces travaux constituent le sujet de thèse de Lucie Polo (LGGE/IFFSTAR, financement région Rhône-Alpes). Dans le cas des émissions directes, nos travaux ont montré la nécessité de développer des systèmes de prélèvements des émissions de sources avec un dispositif de dilution pour atteindre une qualité de profil chimique utilisable dans les approches CMB. Enfin, les méthodologies d'estimation des sources doivent être améliorées en ajoutant d'autres composés tels que les métaux, en combinant systématiquement les approches (ACP puis PMF puis CMB), et en étudiant conjointement les particules mais également la phase gaz (en particulier les COV) pour obtenir une vision plus globale des sources. L'ensemble de ces approches doit être envisager en réalisant des travaux utilisant la modélisation déterministe en parallèle de la détermination des sources.

Finalement, au-delà de leur portée scientifique sur l'amélioration des connaissances des sources d'émissions de PM, ces travaux trouvent aisément leurs applications directes dans des programmes régionaux sur la qualité de l'air à visée directement réglementaires (élaboration des PPA), avec en particulier une application possible à venir dans le cadre des dispositifs ZAPA, ou encore dans des plans d'actions de type PRSE2. Les méthodologies proposées constituent des outils pragmatiques pour répondre aux problèmes sociétaux de pollution atmosphérique par les particules. Enfin, les résultats obtenus sur l'influence de la combustion du bois sur les niveaux atmosphériques de particules pourront être utilisés en vue d'une réévaluation des politiques de développement du bois-énergie.

³⁵ cf. Rapport du LCSQA « Observation des niveaux de concentration en pesticides dans l'air ambiant (2/2) », édité en décembre 2009.

³⁶ Programme Primequal-Predit « Etude de la composition isotopique moléculaire ($\delta^{13}C$) comme traceur de sources qualitatif et quantitatif des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques particulières dans l'atmosphère », présentation des résultats du projet au colloque Primequal-Predit (à Lyon) en janvier 2011.

TABLE DES FIGURES

Figure 1 : Estimations du nombre de mois d'espérance de vie perdu imputable aux PM _{2.5} (Source : Clean Air For Europe).	3
Figure 2 : Caractéristiques physiques des aérosols (Seinfeld, 1986).	6
Figure 3 : Distribution en nombre des particules en fonction du diamètre	7
Figure 4 : Distributions en nombre (a), surfacique (b) et volumique (c)	8
Figure 5 : Cycle des aérosols à la surface de la Terre (Source : www.ademe.fr).	9
Figure 6 : Schémas des mouvements verticaux de masses d'air	10
Figure 7 : Composition chimique des PM ₁ pour des sites urbains, urbains continentaux et marins (adaptée de Heintzenberg, 1989).	12
Figure 8 : Compositions chimiques en Europe de l'Ouest, Nord-Ouest, Est, en méditerranée et en panache de poussières crustales des PM < 1 µm (a) et PM > 1 µm (b) mesurées en été (adaptée de Putaud et al., 2004).	13
Figure 9 : Pression de vapeur de composés organiques en fonction du nombre de carbone et de leur fonctionnalisation (Source : Grosjean, 1978).	18
Figure 10 : Structure moléculaire du 17α(H),21β(H)-Norhopane (a)	19
Figure 11 : Structure moléculaire, abréviation et masse moléculaire (MW) des 16 HAP classés prioritaires par l'US-EPA.	21
Figure 12 : HAP prioritaires pour l'US-EPA et leur distribution en phases gazeuse et particulaire (Source : Ravindra et al., 2008).	21
Figure 13 : Evolutions de la concentration en lévoglucosan normalisée par la concentration initiale (C/C ₀) en fonction de l'exposition à OH et de l'âge photochimique (d'après Hennigan et al., 2010).	24
Figure 14 : Formation des monosaccharides anhydres par dégradation de la cellulose (Source : Elias et al., 2001).	25
Figure 15 : Proportion des methoxyphénols en phase gazeuse (en %) pour les études de Mazzoleni et al. (2007), Hays et al. (2002) et Schauer et al. (2001).	26
Figure 16 : Emissions des PM ₁₀ et PM _{2.5} par secteur en France en 1990 et 2008	28
Figure 17 : Profils chimiques en alcanes issus de la littérature pour la combustion de bois dur (a), pour les émissions des détritux végétaux (b), pour les émissions véhiculaires en tunnel français (c) et pour la combustion de fioul domestique (d).	38
Figure 18 : BeP en fonction de IP (a) et BghiP×1000/EC en fonction de IP×1000/EC (b) pour des sources d'émissions et des mesures ambiantes d'après Robinson et al. (2006a).	39
Figure 19 : Identifications des sources d'émissions d'AOS par ACP.	40
Figure 20 : Détermination des contributions de six sources au carbone organique par PMF (Jaekels et al., 2007).	44
Figure 21 : Caractéristiques des modèles récepteur pour l'étude des contributions	46
Figure 22 : Cartographie de la région Rhône-Alpes selon la classification des stations de mesures des AASQA (Source : Atmo-RhôneAlpes GIE).	47
Figure 23 : Schémas illustratifs des brises de pente ascendantes (a) et descendantes (b).	48
Figure 24 : Régime de vents sur la zone urbaine de Grenoble (Source : Chaxel, 2010).	49
Figure 25 : Couche d'inversion thermique sur la vallée de Chambéry observée depuis le Mont Revard en janvier 2011.	50
Figure 26 : Cartographie régionale du nombre de jours de dépassement du seuil en PM ₁₀ autorisé (Source : Atmo-RhôneAlpes).	50
Figure 27 : Emissions des PM ₁₀ en 2006 par secteur (en %) sur la région Rhône-Alpes (Source : Atmo-RhôneAlpes à partir de données CITEPA).	51
Figure 28 : Contributions du chauffage aux PM ₁₀ en 2007 en fonction des périodes de l'année (Source : Atmo-RhôneAlpes à partir de données CITEPA).	52

Figure 29 : Localisation des sites de prélèvements en France et Suisse	59
Figure 30 : Schéma d'un échantillonneur gravimétrique des aérosols.....	61
Figure 31 : Schéma du dispositif de prélèvements des émissions en conduit de chaudière individuelle au fioul.	63
Figure 32 : Schéma représentant les fractions de filtres réservées à chaque analyse.....	66
Figure 33 : Comparaison des concentrations en OC et EC mesurées	68
Figure 34 : Chromatogrammes obtenus en GC-MS sur l'ion 85 pour la quantification des alcanes (a) et sur l'ion 191 pour la quantification des hopanes (b).....	72
Figure 35 : Chromatogramme d'analyse des composés polaires en GC-MS (TIC).....	73
Figure 36 : Chromatogramme d'analyse des HAP par HLPC-Fluorescence.....	74
Figure 37 : Concentration en lévoglucosan mesurée en LC-MS/MS et en GC-MS	76
Figure 38 : Profils chimiques des espèces majeures pour différents types	89
Figure 39 : Profils chimiques des espèces majeures issus de la littérature.	89
Figure 40 : Ratios EC/OC mesurés pour les différents types de combustion étudiés.....	90
Figure 41 : Profils en méthoxyphénols obtenus pour les combustions en foyer et de déchets verts et issus de la littérature.	94
Figure 42 : Profils en n-alcanes pour les combustions en foyers ouvert et fermé, de bûche et granulés en chaudière individuelle, de bois et bois-charbon en chaudière industrielle et de déchets verts.	95
Figure 43 : Profils en n-alcanes pour les combustions de hêtre et épicéa en foyer, de feuilles et les émissions de déchets verts sans combustion.....	96
Figure 44 : Profils en HAP pour les combustions en foyers ouvert et fermé, de bûche et granulés en chaudière individuelle, de bois et bois-charbon en chaudière industrielle et de déchets verts.	98
Figure 45 : Pourcentage moyen de carbone moderne (pMC) mesuré pour les émissions de combustion de bois-énergie en chauffage individuel, de déchets verts et véhiculaires en tunnel. Le nombre d'échantillons analysés est indiqué entre parenthèses.	100
Figure 46 : Profils chimiques des espèces majeures pour la combustion de fioul en chaudières individuelle dans les PM _{2,5} et PM ₁₀ et industrielle issue de la littérature	102
Figure 47 : Ratios EC/OC mesurés pour la combustion de fioul en chaudière individuelle (cette étude), pour la combustion de fioul en chaudière industrielle étudiés (littérature) et pour les émissions véhiculaires en tunnel (littérature).	103
Figure 48 : Profils en n-alcanes des émissions de PM _{2,5} et PM ₁₀ de combustion de fioul en chaudière individuelle et issus de la littérature pour la combustion de fioul en chaudière industrielle et pour les émissions véhiculaires en tunnel.	104
Figure 49 : Profils en HAP des émissions de PM _{2,5} et PM ₁₀ de combustion de fioul en chaudière individuelle et issus de la littérature pour la combustion de fioul en chaudière industrielle et pour les émissions véhiculaires en tunnel.	105
Figure 50 : Composition chimique globale des PM ₁₀ (en %) sur sept sites urbains de la région Rhône-Alpes de mai 2008 à mars 2009.	111
Figure 51 : Contributions de la combustion du bois, des émissions véhiculaires directes et des autres sources non identifiées à l'OM (en %) sur sept sites urbains de la région Rhône-Alpes en août 2008 et janvier 2009.	113
Figure 52 : Contributions de la combustion de biomasse et des émissions véhiculaires à l'OM et à l'EC et des sulfates, nitrates, ammonium, poussières crustales (Dust nss) aux PM ₁₀ en Rhône-Alpes en août 2008 et janvier 2009 (en %).	118
Figure 53 : Localisation des sites de prélèvements grenoblois.	120
Figure 54 : Composition chimique globale des PM ₁₀ (en %) sur le site des Frênes et les quatre autres sites grenoblois en hiver et été.	121
Figure 55 : Contribution moyenne de la combustion de biomasse à l'OM (en %).	121

Figure 56 : Evolutions temporelles journalières des PM ₁₀ , des composés majeurs des PM et des poussières crustales à Grenoble en 2009 et 2010.....	123
Figure 57 : Contributions des sources majeures à l'OM (%) à Grenoble en 2009 et 2010....	124
Figure 58 : Bilan de masse moyen des PM _{2.5} à Grenoble en janvier 2009.	125
Figure 59 : Distribution des concentrations en OC et EC en fonction du diamètre (en %). ..	126
Figure 60 : 17α(H),21β(H)-Hopane×1000/EC (H30×1000/EC) en fonction de 17α(H),21β(H)-Norhopane×1000/EC (H29×1000/EC) calculés à Grenoble en janvier 2009 et pour différents profils d'émissions véhiculaires de la littérature.	129
Figure 61 : BghiP×1000/EC en fonction de IP×1000/EC calculés à Grenoble en janvier 2009 et pour différents profils d'émissions de combustion de biomasse et de carburants issus de la littérature et de nos études.	130
Figure 62 : Estimations du carbone organique en utilisant les différents profils bois réalisés et celui choisi dans la littérature.....	134
Figure 63 : Impacts du choix des composés sur les estimations de l'OC total et des différentes sources.	135
Figure 64 : Concentration en carbone organique (OC) estimées et concentration mesurée ..	136
Figure 65 : Concentrations en traceurs estimées par le CMB et mesurées.	137
Figure 66 : Contributions des sources à l'OM dans les PM _{2.5} à Grenoble en janvier 2009....	138
Figure 67 : Contributions des sources aux PM _{2.5} à Grenoble en janvier 2009.....	139
Figure 68 : Projection sur la première (CP1) et la seconde (CP2) composantes principales des variables (composés chimiques des PM) de Grenoble en janvier 2009.	141
Figure 69 : Evolution temporelle du vecteur propre de la composante principale 1 (a) et en (b) de la concentration en PM _{2.5} (en µg.m ⁻³) et de la température.....	141
Figure 70 : Projection sur la seconde (CP2) et la troisième (CP3) composantes principales des variables (composés chimiques des PM) de Grenoble en janvier 2009.	142
Figure 71 : Concentrations en carbone moderne et fossile estimées par le CMB et les mesures de ¹⁴ C à Grenoble en janvier 2009.	144
Figure 72 : Estimations des contributions des sources au carbone (en %) par combinaison des résultats CMB et ¹⁴ C à Grenoble en janvier 2009.	145
Figure 73 : Comparaisons des estimations des contributions de la combustion de biomasse et des émissions véhiculaires à l'OM à partir des différentes approches.....	146
Figure 74 : Bilan de masse moyen des PM ₁₀ à Grenoble de juin à août 2010.	147
Figure 75 : Représentation du rapport BghiP×1000/EC en fonction du rapport IP×1000/EC calculés à Grenoble en été (2010) et en hiver (janvier 2009) et pour différents profils d'émissions de combustion de biomasse et de carburants issus de la littérature	149
Figure 76 : Représentation des rapports 17α(H),21β(H)-Hopane×1000/EC (H30×1000/EC) en fonction des rapports 17α(H),21β(H)-Norhopane×1000/EC (H29×1000/EC) calculés à Grenoble en hiver et en été et pour différents profils d'émissions véhiculaires de la littérature.	150
Figure 77 : Evolutions temporelles du ratio H29×1000/EC et de la concentration en ozone à Grenoble à l'été 2010.	151
Figure 78 : Contributions des sources à l'OM dans les PM ₁₀	152
Figure 79 : Contributions des sources aux PM ₁₀ à Grenoble de juin à août 2010.	153
Figure 80 : Estimations des contributions des sources au carbone (en %) par combinaison des résultats CMB (été 2010) et ¹⁴ C (été 2009) à Grenoble en été.....	155
Figure 81 : Projection sur la première (CP1) et la seconde (CP2) composantes principales des variables (composés chimiques des PM) de Grenoble à l'été 2010.	156
Figure 82 : Evolution temporelle du vecteur propre de la composante principale 1 (a) et en (b) de la concentration en PM ₁₀ (en µg.m ⁻³) et de la température à Grenoble à l'été 2010.	157

Figure 83 : Projection sur la seconde (CP2) et la troisième (CP3) composantes principales des variables (composés chimiques des PM) de Grenoble à l'été 2010.	158
Figure 84 : Bilans de masse de la composition chimique globale et de la spéciation organique des PM ₁₀ à Zurich en hiver (a) et été (b) 2008-2009.	163
Figure 85 : Approche ratio-ratio pour l'étude des sources d'émissions véhiculaires directes à Zurich à l'automne, en hiver, au printemps et en été 2008-2009.	164
Figure 86 : Approche ratio-ratio pour l'étude des sources de combustion à Zurich à l'automne, en hiver, au printemps et en été 2008-2009.	165
Figure 87 : Concentrations estimées par le CMB et mesurées pour les différents composés traceurs utilisés dans la méthodologie appliquée à Zurich en hiver 2008-2009.	167
Figure 88 : Estimations des contributions des sources à l'OC (en %)	167
Figure 89 : Concentrations estimées par le CMB et mesurées pour les différents composés traceurs utilisés dans la méthodologie appliquée à Zurich en été en 2008-2009.	168
Figure 90 : Estimations de l'origine des sources primaires et secondaires de carbone par CMB et mesures ¹⁴ C à Zurich en été.	169
Figure 91 : Contributions des sources aux PM ₁₀ et concentrations en PM ₁₀ mesurées à Zurich de août 2008 à juillet 2009.	170
Figure 92 : Contributions des sources aux PM ₁₀ estimées par les approches Métaux-PMF et Organique-CMB et concentrations en PM ₁₀ mesurées (µg.m ⁻³) à Zurich en 2008-2009.	172
Figure 93 : Ratio entre les concentrations en PM, OC et EC estimées par les approches Organique-CMB et Métaux-PMF à Zurich en 2008-2009.	173
Figure 94 : Ratio entre les contributions des sources aux PM estimées par les approches Organique-CMB et Métaux-PMF à Zurich en 2008-2009.	174
Figure 95 : Approche ratio-ratio pour l'étude des émissions véhiculaires directes sur les différents sites étudiés.	181
Figure 96 : Approche ratio-ratio pour l'étude des émissions véhiculaires directes à Lanslebourg en hiver, au printemps et à l'automne 2010.	182
Figure 97 : Approche ratio-ratio pour l'étude des émissions véhiculaires directes à Magadino (Suisse) à l'automne, en hiver, au printemps et en été 2008-2009.	183
Figure 98 : Evolutions temporelles des concentrations en H30 (ng.m ⁻³) et ozone (µg.m ⁻³) à Magadino en 2008-2009.	184
Figure 99 : Approche ratio-ratio pour l'étude des sources de combustion sur les différents sites étudiés en hiver.	185
Figure 100 : Approche ratio-ratio HAP/EC pour l'étude des sources de combustion à Passy en février 2010.	186
Figure 101 : Approche ratio-ratio BbkF/IP vs BghiP/IP pour l'étude des contributions des sources de combustion aux HAP à Passy en février 2010.	187
Figure 102 : Evolutions temporelles des polluants réglementés et de la température à Passy en février 2010.	188
Figure 103 : Approche ratio-ratio BbkF/BaP vs BghiP/BaP pour l'étude des contributions des sources de combustion aux HAP à Passy en février et juin 2010.	189
Figure 104 : Contributions des Dust nss aux PM (en %) à différentes saisons.	191
Figure 105 : Contribution moyenne de la combustion de biomasse à l'OM (en %) estimée par l'approche mono-traceur sur des sites de vallées alpines en hiver.	192
Figure 106 : Proportions de bois dur et tendre brûlés estimées en hiver sur les sites de vallées alpines.	192
Figure 107 : Proportions (en %) de bois tendre et de bois dur brûlés à Lanslebourg en hiver, au printemps, en été et à l'automne en 2010.	194

Figure 108 : Contributions des sources aux PM estimées et concentrations en PM mesurées
(en $\mu\text{g.m}^{-3}$) en hiver sur les différents sites étudiés..... 200

TABLE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Ratios OM-OC pour différentes sources d'émissions.....	14
Tableau 2 : Ratios OM-OC pour différents sites ambiants.....	15
Tableau 3 : Composés organiques prépondérants dans les PM (Source : Pöschl, 2005).....	17
Tableau 4 : Perte en HAP sous atmosphère ambiante (en %).....	22
Tableau 5 : Concentrations en lévoglucosan sur 6 sites européens étudiés au cours du programme CARBOSOL (Modifié de Puxbaum et al., 2007).....	25
Tableau 6 : Estimations des émissions (en Tg.an ⁻¹) des sources naturelles et anthropiques de PM (Source : Seinfeld et Pandis, 1998).....	27
Tableau 7 : Emissions et facteurs d'émissions des particules totales, PM ₁₀ , PM _{2,5} et PM ₁ pour le chauffage résidentiel au charbon, au fioul, au gaz naturel et au bois (moyennes des différents appareils pour chaque combustible) en France en 2005 (Source : CITEPA).....	31
Tableau 8 : Ratios EC/OC, OC/lévoglucosan et lévoglucosan/mannosan pour différents types de combustion de biomasse et les émissions véhiculaires.....	33
Tableau 9 : Ratios EC/OC, B[b+k]F/OC et BeP/OC pour différentes sources d'émissions anthropiques primaires.....	34
Tableau 10 : Caractéristiques des communes et agglomérations étudiées.....	60
Tableau 11 : Rendements d'extraction des composés organiques (en %).....	69
Tableau 12 : m/z utilisés pour la quantification des différents composés organiques analysés en GC-MS.....	70
Tableau 13 : Performances analytiques et régression linéaire de l'analyse du lévoglucosan en LC-MS/MS et en GC-MS.....	75
Tableau 14 : Limites de détection moyennes, minimales et maximales.....	78
Tableau 15 : Synthèse des études réalisées en air ambiant.....	80
Tableau 16 : Synthèse des programmes réalisés en air ambiant.....	81
Tableau 17 : Synthèse du programme et de l'étude réalisés sur des sources d'émissions.....	82
Tableau 18 : Profils de combustion de biomasse disponibles dans la littérature.....	86
Tableau 19 : Ratios OC/Lévo et Lévo/Manno pour les différents types de combustion étudiés et issus de la littérature.....	92
Tableau 20 : Ratios Guaïacylacétone/Sinapylaldéhyde (GuAc/Sin) calculés pour les différentes combustions étudiées et pour les combustions en foyer présentées dans la littérature.....	95
Tableau 21 : Carbon Preference Index (CPI) calculés pour les émissions des différentes combustions et issus de la littérature sur la gamme d'alcane C19-C40.....	97
Tableau 22 : Ratios Retene/Benzo[e]pyrène (Ret/BeP) calculés pour les différentes combustions étudiées et pour les combustions en foyer étudiées dans la littérature.....	98
Tableau 23 : Ratios Pristane/OC (Pri/OC) et Phytane/OC (Phy/OC) calculés pour les émissions de combustion de fioul en chaudière individuelle et issus de la littérature pour les émissions véhiculaires en tunnel.....	104
Tableau 24 : Caractéristiques chimiques des émissions de combustions de biomasse et des dérivés du pétrole.....	108
Tableau 25 : Profils de combustion du bois issus de la littérature.....	132
Tableau 26 : Performances statistiques et d'estimations des contributions des sources obtenues pour les cinq profils de la littérature testés.....	133
Tableau 27 : Caractéristiques des sites et des prélèvements.....	161
Tableau 28 : Performances statistiques et d'estimations de l'OM, de l'EC et des PM par la méthodologie CMB à Zurich en hiver 2008-2009.....	166
Tableau 29 : Performances statistiques et d'estimations de l'OM, de l'EC et des PM par la méthodologie CMB à Zurich en été en 2008-2009.....	168

Tableau 30 : Résultats CMB obtenus en utilisant le profil des émissions de feux de déchets verts et d'autres profils de sources à Lanslebourg au printemps.....	195
Tableau 31 : Estimations de l'EC et de H30 à Lanslebourg et Magadino en hiver en fonction du profil d'émissions véhiculaires directes utilisé.	196
Tableau 32 : Résultats du CMB avec et sans le profil de combustion de fioul domestique ..	196
Tableau 33 : Estimations de l'OM et de l'EC par le CMB (en %) et concentrations en PM, en composés majeurs et en traceurs ou indicateurs de sources mesurées à Grenoble, Lanslebourg, Passy, Chamonix, Lescheraines, Magadino et Sarzeau.	197
Tableau 34 : Estimations des composés traceurs par le CMB (en %),.....	197
Tableau 35 : Estimations des PM (en %) en hiver pour les sites étudiés.	199

RÉFÉRENCES

Aceves, M., Grimalt, J.O., 1993. Seasonally dependent size distributions of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban aerosols from densely populated areas. *Environmental Science & Technology* 27, 2896-2908.

Adachi, K., Tainosho, Y., 2004. Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust. *Environment International* 30, 1009-1017.

Aiken, A.C., DeCarlo, P.F., Kroll, J.H., Worsnop, D.R., Huffman, J.A., Docherty, K.S., Ulbrich, I.M., Mohr, C., Kimmel, J.R., Sueper, D., Sun, Y., Zhang, Q., Trimborn, A., Northway, M., Ziemann, P.J., Canagaratna, M.R., Onasch, T.B., Alfarra, M.R., Prevot, A.S.H., Dommen, J., Duplissy, J., Metzger, A., Baltensperger, U., Jimenez, J.L., 2008. O/C and OM/OC Ratios of Primary, Secondary, and Ambient Organic Aerosols with High-Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometry. *Environmental Science & Technology* 42, 4478-4485.

Alañón, M.E., Rubio, H., Díaz-Maroto, M.C., Pérez-Coello, M.S., 2010. Monosaccharide anhydrides, new markers of toasted oak wood used for ageing wines and distillates. *Food Chemistry* 119, 505-512.

Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H., Villenave, E., Jaffrezo, J.L., 2008a. Nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of two French alpine valleys Part 2: Particle size distribution. *Atmospheric Environment* 42, 55-64.

Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H., Villenave, E., Jaffrezo, J.L., 2008b. Nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of two French alpine valleys: Part 1: Concentrations, sources and gas/particle partitioning. *Atmospheric Environment* 42, 43-54.

Almeida, S.M., Pio, C.A., Freitas, M.C., Reis, M.A., Trancoso, M.A., 2006. Source apportionment of atmospheric urban aerosol based on weekdays/weekend variability: evaluation of road re-suspended dust contribution. *Atmospheric Environment* 40, 2058-2067.

Andreae, M.O., Crutzen, P.J., 1997. Atmospheric Aerosols: Biogeochemical Sources and Role in Atmospheric Chemistry. *Science* 276, 1052-1058.

Ansari, A.S., Pandis, S.N., 1999. Water Absorption by Secondary Organic Aerosol and Its Effect on Inorganic Aerosol Behavior. *Environmental Science & Technology* 34, 71-77.

Atkinson, R., Arey, J., 1994. Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: formation of atmospheric mutagens. *Environmental Health Perspectives* 102, 117-126.

Aymoz, G., 2005. Etude de la fraction carbonée de l'aérosol atmosphérique à Chamonix et St Jean de Maurienne : évolutions saisonnières, sources et caractéristiques chimiques, LGGE-CNRS. Université Joseph Fourier, p. 290.

Aymoz, G., Jaffrezo, J.-L., Chapuis, D., Cozic, J., Maenhaut, W., 2007. Seasonal variation of PM10 main constituents in two valleys of the French Alps. I: EC/OC fractions. *Atmospheric Chemistry and Physics* 7, 661-675.

Badarinath, K.V.S., Sharma, A.R., Kharol, S.K., 2009. Impact of emissions from anthropogenic sources on satellite-derived reflectance. *Advances in Space Research* 43, 1545-1554.

Baduel, C., 2010. Fraction organique de l'aérosol : quantification et caractérisation de la fraction HUmic Like, LGGE-CNRS. Université Joseph Fourier, p. 250.

Baduel, C., Voisin, D., Jaffrezo, J.-L., 2009. Comparison of analytical methods for HULIS measurements in atmospheric particles. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 5949-5962.

Bae, M.-S., Demerjian, K.L., Schwab, J.J., 2006. Seasonal estimation of organic mass to organic carbon in PM_{2.5} at rural and urban locations in New York state. *Atmospheric Environment* 40, 7467-7479.

Baltensperger, U., Kalberer, M., Dommen, J., Paulsen, D., Alfarra, M.R., Coe, H., Fisseha, R., Gascho, A., Gysel, M., Nyeki, S., Sax, M., Steinbacher, M., Prevot, A.S.H., Sjogren, S., Weingartner, E., Zenobi, R., 2005. Secondary organic aerosols from anthropogenic and biogenic precursors. *Faraday Discussions* 130, 265-278.

Battarbee, J.L., Rose, N.L., Long, X., 1997. A continuous, high resolution record of urban airborne particulates suitable for retrospective microscopical analysis. *Atmospheric Environment* 31, 171-181.

Bauer, H., Schueller, E., Weinke, G., Berger, A., Hitzenberger, R., Marr, I.L., Puxbaum, H., 2008. Significant contributions of fungal spores to the organic carbon and to the aerosol mass balance of the urban atmospheric aerosol. *Atmospheric Environment* 42, 5542-5549.

Bench, G., 2004. Measurement of Contemporary and Fossil Carbon Contents of PM_{2.5} Aerosols: Results from Turtleback Dome, Yosemite National Park. *Environmental Science & Technology* 38, 2424-2427.

Blanchard, D.C., 1964. Sea-to-Air Transport of Surface Active Material. *Science* 146, 396-397.

Caseiro, A., Bauer, H., Schmidl, C., Pio, C.A., Puxbaum, H., 2009. Wood burning impact on PM₁₀ in three Austrian regions. *Atmospheric Environment* 43, 2186-2195.

Cavalli, F., Facchini, M.C., Decesari, S., Mircea, M., Emblico, L., Fuzzi, S., Ceburnis, D., Yoon, Y.J., O'Dowd, C.D., Putaud, J.P., Dell'Acqua, A., 2004. Advances in characterization of size-resolved organic matter in marine aerosol over the North Atlantic. *J. Geophys. Res.* 109, D24215.

Cavalli, F., Viana, M., Yttri, K.E., Genberg, J., Putaud, J.-P., 2010. Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol. *Atmospheric Measurement Techniques* 3, 79-89.

Cecinato, A., Marino, F., Di Filippo, P., Lepore, L., Possanzini, M., 1999. Distribution of n-alkanes, polynuclear aromatic hydrocarbons and nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons between the fine and coarse fractions of inhalable atmospheric particulates. *Journal of Chromatography A* 846, 255-264.

Chan, T.W., Huang, L., Leaitch, W.R., Sharma, S., Brook, J.R., Slowik, J.G., Abbatt, J.P.D., Brickell, P.C., Liggi, J., Li, S.-M., Moosmüller, H., 2010. Observations of OM/OC and specific attenuation coefficients (SAC) in ambient fine PM at a rural site in central Ontario, Canada. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 2393-2411.

Chan, Y.C., Simpson, R.W., McTainsh, G.H., Vowles, P.D., Cohen, D.D., Bailey, G.M., 1997. Characterisation of chemical species in PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in Brisbane, Australia. *Atmospheric Environment* 31, 3773-3785.

Chauvel, C., Bureau, S., Poggi, C., 2011. Comprehensive Chemical and Isotopic Analyses of Basalt and Sediment Reference Materials. *Geostandards and Geoanalytical Research* 35, 125-143.

Chaxel, E., 2006. Photochimie et aérosol en région alpine : mélange et transport, LEGI-CNRS. Université Joseph Fourier, p. 296.

Chen, Y., Sheng, G., Bi, X., Feng, Y., Mai, B., Fu, J., 2005. Emission Factors for Carbonaceous Particles and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Residential Coal Combustion in China. *Environmental Science & Technology* 39, 1861-1867.

Chirico, R., DeCarlo, P.F., Heringa, M.F., Tritscher, T., Richter, R., Prevot, A.S.H., Dommen, J., Weingartner, E., Wehrle, G., Gysel, M., Laborde, M., Baltensperger, U., 2010. Impact of aftertreatment devices on primary emissions and secondary organic aerosol formation potential from in-use diesel vehicles: results from smog chamber experiments. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 11545-11563.

Chirico, R., Prevot, A.S.H., DeCarlo, P.F., Heringa, M.F., Richter, R., Weingartner, E., Baltensperger, U., 2011. Aerosol and trace gas vehicle emission factors measured in a tunnel using an Aerosol Mass Spectrometer and other on-line instrumentation. *Atmospheric Environment* 45, 2182-2192.

Chow, J.C., Watson, J.G., Pritchett, L.C., Pierson, W.R., Frazier, C.A., Purcell, R.G., 1993. The dri thermal/optical reflectance carbon analysis system: description, evaluation and applications in U.S. Air quality studies. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 27, 1185-1201.

Christian, T.J., Kleiss, B., Yokelson, R.J., Holzinger, R., Crutzen, P.J., Hao, W.M., Saharjo, B.H., Ward, D.E., 2003. Comprehensive laboratory measurements of biomass-burning emissions: 1. Emissions from Indonesian, African, and other fuels. *J. Geophys. Res.* 108, 4719.

Claeys, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., Cafmeyer, J., Guyon, P., Andreae, M.O., Artaxo, P., Maenhaut, W., 2004. Formation of Secondary Organic Aerosols Through Photooxidation of Isoprene. *Science* 303, 1173-1176.

Clayton, G., Arnold, J., Patty, F., 1955. Determination of sources of particulate atmospheric carbon. *Science* 122, 751-753.

Cooper, J.A., Currie, L.A., Klouda, G.A., 1981. Assessment of contemporary carbon combustion source contributions to urban air particulate levels using carbon-14 measurements. *Environmental Science & Technology* 15, 1045-1050.

Cozic, J., 2007. Aerosol properties of the free troposphere and their interference with mixed-phase clouds. Université de Bern, p. 213.

Cozic, J., Jaffrezo, J.L., Piot, C., Besombes, J.L., Legrand, C., Chapuis, D., Corron, M., Schweitzer, F., Pellier, S., Colin, P., Feuillade, R., Gazeau, A., Hulin, A., Marchand, N., Particul'Air: a multi sites experiment on aerosol chemistry in rural France - I. Chemistry of major constituents, including levoglucosan. in prep.

Currie, L.A., 1992. Source apportionment of atmospheric particles, in: Buffle, J., Van Leeuwen, H.P. (Eds.), *Characterization of environmental particles*. Lewis Publishers Inc.

Currie, L.A., Stafford, T.W., Sheffield, A.E., Klouda, G.A., Wise, S.A., Fletcher, R.A., Donahue, D.J., Jull, A.J.T., Linick, T.W., 1989. Microchemical and molecular dating. *Radiocarbon* 31, 448-463.

- Delmas, R., Mégie, G., Peuch, V.-H., 2005. *Physique et chimie de l'atmosphère*. Belin.
- Demirbas, A., 2007. The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis. *Fuel Processing Technology* 88, 591-597.
- Donahue, N.M., Robinson, A.L., Stanier, C.O., Pandis, S.N., 2006. Coupled Partitioning, Dilution, and Chemical Aging of Semivolatile Organics. *Environmental Science & Technology* 40, 2635-2643.
- El-Zanan, H.S., Lowenthal, D.H., Zielinska, B., Chow, J.C., Kumar, N., 2005. Determination of the organic aerosol mass to organic carbon ratio in IMPROVE samples. *Chemosphere* 60, 485-496.
- El Haddad, I., Marchand, N., Dron, J., Temime-Roussel, B., Quivet, E., Wortham, H., Jaffrezo, J.L., Baduel, C., Voisin, D., Besombes, J.L., Gille, G., 2009. Comprehensive primary particulate organic characterization of vehicular exhaust emissions in France. *Atmospheric Environment* 43, 6190-6198.
- El Haddad, I., Marchand, N., Temime-Roussel, B., Wortham, H., Piot, C., Besombes, J.-L., Baduel, C., Voisin, D., Armengaud, A., Jaffrezo, J.-L., 2011a. Insights into the secondary fraction of the organic aerosol in a Mediterranean urban area: Marseille. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 2059-2079.
- El Haddad, I., Marchand, N., Wortham, H., Piot, C., Besombes, J.-L., Cozic, J., Chauvel, C., Armengaud, A., Robin, D., Jaffrezo, J.-L., 2011b. Primary sources of PM_{2.5} organic aerosol in an industrial Mediterranean city, Marseille. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 2039-2058.
- Elias, V.O., Simoneit, B.R.T., Cordeiro, R.C., Turcq, B., 2001. Evaluating levoglucosan as an indicator of biomass burning in Carajás, amazônia: a comparison to the charcoal record. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 267-272.
- EPA, U., 1985. *Compilation of air pollutant emission factor. Vol. 1: Stationary point and area sources, AP-42*, in: *Standards, O.o.A.Q.P.a. (Ed.)*. US EPA, North Carolina.
- Eriksson, E., 1957. The Chemical Composition of Hawaiian Rainfall. *Tellus* 9, 509-520.
- Fabbri, D., Marynowski, L., Fabiańska, M.J., Zatoń, M., Simoneit, B.R.T., 2008. Levoglucosan and Other Cellulose Markers in Pyrolysates of Miocene Lignites: Geochemical and Environmental Implications. *Environmental Science & Technology* 42, 2957-2963.
- Facchini, M.C., Decesari, S., Mircea, M., Fuzzi, S., Loglio, G., 2000. Surface tension of atmospheric wet aerosol and cloud/fog droplets in relation to their organic carbon content and chemical composition. *Atmospheric Environment* 34, 4853-4857.
- Favez, O., Cachier, H., Sciare, J., Sarda-Estève, R., Martinon, L., 2009. Evidence for a significant contribution of wood burning aerosols to PM_{2.5} during the winter season in Paris, France. *Atmospheric Environment* 43, 3640-3644.
- Favez, O., El Haddad, I.P., Christine, Boréave, A., Abidi, E., Marchand, N., Jaffrezo, J.L., Besombes, J.L., Personnaz, M.B., Sciare, J., Wortham, H., George, C., D'Anna, B., 2010. Inter-comparison of source apportionment models for the estimation of wood burning aerosols during wintertime in an Alpine city (Grenoble, France). *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 5295-5314.

Fine, P.M., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2002. Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from the Fireplace Combustion of Woods Grown in the Southern United States. *Environmental Science & Technology* 36, 1442-1451.

Fine, P.M., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2004. Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from the Fireplace Combustion of Wood Types Grown in the Midwestern and Western United States. *Environmental Engineering Science* 21, 387-409.

Fraser, M.P., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1999. Particulate organic compounds emitted from motor vehicle exhaust and in the urban atmosphere. *Atmospheric Environment* 33, 2715-2724.

Fraser, M.P., Yue, Z.W., Buzcu, B., 2003. Source apportionment of fine particulate matter in Houston, TX, using organic molecular markers. *Atmospheric Environment* 37, 2117-2123.

Fuzzi, S., 2002. Organic component of aerosols and clouds, EUROTRAC-2 Symposium 2002, Garmisch-Partenkirchen, Germany.

Gambaro, A., Zangrando, R., Gabrielli, P., Barbante, C., Cescon, P., 2008. Direct Determination of Levoglucosan at the Picogram per Milliliter Level in Antarctic Ice by High-Performance Liquid Chromatography/Electrospray Ionization Triple Quadrupole Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* 80, 1649-1655.

Gao, S., Ng, N.L., Keywood, M., Varutbangkul, V., Bahreini, R., Nenes, A., He, J., Yoo, K.Y., Beauchamp, J.L., Hodyss, R.P., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2004. Particle Phase Acidity and Oligomer Formation in Secondary Organic Aerosol. *Environmental Science & Technology* 38, 6582-6589.

Gelencsér, A., May, B., Simpson, D., Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Puxbaum, H., Caseiro, A., Pio, C., Legrand, M., 2007. Source apportionment of PM_{2.5} organic aerosol over Europe: Primary/secondary, natural/anthropogenic, and fossil/biogenic origin. *J. Geophys. Res.* 112, D23S04.

Geron, C., Rasmussen, R., R. Arnts, R., Guenther, A., 2000. A review and synthesis of monoterpene speciation from forests in the United States. *Atmospheric Environment* 34, 1761-1781.

Glikson, M., Rutherford, S., Simpson, R.W., Mitchell, C.A., Yago, A., 1995. Microscopic and submicron components of atmospheric particulate matter during high asthma periods in Brisbane, Queensland, Australia. *Atmospheric Environment* 29, 549-562.

Goldstein, A.H., Galbally, I.E., 2007. Known and Unexplored Organic Constituents in the Earth's Atmosphere. *Environmental Science & Technology* 41, 1514-1521.

Goriaux, M., Jourdain, B., Temime, B., Besombes, J.L., Marchand, N., Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Wortham, H., 2006. Field Comparison of Particulate PAH Measurements Using a Low-Flow Denuder Device and Conventional Sampling Systems. *Environmental Science & Technology* 40, 6398-6404.

Guenther, A., Hewitt, C.N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W.A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., Zimmerman, P., 1995. A global model of natural volatile organic compound emissions. *J. Geophys. Res.* 100, 8873-8892.

Hamilton, J.F., Webb, P.J., Lewis, A.C., Hopkins, J.R., Smith, S., Davy, P., 2004. Partially oxidised organic components in urban aerosol using GCXGC-TOF/MS. *Atmospheric Chemistry and Physics* 4, 1279-1290.

Hays, M.D., Geron, C.D., Linna, K.J., Smith, N.D., Schauer, J.J., 2002. Speciation of Gas-Phase and Fine Particle Emissions from Burning of Foliar Fuels. *Environmental Science & Technology* 36, 2281-2295.

Heintzenberg, J., 1989. Fine particles in the global troposphere A review. *Tellus B* 41B, 149-160.

Hennigan, C.J., Sullivan, A.P., Collett, J.L., Jr., Robinson, A.L., 2010. Levoglucosan stability in biomass burning particles exposed to hydroxyl radicals. *Geophys. Res. Lett.* 37, L09806.

Hildemann, L.M., Klinedinst, D.B., Klouda, G.A., Currie, L.A., Cass, G.R., 1994. Sources of Urban Contemporary Carbon Aerosol. *Environmental Science & Technology* 28, 1565-1576.

Hoffman, E.J., Duce, R.A., 1976. Factors Influencing the Organic Carbon Content of Marine Aerosols: A Laboratory Study. *J. Geophys. Res.* 81, 3667-3670.

Hoffmann, D., Tilgner, A., Inuma, Y., Herrmann, H., 2009. Atmospheric Stability of Levoglucosan: A Detailed Laboratory and Modeling Study. *Environmental Science & Technology* 44, 694-699.

Hoffmann, D., Tilgner, A., Inuma, Y., Herrmann, H., 2010. Atmospheric Stability of Levoglucosan: A Detailed Laboratory and Modeling Study. *Environmental Science & Technology* 44, 694-699.

Hopke, P.K., Ito, K., Mar, T., Christensen, W.F., Eatough, D.J., Henry, R.C., Kim, E., Laden, F., Lall, R., Larson, T.V., Liu, H., Neas, L., Pinto, J., Stolzel, M., Suh, H., Paatero, P., Thurston, G.D., 2005. PM source apportionment and health effects: 1. Intercomparison of source apportionment results. *J Expos Sci Environ Epidemiol* 16, 275-286.

Hornig, J.F., Soderberg, R.H., Barefoot, A.C., Galasyn, J.F., 1985. Wood smoke analysis: Vaporization losses of PAH from filters and levoglucosan as a distinctive marker for wood smoke, in: Cooke, M., Dennis, A.J. (Eds.), *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Mechanisms, Methods, and Metabolism*. Battelle Press, Columbus, pp. 561-568.

Hoyau, V., 1997. Recherche de traceurs atmosphériques géochimiques en milieu polaire (Groenland Central). Université de Savoie, p. 298.

Huang, L., Brook, J.R., Zhang, W., Li, S.M., Graham, L., Ernst, D., Chivulescu, A., Lu, G., 2006. Stable isotope measurements of carbon fractions (OC/EC) in airborne particulate: A new dimension for source characterization and apportionment. *Atmospheric Environment* 40, 2690-2705.

Hueglin, C., Gehrig, R., Baltensperger, U., Gysel, M., Monn, C., Vonmont, H., 2005. Chemical characterisation of PM_{2.5}, PM₁₀ and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland. *Atmospheric Environment* 39, 637-651.

Hueglin, C., Gianini, M.F.D., Fischer, A., Ulrich, A., Wichser, A., Zellweger, C., Gehrig, A., 2010. Chemical characterization and source apportionment of ambient PM₁₀ at different Swiss locations: comparative analysis of data collected during 1998-1999 and 2008-2009, International Aerosol Conference, Helsinki, Finland.

Hydrocarbons, E.U.W.G.o.P.A., 2001. Ambient air pollution by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). , in: *Communities, O.f.O.P.o.t.E.* (Ed.), Luxembourg.

IARC, 1983. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Man : Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, in: IARC (Ed.), Lyon, France, pp. 211-224.

IPCS, I.P.o.C.S., 1998. Selected nonheterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons, Geneva.

Jaeckels, J.M., Bae, M.-S., Schauer, J.J., 2007. Positive Matrix Factorization (PMF) Analysis of Molecular Marker Measurements to Quantify the Sources of Organic Aerosols. *Environmental Science & Technology* 41, 5763-5769.

Jaecker-Voirol, A., Mirabel, P., 1989. Heteromolecular nucleation in the sulfuric acid-water system. *Atmospheric Environment* 23(9), 2053-2057.

Jaenicke, R., 2005. Abundance of Cellular Material and Proteins in the Atmosphere. *Science* 308, 73.

Jaffrezo, J.L., 1987. Etude du lessivage des aérosols atmosphériques par les précipitations. Université Paris VII, p. 187.

Jaffrezo, J.L., Aymoz, G., Delaval, C., Cozic, J., 2005. Seasonal variations of the water soluble organic carbon mass fraction of aerosol in two valleys of the French Alps. *Atmospheric Chemistry and Physics* 5, 2809-2821.

Jaffrezo, J.L., Calas, N., Bouchet, M., 1998. Carboxylic acids measurements with ionic chromatography. *Atmospheric Environment* 32, 2705-2708.

Janos, P., 2003. Separation methods in the chemistry of humic substances. *Journal of Chromatography A* 983, 1-18.

Jeong, C.-H., Evans, G.J., Dann, T., Graham, M., Herod, D., Dabek-Zlotorzynska, E., Mathieu, D., Ding, L., Wang, D., 2008. Influence of biomass burning on wintertime fine particulate matter: Source contribution at a valley site in rural British Columbia. *Atmospheric Environment* 42, 3684-3699.

Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R., Donahue, N.M., Prevot, A.S.H., Zhang, Q., Kroll, J.H., DeCarlo, P.F., Allan, J.D., Coe, H., Ng, N.L., Aiken, A.C., Docherty, K.S., Ulbrich, I.M., Grieshop, A.P., Robinson, A.L., Duplissy, J., Smith, J.D., Wilson, K.R., Lanz, V.A., Hueglin, C., Sun, Y.L., Tian, J., Laaksonen, A., Raatikainen, T., Rautiainen, J., Vaattovaara, P., Ehn, M., Kulmala, M., Tomlinson, J.M., Collins, D.R., Cubison, M.J., E., Dunlea, J., Huffman, J.A., Onasch, T.B., Alfarra, M.R., Williams, P.I., Bower, K., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Salcedo, D., Cottrell, L., Griffin, R., Takami, A., Miyoshi, T., Hatakeyama, S., Shimono, A., Sun, J.Y., Zhang, Y.M., Dzepina, K., Kimmel, J.R., Sueper, D., Jayne, J.T., Herndon, S.C., Trimborn, A.M., Williams, L.R., Wood, E.C., Middlebrook, A.M., Kolb, C.E., Baltensperger, U., Worsnop, D.R., 2009. Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere. *Science* 326, 1525-1529.

Kadowaki, S., 1994. Characterization of carbonaceous aerosols in the Nagoya urban area. 2. Behavior and origin of particulate n-alkanes. *Environmental Science & Technology* 28, 129-135.

Kamens, R.M., Guo, J., Guo, Z., McDow, S.R., 1990. Polynuclear aromatic hydrocarbon degradation by heterogeneous reactions with N₂O₅ on atmospheric particles. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 24, 1161-1173.

Kamens, R.M., Perry, J.M., Saucy, D.A., Bell, D.A., Newton, D.L., Brand, B., 1985. Factors which influence polycyclic aromatic hydrocarbon decomposition on wood smoke particles. *Environment International* 11, 131-136.

Kanakidou, M., Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., Barnes, I., Dentener, F.J., Facchini, M.C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C.J., Swietlicki, E., Putaud, J.P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G.K., Winterhalter, R., Myhre, C.E.L.,

Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E.G., Wilson, J., 2005. Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics* 5, 1053-1123.

Kavouras, I.G., Lawrence, J., Koutrakis, P., Stephanou, E.G., Oyola, P., 1999. Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts. *Atmospheric Environment* 33, 4977-4986.

Kawamura, K., Gagosian, R.B., 1987. Identification of [ω]-oxocarboxylic acids as acetal esters in aerosols using capillary gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 390, 371-377.

Kawamura, K., Gagosian, R.B., 1990. Mid-chain ketocarboxylic acids in the remote marine atmosphere: Distribution patterns and possible formation mechanisms. *Journal of Atmospheric Chemistry* 11, 107-122.

Kawamura, K., Kasukabe, H., Barrie, L.A., 1996. Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in arctic aerosols: One year of observations. *Atmospheric Environment* 30, 1709-1722.

Kawamura, K., Kosaka, M., Sempere, R., 1995. Distributions and seasonal changes in hydrocarbons in urban aerosols and rain waters. *Chikyu Kagaku (Geochemistry)* 29, 1-15.

Kawamura, K., Umemoto, N., Mochida, M., Bertram, T., Howell, S., Huebert, B.J., 2003. Water-soluble dicarboxylic acids in the tropospheric aerosols collected over east Asia and western North Pacific by ACE-Asia C-130 aircraft. *J. Geophys. Res.* 108, 8639.

Keene, W.C., Savoie, D.L., 1998. The pH of deliquesced sea-salt aerosol in polluted marine air. *Geophys. Res. Lett.* 25, 2181-2184.

Kehrwald, N., Zangrando, R., Gabrielli, P., Jaffrezo, J.L., Boutron, C., Barbante, C., Gambaro, A., 2011. Levoglucosan as a specific marker of single fire events in Greenland snow. *Tellus* submitted.

Kjällstrand, J., Ramnäs, O., Petersson, G., 2000. Methoxyphenols from burning of Scandinavian forest plant materials. *Chemosphere* 41, 735-741.

Kleindienst, T.E., Conner, T.S., McIver, C.D., Edney, E.O., 2004. Determination of Secondary Organic Aerosol Products from the Photooxidation of Toluene and their Implications in Ambient PM_{2.5}. *Journal of Atmospheric Chemistry* 47, 79-100.

Korhonen, P., Kulmala, M., Laaksonen, A., Viisanen, Y., McGraw, R., Seinfeld, J.H., 1999. Ternary nucleation of H₂SO₄, NH₃, and H₂O in the atmosphere. *J. Geophys. Res.* 104, 26349-26353.

Kwok, E.S.C., Harger, W.P., Arey, J., Atkinson, R., 1994. Reactions of Gas-Phase Phenanthrene under Simulated Atmospheric Conditions. *Environmental Science & Technology* 28, 521-527.

Laflamme, R.E., Hites, R.A., 1978. The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 289-303.

Lamaison, L., 2006. Caractérisation des particules atmosphériques et identification de leurs sources dans une atmosphère urbaine sous influence industrielle. Université des Sciences et Technologies de Lille, p. 351.

Lane, T.E., Pinder, R.W., Shrivastava, M., Robinson, A.L., Pandis, S.N., 2007. Source contributions to primary organic aerosol: Comparison of the results of a source-resolved model and the chemical mass balance approach. *Atmospheric Environment* 41, 3758-3776.

Lanz, V.A., Prévôt, A.S.H., Alfarra, M.R., Weimer, S., Mohr, C., DeCarlo, P.F., Gianini, M.F.D., Hueglin, C., Schneider, J., Favez, O., D'Anna, B., George, C., Baltensperger, U., 2010. Characterization of aerosol chemical composition with aerosol mass spectrometry in Central Europe: an overview. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 10453-10471.

Lee, M.L., Novotny, M., Bartle, K.D., 1976. Gas chromatography/mass spectrometric and nuclear magnetic resonance determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in airborne particulates. *Analytical Chemistry* 48, 1566-1572.

Lee, S.C., Ho, K.F., Chan, L.Y., Zielinska, B., Chow, J.C., 2001. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and carbonyl compounds in urban atmosphere of Hong Kong. *Atmospheric Environment* 35, 5949-5960.

Legrand, M., Feniet-Saigne, C., Saltzman, E.S., Germain, C., 1992. Spatial and temporal variations of methanesulfonic acid and non sea salt sulfate in Antarctic ice. *Journal of Atmospheric Chemistry* 14, 245-260.

Lemire, K.R., Allen, D.T., Klouda, G.A., Lewis, C.W., 2002. Fine particulate matter source attribution for Southeast Texas using $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ ratios. *J. Geophys. Res.* 107, 4613.

Levin, I., Kromer, B., Barabas, M., Münnich, K.O., 1988. Environmental distribution and long-term dispersion of reactor ^{14}C around two German nuclear power plants. *Health Physics* 54, 149-156.

Levin, I., Kromer, B., Schoch-Fischer, H., Bruns, M., Münnich, M., Berdau, B., Vogel, J.C., Münnich, K.O., 1985. 25 years of tropospheric ^{14}C observations in central Europe. *Radiocarbon* 27, 1-19.

Lewis, C.W., Baumgardner, R.E., Stevens, R.K., Claxton, L.D., Lewtas, J., 1988. Contribution of woodsmoke and motor vehicle emissions to ambient aerosol mutagenicity. *Environmental Science & Technology* 22, 968-971.

Lewis, C.W., Klouda, G.A., Ellenson, W.D., 2004. Radiocarbon measurement of the biogenic contribution to summertime PM-2.5 ambient aerosol in Nashville, TN. *Atmospheric Environment* 38, 6053-6061.

Lewtas, J., Gallagher, J., 1990. Complex mixtures of urban air pollutants: identification and comparative assessment of mutagenic and tumorigenic chemicals and emission sources. *IARC Scientific Publications* 104, 252-260.

Liang, J., Jacobson, M.Z., 1999. A study of sulfur dioxide oxidation pathways over a range of liquid water contents, pH values, and temperatures. *J. Geophys. Res.* 104, 13749-13769.

Limbeck, A., Puxbaum, H., 1999. Organic acids in continental background aerosols. *Atmospheric Environment* 33, 1847-1852.

Locker, H.B., 1988. The use of levoglucosan to assess the environmental impact of residential wood-burning on air quality. Dartmouth College, Hanover (USA), p. 147.

Malm, W.C., Hand, J.L., 2007. An examination of the physical and optical properties of aerosols collected in the IMPROVE program. *Atmospheric Environment* 41, 3407-3427.

Malm, W.C., Sisler, J.F., Huffman, D., Eldred, R.A., Cahill, T.A., 1994. Spatial and seasonal trends in particle concentration and optical extinction in the United States. *J. Geophys. Res.* 99, 1347-1370.

Marchand, N., 2003. Etude de la composante organique de l'aérosol atmosphérique : cas de deux vallées alpines (Chamonix et Maurienne) et développement analytique. Université de Savoie, Chambéry, p. 262.

Marelli, L., 2007. Contribution of natural sources to air pollution levels in the EU - a technical basis for the development of guidance for the Member States. European Commission (Joint Research Centre) EUR 22779 EN.

Masclet, P., Mouvier, G., Nikolaou, K., 1986. Relative decay index and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmospheric Environment* (1967) 20, 439-446.

Mastrangelo, G., Fadda, E., Marzia, V., 1996. Polycyclic aromatic hydrocarbons and cancer in man. *Environ Health Perspect* 104.

Mather, T.A., Pyle, D.M., Oppenheimer, C., 2003. Tropospheric Volcanic Aerosol. *Geophysical Monograph* 139, 189-212.

Mazzoleni, L.R., Zielinska, B., Moosmüller, H., 2007. Emissions of Levoglucosan, Methoxy Phenols, and Organic Acids from Prescribed Burns, Laboratory Combustion of Wildland Fuels, and Residential Wood Combustion. *Environmental Science & Technology* 41, 2115-2122.

Miguel, A.H., De Andrade, J.B., Hering, S.V., 1986. Desorptivity versus chemical reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in atmospheric aerosols collected on quartz fiber filters. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 26, 265-278.

Mircea, M., Facchini, M.C., Decesari, S., Fuzzi, S., Charlson, R.J., 2002. The influence of the organic aerosol component on CCN supersaturation spectra for different aerosol types. *Tellus B* 54, 74-81.

Mirivel, G., 2009. Développement de méthodes d'analyse de composés organiques dans les particules fines et étude de leur vieillissement en milieu contrôlé. Université des Sciences et Technologies de Lille, p. 287.

Mohr, C., Huffman, J.A., Cubison, M.J., Aiken, A.C., Docherty, K.S., Kimmel, J.R., Ulbrich, I.M., Hannigan, M., Jimenez, J.L., 2009. Characterization of Primary Organic Aerosol Emissions from Meat Cooking, Trash Burning, and Motor Vehicles with High-Resolution Aerosol Mass Spectrometry and Comparison with Ambient and Chamber Observations. *Environmental Science & Technology* 43, 2443-2449.

Morawska, L., Zhang, J., 2002. Combustion sources of particles. 1. Health relevance and source signatures. *Chemosphere* 49, 1045-1058.

Moreno, T., Gibbons, W., Jones, T., Richards, R., 2003. The geology of ambient aerosols: characterising urban and rural/coastal silicate PM_{10-2.5} and PM_{2.5} using high-volume cascade collection and scanning electron microscopy. *Atmospheric Environment* 37, 4265-4276.

Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Amato, F., Pey, J., Pandolfi, M., Kuenzli, N., Bouso, L., Rivera, M., Gibbons, W., 2010. Effect of fireworks events on urban background trace metal aerosol concentrations: Is the cocktail worth the show? *Journal of Hazardous Materials* 183, 945-949.

Mozurkewich, M., 1993. The dissociation constant of ammonium nitrate and its dependence on temperature, relative humidity and particle size. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 27, 261-270.

Naik, V., Mauzerall, D.L., Horowitz, L.W., Schwarzkopf, M.D., Ramaswamy, V., Oppenheimer, M., 2007. On the sensitivity of radiative forcing from biomass burning aerosols and ozone to emission location. *Geophys. Res. Lett.* 34, L03818.

Nielsen, T., 1984. Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons towards nitrating species. *Environmental Science & Technology* 18, 157-163.

Nikolaou, K., Masclet, P., Mouvier, G., 1984. Sources and chemical reactivity of polynuclear aromatic hydrocarbons in the atmosphere -- A critical review. *Science of The Total Environment* 32, 103-132.

NIOSH, 1996. Elemental Carbon (Diesel Particulate): Method 5040. NIOSH, Cincinnati.

Nolte, C.G., Schauer, J.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2001. Highly Polar Organic Compounds Present in Wood Smoke and in the Ambient Atmosphere. *Environmental Science & Technology* 35, 1912-1919.

Novakov, T., Penner, J.E., 1993. Large contribution of organic aerosols to cloud-condensation-nuclei concentrations. *Nature* 365, 823-826.

Nriagu, J.O., 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature* 338, 47-49.

O'Dowd, C.D., de Leeuw, G., 2007. Marine aerosol production: a review of the current knowledge. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 365, 1753-1774.

O'Dowd, C.D., Facchini, M.C., Cavalli, F., Ceburnis, D., Mircea, M., Decesari, S., Fuzzi, S., Yoon, Y.J., Putaud, J.-P., 2004. Biogenically driven organic contribution to marine aerosol. *Nature* 431, 676-680.

Offenberg, J.H., Baker, J.E., 2002. The influence of aerosol size and organic carbon content on gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Atmospheric Environment* 36, 1205-1220.

Ondráček, J., Schwarz, J., Zdimal, V., Andelová, L., Vodicka, P., Bízek, V., Tsai, C.J., Chen, S.C., Smolík, J., 2011. Contribution of the road traffic to air pollution in the Prague city (busy speedway and suburban crossroads). *Atmospheric Environment In Press*, Corrected Proof.

Oros, D.R., Simoneit, B.R.T., 1999. Identification of Molecular Tracers in Organic Aerosols from Temperate Climate Vegetation Subjected to Biomass Burning. *Aerosol Science and Technology* 31, 433-445.

Oros, D.R., Simoneit, B.R.T., 2000. Identification and emission rates of molecular tracers in coal smoke particulate matter. *Fuel* 79, 515-536.

Otto, A., Gondokusumo, R., Simpson, M.J., 2006. Characterization and quantification of biomarkers from biomass burning at a recent wildfire site in Northern Alberta, Canada. *Applied Geochemistry* 21, 166-183.

Paatero, P., Tapper, U., 1993. Analysis of different modes of factor analysis as least squares fit problem. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 18, 183-194.

Palm, W., 1998. Atmospheric aerosol chemistry of semivolatile organic compounds, Third German-Italian workshop on Tropospheric Chemistry, Bergamo (Italy).

Pang, Y., Turpin, B.J., Gundel, L.A., 2006. On the Importance of Organic Oxygen for Understanding Organic Aerosol Particles. *Aerosol Science and Technology* 40, 128-133.

Pankow, J.F., 1994. An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 28, 185-188.

Pathak, R.K., Yao, X., Chan, C.K., 2003. Sampling Artifacts of Acidity and Ionic Species in PM_{2.5}. *Environmental Science & Technology* 38, 254-259.

Pio, C.A., Legrand, M., Alves, C.A., Oliveira, T., Afonso, J., Caseiro, A., Puxbaum, H., Sanchez-Ochoa, A., Gelencsér, A., 2008. Chemical composition of atmospheric aerosols during the 2003 summer intense forest fire period. *Atmospheric Environment* 42, 7530-7543.

Pio, C.A., Lopes, D.A., 1998. Chlorine loss from marine aerosol in a coastal atmosphere. *J. Geophys. Res.* 103, 25263-25272.

Piot, C., Jaffrezo, J.L., Cozic, J., Pissot, N., El Haddad, I., Marchand, N., Besombes, J.L., 2011. Quantification of levoglucosan and its isomers by High-Performance Liquid Chromatography - Electrospray Ionization tandem Mass Spectrometry and its applications to atmospheric and soil samples. *Atmospheric Measurement Techniques Discussion Accepted*.

Pissot, N., 2011. Estimation de l'impact du chauffage au bois sur la qualité de l'air intérieur et extérieur : analyse de traceurs organiques spécifiques de la combustion de la biomasse au sein de l'aérosol atmosphérique. Université de Grenoble, p. 274.

Poirot, R.L., Husar, R.B., 2004. Chemical and physical characteristics of wood smoke in the Northeastern US during July 2002 impacts from Quebec forest fires, A&WMA Specialty Conference on Regional and Global Perspectives on Haze: Causes, Consequences and Controversies, Asheville NC (USA).

Pöschl, U., 2005. Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects. *Angewandte Chemie International Edition* 44, 7520-7540.

Prevot, A.S.H., Crippa, M., Pandis, S.N., Beekmann, M., Baltensperger, U., MEGAPOLI Team, 2011. Organic aerosols and their sources in Paris during the MEGAPOLI campaigns, European Geosciences Union General Assembly, Vienne (Austria).

Prospero, J.M., 1999. Long-term measurements of the transport of African mineral dust to the southeastern United States: Implications for regional air quality. *J. Geophys. Res.* 104, 15917-15927.

Putaud, J.P., Van Dingenen, R., Alastuey, A., Bauer, H., Birmili, W., Cyrys, J., Flentje, H., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H.C., Harrison, R.M., Herrmann, H., Hitzenberger, R., Hüglin, C., Jones, A.M., Kasper-Giebl, A., Kiss, G., Koussa, A., Kuhlbusch, T.A.J., Löschau, G., Maenhaut, W., Molnar, A., Moreno, T., Pekkanen, J., Perrino, C., Pitz, M., Puxbaum, H., Querol, X., Rodriguez, S., Salma, I., Schwarz, J., Smolik, J., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tursic, J., Viana, M., Wiedensohler, A., Raes, F., 2010. A European aerosol phenomenology - 3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe. *Atmospheric Environment* 44, 1308-1320.

Putaud, J.P., Van Dingenen, R., Dell'Acqua, A., Raes, F., Matta, E., Decesari, S., Facchini, M.C., Fuzzi, S., 2004. Size-segregated aerosol mass closure and chemical composition in Monte Cimone (I) during MINATROC. *Atmospheric Chemistry and Physics* 4, 889-902.

Putaud, J.P., Van Dingenen, R., Mangoni, M., Virkkula, A., Raes, F., Maring, H., Prospero, J.M., Swietlicki, E., Berg, O.H., Hillamo, R., Mäkelä, T., 2000. Chemical mass closure and assessment of the origin of the submicron aerosol in the marine boundary layer and the free troposphere at Tenerife during ACE-2. *Tellus B* 52, 141-168.

Puxbaum, H., Caseiro, A., Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Claeys, M., Gelencsér, A., Legrand, M., Preunkert, S., Pio, C., 2007. Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background. *J. Geophys. Res.* 112, D23S05.

Puxbaum, H., Rendl, J., Allabashi, R., Otter, L., Scholes, M.C., 2000. Mass balance of the atmospheric aerosol in a South African subtropical savanna (Nylsvley, May 1997). *J. Geophys. Res.* 105, 20697-20706.

Querol, X., Alastuey, A., Ruiz, C.R., Artiñano, B., Hansson, H.C., Harrison, R.M., Buringh, E., ten Brink, H.M., Lutz, M., Bruckmann, P., Straehl, P., Schneider, J., 2004. Speciation and origin of PM₁₀ and PM_{2.5} in selected European cities. *Atmospheric Environment* 38, 6547-6555.

Querol, X., Alastuey, A., Puigercus, J.A., Mantilla, E., Ruiz, C.R., Lopez-Soler, A., Plana, F., Juan, R., 1998. Seasonal evolution of suspended particles around a large coal-fired power station: Chemical characterization. *Atmospheric Environment* 32, 719-731.

Querol, X., Viana, M., Alastuey, A., Amato, F., Moreno, T., Castillo, S., Pey, J., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A., Artiñano, B., Salvador, P., García Dos Santos, S., Fernández-Patier, R., Moreno-Grau, S., Negral, L., Minguillón, M.C., Monfort, E., Gil, J.I., Inza, A., Ortega, L.A., Santamaría, J.M., Zabalza, J., 2007. Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain. *Atmospheric Environment* 41, 7219-7231.

Raes, F., Dingenen, R.V., Vignati, E., Wilson, J., Putaud, J.-P., Seinfeld, J.H., Adams, P., 2000. Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Atmospheric Environment* 34, 4215-4240.

Rahn, K.A., 1981. Relative importances of North America and Eurasia as sources of arctic aerosol. *Atmospheric Environment* 15, 1447-1455.

Ramdahl, T., 1983. Retene—a molecular marker of wood combustion in ambient air. *Nature* 306, 580-582.

Ravindra, K., Sokhi, R., Van Grieken, R., 2008. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment* 42, 2895-2921.

Rizzo, M.J., Scheff, P.A., 2007. Fine particulate source apportionment using data from the USEPA speciation trends network in Chicago, Illinois: Comparison of two source apportionment models. *Atmospheric Environment* 41, 6276-6288.

Robinson, A.L., Donahue, N.M., Rogge, W.F., 2006a. Photochemical oxidation and changes in molecular composition of organic aerosol in the regional context. *J. Geophys. Res.* 111, D03302.

Robinson, A.L., Lipsky, E.M., Pekney, N., Rogge, W.F., Bernardo-Bricker, A., Sevimoglu, O., 2005. Fine particle emission profile for road dust in Pittsburgh, Pennsylvania, American association of aerosol research (AAAR) specialty conference: Particulate Matter, Supersites Program and Related Studies, Atlanta, Ga.

Robinson, A.L., Subramanian, R., Donahue, N.M., Bernardo-Bricker, A., Rogge, W.F., 2006b. Source Apportionment of Molecular Markers and Organic Aerosol. 3. Food Cooking Emissions. *Environmental Science & Technology* 40, 7820-7827.

Robinson, A.L., Subramanian, R., Donahue, N.M., Rogge, W.F., 2006c. Source Apportionment of Molecular Markers and Organic Aerosol. 1. Polycyclic Aromatic

Hydrocarbons and Methodology for Data Visualization. *Environmental Science & Technology* 40, 7803-7810.

Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., 1998. Sources of Fine Organic Aerosol. 9. Pine, Oak, and Synthetic Log Combustion in Residential Fireplaces. *Environmental Science & Technology* 32, 13-22.

Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1993a. Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. *Environmental Science & Technology* 27, 636-651.

Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1993b. Sources of fine organic aerosol. 3. Road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust: roads as sources and sinks. *Environmental Science & Technology* 27, 1892-1904.

Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1993c. Sources of fine organic aerosol. 4. Particulate abrasion products from leaf surfaces of urban plants. *Environmental Science & Technology* 27, 2700-2711.

Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1993d. Sources of fine organic aerosol. 5. Natural gas home appliances. *Environmental Science & Technology* 27, 2736-2744.

Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1997. Sources of Fine Organic Aerosol. 8. Boilers Burning No. 2 Distillate Fuel Oil. *Environmental Science & Technology* 31, 2731-2737.

Rogge, W.F., Mazurek, M.A., Hildemann, L.M., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1993e. Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: Identification, abundance and seasonal variation. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 27, 1309-1330.

Roussel-Debet, S., Gontier, G., Siclet, F., Fournier, M., 2006. Distribution of carbon 14 in the terrestrial environment close to French nuclear power plants. *Journal of Environmental Radioactivity* 87, 246-259.

Ruellan, S., Cachier, H., 2001. Characterisation of fresh particulate vehicular exhausts near a Paris high flow road. *Atmospheric Environment* 35, 453-468.

Russell, L.M., 2003. Aerosol Organic-Mass-to-Organic-Carbon Ratio Measurements. *Environmental Science & Technology* 37, 2982-2987.

Samsonov, Y.N., Koutsenogii, K.P., Makarov, V.I., Ivanov, A.V., Ivanov, V.A., McRae, D.J., Conard, S.G., Baker, S.P., Ivanova, G.A., USDA, F.S., 2005. Particulate emissions from fires in central Siberian Scots pine forests. *Canadian journal of forest research* 35, 2207-2217.

Saxena, P., Hildemann, L.M., 1996. Water-soluble organics in atmospheric particles: A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds. *Journal of Atmospheric Chemistry* 24, 57-109.

Schauer, C., Niessner, R., Pöschl, U., 2003. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Air Particulate Matter: Decadal and Seasonal Trends, Chemical Degradation, and Sampling Artifacts. *Environmental Science & Technology* 37, 2861-2868.

Schauer, J.J., Cass, G.R., 2000. Source Apportionment of Wintertime Gas-Phase and Particle-Phase Air Pollutants Using Organic Compounds as Tracers. *Environmental Science & Technology* 34, 1821-1832.

- Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1999a. Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 1. C1 through C29 Organic Compounds from Meat Charbroiling. *Environmental Science & Technology* 33, 1566-1577.
- Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1999b. Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 2. C1 through C30 Organic Compounds from Medium Duty Diesel Trucks. *Environmental Science & Technology* 33, 1578-1587.
- Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2001. Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 3. C1–C29 Organic Compounds from Fireplace Combustion of Wood. *Environmental Science & Technology* 35, 1716-1728.
- Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2002a. Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 4. C1–C27 Organic Compounds from Cooking with Seed Oils. *Environmental Science & Technology* 36, 567-575.
- Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2002b. Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 5. C1–C32 Organic Compounds from Gasoline-Powered Motor Vehicles. *Environmental Science & Technology* 36, 1169-1180.
- Schauer, J.J., Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1996. Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers. *Atmospheric Environment* 30, 3837-3855.
- Schkolnik, G., Falkovich, A.H., Rudich, Y., Maenhaut, W., Artaxo, P., 2005. New Analytical Method for the Determination of Levoglucosan, Polyhydroxy Compounds, and 2-Methylerythritol and Its Application to Smoke and Rainwater Samples. *Environmental Science & Technology* 39, 2744-2752.
- Schmidl, C., Bauer, H., Dattler, A., Hitzenberger, R., Weissenboeck, G., Marr, I.L., Puxbaum, H., 2008a. Chemical characterisation of particle emissions from burning leaves. *Atmospheric Environment* 42, 9070-9079.
- Schmidl, C., Marr, I.L., Caseiro, A., Kotianová, P., Berner, A., Bauer, H., Kasper-Giebl, A., Puxbaum, H., 2008b. Chemical characterisation of fine particle emissions from wood stove combustion of common woods growing in mid-European Alpine regions. *Atmospheric Environment* 42, 126-141.
- Seinfeld, J.H., 1986. *Atmospheric chemistry and physics of air pollution*. John Wiley and Sons, New York.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 1998. *Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change*. John Wiley and Sons, New York, pp. 714-722.
- Sempéré, R., Kawamura, K., 1994. Comparative distributions of dicarboxylic acids and related polar compounds in snow, rain and aerosols from urban atmosphere. *Atmospheric Environment* 28, 449-459.
- Shafizadeh, F., 1984. *The Chemistry of Pyrolysis and Combustion, The Chemistry of Solid Wood*. American Chemical Society, pp. 489-529.
- Sheesley, R.J., Schauer, J.J., Bean, E., Kenski, D., 2004. Trends in Secondary Organic Aerosol at a Remote Site in Michigan's Upper Peninsula. *Environmental Science & Technology* 38, 6491-6500.
- Sheesley, R.J., Schauer, J.J., Zheng, M., Wang, B., 2007. Sensitivity of molecular marker-based CMB models to biomass burning source profiles. *Atmospheric Environment* 41, 9050-9063.

Sheu, H.-L., Lee, W.-J., Lin, S.J., Fang, G.-C., Chang, H.-C., You, W.-C., 1997. Particle-bound PAH content in ambient air. *Environmental Pollution* 96, 369-382.

Simoneit, B.R.T., 1984. Organic matter of the troposphere--III. Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the western united states. *Atmospheric Environment* (1967) 18, 51-67.

Simoneit, B.R.T., 1985. Application of Molecular Marker Analysis to Vehicular Exhaust for Source Reconciliations. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 22, 203-232.

Simoneit, B.R.T., 1986. Characterization of Organic Constituents in Aerosols in Relation to Their origin and Transport: A Review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 23, 207-237.

Simoneit, B.R.T., 2002. Biomass burning -- a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Applied Geochemistry* 17, 129-162.

Simoneit, B.R.T., Cardoso, J.N., Robinson, N., 1990. An assessment of the origin and composition of higher molecular weight organic matter in aerosols over Amazonia. *Chemosphere* 21, 1285-1301.

Simoneit, B.R.T., Elias, V.O., 2000. Organic tracers from biomass burning in atmospheric particulate matter over the ocean. *Marine Chemistry* 69, 301-312.

Simoneit, B.R.T., Elias, V.O., Kobayashi, M., Kawamura, K., Rushdi, A.I., Medeiros, P.M., Rogge, W.F., Didyk, B.M., 2004. Sugars Dominant Water-Soluble Organic Compounds in Soils and Characterization as Tracers in Atmospheric Particulate Matter. *Environmental Science & Technology* 38, 5939-5949.

Simoneit, B.R.T., Mazurek, M.A., 1982. Organic matter of the troposphere--II. Natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western united states. *Atmospheric Environment* (1967) 16, 2139-2159.

Simoneit, B.R.T., Schauer, J.J., Nolte, C.G., Oros, D.R., Elias, V.O., Fraser, M.P., Rogge, W.F., Cass, G.R., 1999. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. *Atmospheric Environment* 33, 173-182.

Sokolik, I.N., Toon, O.B., 1996. Direct radiative forcing by anthropogenic airborne mineral aerosols. *Nature* 381, 681-683.

Song, Y., Xie, S., Zhang, Y., Zeng, L., Salmon, L.G., Zheng, M., 2006. Source apportionment of PM_{2.5} in Beijing using principal component analysis/absolute principal component scores and UNMIX. *Science of The Total Environment* 372, 278-286.

Standley, L.J., Simoneit, B.R.T., 1987. Characterization of extractable plant wax, resin, and thermally matured components in smoke particles from prescribed burns. *Environmental Science & Technology* 21, 163-169.

Sternbeck, J., Sjödin, A.Å., Andréasson, K., 2002. Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension--results from two tunnel studies. *Atmospheric Environment* 36, 4735-4744.

Straif, K., Baan, R., Grosse, Y., Secretan, B., El Ghissassi, F., Coglianò, V., 2005. Carcinogenicity of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Lancet Oncol.* 6, 931-932.

Szidat, S., Jenk, T.M., Gäggeler, H.W., Synal, H.A.H.A., Fisseha, R., Baltensperger, U., Kalberer, M., Samburova, V., Reimann, S., Kasper-Giebl, A., Hajdas, I., 2004. Radiocarbon

(14C)-deduced biogenic and anthropogenic contributions to organic carbon (OC) of urban aerosols from Zürich, Switzerland. *Atmospheric Environment* 38, 4035-4044.

Szidat, S., Jenk, T.M., Synal, H.-A., Kalberer, M., Wacker, L., Hajdas, I., Kasper-Giebl, A., Baltensperger, U., 2006. Contributions of fossil fuel, biomass-burning, and biogenic emissions to carbonaceous aerosols in Zurich as traced by 14C. *J. Geophys. Res.* 111, D07206.

Takegawa, N., Miyazaki, Y., Kondo, Y., Komazaki, Y., Miyakawa, T., Jimenez, J.L., Jayne, J.T., Worsnop, D.R., Allan, J.D., Weber, R.J., 2005. Characterization of an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer (AMS): Intercomparison with Other Aerosol Instruments. *Aerosol Science and Technology* 39, 760-770.

Tanner, R.L., Parkhurst, W.J., McNichol, A.P., 2004. Fossil sources of ambient aerosol carbon based on 14C measurements. *Aerosol Science and Technology* 38, 133-139.

Tarantini, A., 2009. Modulation de la génotoxicité des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) en mélanges. Université Joseph Fourier - Grenoble I, p. 174.

Tauler, R., Viana, M., Querol, X., Alastuey, A., Flight, R.M., Wentzell, P.D., Hopke, P.K., 2009. Comparison of the results obtained by four receptor modelling methods in aerosol source apportionment studies. *Atmospheric Environment* 43, 3989-3997.

Teil, M.J., Blanchard, M., Chevreuil, M., 2006. Atmospheric fate of phthalate esters in an urban area (Paris-France). *Science of The Total Environment* 354, 212-223.

Temime-Roussel, B., 2002. Contribution à l'étude de la partition des HAP entre les phases gazeuse et particulaire : validation de la technique de prélèvement par tube dénuder annulaire. Université de Provence - Aix-Marseille I, p. 209.

Tsigaridis, K., Kanakidou, M., 2003. Global modelling of secondary organic aerosol in the troposphere: a sensitivity analysis. *Atmospheric Chemistry and Physics* 3, 1849-1869.

Turpin, B.J., Lim, H.-J., 2001. Species Contributions to PM_{2.5} Mass Concentrations: Revisiting Common Assumptions for Estimating Organic Mass. *Aerosol Science and Technology* 35, 602-610.

Turpin, B.J., Saxena, P., Andrews, E., 2000. Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects. *Atmospheric Environment* 34, 2983-3013.

Urbanski, S.P., Hao, W.M., Stephen, B., 2009. Chemical composition of wildland fire emissions, *Wildland Fires and Air Pollution. Developments in Environmental Science*, Amsterdam (Netherlands), pp. 79-108.

Van der Werf, G.R., Randerson, J.T., Giglio, L., Collatz, G.J., Kasibhatla, P.S., Arellano Jr., A.F., 2006. Interannual variability in global biomass burning emissions from 1997 to 2004. *Atmospheric Chemistry and Physics* 6, 3423-3441.

Viana, M., Kuhlbusch, T.A.J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R.M., Hopke, P.K., Winiwarter, W., Vallius, M., Szidat, S., Prévôt, A.S.H., Hueglin, C., Bloemen, H., Wählin, P., Vecchi, R., Miranda, A.I., Kasper-Giebl, A., Maenhaut, W., Hitzenberger, R., 2008a. Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. *Journal of Aerosol Science* 39, 827-849.

Viana, M., Pandolfi, M., Minguillón, M.C., Querol, X., Alastuey, A., Monfort, E., Celades, I., 2008b. Inter-comparison of receptor models for PM source apportionment: Case study in an industrial area. *Atmospheric Environment* 42, 3820-3832.

- Wang, G., Niu, S., Liu, C., Wang, L., 2002. Identification of dicarboxylic acids and aldehydes of PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols in Nanjing, China. *Atmospheric Environment* 36, 1941-1950.
- Wang, Y.-F., Huang, K.-L., Li, C.-T., Mi, H.-H., Luo, J.-H., Tsai, P.-J., 2003. Emissions of fuel metals content from a diesel vehicle engine. *Atmospheric Environment* 37, 4637-4643.
- Wang, Y., Zhuang, G., Xu, C., An, Z., 2007. The air pollution caused by the burning of fireworks during the lantern festival in Beijing. *Atmospheric Environment* 41, 417-431.
- Ward, T.J., Hamilton, J.R.F., Dixon, R.W., Paulsen, M., Simpson, C.D., 2006. Characterization and evaluation of smoke tracers in PM: Results from the 2003 Montana wildfire season. *Atmospheric Environment* 40, 7005-7017.
- Weitkamp, E.A., Lipsky, E.M., Pancras, P.J., Ondov, J.M., Polidori, A., Turpin, B.J., Robinson, A.L., 2005. Fine particle emission profile for a large coke production facility based on highly time-resolved fence line measurements. *Atmospheric Environment* 39, 6719-6733.
- Whitby, K.T., 1978. The physical characteristics of sulfur aerosols. *Atmospheric Environment* (1967) 12, 135-159.
- White, W.H., Roberts, P.T., 1977. On the nature and origins of visibility-reducing aerosols in the los angeles air basin. *Atmospheric Environment* 11, 803-812.
- Xie, Z., Ebinghaus, R., Temme, C., Caba, A., Ruck, W., 2005. Atmospheric concentrations and air-sea exchanges of phthalates in the North Sea (German Bight). *Atmospheric Environment* 39, 3209-3219.
- Yao, J.-J., Huang, Z.-H., Masten, S.J., 1998. The ozonation of pyrene: Pathway and product identification. *Water Research* 32, 3001-3012.
- Yttri, K.E., Dye, C., Braathen, O.-A., Simpson, D., Steinnes, E., 2009. Carbonaceous aerosols in Norwegian urban areas. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 2007-2020.
- Yu, J., Cocker, D.R., Griffin, R.J., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 1999. Gas-Phase Ozone Oxidation of Monoterpenes: Gaseous and Particulate Products. *Journal of Atmospheric Chemistry* 34, 207-258.
- Yu, J.Z., Huang, X.-F., Xu, J., Hu, M., 2004. When Aerosol Sulfate Goes Up, So Does Oxalate: Implication for the Formation Mechanisms of Oxalate. *Environmental Science & Technology* 39, 128-133.
- Yu, L.E., Shulman, M.L., Kopperud, R., Hildemann, L.M., 2005. Characterization of Organic Compounds Collected during Southeastern Aerosol and Visibility Study: Water-Soluble Organic Species. *Environmental Science & Technology* 39, 707-715.
- Zappoli, S., Andracchio, A., Fuzzi, S., Facchini, M.C., Gelencsér, A., Kiss, G., Krivácsy, Z., Molnár, Á., Mészáros, E., Hansson, H.C., Rosman, K., Zebühr, Y., 1999. Inorganic, organic and macromolecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to their water solubility. *Atmospheric Environment* 33, 2733-2743.
- Zdrahal, Z., Oliveira, J., Vermeylen, R., Claeys, M., Maenhaut, W., 2002. Improved Method for Quantifying Levoglucosan and Related Monosaccharide Anhydrides in Atmospheric Aerosols and Application to Samples from Urban and Tropical Locations. *Environmental Science & Technology* 36, 747-753.
- Zhang, M., Wang, X., Chen, J., Cheng, T., Wang, T., Yang, X., Gong, Y., Geng, F., Chen, C., 2010. Physical characterization of aerosol particles during the Chinese New Year's firework events. *Atmospheric Environment* 44, 5191-5198.

Zhang, Q., Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R., Allan, J.D., Coe, H., Ulbrich, I., Alfarra, M.R., Takami, A., Middlebrook, A.M., Sun, Y.L., Dzepina, K., Dunlea, E., Docherty, K., DeCarlo, P.F., Salcedo, D., Onasch, T., Jayne, J.T., Miyoshi, T., Shimono, A., Hatakeyama, S., Takegawa, N., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Williams, P., Bower, K., Bahreini, R., Cottrell, L., Griffin, R.J., Rautiainen, J., Sun, J.Y., Zhang, Y.M., Worsnop, D.R., 2007. Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes. *Geophys. Res. Lett.* 34, L13801.

Zhang, Q., Worsnop, D.R., Canagaratna, M.R., Jimenez, J.L., 2005. Hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols in Pittsburgh: insights into sources and processes of organic aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics* 5, 3289-3311.

Zhang, Y., Seigneur, C., Seinfeld, J.H., Jacobson, M., Clegg, S.L., Binkowski, F.S., 2000. A comparative review of inorganic aerosol thermodynamic equilibrium modules: similarities, differences, and their likely causes. *Atmospheric Environment* 34, 117-137.

Zheng, M., Cass, G.R., Schauer, J.J., Edgerton, E.S., 2002. Source Apportionment of PM_{2.5} in the Southeastern United States Using Solvent-Extractable Organic Compounds as Tracers. *Environmental Science & Technology* 36, 2361-2371.

Zhi, G., Chen, Y., Feng, Y., Xiong, S., Li, J., Zhang, G., Sheng, G., Fu, J., 2008. Emission Characteristics of Carbonaceous Particles from Various Residential Coal-Stoves in China. *Environmental Science & Technology* 42, 3310-3315.

ANNEXES

ANNEXE II-1 : RESULTATS D'ANALYSES DES BLANCS DE FILTRE	232
ANNEXE II-3 : ANALYSE DES PESTICIDES EN MILIEU RURAL.....	236
ANNEXE II-4 : METHODES D'ANALYSE DES COMPOSES ORGANIQUES EN GC-MS	241
ANNEXE II-5 : QUANTIFICATION OF LEVOGLUCOSAN AND ITS ISOMERS BY HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY – ELECTROSPRAY IONIZATION TANDEM MASS SPECTROMETRY AND ITS APPLICATIONS TO ATMOSPHERIC AND SOIL SAMPLES	243
ANNEXE IV-1 : RAPPORT DE L'ETUDE « ANALYSE DE COMPOSES PARTICULAIRES ATMOSPHERIQUES : ETUDE CARTO RHONE-ALPES ».....	254
ANNEXE IV-2 : INTER-COMPARISON OF SOURCE APPORTIONMENT MODELS FOR THE ESTIMATION OF WOOD BURNING AEROSOLS DURING WINTERTIME IN AN ALPINE CITY (GRENOBLE, FRANCE).....	262
Liste des publications et communications associées aux travaux de thèse	282

Annexe II-1 : Résultats d'analyses des blancs de filtre

Les concentrations moyennes analysées pour les blancs de filtres ont été comparées avec les concentrations moyennes des échantillons dans le cadre du programme Particul'Air.

La proportion que représente les blancs par rapport aux échantillons est calculée en pourcentage pour chaque composé analysé et présenté dans le tableau 1.

Proportion blancs dans les échantillons (%)													
Éléments majeurs		Métaux et éléments traces		HAP		Composés polaires		Alcanes		Hopanes		Phtalates	
OC	4.8	V	3.8	Phe	13.4	Lévoglucosan	0.1	C11	114.7	TS	7.6	DEP	0.11
EC	0.6	Cd	18.1	Ant	6.4	Mannosan	0.0	C12	71.3	Tm	6.6	DBP	0.03
Chlorures	1.8	Ti	29.2	Fla	7.5	Galactosan	0.0	C13	68.8	H29	10.7	BBP	0.05
Nitrates	0.9	Mn	44.2	Pyr	4.5	Methoxyphénols	0.0	C14	96.9	H30	7.5	BEHP	0.04
Sulfates	0.7	Pb	6.8	BaA	2.9	Acide oxalique	1.7	C15	78.3	S-H31	19.1		
Sodium	2.3	Al	70.0	Chr	2.1			C16	61.8	R-H31	6.3		
Ammonium	1.8	Fe	31.7	Bep	2.3			C17	62.3	S-H32	41.3		
Potassium	2.8	Co	38.5	Bbf	1.8			C18	53.8	R-H32	11.7		
Magnésium	1.7	As	2.4	Bkf	2.0			C19	47.7	S-H33	0.0		
Calcium	11.4	Se	1.0	Bap	1.9			C20	32.7	R-H33	0.0		
		Sn	15.4	BghiP	2.7			C21	15.3				
		Cu	25.4	DbahA	3.3			C22	14.0				
		Zn	10.1	Ip	2.2			C23	11.1				
		Sr	52.0	Cor	1.0			C24	10.8				
		Cr	82.4	Ret	4.5			C25	27.6				
		Ni	95.6					C26	14.5				
		Cs						C27	13.6				
		U	100.0					C28	21.0				
		Ta	72.9					C29	14.4				
		Mo	89.2					C30	32.9				
								C31	20.2				
								C32	36.1				
								C33	27.0				
								C34	37.9				
								C35	38.0				
								C36	38.5				
								C37	31.1				
								C38	35.2				
								C39	35.9				
								C40	29.0				
								Pristane	39.5				
								Phytane	65.3				

Tableau 1 : Proportion des blancs dans les échantillons (en %) par composé analysé

Annexe II-2 : Analyse de la matière carbonée des particules atmosphériques

Cette annexe est extraite de mon rapport de stage « Analyse de composés particulaires atmosphériques : Etude des impacts atmosphériques dus à la combustion du bois dans des échantillons prélevés dans quatre grandes villes françaises. » réalisé de juin à août 2007 au LGGE.

L'appareil mesure la concentration en CH_4 , après combustion puis réduction, de la matière carbonée d'un échantillon solide. Cet échantillon est placé dans un four à quartz. Cette méthode permet de séparer le carbone organique (OC) du carbone élémentaire (EC) provenant d'un même échantillon. Le schéma de l'analyseur est présenté en figure 1.

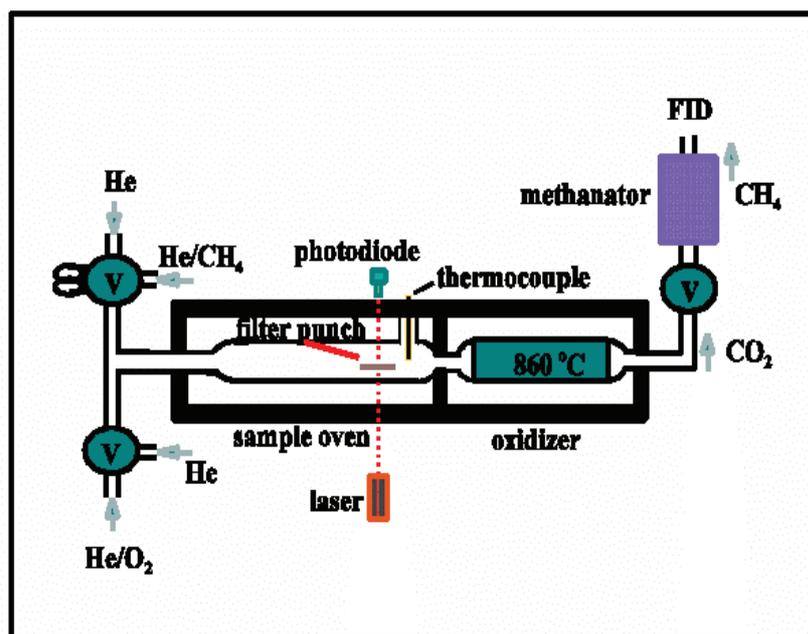


Figure 1 : Schéma de l'analyseur de carbone.

➤ L'analyse de OC et EC

Une première séquence dans un flux d'hélium pur permet l'analyse de OC (figure 2). Elle comporte quatre paliers de température : de la température ambiante à 870°C , qui correspondent à la vaporisation des principaux composés organiques. Les composés vaporisés, entraînés par le flux d'hélium, sont ensuite oxydés en CO_2 en passant dans du dioxyde de manganèse MnO_2 dans un four secondaire. Puis, dans un troisième four, le CO_2 est réduit en CH_4 à travers une brique de nickel qui sert de catalyseur de réduction. Enfin, la quantité de CH_4 produite est mesurée par un détecteur à ionisation de flamme (FID) (cf. pic jaune). Les carbonates inorganiques présents dans l'échantillon sont reconnus par le logiciel de traitement du signal, produisant un pic caractéristique lors de la transition entre 500 et 700°C (cf. pic blanc).

La deuxième séquence permet l'analyse de EC. Elle est effectuée sous flux d'hélium et d'oxygène à 2%. Il y a quatre paliers de température de 600°C à 870°C . Le carbone suie est aussi oxydé en CO_2 puis réduit en CH_4 et détecté par le FID (cf. pic gris). Après ces deux séquences, l'appareil effectue une calibration interne en injectant une quantité connue de CH_4 détectée par le FID (cf. pic bleu).

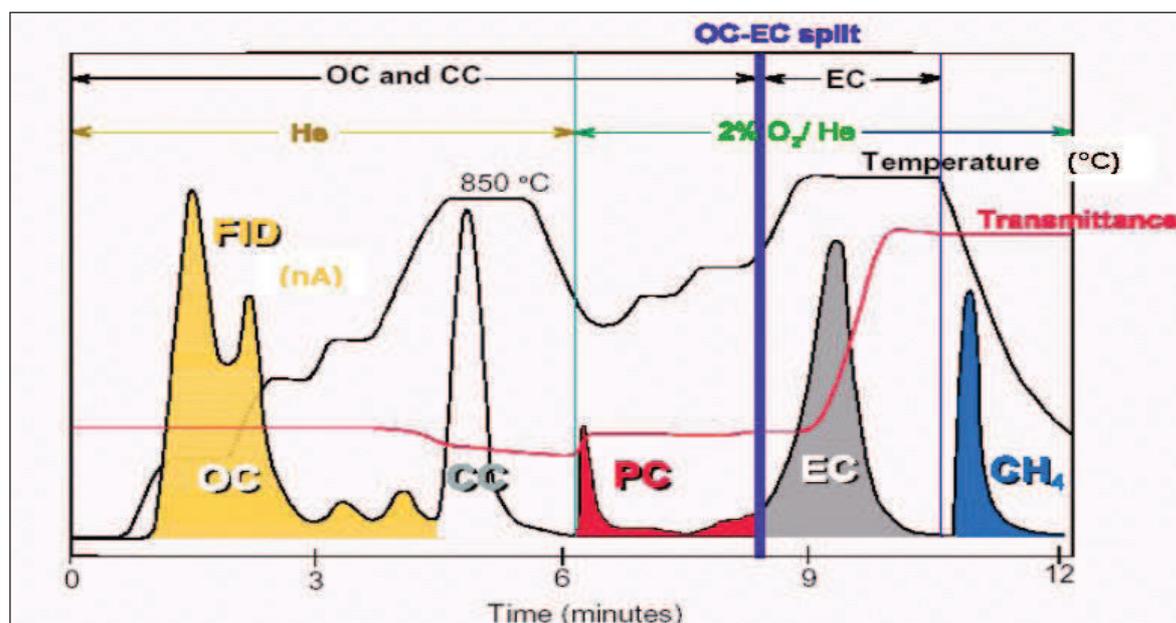


Figure 2 : Thermogramme obtenu pour l'analyse de la fraction carbonée de l'aérosol.

Deux programmes de température ont été utilisés pour l'analyse de EC et OC. Les différents paliers de température de ces deux programmes sont présentés dans le tableau 1.

	NIOSH	EUSAAR 2
Durée analyse	16 min 10 sec	19 min 25 sec
OC		
T1	Hélium, 120sec à 340°C	Hélium, 120sec à 200°C
T2	Hélium, 150sec à 500°C	Hélium, 150sec à 300°C
T3	Hélium, 120sec à 615°C	Hélium, 180sec à 450°C
T4	Hélium, 180sec à 870°C	Hélium, 180sec à 650°C
EC		
T5	Oxygène, 45sec à 575°C	Oxygène, 120sec à 500°C
T6	Oxygène, 45sec à 650°C	Oxygène, 120sec à 550°C
T7	Oxygène, 45sec à 800°C	Oxygène, 70sec à 700°C
T8	Oxygène, 100sec à 910°C	Oxygène, 80sec à 850°C

Tableau 1 : Programmes de température NIOSH et EUSAAR 2 du four.

- Le principe du détecteur à ionisation de flamme (FID)

Le courant gazeux (ici CH₄) arrive dans une flamme de dihydrogène et d'air. La plupart des composés organiques (dont CH₄) sont détruits par combustion et produisent des ions capables de conduire l'électricité à travers la flamme. La buse du brûleur étant une des bornes du circuit et une électrode collective l'autre, les ions produits captés par cette dernière

permettent le passage du courant et indiquent par ce fait même, la présence d'un soluté. La réponse du FID est proportionnelle et linéaire par rapport à la masse du soluté qui passe dans le brûleur. Dans le cas de l'analyseur de carbone, on obtient, connaissant la quantité de CH₄ introduite pendant la calibration interne et l'aire du pic produit, la quantité d'atomes de carbone en $\mu\text{gC}\cdot\text{cm}^{-2}$ présents dans l'échantillon.

➤ La correction thermo-optique

Pendant la première séquence d'une analyse, OC peut se transformer en EC (carbone suie) par pyrolyse. Cette transformation diminue la quantité de OC mesurée et augmente celle de EC si aucune correction n'est appliquée. La méthode thermo-optique utilise la forte absorbance lumineuse caractéristique de EC pour corriger l'erreur due à la pyrolyse. On suit l'évolution d'un faisceau laser qui passe au travers de l'échantillon : la transmission diminue proportionnellement à la quantité de carbone organique transformé. OC transformé apparaît dans le pic de EC sous atmosphère d'hélium et d'O₂. La correction consiste à comptabiliser la quantité de EC produite jusqu'à ce que la transmission du laser rejoigne sa ligne de base (transmission initiale). Cette quantité de EC correspondant au OC transformé (cf. pic rouge, figure 2). Elle est donc soustraite de l'aire du pic de EC et est comptée en OC (cf. OC-EC split, figure 2).

Cependant, la distinction entre OC et EC reste encore floue (Hong and Yu, 2002) et dépend principalement de l'analyseur utilisé. Il n'existe pas encore de technique de mesure universelle et définitive pour la détermination des fractions carbonées atmosphériques. De nombreuses comparaisons entre différentes techniques (appareillages différents, paliers de température différents sur un même appareil) ont eu lieu (Schauer et al., 2003). La méthode que nous utilisons est parmi les plus répandues. Elle est à priori bien adaptée à l'analyse d'échantillons urbains pour lesquels la fraction de carbonates inorganiques est très faible.

Annexe II-3 : Analyse des pesticides en milieu rural

Cette annexe est extraite du rapport final du programme national ADEME Particul'Air, édité en juillet 2011 et disponible sur le site de l'ADEME (www2.ademe.fr).

En 2009, la France était le premier pays consommateur de pesticides en Europe et le 4ème au niveau mondial (Source : Union des Industries de la Protection des Plantes). 95% des pesticides sont utilisés dans la filière agricole et 5% dans les jardins privés et pour l'entretien des voiries ou des espaces publics. Plusieurs catégories de pesticides existent selon leur utilisation : les herbicides, les insecticides, les fongicides, les rongicides, etc. En France, ce sont les herbicides qui sont les plus utilisés (42% de la consommation), puis les herbicides (35%) et les insecticides (15%) (Source : Ministère de l'Ecologie, du Développement durable, du Transport et des Logements). Les pesticides utilisés dépendent du type de végétaux sur lesquels ils seront appliqués et de l'action voulue. Il existe donc une multitude de pesticides, en évolution permanente (notamment à cause de la résistance développée par les espèces visées), chaque pesticide étant formé de molécules chimiques différentes. Leur étude est donc complexe et vaste (environ 350 substances actives sont présentes actuellement sur le marché européen).

Les pesticides sont utilisés depuis plusieurs millénaires avec notamment des traitements à base de métaux (Plomb, Arsenic) ou à base de végétaux. Citons comme exemple parmi les pesticides les plus connus, la « bouillie bordelaise » (solution de cuivre constituée d'un mélange de chaux et de sulfate de cuivre) qui est utilisée sur les sols de vignes depuis le XIXème siècle comme antifongique pour traiter le mildiou (*Plasmopara viticola*, parasite des végétaux). Cette pratique agricole est considérée comme traditionnelle mais présente pourtant des impacts non négligeables sur les sols. D'autres pesticides sont également très connus de part le monde comme l'atrazine (interdite en Europe depuis 2004, encore largement utilisée aux Etats-Unis notamment), le diuron ou encore les organochlorés.

Les pesticides ont un fort impact sur l'environnement dans lequel ils sont appliqués. Il est estimé que 90% des quantités appliquées lors d'un traitement n'atteignent pas leur cible, d'où des applications à fortes concentrations et en grande quantité. Les pesticides sont transférés de par leur application vers tous les compartiments, en grande partie vers les sols où ils pourront être accumulés, transférés, revolatilisés, ou encore dégradés. Le transfert des pesticides vers le compartiment atmosphérique dépend des propriétés physico-chimiques des composés (qui vont déterminer la répartition entre la phase gazeuse et la phase particulaire des pesticides dans l'aérosol atmosphérique) et de leur forme d'application sur le végétal à traiter (en solution, en pulvérisation,...). Les pesticides observés dans l'air peuvent provenir d'une application directement sous forme d'aérosols et/ou d'une volatilisation depuis les végétaux traités ou les sols.

Selon la littérature, l'analyse des pesticides dans l'air est réalisée en grande partie en GC-MS (chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse) et en LC-MS/MS (chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse en tandem) après prélèvements sur filtre pour la phase particulaire et sur résine pour la phase gazeuse. En France, il existe deux normes AFNOR quant aux prélèvements et à l'analyse des pesticides dans l'air : la norme XP X43-058 pour les prélèvements (prélèvements sur filtres en quartz de la phase particulaire et sur cartouche XAD-2 placée entre deux mousses en polyuréthane (PUF) de la phase gazeuse à l'aide de préleveurs de type Partisol 2000 ou de type Digital DA80 à des débits particuliers) et la norme XP X43-059 pour l'analyse (en GC-MS ou en LC-MS/MS selon les composés après extraction au dichlorométhane par la technique de l'ASE).

Bien que les techniques de prélèvements et d'analyses employées dans le cadre du programme Particul'Air (pas de prélèvement de la phase gazeuse, extraction des filtres à l'aide de solvants différents, méthode d'analyse par GC-MS non spécifique aux pesticides), 10 pesticides (Trifluraline, Pendiméthaline, Endosulfan, Alachlore, Lindane, Chlorothalonil, Oxadiazon, Chlorpyrifos éthyl, Isoproturon, Chlortoluron ; correspondant aux pesticides déjà mesurés en hiver dans les mêmes régions au cours des études réalisées par le LCSQA) ont été recherchés de manière systématique sur l'ensemble des chromatogrammes obtenus par GC-MS pour les différents sites étudiés et les campagnes C5 à C9. Les pesticides ont été recherchés sur les chromatogrammes en extrayant l'ion caractéristique (m/z) de chacun des composés.

En amont de ce travail, les performances des techniques d'extraction des filtres et d'analyse par GC-MS appliquées aux prélèvements du programme ont été évaluées pour l'analyse de 35 pesticides (noms des pesticides présentés dans le tableau PES1 ci-après) par dépôts sur filtres en quartz de solutions de mélanges d'étalons liquides (Pesticidesmix, Herbicidesmix, AppendixIX, de chez Sigma-Aldrich, certifiées par l'US-EPA, préparées dans des solvants organiques). Cette liste est loin d'être exhaustive mais elle permet un premier tour d'horizon de grandes familles de molécules rejetées par l'utilisation de pesticides. 500 μL de chaque solution ont été déposés sur des filtres à deux concentrations différentes (50 et 5 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$). Après une phase d'évaporation du solvant, ces filtres dopés ont ensuite subis les mêmes procédures de traitements et d'analyses que celles employées dans le cadre du programme Particul'Air. La quantification a été réalisée à l'aide d'un étalonnage externe obtenu à partir des solutions étalons et en intégrant sur le courant correspondant à l'ion caractéristique de chaque composé. Les rendements d'extraction obtenus sont présentés dans le tableau 1.

Nom pesticide	Rendement extraction (%)	
	[50 $\mu\text{g.mL}^{-1}$]	[5 $\mu\text{g.mL}^{-1}$]
Permethrin2	65.8	51.1
Permethrin1	76.6	57.5
Chlorobenzilate	91.6	58.2
Chlordane2	79.0	72.5
Chlordane1	82.1	76.4
Dacthal	66.2	62.2
Chlorothalonil	86.2	34.0
Hexachlorobenzene	36.4	14.7
Trifluraline	40.3	20.4
Propachlor	40.1	33.7
Chloroneb	20.4	16.7
Etridiazole	1.6	0.0
Butachlor	57.1	21.3
Metolachlor	80.6	35.6
Alachlor	67.4	26.9
Atrazine	61.0	26.1
Simazine	80.4	7.3
Hexachlorocyclopent	0.0	0.0
Methoxychlor	4.2	2.2
4-4' DDT	6.6	3.2
Endosulfan sulfate	51.5	25.9
Endrin Aldéhyde	53.2	44.7
4-4' DDD	56.4	55.3
EndosulfanII	56.8	41.7
Endrin	71.9	60.1
Dieldrin	58.1	42.1
4-4' DDE	60.4	55.4
EndosulfanI	73.0	43.7
Heptachlore epoxide	71.2	57.0
Aldrin	47.6	8.9
Heptachlore	47.7	21.4
Delta lindane	65.3	60.7
Lindane	51.4	35.6
Gamma lindane	62.3	58.0
Alpha lindane	47.6	27.4

Tableau 1 : Rendements d'extraction des pesticides analysés.

Les rendements d'extraction obtenus sont très différents selon les composés et selon la concentration du dépôt (tableau 1), avec notamment des bons rendements d'extraction (>80%) pour le Chlorobenzilate, le Chlorothalonil ou encore la Simazine lorsque le dépôt est réalisé à 50 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ et des très mauvais rendements d'extraction ($\approx 0\%$) pour l'Etridiazole et l'Heptachlorocyclopent.

Nom pesticide	LQ	Conc. Atmo. LCSQA
	[ng.m ⁻³]	[ng.m ⁻³]
Permethrin2	0.14	ND
Permethrin1	0.12	ND
Chlorobenzilate	0.10	NA
Chlordane2	0.35	ND
Chlordane1	0.34	ND
Dacthal	0.07	NA
Chlorothalonil	0.11	0.02-305.50
Hexachlorobenzene	0.08	NA
Trifluraline	0.23	0.01-40.74
Propachlor	0.09	0.10-2.50
Chloroneb	0.14	NA
Etridiazole		NA
Butachlor	0.08	NA
Metolachlor	0.03	0.01-4.05
Alachlor	0.07	0.01-17.82
Atrazine	0.08	0.01-1.70
Simazine	0.17	0.02-0.23
Hexachlorocyclopent		NA
Methoxychlor		NA
4-4' DDT	0.14	NA
Endosulfan sulfate	0.54	0.02-81.30
Endrin Aldéhyde	0.09	NA
4-4' DDD	0.05	NA
EndosulfanII	0.40	0.02-81.30
Endrin	1.92	NA
Dieldrin	0.05	ND
4-4' DDE	0.04	NA
EndosulfanI	0.38	0.02-81.30
Heptachlore epoxide	0.13	0.05-2.75
Aldrin	0.09	ND
Heptachlore	0.39	0.05-2.75
Delta lindane	0.28	0.01-2.39
Lindane	0.18	0.01-2.39
Gamma lindane	0.15	0.01-2.39
Alpha lindane	0.19	0.01-2.39

ND : Not Detected

NA : No Analyzed

Tableau 2 : Limites de quantification atmosphériques des pesticides analysés et concentrations atmosphériques mesurées en air ambiant en France (données LCSQA).

En tenant compte des rendements d'extraction obtenus, les limites de quantification (LQ) des concentrations atmosphériques en pesticides ont été calculées pour des prélèvements de 700 m³ d'air (même volume que les volumes prélevés dans Particul'Air) et l'extraction d'une fraction de filtre identique à celle extraite pour les échantillons du programme (62% de l'aire du filtre) (tableau 2). Les limites de quantification sont comprises entre 0,03 et 1,92 ng.m⁻³. Lorsque le rendement d'extraction est inférieur à 5%, la LQ n'a pas été calculée. Ces LQ sont comparées aux concentrations atmosphériques mesurées en France (concentrations

totales : phases gazeuse et particulaire) et rapportées par le LCSQA (rapport « Observation des niveaux de concentration en pesticides dans l'air ambiant (2/2) », décembre 2009, rassemblant des mesures collectées dans 12 AASQA). Pour la majorité des pesticides analysés à la fois dans ce programme et par le LCSQA, les LQ sont proches des concentrations minimales mesurées par les études du LCSQA. Malgré les méthodes d'extraction et d'analyses non spécifiques aux pesticides dans ce programme, ces méthodes semblent correctes pour analyser les concentrations atmosphériques des types de pesticides rencontrés en France.

Cependant le dépouillement des spectres obtenus pour les échantillons du programme a conduit à obtenir des concentrations atmosphériques en pesticides inférieures aux LQ.

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ces résultats :

- les périodes de prélèvements (la spéciation a été réalisée uniquement sur les prélèvements effectués pendant les campagnes hivernales) ne correspondaient pas aux périodes d'applications des pesticides sur la végétation ni à des conditions météorologiques favorisant la volatilisation depuis les végétaux ou les sols ;
- les techniques de prélèvements n'étaient pas optimales pour le prélèvement des pesticides, avec notamment la phase gazeuse qui n'a pas été prélevée alors que les pesticides sont des composés très volatils et très présents dans cette phase gazeuse ;
- la particularité de cultures développées dans certaines régions peut conduire à l'utilisation de produits plus spécifiques non représentés dans la liste de molécules ayant servi à réaliser ces tests préliminaires.

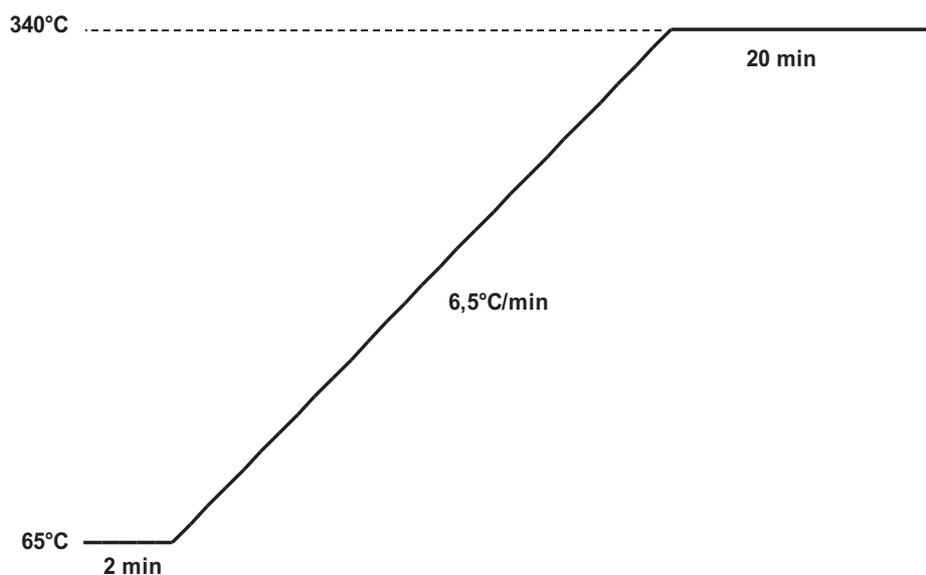
Ce type de recherche pourra être reconduit sur les prélèvements réalisés pour les sites ruraux de Revin et Peyrusse-Vieille dans le cadre de l'étude CAMERA.

Annexe II-4 : Méthodes d'analyse des composés organiques en GC-MS***Méthode pour les composés apolaires :***Volume d'injection : 1 μ L

Température d'injection : 300°C

Mode d'injection : Splitless

Palier de température du four :



Température de la ligne de transfert : 300°C

Délai sans acquisition pour le solvant : 5.00 min

Mode d'acquisition : Scan

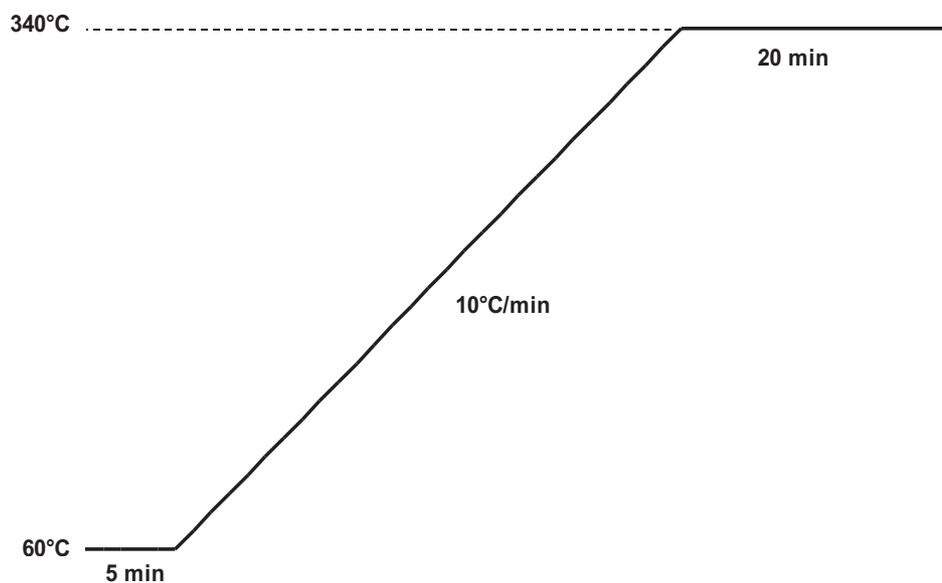
Gamme des masses analysées : 35 – 350 uma

Méthode pour les composés apolaires :Volume d'injection : 1 μ L

Température d'injection : 280°C

Mode d'injection : Splitless

Palier de température du four :



Température de la ligne de transfert : 280°C

Délai sans acquisition pour le solvant : 5.00 min

Mode d'acquisition : Scan

Gamme des masses analysées : 35 – 470 uma

Annexe II-5 : Quantification of levoglucosan and its isomers by High Performance Liquid Chromatography – Electrospray Ionization tandem Mass Spectrometry and its applications to atmospheric and soil samples

Accepté dans Atmospheric Measurement Techniques Discussion

C. Piot^{1,2}, J.-L. Jaffrezo², J. Cozic², N. Pissot¹, I. El Haddad³, N. Marchand³ and J.-L. Besombes¹

[1] Université de Savoie, LCME, Le Bourget du lac, France

[2] Université Joseph Fourier-CNRS, LGGE, St Martin d'Hères, France

[3] Universités Aix-Marseille I, II et III-CNRS, LCP, Marseille, France

Abstract

The determination of atmospheric concentrations of levoglucosan and its two isomers, unambiguous tracers of biomass burning emissions, became even more important with the development of wood as renewable energy for domestic heating. Many researches demonstrated the increase during recent years of atmospheric particulate matter load due to domestic biomass combustion in developed countries. Analysis of this tracer is traditionally performed with Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) technique after derivatization and requires an organic solvent extraction. A simpler and faster technique using Liquid Chromatography – Electrospray Ionisation – tandem Mass Spectrometry (LC-ESI-MS/MS) was optimized for the analysis of levoglucosan, mannosan and galactosan isomers after an aqueous extraction. This technique allows a good separation between the three compounds in a very reduced time (runtime ~ 5 min). LOD and LOQ of this method are 30 $\mu\text{g.L}^{-1}$ and 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$ respectively, allowing the use of filters from low-volume sampler (as commonly used in routine campaigns). A comparison of simultaneous levoglucosan measurements by GC-MS and LC-ESI-MS/MS for about 50 samples coming from different type of sampling sites and seasons was realized and shows very good agreement between the two methods. Therefore LC-ESI-MS/MS method can be used as an alternative to GC-MS particularly for measurement campaigns in routine where time consuming is important and detection limit is reduced. This paper shows that this method is also applicable to other environmental sample types like soil.

1. Introduction

A growing number of scientific studies have recently focused on the apportionment of biomass burning emissions in ambient aerosol (Caseiro et al., 2009; Gaeggeler et al., 2008; Puxbaum et al., 2007; Zheng et al., 2002). This primary source emits high amounts of organic aerosol (OA) and can largely contribute to the OA mass of particulate matter (PM) in winter. For example in Europe, biomass burning contribution to OA are 20, 30, 35, 40 and 68% in Vienna (Austria), Oslo (Norway), Ghent (Belgium), Zürich (Switzerland) and Grenoble (France) respectively (Caseiro et al., 2009; Favez et al., 2010; Szidat et al., 2006; Yttri et al., 2009; Zdrahal et al., 2002). Contributions of this source to total PM mass in winter are about 20% in Paris (France) (Favez et al., 2009) and 42% in Grenoble (France) (Favez et al., 2010). Better source apportionment studies, especially addressing biomass burning contributions, will be mandatory in the near future in order to respect tougher European Union regulations of the aerosol mass (EU-Directive 2008/50/CE). OA emitted by biomass burning is

particularly rich in carcinogenic compounds, such as polycyclic aromatic hydrocarbons (Simoneit, 2002) and references therein). Among the myriad of molecular compounds emitted by biomass burning, the three isomeric anhydrous sugars levoglucosan (1,6-anhydro- β -D-glucopyranose), mannosan, and galactosan, formed during pyrolysis of cellulose, are the predominant organic species (Simoneit et al., 1999). Levoglucosan is the most abundant anhydrous sugar among the monosaccharide anhydrides (Simoneit et al., 1999). In addition, levoglucosan is reasonably stable in the atmosphere (Fraser and Lakshmanan, 2000) and is specific to the burning of cellulose. So, it is considered since the 1980s as a key marker for the apportionment of biomass burning emissions (Hornig et al., 1985; Locker, 1988) and is largely used in CMB modelling (Fraser and Lakshmanan, 2000). Further, the ratios of levoglucosan-to-mannosan and levoglucosan-to-galactosan are somewhat specific of wood types, allowing the differentiation between hardwood and softwood combustion (Schmidl et al., 2008). For instance, levoglucosan-to-mannosan ratio is about 17 for American beech combustion and about 4 for White spruce combustion (Fine et al., 2004). So, the simultaneous analysis of the three monosaccharides is an important issue for biomass burning study, notably for the choice of wood burned profile in source apportionment models.

Very few studies deal with monosaccharide anhydrides in environmental compartments other than in the atmosphere: (Otto et al., 2006; Simoneit et al., 2004) studied soil samples, (Schkolnik et al., 2005) looked at rainwater and (Fabbri et al., 2008) focused on lignites. However, these studies seem to indicate that monosaccharide anhydrides could be used as proxies for the detection of the impact of biomass burning events in many types of matrixes.

Analysis of molecular markers is traditionally performed using Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) technique after organic solvent extraction and derivatization steps (Bergauff et al., 2008). Widely used for the chemical characterization of atmospheric aerosol, this method is also used for the analysis of soil samples (Otto et al., 2006; Simoneit et al., 2004). Even though the reliability of this approach is demonstrated in several studies, it requires intensive and expensive sample preparation. In addition, the derivatization step usually based on a silylation reaction prevents the analysis of aqueous samples. Recently, other analytical methods without derivatization step were developed for monosaccharide anhydrides quantification using High Performance Liquid Chromatography (HPLC) coupled with various detectors, including pulsed amperometric detection (PAD) (Caseiro et al., 2007; Engling et al., 2006), aerosol charge detection (ACD) (Dixon and Baltzell, 2006), mass spectrometry (MS) (Dye and Yttri, 2005; Gambaro et al., 2008; Saarnio et al., 2010; Wan and Yu, 2006) and Electrospray Ionisation-tandem Mass Spectrometry (ESI-MS/MS) (Palma et al., 2004). Ion-exclusion chromatography coupled with a spectroscopic detection was also used to analyse directly rainwater (Schkolnik et al., 2005) and microchip capillary electrophoresis coupled with pulsed amperometric detection allows a quick analysis of levoglucosan (Garcia et al., 2004). However, only few papers have compared the analytical performance of these methods with the more widely used GC-MS technique (Engling et al., 2006; Schkolnik et al., 2005).

In this study, we present a new method based on coupling HPLC and Electrospray Ionisation-tandem Mass Spectrometry (ESI-MS/MS), which provides an appropriate separation of the monosaccharide anhydride isomers, a sensitive detection, and a fast and unexpensive analysis. Tandem Mass Spectrometry allows a better selectivity of compounds by selecting daughter ions characteristics of the studied compounds (levoglucosan and its isomers).

This method allows the analysis in the aqueous phase and is therefore applicable to a wide variety of environmental samples including atmospheric aerosol, soil and water (rain, snow, ice) samples. Atmospheric samples from different sites and seasons were simultaneously analyzed with this direct method and with the derivatization-GC-MS method in order to

compare their analytical performances. The application of the HPLC-ESI-MS/MS method (called LC-MS) to levoglucosan quantification in soil sample is also presented.

2. Material and methods

2.1 Reagents and materials

Authentic standards used in this study include levoglucosan (1,6-anhydro- β -D-glucopyranose) 99.0% (CAS 498-07-7, Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany), mannosan (1,6-anhydro- β -D-mannopyranose) (CAS 14168-65-1, Carbosynth, Compton, U.K.) and galactosan (1,6-anhydro- β -D-galactopyranose) (CAS 644-76-8, TRC, Toronto, Canada). Standard solutions, sample extraction, and mobile phase solutions were prepared with ultrapure water (Purelab Ultra system, Elga, High Wycombe, U.K.). Stock solutions at 10 g.L⁻¹ were prepared by dissolving 1.00 g of each compound in 100 mL of ultrapure water. These solutions were stored in amber glass bottles (SCHOTT® Duran®) at 4°C. Sodium hydroxide solutions for the mobile phase were prepared from a 50% (w/w) NaOH solution (J.T. Baker). Ultrapure water was degassed with He before NaOH addition in order to limit carbonate formation.

2.2 Sample collection and LC-MS extraction

Atmospheric particulate matter of less than 10 μ m and 2.5 μ m diameter (PM10, and PM2.5, respectively) were collected onto QM-A quartz fiber filters (Whatman) in a high-volume sampler (flow rate 30 m³.h⁻¹) with collection times of 12 or 24 h. Samples were collected in two urban background sites in France: “Les Frênes” in Grenoble and “Cinq Avenues” in Marseille, during autumn to winter 2009 and summer 2008, respectively, during the FORMES program (El Haddad et al., 2011; Favez et al., 2010). After collection, samples were stored at -20°C, with filters sealed in aluminum foil and polyethylene bags.

Soil samples were collected in the top soil horizon (between two and five cm depth) located under a charcoal burning two days after the end of the combustion, in the karstic Vercors massif (French Alps). After collection, they were air dried at room temperature and sieved at 2 mm.

Appropriate atmospheric sample fractions (3 to 12 cm²) and soil sample fractions of 5 g were extracted with 15 mL and 5 mL, respectively, of ultrapure water with a vortex agitation during 20 minutes. Longer agitation and ultrasonic agitation were also tested. In order to evaluate extraction recoveries of the two extraction methods (ultrasonic or vortex agitation), blank Whatman QM-A filters were spiked in triplicate with a standard solution containing the three monosaccharides in aqueous solvent at low, medium and high concentrations (100, 500, and 1000 μ g.L⁻¹). They were air dried at room temperature in order to evaporate the aqueous solvent. The results are discussed in section 3.1.

Just before the analysis, extracts were further filtered using Acrodisc® filters (Pall, Gelmann) with a porosity of 0.22 μ m previously rinsed with 40 mL of ultrapure water. Soil samples extracts were previously filtered using pleated filters.

2.3 LC-MS analysis

Samples were analyzed using high performance liquid chromatography – electrospray ionisation – tandem mass spectrometry (HPLC-ESI-MS2) like presented by (Piot et al., 2009). Liquid chromatography is performed with a Dionex pump (model DX500) mounted with Peek and vacuum degasser. Sample is injected by a 449 μ L injection loop. The separation is carried out at room temperature (about 20°C) using a Carbopac PA-1 anion-exchange analytical column (250 mm \square 4 mm, Dionex) coupled with a Carbopac PA-1 guard column (50 mm \square 4 mm, Dionex) like in (Caseiro et al., 2007). Elution is achieved in isocratic mode at 1.2 mL.min⁻¹ with 0.5 mM sodium hydroxide solution. Columns are flushed and equilibrated between two samples with an elution gradient between 0.5 and 3 mM sodium

hydroxide at a 1.2 mL.min⁻¹ flow rate (run time: 9 minutes). During this step, the mobile phase is not injected into the MS. Columns are washed overnight (after approximately 20 samples) with an elution gradient between 0.5 and 200 mM sodium hydroxide at a 0.5 mL.min⁻¹ flow rate (run time: 15 hours).

A micrometric split valve is used to reduce the flow injected to the MS at 0.8 mL.min⁻¹. The analytical detector is an Electrospray Ionization Ion Trap MS (LCQ Fleet MS, Thermo Fisher Scientific). Detection is achieved in the negative ion mode like in (Gambaro et al., 2008) with a 161 m/z trap isolation. Parameters are optimized for the best Collision Induced Dissociation (CID) efficiency with selective current in 101 and 113 m/z, characteristic of daughter ions of levoglucosan and its two isomers. Instrumental conditions are reported in Tab. 1. Chromatogram integration is realized on the selective current: 101±0.5 + 113±0.5 m/z.

Calibration is performed twice, at the beginning of the analysis sequence and at the end of the sequence, with standard solutions containing the three monosaccharides at 100, 500, and 1000 µg.L⁻¹. Samples and standard solutions are injected twice for each analysis.

2.4 GC-MS analysis

Standards and atmospheric samples are simultaneous analyzed by GC-MS as described in (El Haddad et al., 2009). Authentic standard solutions were prepared in acetone and stored at 4°C. Briefly, sample fractions are extracted with a dichloromethane/acetone mix (1:1 v/v) using an Accelerated Solvent Extractor (ASE 200, Dionex) and reduced to a volume of 1 mL. A 100 µL extract fraction is trimethylsilylated with 100 µL of N,O-bis(trimethylsilyl)-trifluoroacetamide (BSTFA) containing 1% trimethylchlorosilane (TMCS) for two hours at 50°C before GC-MS analysis. Quantification is performed using selected ion current peak areas (204 for levoglucosan and mannosan and 217 for galactosan) and calibration curves are established with authentic standards and a deuterated levoglucosan internal standard. Calibration was checked every 10 samples and is performed with 8 levels of concentration between 2 and 400 mg.L⁻¹.

3. Results and discussion

3.1 Methods Performance

The elution conditions used in the LC-MS method allow to detect the three monosaccharides in less than 6 minutes with a very good separation (Fig. 1a). The levoglucosan retention time is about 2.3 min followed successively by mannosan, and galactosan. The chromatogram shows a high resolution between the three peaks ($R_s = 1.25$ for levoglucosan and mannosan and $R_s = 1.65$ for mannosan and galactosan) in a very reduced time (runtime ~ 5 min). However, this method allows only the analysis of levoglucosan and its two isomers. All analytical performance and linear regression parameters for LC-MS calibration are presented in Tab. 2. Limit of detection (LOD) of the analytical method presented in this paper (3 times the standard deviation of the blank) is 30 µg.L⁻¹ and the limit of quantification (LOQ) (10 times the standard deviation of the blank) is 100 µg.L⁻¹ (Tab. 2). The analytical concentration range was 20 to 2000 µg.L⁻¹.

Calibration curves systematically show R^2 -values above 0.996 for the three compounds. Analytical reproducibility, evaluated by the relative standard deviation (RSD) between five successive injections of the same standard solution at concentrations of 500 and 1000 µg.L⁻¹, ranges between 5 to 10%. In conditions of extraction allowing two injections and the analysis of a sample, mass LOD is 60 ng.

The analysis of levoglucosan by GC-MS is traditionally conducted after an organic solvent extraction using dichloromethane (Simoneit et al., 1999) or mixture of dichloromethane and methanol (Simoneit, 2002). In the case of HPLC analysis, some studies used a water extraction assisted by ultrasonic or short vortex agitation to extract saccharides because of their high solubility in water (Caseiro et al., 2007; Engling et al., 2006; Schkolnik et al., 2005). In this study, the efficiency of these two water extraction procedures was tested. Blank filters were spiked in triplicate (100 μ L or 500 μ L) with three standard aqueous solutions (more or less concentrated) containing the three monosaccharides at low, medium and high concentrations (representing 0.5, 2.5, and 5 μ g of each compound respectively), in order to cover the whole calibration range. After drying at room temperature, those filters were then extracted with 5 mL of aqueous solvent. Extraction was tested both by 20 min ultrasonic agitation and by 20 min short vortex agitation. With the latter, the average recoveries were $90\pm 9\%$, $88\pm 28\%$, and $99\pm 9\%$ for levoglucosan, mannosan, and galactosan respectively. Average ultrasonic agitation recovery was $13\pm 5\%$ lower than for the short vortex agitation method, for the three monosaccharides. Performance is not improved by longer short vortex agitation but extraction time seems to be important for ultrasonic agitation. (Caseiro et al., 2007) showed the best reproducibility ($100\pm 8\%$) for an extraction time of 45 min. Therefore, all further work was performed with short vortex agitation and all results for levoglucosan were corrected using an average extraction efficiency of 92%. In addition, with this method, the minimum solvent extraction volume is about 2 mL allowing the filtration step and two successive LC-MS analyses of the sample. In these conditions the maximum extracted filter fraction is 4.5 cm² representing 21 m³ of collected air for a sampling at 30 m³.h⁻¹ during 24 hours onto a 150 mm quartz fiber filters.

GC-MS analysis was optimized to quantify about twenty compounds including monosaccharide anhydrides, acids, methoxyphenols and sterols (details in (El Haddad et al., 2009)). Levoglucosan retention time with GC-MS method (17.98 min) is much longer than with the LC-MS method (Fig. 1b). In our chromatographic conditions, elution of three monosaccharides is in the following order: galactosan, mannosan, and levoglucosan (Fig. 1b). The analytical concentration range is 100 μ g.L⁻¹ to 500 mg.L⁻¹. Calibration curves for the three monosaccharides show R²-values above 0.963 (Tab. 2). RSD range between 3% and 5% for high and low concentrations analysis, respectively. LOD and LOQ of GC-MS analysis are 100 μ g.L⁻¹ and 333 μ g.L⁻¹, respectively (Tab. 2). These concentrations correspond to a mass LOD of 100 ng for the extraction and analysis conditions described in the experimental part. The GC-MS analytical performances could be enhanced by increasing the preconcentration of the sample. However, this lowering of the final volume would hamper the successive analyses of derivatized and non derivatized samples to be performed for a full particulate organic matter characterization. In addition, a low volume sample may lead to a loss of reproducibility or performances.

In order to evaluate recoveries by the GC-MS analysis method, filters are spiked in duplicate with 500 μ L of levoglucosan standard solutions in acetone at low, medium, and high concentrations. Those concentrations represent 1, 10, and 250 μ g of each compound by filter, respectively, after solvent evaporation at room temperature. After ASE extraction the samples were concentrated to 1 mL solution before the derivatization step and the analysis. In these conditions, the recovery for levoglucosan extraction with dichloromethane/acetone mix solvent is $73\pm 8\%$.

LOD and LOQ of both methods are in the same order of magnitude (Tab. 2) but LC-MS LOD is lower than the GC-MS one's. LC-MS shows better analytical performance for the quantification of the lower levoglucosan concentrations. However, for larger concentrations, this method has a lower reproducibility with a RSD value reaching 10%.

Minimum solvent extraction volume for the GC-MS method is about 60 mL of organic solvent mix that is thirty times more than LC-MS method (extraction with a minimum of 2 mL of aqueous solvent). In addition, LC-MS method uses aqueous solvent, thus minimizing the waste management of the analysis. Another advantage of the aqueous extraction is that the same water aliquot may be used for further compounds analysis like that of ions or of other water soluble organic compounds.

In addition, with these optimized extraction conditions (4.5 cm² in 2 mL of solvent) and for a 720 m³ sampling collected on QM-A quartz fiber filters (impacted surface = 153.9 cm²), LC-MS shows an atmospheric concentration LOD of 2 ng.m⁻³. For the same extraction surface area and sampling conditions, the GC-MS method has an atmospheric concentration LOD of 5 ng.m⁻³. LC-MS allows to reach lower levels of atmospheric concentration for the same extracted surfaces of filter.

3.2 Comparison of LC-MS and GC-MS analysis to atmospheric applications

Parallel analyses were conducted by LC-MS and GC-MS methods on the same fifty atmospheric samples (a different fraction of each sample was analyzed with each method). Samples were collected during different seasons between summer 2008 and winter 2009 in two urban background sites located in Marseille and Grenoble, the second and the sixteenth most populated city in France respectively. Sampling of 360 m³ and 720 m³ were collected with High-Volume samplers. Concentrations were corrected by extraction efficiencies. Levoglucosan concentrations covered a wide range from 4 to 3200 ng.m⁻³ and concentrations found are in the same range as previous measurements reported in Europe. For instance, (Caseiro et al., 2009) measured concentrations ranging from 20 to 400 ng.m⁻³ of levoglucosan in Austrian Regions and (Puxbaum et al., 2007) measured 0.3 to 1651 ng.m⁻³ in CARBOSOL sites.

Comparison between the two methods was only made for levoglucosan since concentrations of the other monosaccharide anhydrides (mannosan and galactosan) were lower than the detection limit for too many samples. Results show an excellent agreement between the LC-MS and GC-MS methods, with a slope of almost unity, within the uncertainty of the measurement, and R²-values of 0.94 (Fig. 2). This comparison validates the LC-MS method versus the more traditional GC-MS method for the analysis of atmospheric levoglucosan. With a lower detection limit for atmospheric analysis and faster sample treatment, LC-MS method represents a very good alternative to the widely used GC-MS method. With this method, quantification of levoglucosan could be achieved in low-volume sampling conditions and for field campaigns with many samples.

Several such studies are in progress in our labs in different environment type (rural, urban, alpine sites...), including collections with low volume samplers (1 m³.h⁻¹) for week-long sampling, and for a year-long survey of eight urban background sites in the Rhône-Alpes Region (Piot, 2011; Piot et al., 2011) where measured levoglucosan concentrations range between 4 ng.m⁻³ (in summer) and 1000 ng.m⁻³ (in winter).

3.3 Other environmental samples analysis

The use of aqueous solvent for levoglucosan extraction in the LC-MS method allows to consider the analysis of monosaccharide anhydrides in many environmental matrixes. Levoglucosan and its two isomers were analyzed by the LC-MS method in soil samples collected under wood fire combustion (2 to 5 cm depth) two days after the end of a combustion performed to produce charcoal. Extraction with Soxhlet and dichloromethane, and analyses using GC-MS were performed but no monosaccharide anhydrides were observed in these analytical conditions. Water extraction (5 g of soil extract with 5.0 mL of water

during 20 min of short vortex agitation) was undertaken and followed by LC-MS analysis. In these conditions, concentrations of 10.0, 1.5 and 0.6 $\mu\text{g.g}^{-1}$, were measured for levoglucosan, mannosan and galactosan, respectively, highlighting a noteworthy impact of fire combustion on soil. (Otto et al., 2006) have analyzed charred pine forest surface soil samples in Canada by GC-MS after organic solvent extraction and have measured levoglucosan, mannosan and galactosan concentrations of 1.0, 0.6, and 0.3 $\mu\text{g.g}^{-1}$, respectively. (Simoneit et al., 2004) measured levoglucosan concentrations of less than 0.1 $\mu\text{g.g}^{-1}$ in soil or soil dust weakly impacted by biomass burning. Thus, data reported in the literature are much lower than concentrations measured in this study. This may be related to the type of soil samples, or maybe due to a better efficiency of water extraction than organic solvent extraction for soil samples. Additional tests would be necessary to compare aqueous and organic solvent extraction methods but test samples of soil with certified levoglucosan concentrations do not exist in order to quantify the extraction efficiency. However, the analysis of levoglucosan in soil, easily achievable with the LC-MS method with a low detection limit, is a promising way that can allow to evaluate the impact of forest fires in such environmental archives.

4. Conclusions

Levoglucosan concentrations of atmospheric samples obtained with two independent methods (LC-MS and GC-MS) were compared and present extremely good correlation for a wide range of concentrations. This shows the validity of the LC-MS measurements. Whereas the GC-MS allows the detection of a large number of compounds and can handle large atmospheric concentration range, the LC-MS method allows only to measure water-soluble compounds like levoglucosan. Nevertheless, analytical performances are better for the LC-MS method (lower LOD, better recovery) than for the GC-MS method. Moreover one of the main advantages of the LC-MS method is its rapidity, allowing the processing of large sets of samples in order to obtain data for this biomass burning marker in large field campaigns. In fact, LC-MS allows the analysis of monosaccharide anhydrides in less than five minutes with a shorter time of sample preparation using a cheaper and very simple extraction technique with less impact on the environment. Finally, the extraction method used in LC-MS can be applied to many environmental types, as for example soil whose moisture does not allow organic solvent extraction.

Acknowledgements

The authors would like to thank staffs from ASCOPARG and EDYTEM for their support during the field campaigns and Bastien Mettra for his contribution to this work. C. Piot thanks the Region Rhône-Alpes for her PhD grant.

Table 1. Instrumental conditions.

Spray voltage (kV)	6.44
Spray current (μ A)	4.46
Sheath gas flow rate	40.84
Auxillary gas flow rate	21.32
Sweep gas flow rate	12.03
Capillary temperature ($^{\circ}$ C)	310.07

Table 2. Analytical performances and linear regression parameters of levoglucosan (same performances for mannosan and galactosan).

	LC-MS	GC-MS
LOD ^a ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	30	100
Masse LOD (μg)	0.06	0.1
LOQ ^b ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	100	333
Analytical concentration range ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	20 - 200	100 - $5 \cdot 10^5$
RSD for high concentration ^c (%)	10	3
RSD for low concentration ^c (%)	5	5
R ²	0.996	0.963

^a $3 \times$ standard deviation of the blank

^b $10 \times$ standard deviation of the blank

^c successively 5 injections of standard solution

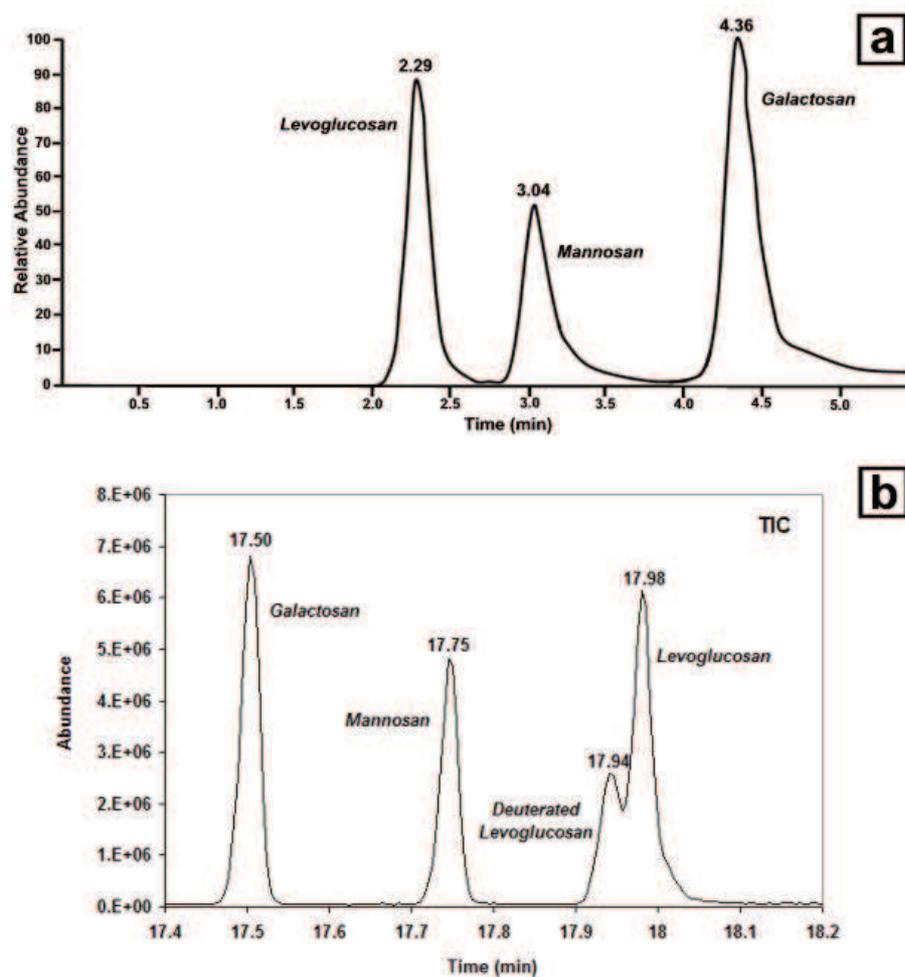


Figure 1. LC-MS chromatogram (a) and GC-MS chromatogram on total ion current (TIC) (b).

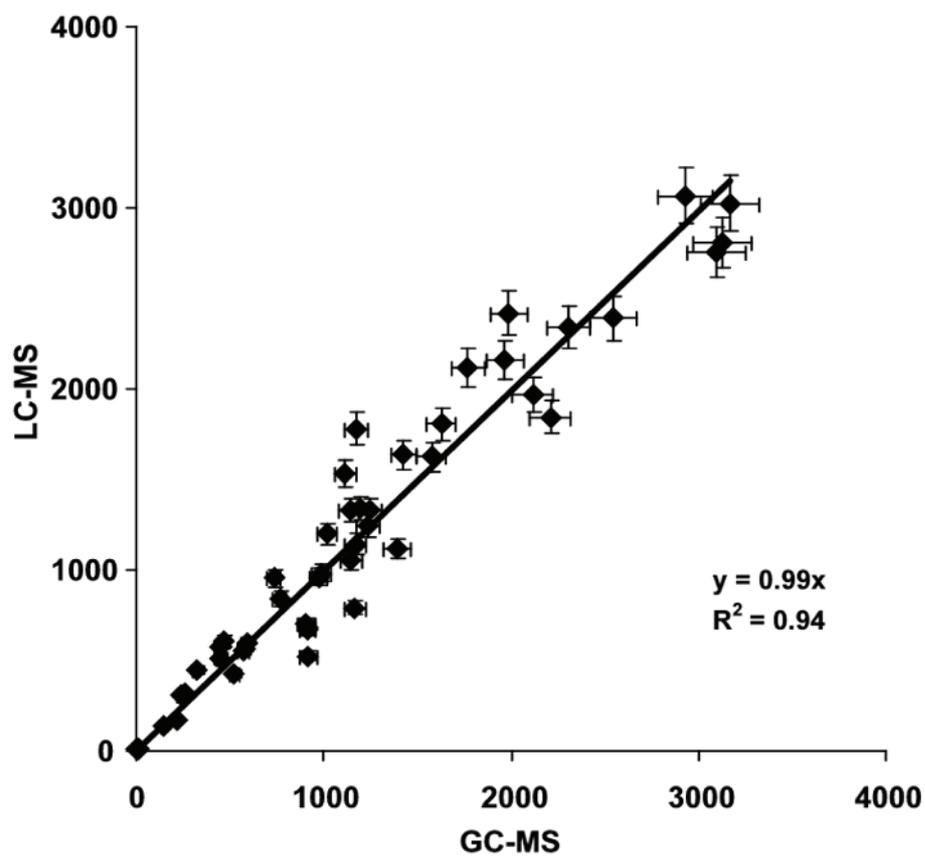


Figure 2. Correlation between LC-MS results and GC-MS results for levoglucosan. (50 samples analysed). Concentrations are in ng.m⁻³ in air. Error bars represent the RSD.

Annexe IV-1 : Rapport de l'étude « Analyse de composés particuliers atmosphériques : étude Carto Rhône-Alpes »

Etude réalisée de mai 2008 à mars 2009, en partenariat avec AMPASEL, ASCOPARG, ATMO Drôme-Ardèche, COPARLY et SUP'Air et financée par la région Rhône-Alpes.

Rapport de fin d'étude réalisé en janvier 2010 et inclus dans le rapport « Cartographie des concentrations de particules fines dans l'air de la région Rhône-Alpes 2008-2009 » publié en janvier 2011 par les AASQA participantes à l'étude et téléchargeable en ligne sur le site Internet d'Atmo-RhôneAlpes.

1. Introduction

La quantité d'aérosols présents dans l'atmosphère mais également leur composition chimique influencent directement la qualité de l'air. Plusieurs sources d'émissions de particules sont responsables des niveaux d'exposition en PM : combustion de biomasse, émissions véhiculaires, industrie, combustion de gaz naturel, apports crustaux, débris végétaux, émissions culinaires.... A ces sources primaires d'émission doivent également s'ajouter les processus secondaires de formation des aérosols encore mal connus et en partie dus aux interactions gaz-particules. La caractérisation de ces différentes sources ainsi que leur contribution aux PM observées permettent d'estimer l'impact réel des différentes sources d'émissions sur la qualité de l'air.

Afin d'évaluer les émissions particulaires et leurs principales sources d'émissions sur l'ensemble de la région Rhône-Alpes, une étude de cartographie des polluants a été mise en œuvre par le GIE Atmo-RhoneAlpes.

Des mesures de PM₁₀, NOx (oxydes d'azote), ozone, dioxyde de soufre ont été réalisées, associées à une caractérisation chimique globale des aérosols atmosphériques. Neuf stations de prélèvements urbaines et rurales ont été instrumentées sur l'ensemble de la région : Roanne, Saint-Étienne les Oullières, Lyon, Saint-Étienne, La Côte Saint-André, Grenoble, Condon, Guilhaud, Dieulefit. Les prélèvements ont été effectués de mai 2008 à mars 2009. Ainsi, les évolutions saisonnières de la composition atmosphérique particulaire ont pu être observées ainsi qu'une comparaison spatiale sur l'ensemble de la Région pour des milieux urbains et ruraux.

2. Matériel et méthodes

1) Prélèvements

Les particules atmosphériques ont été collectés à l'aide d'échantillonneurs gravimétriques bas-volume, équipés d'un séparateur PM₁₀ (permettant de prélever les particules ayant un diamètre inférieur ou égal à 10 µm) et assurant des collectes sur des filtres en quartz de 47 mm de diamètre. Ces préleveurs permettent des prélèvements autonomes et continus. Le pas de temps d'échantillonnage était de 168 heures (8 jours) avec des débits de l'ordre de 1 m³/h. Huit campagnes de mesures ont été réalisées : mai 2008, juin 2008, août 2008, octobre 2008, novembre 2008, janvier 2009, février 2009 et mars 2009.

2) Analyses

Afin de caractériser la composition chimique des aérosols, diverses analyses ont été réalisées. Ces analyses concernaient la quantification de la matière carbonée, des principales espèces ioniques et d'un monosaccharide : le lévoglucosan.

Les analyses d'ions ont été réalisées par chromatographie ionique (Jaffrezo et al., 1998). L'analyse des anions permet la quantification du chlorure, du nitrate, du sulfate et de l'oxalate. L'analyse des cations permet la quantification du sodium, de l'ammonium, du potassium, du magnésium et du calcium. Ces ions sont les ions majeurs présents dans les particules atmosphériques et peuvent être des indicateurs du type de sources de pollution.

La matière organique constitue une fraction importante de l'aérosol atmosphérique. Sa détermination globale se fait par la mesure simultanée de l'OC (carbone organique) et l'EC (carbone élémentaire) à l'aide d'une méthode thermo-optique (Aymoz et al., 2007). En complément de la mesure globale de l'OC, la spéciation à l'échelle moléculaire de la matière organique particulaire (MOP) permet d'identifier un très large champ de composés

organiques où toutes les familles chimiques sont représentées. Certains composés constitutifs de cette MOP sont des indicateurs ou traceurs de sources d'émission.

Ainsi, le lévoglucosan, traceur largement reconnu de la combustion de biomasse, a été analysé sur la totalité des échantillons par chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse (Piot et al., manuscrit en préparation).

3) Traitements des données

L'aérosol est caractérisé par une fraction organique et une fraction inorganique. La fraction organique (OM : Organic Matter) est composée de différentes grandes familles chimiques tels que les acides, alcanes, HAPs (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques), méthoxyphénols, sucres (dont le lévoglucosan)... Dans la fraction inorganique de l'aérosol, nous identifions le carbone élémentaire (EC), les ions majeurs (sulfate, ammonium et nitrate) et les espèces cationiques, notamment le calcium permettant de calculer la part de poussières crustales appelée « dust ». La fraction inorganique est composée également d'espèces chimiques non identifiées dans cette étude tels que les métaux.

Les contributions de différentes sources d'émission à la concentration soit de carbone organique, soit de la matière organique, soit enfin des PM₁₀ peuvent être estimées par une approche mono-traceurs à partir d'espèces traceurs de sources et de données de la littérature caractérisant ces sources d'émissions.

Ainsi, à partir des concentrations en carbone organique et en lévoglucosan et en utilisant les données à l'émission de la littérature (Fine et al., 2004), la contribution de la combustion de biomasse au carbone organique de l'aérosol est estimée à partir de la relation suivante :

$$Contribution = \frac{[lévoglucosan] \times 7,35}{[OC]}$$

avec [lévoglucosan] : concentration atmosphérique en lévoglucosan (en ng/m³)
[OC] : concentration atmosphérique en carbone organique (en ng/m³)

Cette contribution est exprimée en pourcentage. Le facteur 7,35 est un facteur issu de mesures d'OC et de lévoglucosan effectuées à l'émission pour des bois durs par Fine et al. (2004).

A partir des concentrations en carbone élémentaire et en lévoglucosan et en utilisant les données à l'émission de la littérature (El Haddad et al., 2009 ; Fine et al., 2004), la contribution des émissions véhiculaires sur le carbone organique de l'aérosol peut être estimée à partir de la formule :

$$Contribution = \frac{[EC]_{véhiculaire} / 1,65}{[OC]}$$

avec [EC]_{véhiculaire} = [EC] - [EC]_{combustion bois}
[EC] : concentration en carbone élémentaire (en ng/m³)
[EC]_{combustion bois} = [lévoglucosan] / 2,72
[lévoglucosan] : concentration en lévoglucosan (en ng/m³)
[OC] : concentration en carbone organique (en ng/m³)

Le facteur 1,65 est le ratio entre l'EC et l'OC pour des mesures à la source des émissions véhiculaires (El Haddad et al., 2009) et le facteur 2,72 est issu de mesures d'EC et de lévoglucosan à l'émission pour des bois durs (Fine et al., 2004). La contribution des émissions véhiculaires obtenue par cette approche mono-traceur est basée sur l'hypothèse que l'EC mesuré provient uniquement de deux sources majoritaires liées à la combustion du bois

et aux émissions véhiculaires en site de fond urbain. Cette hypothèse semble raisonnable pour nos sites urbains en hiver.

La concentration en matière organique (OM) est déterminée en appliquant un facteur correctif prenant en compte les atomes autres que le carbone formant la matière organique (en particulier l'oxygène). Ce facteur correctif est classiquement de 2,2 pour la combustion de bois et de 1,2 pour les émissions véhiculaires (Turpin and Lim, 2001). Pour la matière carbonée ne provenant pas exclusivement d'une de ces deux sources spécifiques, tel que c'est généralement le cas pour une atmosphère de fond urbain ou rural, un facteur médian de 1,4 est utilisé en période estivale, automnale et printanière. En période hivernale, lorsque les émissions dues à la combustion du bois sont plus importantes, le facteur utilisé est de 1,7.

Finalement, la contribution des apports crustaux sur la masse de PM_{10} (« dust ») est estimée en calculant le rapport entre la concentration en calcium à laquelle on applique un facteur correctif de 5,6 issu de la littérature, permettant de prendre en compte le calcium soluble (Putaud et al., 2004) et la masse totale de PM_{10} .

4) Artéfacts de prélèvements

D'une façon générale, les concentrations atmosphériques mesurées pour la phase aérosol sont influencées par les sources d'émissions ayant contribué à la charge des masses d'air considérées et par les conditions météorologiques durant l'échantillonnage. Mais elles sont aussi influencées par des processus prenant place lors de cet échantillonnage, et il est nécessaire de garder à l'esprit le fort impact potentiel des artéfacts de prélèvements qui peuvent exister pour certaines espèces chimiques. Ainsi, le chlore, le nitrate, le sulfate (dans une moindre mesure), le carbone organique, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (pour ne citer que quelques unes parmi les principales composantes concernées de la matière particulaire) sont des espèces pouvant se retrouver sous des formes semi-volatiles dans l'atmosphère et pour lesquelles des changements de phase peuvent se produire lors des prélèvements.

Les artéfacts de collecte sont dits positifs lorsque des espèces gazeuses (telles qu' HNO_3 ou HCl) se fixent sur le filtre à des cations tels que Ca^{2+} ou NH_4^+ , deviennent solides et sont donc comptabilisées sous cette forme lors des analyses. Les artéfacts sont négatifs lorsqu'une espèce initialement sous forme particulaire dans l'atmosphère devient gazeuse, par exemple par différence de pressions entre l'air et le filtre (c'est le cas notamment de NH_4NO_3). La variabilité de ces artéfacts liée à la variabilité des conditions d'échantillonnage entre sites et entre périodes est sans doute en ligne de compte dans les concentrations en espèces ioniques mesurées. Notamment, les concentrations en nitrates, ammonium et chlorures observées peuvent être influencées par des problèmes de quantification de la fraction réellement particulaire en phase atmosphérique.

3. Résultats

1) Qualité des prélèvements

Aucun blanc de prélèvements (filtres ayant subi le même protocole d'échantillonnage que des filtres réels, mais sans aucun volume d'air prélevé) n'a été réalisé lors de cette étude. La qualité des prélèvements et leur propreté ne peuvent donc pas être estimées. Les concentrations analysées ne peuvent donc pas être corrigées par des données quantifiant la contamination lors de l'échantillonnage, du stockage et du transfert des filtres. Notre expérience indique que, sauf forte contamination accidentelle des filtres, les blancs ne représentent qu'une fraction négligeable des espèces ioniques et du lévoglucosan, mais peuvent être de l'ordre de quelques % pour les espèces carbonées totales (EC et OC).

2) Bilan massique et chimie des PM

a) Evolution de la masse de PM₁₀

Les évolutions saisonnières des teneurs en PM₁₀ ont pu être observées ainsi qu'une comparaison spatiale sur l'ensemble de la région et entre les milieux urbains et ruraux (figure 1). La législation française (décret du 15 février 2002) fixe comme valeurs limites pour les PM₁₀ :

- moyenne annuelle : 40 $\mu\text{g.m}^{-3}$
- moyenne journalière sur l'année civile (35 jours de dépassement autorisés) : 50 $\mu\text{g.m}^{-3}$
- seuil de recommandation et d'information : 80 $\mu\text{g.m}^{-3}$ en moyenne sur 24h glissantes
- seuil d'alerte : 125 $\mu\text{g.m}^{-3}$ en moyenne sur 24h glissantes.

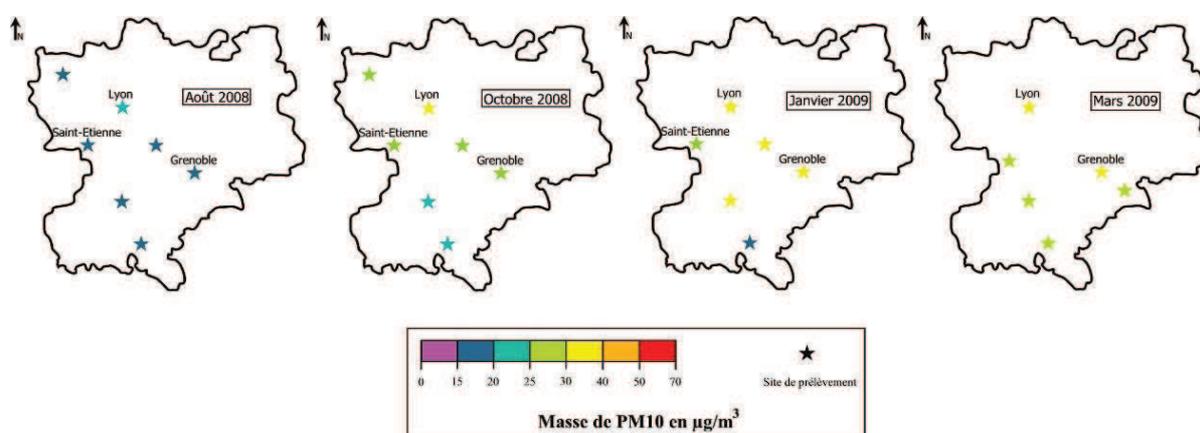


Figure 1 : Cartographie des taux de PM₁₀ (en $\mu\text{g/m}^3$) en Rhône-Alpes en août 2008, octobre 2008, janvier 2009 et mars 2009.

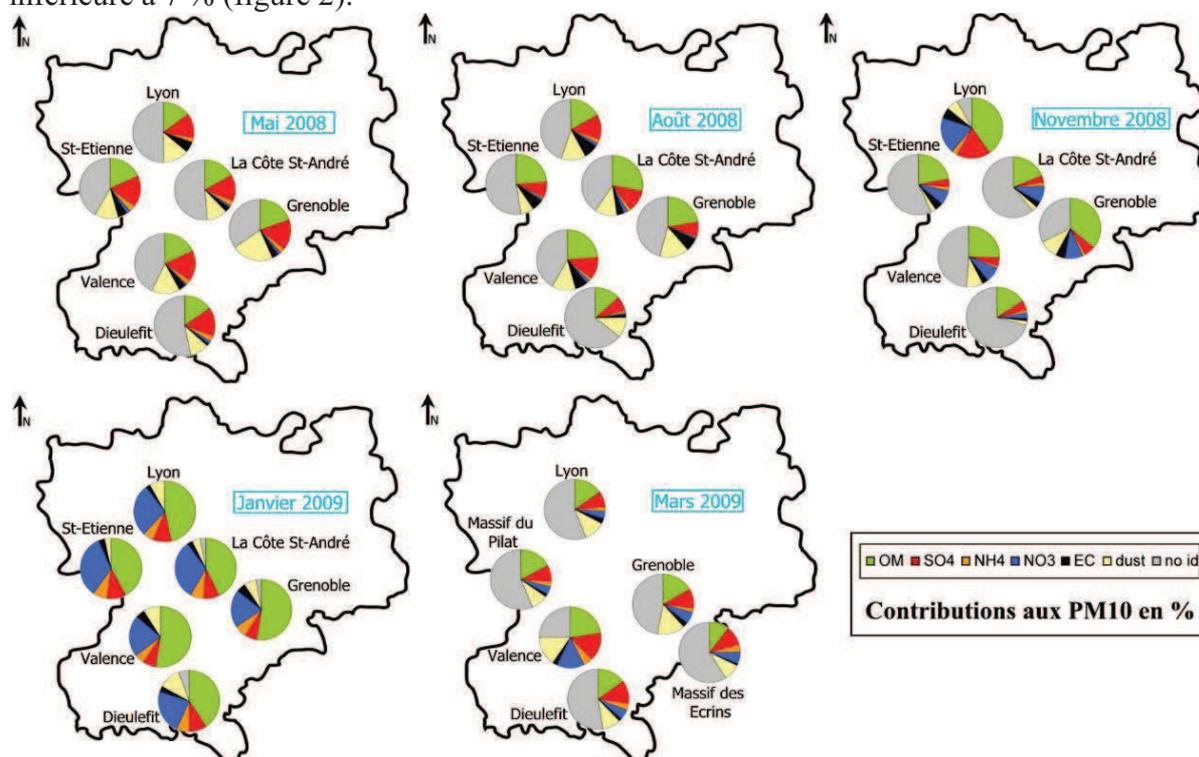
Les teneurs en PM₁₀ augmentent entre l'été et l'hiver sur l'ensemble de la région : le taux de PM₁₀ est inférieur à 20 $\mu\text{g.m}^{-3}$ en août 2008 et dépasse 25 $\mu\text{g.m}^{-3}$ en mars 2009 (figure 1). Dans les deux grandes métropoles que sont Lyon et Grenoble, les teneurs en PM₁₀ sont plus importantes tout au long de l'année avec des valeurs dépassant 30 $\mu\text{g.m}^{-3}$ en hiver (janvier et mars 2009). Les valeurs limites de réglementation ne sont pas dépassées pendant les campagnes de prélèvements de l'étude, pour aucun des sites étudiés. Début janvier 2009, un épisode de pollution a été observé avec des valeurs atteignant le seuil de recommandation et d'information à Lyon et Grenoble, mais cet épisode s'est déroulé en dehors de la campagne de prélèvement de cette étude et n'apparaît donc pas dans les données présentées en figure 1.

b) Composition moyenne des PM₁₀

Les parts respectives de chacune des espèces quantifiées à la concentration massique en PM₁₀ sont présentées sur les figures suivantes et permettent une caractérisation globale de l'aérosol. Une part des PM₁₀ est non identifiée (« no id ») et correspond à l'ensemble des espèces chimiques non quantifiées dans cette étude. Elle est obtenue à partir de la soustraction, à la masse totale de PM₁₀, de la somme des concentrations des espèces analysées.

La composition des PM₁₀ présente une évolution saisonnière mais également des différences entre les milieux urbains et ruraux (figure 2). En mai 2008, les PM₁₀ sont composées en moyenne sur la région de 17 % d'OM, de 4 % d'EC, de 19 % d'espèces

ioniques majeures et de 14 % de poussières crustales (figure 2). La proportion d'espèces non identifiées est de 46 %. En janvier 2009, la proportion d'OM dans les PM₁₀ est plus élevée : 47 % en moyenne sur la région, la proportion d'EC est similaire (3 %) et la proportion de nitrates augmentent considérablement (29 % des PM₁₀) (figure 2). Les poussières crustales représentent une plus faible part des PM₁₀ (7 %) et la proportion d'espèces non identifiées est inférieure à 7 % (figure 2).



no id : non identifié

Figure 2 : Composition relative (en %) des PM₁₀ en Rhône-Alpes en août 2008, octobre 2008, janvier 2009 et mars 2009.

c) Evolutions saisonnières et spatiales de la concentration en carbone organique

Les concentrations en carbone organique observées sur la région varient entre 1,4 et 11,0 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (figure 3). Ces concentrations augmentent en hiver sur l'ensemble de la région (moins de 3 $\mu\text{g.m}^{-3}$ en été à plus de 10 $\mu\text{g.m}^{-3}$ en hiver). Elles sont plus importantes dans les grandes métropoles (Lyon et Grenoble), notamment en hiver où elles dépassent les 10 $\mu\text{g.m}^{-3}$ au mois de janvier 2009. Une très nette évolution saisonnière est donc observée ainsi que des différences marquées entre les milieux ruraux et urbains.

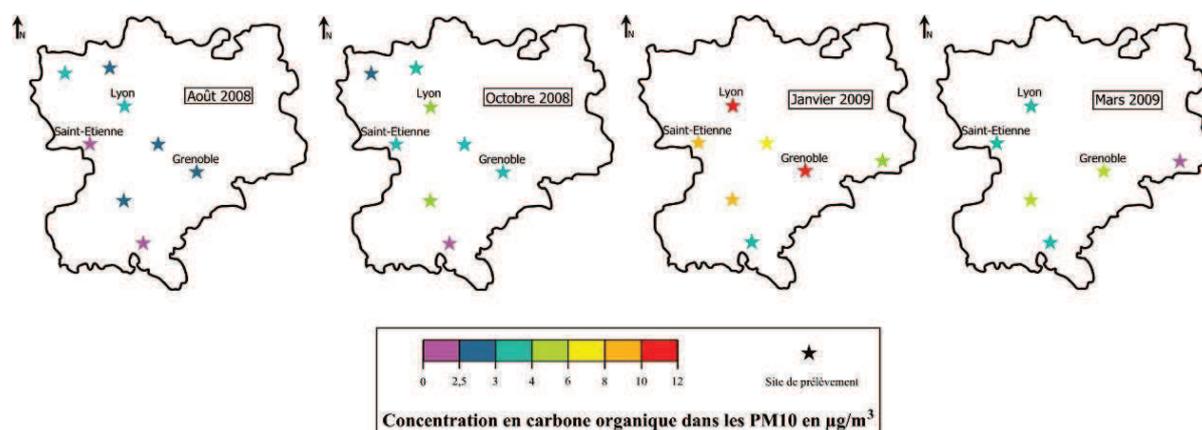


Figure 3 : Cartographie des concentrations en carbone organique dans les PM10 (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) en Rhône-Alpes en août 2008, octobre 2008, janvier 2009 et mars 2009.

d) Evolutions de la contribution des sources d'émissions sur le carbone organique

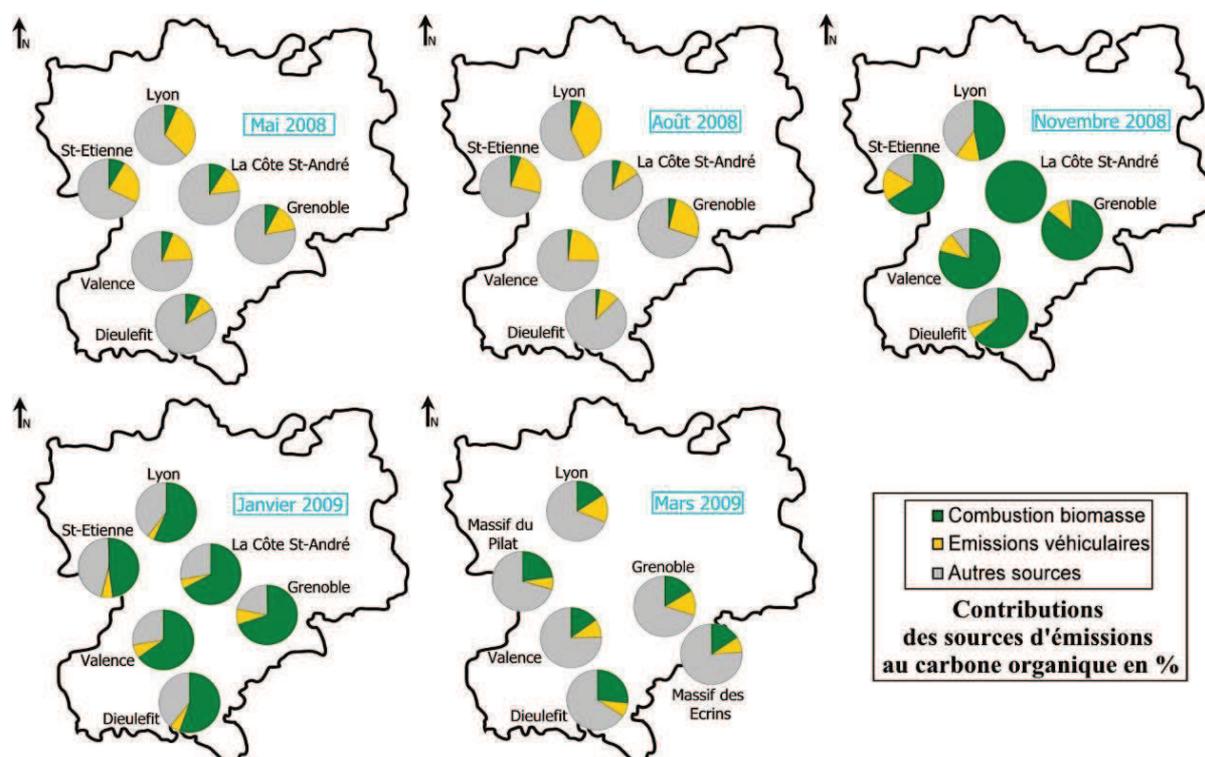


Figure 4 : Contributions de la combustion de biomasse, des émissions véhiculaires et des autres sources au carbone organique (en %) dans les PM₁₀ en Rhône-Alpes en août 2008, octobre 2008, janvier 2009 et mars 2009.

- Combustion de biomasse

La contribution de la combustion de biomasse au carbone organique contenu dans les PM₁₀ est plus importante dans les centres urbains (figure 4) : par exemple les contributions à Grenoble et Dieulefit sont respectivement de 74 % et 23 % en octobre 2008. Une très nette augmentation de cette contribution est observée en hiver sur l'ensemble de la région (plus de 50 % en hiver contre 10 % en été) très probablement en raison de l'augmentation de l'utilisation du bois-énergie en cette saison. Cette contribution devient très importante à

l'automne et en hiver (octobre 2008 et janvier 2009) sur les sites de Grenoble et de La Côte Saint-André (plus de 70 %).

- Emissions véhiculaires

La contribution des émissions véhiculaires directes (émissions des combustions de carburants) au carbone organique varie entre 2 et 42 % (figure 4). Cette contribution est plus importante tout au long de l'année dans les villes : par exemple les contributions à Lyon par rapport à Dieulefit sont respectivement de 37 % et 10% en août 2008 et de 15 % et 7% en mars 2009. En mai et août 2008, les émissions dues à la combustion de biomasse étant moins importantes, la contribution des émissions véhiculaires augmente alors proportionnellement.

- Autres sources d'émissions

En automne et hiver, la combustion de biomasse et les émissions véhiculaires sont les principales sources d'émissions de carbone organique. Les impacts éventuels d'autres sources d'émissions et de processus de formation secondaire sont donc de moindre importance. Au printemps et en été, l'influence de ces autres sources d'émissions devient plus visible, en raison en particulier de la décroissance très importante de la source due à la combustion de biomasse. Ces autres sources d'émissions non identifiées par l'approche mono-traceur peuvent notamment être en milieu urbain les émissions industrielles mais aussi les processus secondaires de formation des particules liés aux interactions gaz-particules. Le programme analytique mis en œuvre n'était pas destiné à identifier les impacts respectifs des ces différentes autres sources qui représentent entre 0 et 89 % selon les sites et les saisons, une influence du type de site (urbain ou rural) n'étant pas observée.

4. Conclusion

Les caractéristiques des espèces particulières sur la région Rhône-Alpes présentent des différences spatiales et saisonnières marquées. Les teneurs en PM_{10} sont plus importantes dans les grandes métropoles (Lyon et Grenoble) et augmentent entre l'été et l'hiver sur l'ensemble de la région. Les PM_{10} ont une composition chimique différente selon la saison : en été, l'aérosol est caractérisé par une part plus importante d'inorganique : sulfates et poussières crustales alors qu'en hiver, en moyenne 47 % de la composition chimique de l'aérosol est de la matière organique.

La composition chimique est fortement influencée par les sources d'émissions contribuant aux teneurs en PM_{10} observées. Grâce à une approche mono-traceur, les contributions au carbone organique contenu dans les aérosols des principales sources d'émissions ont pu être calculées. En hiver, plus de 50 % du carbone organique contenu dans l'aérosol est dû à la combustion de biomasse, source émettant beaucoup de carbone organique. En été, le carbone organique est dû en partie aux émissions véhiculaires mais aussi à d'autres sources d'émissions (industrielles, processus secondaires de formation) qui émettent moins de carbone organique que la source combustion de biomasse : l'aérosol présente donc à cette saison une plus faible part de matière organique et la part d'inorganiques dans l'aérosol est plus importante.

La caractérisation chimique menée lors de cette étude est restée limitée, en raison des fortes contraintes logistiques sur les prélèvements. Les protocoles mis en œuvre ne prévoyaient donc que la mesures de certaines espèces principales. L'approche mono-traceur qui en découle ne permet pas d'identifier les autres sources d'émissions de particules. Une caractérisation chimique plus fine de l'aérosol et une approche multi-traceurs seraient nécessaires pour caractériser de façon plus poussée les évolutions des propriétés des PM sur la Région Rhône alpes, et en particulier d'identifier certaines des autres sources d'émissions de particules.

Annexe IV-2 : Inter-comparison of source apportionment models for the estimation of wood burning aerosols during wintertime in an Alpine city (Grenoble, France)

Publié en juin 2010 dans Atmospheric Chemistry and Physics, 10, 5295-5314

O. Favez¹, I. El Haddad², C. Piot^{3,4}, A. Boréave¹, E. Abidi², N. Marchand² J.-L. Jaffrezo³, J.-L. Besombes⁴, M.-B. Personnaz⁵, J. Sciare⁶, H. Wortham², C. George¹, B. D'Anna¹

[1] Université Lyon 1-CNRS, IRCELYON, Le Bourget du lac, France

[2] Universités Aix-Marseille I, II et III-CNRS, LCP, Marseille, France

[3] Université Joseph Fourier-CNRS, LGGE, St Martin d'Hères, France

[4] Université de Savoie, LCME, Le Bourget du lac, France

[5] ASCOPARG, Grenoble, France

[6] LSCE, CEA-CNRS-UVSQ-IPSL, Gif sur Yvette, France

Inter-comparison of source apportionment models for the estimation of wood burning aerosols during wintertime in an Alpine city (Grenoble, France)

O. Favez^{1,*}, I. El Haddad², C. Piot^{3,4}, A. Boréave¹, E. Abidi², N. Marchand², J.-L. Jaffrezo³, J.-L. Besombes⁴, M.-B. Personnaz⁵, J. Sciare⁶, H. Wortham², C. George¹, and B. D'Anna¹

¹Université Lyon 1, Lyon, 69626, France, CNRS, UMR 5256, IRCELYON, Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, Villeurbanne, 69626, France

²Universités d'Aix-Marseille-CNRS, UMR 6264, Laboratoire Chimie Provence, Equipe Instrumentation et Réactivité Atmosphérique, Marseille, 13331, France

³Université Joseph Fourier-Grenoble 1-CNRS, UMR 5183, Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, Saint Martin d'Hères, 38402, France

⁴Université Savoie-Polytech'Savoie, Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, Le Bourget du lac, 73376, France

⁵Association pour le contrôle et la préservation de l'air en région grenobloise (ASCOPARG), Grenoble, 38100, France

⁶Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CEA-CNRS-UVSQ-IPSL, Gif sur Yvette, 91191, France

* now at: INERIS, DRC/CARA/CIME, Parc Technologique Alata, BP2, Verneuil-en-Halatte, 60550, France

Received: 26 November 2009 – Published in Atmos. Chem. Phys. Discuss.: 12 January 2010

Revised: 21 May 2010 – Accepted: 27 May 2010 – Published: 16 June 2010

Abstract. The emission of organic aerosols (OA) in the ambient air by residential wood burning is nowadays a subject of great scientific concern and a growing number of studies aim at apportioning the influence of such emissions on urban air quality. In the present study, results obtained using two commonly-used source apportionment models, i.e., Chemical Mass Balance (CMB, performed with off-line filter measurements) and Positive Matrix Factorization (PMF, applied to Aerosol Mass Spectrometer measurements), as well as using the recently-proposed Aethalometer model (based on the measurement of the aerosol light absorption at different wavelengths) are inter-compared. This work is performed using field data obtained during the winter season (14 to 29 January 2009) at an urban background site of a French Alpine city (Grenoble). Converging results from the different models indicate a major contribution of wood burning organic aerosols (OM_{wb}) to the ambient aerosol organic fraction, with mean OM_{wb} contributions to total OA

of 68%, 61% and 37% for the CMB, the Aethalometer and the AMS-PMF models respectively, during the period when the three modelling studies overlapped (12 days). Quantitative discrepancies might notably be due to the overestimation of OM_{wb} calculated by the CMB due to the loss of semi-volatile compounds from sources to receptor site, as well as to the accounting of oxidized primary wood burning organic ($OPOA_{wb}$) aerosols within the Oxygenated Organic Aerosol (OOA) PMF-factor. This OOA factor accounts on average for about 50% of total OM, while non-combustion sources contribute to about 25% and 28% of total OM according to the CMB and Aethalometer models respectively. Each model suggests a mean contribution of fossil fuel emissions to total OM of about 10%. A good agreement is also obtained for the source apportionment of elemental carbon (EC) by both the CMB and the Aethalometer models, with fossil fuel emissions representing on average more than 80% of total EC.



Correspondence to: O. Favez
(olivier.favez@ineris.fr)

1 Introduction

Biomass burning is known to emit high amounts of organic aerosols (OA) particularly rich in carcinogenic compounds, such as polycyclic aromatic hydrocarbons (Lewtas et al., 2007). It also represents a significant source of light-absorbing carbonaceous aerosols, influencing the aerosol radiative forcing as well as the atmospheric photochemistry (Andreae and Gelencsér, 2006). Nevertheless, up to now, public policies dedicated to the reduction of air pollutant emissions mainly concern industrial activities, power plants and transportation, whereas residential wood burning has received little attention in terms of regulation. Furthermore, the use of wood burning for heating purpose is often considered by policy makers as an interesting source of renewable energy. The impact of residential wood burning emissions on air quality may thus increase in the future, at least in western countries where traffic and industrial emissions are currently decreasing. For these reasons, a growing number of scientific studies have recently focused on the apportionment of residential wood burning aerosols in the ambient air of industrialized countries (e.g. Zheng et al., 2002; Kingham et al., 2008; Jeong et al., 2008). For Europe, Puxbaum et al. (2007) reported high contributions of biomass burning aerosols to the organic aerosol fraction during the winter season at various remote sites, which could be mainly attributed to residential wood burning. Significant wood burning emissions were moreover observed in Scandinavian rural sites, in Alpine valleys, as well as in central Europe rural sites (Ricard et al., 2002; Aymoz et al., 2007; Szidat et al., 2007; Sandradewi et al., 2008a; Caseiro et al., 2009; Lanz et al., 2009). For urban environments, Zdráhal et al. (2002) estimated that wood burning emissions accounted for $\sim 35\%$ of organic carbon (OC) in Ghent, Belgium, during a winter episode. Caseiro et al. (2009), Yttri et al. (2009) and Szidat et al. (2006) also reported high contributions of wood burning organics to OC in Vienna (Austria), Oslo (Norway) and Zürich (Switzerland), i.e., $\sim 20\%$, $\sim 30\%$ and $\sim 40\%$ respectively for winter time at urban background sites. Finally, Favez et al. (2009) suggested that residential wood burning emissions account for about $20 \pm 10\%$ of total $PM_{2.5}$ in such a large city as Paris, France, during wintertime. This non-exhaustive list of studies demonstrates the significant role played by wood burning emissions on air pollution in Europe.

However, most of these studies also pointed out the difficulty to precisely apportion wood burning aerosols in ambient air, as there is currently no standard method to achieve this goal. High concentrations of soluble potassium, organic markers and humic-like substances (HULIS), as well as high organic carbon to elemental carbon ratio (OC/EC) and high water-soluble organic carbon to total organic carbon ratio (WSOC/OC), have been commonly used to evidence biomass burning emissions. In a more quantitative way, levoglucosan and radiocarbon measurements have been used to estimate wood burning organic carbon (e.g. Puxbaum

et al., 2007; and Szidat et al., 2006, respectively). Source apportionment models at receptor sites are also more and more used in atmospheric science (Viana et al., 2008). Compared to mono-tracer methods, these models should exhibit higher confidence levels since the apportionment of a particular source is validated by the model ability to describe the total aerosol mass as a linear combination of several identified sources. These source apportionment models are typically composed by two groups: (i) chemical mass balances (CMB), using molecular markers of a-priori-known sources to apportion the total mass (Schauer et al., 1996), and (ii) multiple factor analyses (FA), distributing the total mass among several sources, the number and the nature of which are determined a posteriori (Paatero and Tapper, 1994). While CMB models are widely used with off-line measurements, considerable efforts have been made recently to apply FA to on-line aerosol mass spectrometer (AMS) measurements of the organic fraction (Zhang et al., 2005; Lanz et al., 2007, 2008). In particular, a custom software tool has been developed to analyse AMS organic matrices by means of positive matrix factorizations (PMF) (Ulbrich et al., 2009). Considering the rapid enlargement of the AMS user community, this tool is undoubtedly going to be more and more used in coming years. Finally, an additional model based on the real-time measurement of the aerosol light absorption at several wavelengths has been recently proposed to apportion biomass burning carbonaceous aerosols in ambient air (Sandradewi et al., 2008b, c). This approach, referred here as the Aethalometer model (as it has been used only with this instrument yet), might also become very popular since it is globally less time-consuming and less expensive than CMB- and FA-based models (Sandradewi et al., 2008c).

In the present study, we investigate the chemical composition of the fine aerosol fraction in an Alpine city (Grenoble, France) at wintertime and apply each of these three source apportionment models (CMB, PMF, and Aethalometer model) to our dataset in order to evaluate the contributions of the different OA sources and to compare outputs of these models. Results of this inter-comparison exercise are presented and discussed below, with a specific emphasis on wood burning aerosols which revealed to be the predominant fraction of OA. Each approach is associated with rather large uncertainties, which are calculated in Sects. 4, 5 and 6, describing respectively the CMB model, the Aethalometer model, and the AMS-PMF approach. Depending on the model, these uncertainties are mainly related to sampling artifacts, to instrumental biases, and/or to the validity of hypotheses made for the calculation of the different source contributions. For each approach, the choice of the best solution among those calculated by the model is partly dependent on the user subjectivity. Best solutions chosen and presented in Sects. 4 to 6 are mainly considered for comparison purposes (e.g. Sect. 7). However, main conclusions addressed in the present paper are still valid when considering extreme values of the uncertainty ranges.

Such an inter-comparison is particularly interesting in the current context, revisiting the traditional definitions of primary and secondary organic aerosol (Donahue et al., 2009, and references therein). It should be mentioned that the AMS-PMF and Aethelometer models consider the entire ambient OA, while the CMB approach is based only on a small fraction of the OA mass and implicitly considers the conservation of organic markers-to-OC ratios from sources to receptor site. In other words the CMB approach is blind to chemical transformations of (semi-volatile) primary organic aerosols (POA) and apportions the whole mass of carbon emitted by primary sources whatever the chemical state of POA (unreacted or reacted). Meanwhile, secondary organic aerosols (SOA) are treated as an increase of the carbon mass and thus correspond to the traditional definition of SOA. For the AMS-PMF approach, chemical aging of POA is taken into consideration and source apportionment of primary sources refers very likely to the unreacted fraction of POA (Donahue et al. 2009).

2 Experimental

2.1 Sampling site, sampling strategy and meteorological conditions

Results presented here were obtained from 14 to 29 January 2009 at an urban station (“Les Frênes”) of the local air quality monitoring network, considered as representative of Grenoble background air pollution (www.atmo-rhonealpes.org). Greater Grenoble, comprising more than half a million inhabitants, is by far the most densely populated urban area of the French Alps. Closely surrounded by three mountainous massifs, this urban area is situated about 220 m a.s.l. (above sea level). Besides traffic and residential emissions, main industrial activities responsible for pollutant emissions include a cement and two power plants, notably making use of trash-wood.

PM_{2.5} aerosols were collected on 150 mm-diameter pre-heated (for 2 h at 500 °C) quartz fiber filters (Whatman QMA) using high volume samplers (HiVol, Digitel DA80 model) at a flow rate of 30 m³ h⁻¹. Aerosols were also collected on pre-heated 25 mm-diameter quartz fiber filters (Whatman QMA) using a Dekati 13-stage low pressure cascade impactor (LPI) at a flow rate of 30 l min⁻¹. These aerosol samples were collected on a 12-h timescale for HiVol filters (06:00 to 18:00 UT, and 18:00 to 06:00 UT, total number of 31 samples) and on a 24-h timescale (06:00 to 06:00 UT, total number of 13 samples) for LPI filters. The chemical composition of fine aerosols was also investigated every 3 min using an Aerosol Mass Spectrometer (AMS, Aerodyne). This instrument allows real-time measurement of non-refractory components (NR) of the PM₁ aerosol fraction using flash vaporization under high vacuum, electron impact ionization, and mass spectrometry. Black

carbon (BC) concentrations and aerosol absorption coefficients (b_{abs}) were obtained every 5 min using a 7-wavelength Aethalometer (Magee Scientific) equipped with a PM_{2.5} cut-off inlet. It is worth mentioning here that, in the present paper, the term “BC” is used when referring to data obtained using (optical) Aethalometer measurements, whereas the term “EC” is used when referring to data obtained using (thermo-optical) filter analyses. The aerosol size distribution (mobility diameters from 11 to 1083 nm), was investigated using a Scanning Mobility Particle Sizer system (SMPS, L-DMA and CPC5403, GRIMM). Finally, 15 min-averaged NO_x and PM_{2.5} concentrations were also measured with the standard equipment of the air quality monitoring network, including a Tapered Element Oscillating Microbalance equipped with a Filter Dynamic Measurement System (TEOM-FDMS) for PM_{2.5}.

During the campaign, hourly mean temperature ranged from -7 °C to +14 °C (mean value of 4±4 °C). Wind speeds were generally below 2 m s⁻¹, except during some low pressure system episodes (with duration on the order of 24 h) with higher wind speeds and precipitation. These meteorological conditions are representative of those prevailing during the winter season in Grenoble, and more generally in Alpine valleys. Due to low wind speeds and to the local geography, aerosols investigated here were assumed to be mainly emitted and transformed on a local scale.

2.2 Off-line chemical analyses

The carbonaceous content of HiVol and LPI samples were analyzed for EC and OC using a Thermo-Optical Transmission (TOT) method on a Sunset Lab analyzer (Birch and Cary, 1996; Aymoz et al., 2007). We used the recently developed EUSAAR2 temperature program proposed by Cavalli et al. (2010). Briefly, it includes temperature from 200 to 650 °C for the analysis of OC in 100% He, and from 500 to 850 °C for the analysis of EC in 98% He+2% O₂. The NIOSH protocol (NIOSH, 1996) has also been used for CMB modelling purpose since most of the source profiles available in the literature were acquired according to this protocol.

Organic markers were quantified using gas chromatography mass spectrometry (GC/MS), following the method used by El Haddad et al. (2009). Briefly, filter samples were extracted with a dichloromethane/acetone mix and reduced to a volume of 500 µL. The remaining volumes were split into two fractions. The first fraction was directly injected for the quantification of linear alkanes, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and hopanes. The second fraction (50 µL) was derivatized for 2 h at 70 °C before GC-MS analysis, allowing the silylation of hydroxyl groups and the quantification of levoglucosan and others polar organic markers (e.g. methoxyphenols, cholesterol, saturated and unsaturated carboxylic acids). The two fractions were analysed under the same GC-MS conditions, using a Thermo Trace GC 2000 gas chromatograph coupled to a Polaris Q ion trap mass

Table 1. Organic marker concentrations (ng m^{-3}) in $\text{PM}_{2.5}$ – average (min-max).

n-alkanes			
n-pentacosane ^{-,a}	2.26 (0.241–4.91)	n-nonacosane ^{*,b}	1.77 (0.287–3.82)
n-hexacosane ^{-,b}	1.57 (0.148–3.23)	n-triacontane ^{*,a}	0.582 (0.144–1.39)
n-heptacosane ^{*,b}	1.89 (0.279–3.74)	n-hentriacontane ^{*,a}	1.25 (0.169–3.27)
n-octacosane ^{*,a}	1.62 (0.219–2.94)	n-dotriacontane ^{-,a}	0.227 (0.128–0.762)
polycyclic aromatic hydrocarbons			
Retene ^{-,c}	0.242 (0.057–0.629)	Indeno[1,2,3-cd]fluoranthene ^{-,d}	0.278 (0.016–0.750)
benzo[b,k]fluoranthene ^{-,a}	1.89 (0.153–4.89)	Indeno[1,2,3-cd]pyrene ^{*,a}	0.696 (0.049–2.08)
benzo[j]fluoranthene ^{-,a}	0.201 (0.024–0.661)	dibenzoanthracene ^{-,a}	0.322 (0.034–1.29)
benzo[e]pyrene ^{*,a}	0.859 (0.072–2.16)	Benzo-ghi-perylene ^{*,a}	0.513 (0.042–1.39)
Hopanes			
trishomohopane ^{-,c}	0.058 (0.012–0.443)	17 α (H)-21 β (H)-hopane ^{*,a}	0.151 (0.027–0.319)
17 α (H)-trishomohopane ^{-,c}	0.051 (0.011–0.196)	17 α (H)-21 β (H)-22S-homohopane ^{*,e}	0.062 (0.018–0.204)
17 α (H)-21 β (H)-norhopane ^{*,c}	0.227 (0.029–0.448)	17 α (H)-21 β (H)-22R-homohopane ^{-,e}	0.035 (0.013–0.142)
Anhydrous sugars			
mannosan ^{-,a}	70.6 (10.3–261)	levoglucosan ^{*,a}	815 (108–2550)
Sterols			
cholesterol ^{-,a}	0.243 (0.044–0.603)	β -sitosterol ^{-,a}	18.3 (2.43–47.3)

– Compounds not included in the CMB modelling; * compounds included in the CMB modelling.

The quantification of the organic compounds is based on the response factors of ^a authentic standards, ^b average of alkanes with the closer carbon number, ^c phenanthrene, ^d 7 Indeno[1,2,3-cd]pyrene, ^e 17 α (H)-21 β (H)-hopane.

spectrometer operating in the electron impact mode. GC-MS response factors were determined using authentic standards or compounds with analogous chemical structures (see Table 1). GC-MS measurements are only available for samples collected from 18 January onwards, representing a total number of 24 data points

Levoglucosan concentrations were also measured using liquid chromatography – electrospray ionisation – tandem mass spectrometry (LC-ESI-MS²), as described in Piot et al. (2010). Briefly, prior to analyses, filter samples were extracted into 15 mL of ultrapure water by 30 min short vortex agitation, and then filtered using Acrodisc filters with a porosity of 0.2 μm (Pall, Gelmann). Liquid chromatography was carried out using a CarboPac PA-1 anion-exchange analytical column (250 mm \times 4 mm, Dionex) coupled with a CarboPac PA-1 guard column (50 mm \times 4 mm, Dionex) with 0.5 mM sodium hydroxide eluant (prepared from a 50% w/w – NaOH solution, J. T. Baker). The analytical detector was an atmospheric pressure ionisation 3-D quadrupole ion trap mass spectrometer (LCQ Fleet MS, Thermo Fisher Scientific) in negative ion mode. LC-ESI-MS² measurements are available for all HiVol filter samples. The same extracts were also used for the analysis of major ionic species (including NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- and NH_4^+) using ion chromatography, and for the analysis of water-soluble organic carbon (WSOC)

using a total organic carbon analyzer, as described in Jaffredo et al. (1998, 2005) respectively.

A detailed paper devoted to the comparison of GC and LC analytical methods for levoglucosan and other anhydride sugars is actually in preparation (Piot et al.). For levoglucosan, the two different techniques (i.e., LC-ESI-MS² and GC-MS) shows a very good consistency (slope = 0.97, $r^2=0.91$).

2.3 Aethalometer measurements

Aerosol absorption coefficients (b_{abs}) were obtained every 5 min at seven different wavelengths (370, 470, 520, 590, 660, 880 and 950 nm) using a Magee Scientific Aethalometer (model AE-31) equipped with a $\text{PM}_{2.5}$ cut-off inlet. This instrument was operating at a flow rate of 5 l min^{-1} in an automated mode, under which the filter tape advances when the attenuation at 370 nm reaches 75.

Due to the methodology used within the Aethalometer (filter-based measurement), absorption coefficients directly obtained from this instrument are affected by various sampling and analytical artefacts (mostly referred as multiple scattering and shadowing effects) which need to be carefully corrected (Weingartner et al., 2003; Arnott et al., 2005). The importance of these artefacts notably depends on the aerosol

chemical composition and size distribution, affecting light scattering. In the present work, the correction procedure introduced by Weingartner et al. (2003) was applied to our dataset as follows:

$$b_{\text{abs}, \lambda, t} = \frac{b_{\text{aeth}, \lambda, t}}{2.14 \times \text{R(ATN)}_{\lambda, t}} \quad (1)$$

where, at a given time (t) and a given wavelength (λ), $b_{\text{abs}, \lambda, t}$ and $b_{\text{aeth}, \lambda, t}$ correspond to the corrected absorption coefficient and the raw absorption coefficient respectively. The constant 2.14 stands for multiple scattering of the light beam at the filter fibres in the unloaded filter. Finally, $\text{R(ATN)}_{\lambda, t}$ describes the decrease of the latter artefact with the gradual accumulation of particles on/in the filter (i.e., correction of the shadowing effect). $\text{R(ATN)}_{\lambda, t}$ was determined according to the following equation:

$$\text{R(ATN)}_{\lambda, t} = \left(\frac{1}{f_{\lambda}} - 1 \right) \times \frac{\ln(\text{ATN}_{\lambda, t}) - \ln(10)}{\ln(50) - \ln(10)} + 1 \quad (2)$$

where $\text{ATN}_{\lambda, t}$ corresponds to the light attenuation (i.e., $\{100 \times (\ln(I_0/I))\}$) measured by the Aethalometer at a given time and a given wavelength, and f_{λ} allows for the correction of the instrumental error that occurs when the shadowing effect is disregarded. Based on Sandradewi et al. (2008a) and Yang et al. (2009), the latter parameter was determined by minimizing the difference between the ratio of absorption coefficients and the ratio of aerosol mass concentrations ($\text{PM}_{2.5}$ obtained from TEOM-FDMS measurements) before and after filter tape advancements. The overall uncertainty of absorption coefficients calculated this way is on the order of 20%. Nevertheless, this uncertainty is expected to affect measurements at each wavelength in a relatively similar way, so that a highest confidence level is assumed for the spectral shape of light absorption.

Aethalometer measurements were also used to assess black carbon (BC) concentrations at a high time resolution. However, BC mass loadings were not directly obtained from the Aethalometer software. Alternatively, $b_{\text{abs}, 950 \text{ nm}}$ were computed as a function of EC loadings measured on HiVol filters, and a specific Mass Absorption Efficiency (MAE) of $4.8 \pm 0.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ was obtained from this linear regression ($r^2=0.94$). This value is slightly higher than that recommended by Bond and Bergstrom (2006) at this wavelength for fresh soot ($\sim 4.3 \pm 0.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). This could be attributed to a possible encapsulation of soot particle by organic/inorganic compounds and to the presence of BC from wood burning emissions (BC_{wb}), both leading to an increase of BC mass absorption efficiency (Liousse et al., 1993; Bond and Bergstrom, 2006; Lack et al., 2008). This MAE value was then used to estimate BC loadings every 5 min from the $b_{\text{abs}, 950 \text{ nm}}$ dataset. Finally, submicron BC concentrations (BC_{PM1}) were estimated based on results obtained from LPI measurements, and represent $90 \pm 4\%$ of $\text{BC}_{\text{PM}_{2.5}}$.

2.4 AMS measurements

A time-of-flight (c-TOF, Tofwerk) Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer (AMS) was employed during the campaign. The methodology used within c-ToF AMS is fully described by Drewnick et al. (2005). Briefly, aerosol particles are sampled through a critical orifice (diameter $100 \mu\text{m}$) that maintains a sample flow of about $80 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. They are then focused by an aerodynamic lens assembly as a narrow beam into a vacuum chamber. A mechanical chopper successively allows all particles (beam open), no particle (beam closed) and a packet of particles (beam chopped) to pass this chamber, where aerosols are accelerated according to their vacuum aerodynamic diameter (D_{va}). Just before the detection region, non-refractory (NR) components are flash-vaporized on a hot surface ($\sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$) and ionized by electron impact (70 eV). Resultant positively charged ions are then guided into the time-of-flight mass spectrometer, allowing unit mass resolution on a 3 min timescale. Due to the geometry of the inlet, only submicron aerosols (NR- PM_1) can be accurately analysed.

Results presented here were primarily obtained using the mass spectrum (MS) mode. In this mode, the chopper alternates between beam open and closed positions while the mass spectrometer scans across m/z 4 to 301. The time series of major species (i.e., organic matter, ammonium, sulphate, nitrate and chloride) were determined from total mass spectra by application of the “fragmentation table” introduced by Allan et al. (2004) and using the Squirrel analysis software (v1.43). This methodology allows evaluating the contribution of different species to m/z signals based on laboratory-derived fragmentation ratios of the pure species and knowledge of isotopic ratios of the various atoms.

The NR- PM_1 components were quantified using collection efficiencies (CE) of 0.5 typical for dry particles (Matthew et al., 2008), as the relative humidity in the inlet line was always below 40%. The ionization efficiency (IE) of nitrate was determined using pure ammonium nitrate particles, while for all other species relative ion efficiencies (RIE) proposed from previous laboratory studies (Allan et al., 2004, and references therein) were used (i.e., 1.1 for NO_3^- , 1.2 for SO_4^{2-} , 4.0 for NH_4^+ , 1.3 for Cl^- , and 1.4 for OM).

The accuracy of the calculations presented above is strengthened by the good correlation obtained for the scatterplot of $\{\text{NR-PM}_1 + \text{BC}_{\text{PM1}}\}$ versus SMPS total volume measurements. For this inter-comparison exercise, total PM_1 concentrations are assumed to correspond to the sum of NR- PM_1 components measured by the AMS and of BC_{PM1} obtained from the Aethalometer. These mass concentrations are then compared to volume concentrations obtained from SMPS measurements for the same size range. A satisfactory correlation is obtained between the two datasets ($r^2=0.91$, for 15 min average data). Moreover, the slope of this linear regression (i.e., 1.43) is only slightly lower than the mean aerosol density estimated ($\rho_{\text{est}}=1.50 \pm 0.05 \text{ g cm}^{-3}$) for this

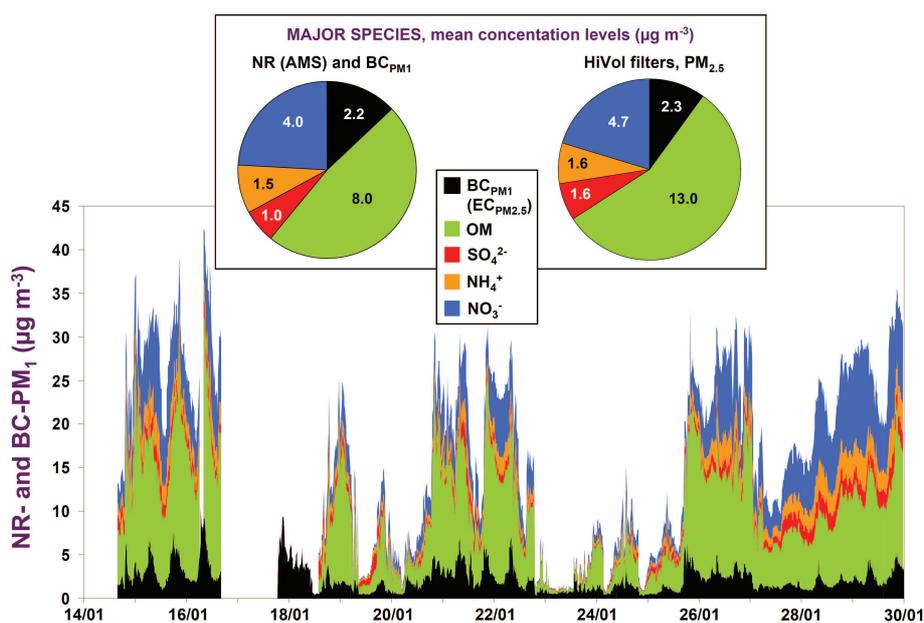


Fig. 1. Time series and mean concentration levels of the main components of the fine aerosol fraction during the period of study. Due to technical issues, AMS measurements are not available from 16/01 to 18/01. Mean $\text{PM}_{2.5}$ concentrations and BC_{PM1} were calculated during the same periods than AMS measurements (upper panel).

campaign using AMS/Aethalometer measurements and specific densities of ~ 1.2 for organic species, ~ 1.7 for ammonium nitrate, and ~ 1.8 for ammonium sulphate and BC (based on Turpin and Li, 2001; Park et al., 2004).

3 Aerosol chemical composition

Figure 1 shows the time series of the main submicron aerosol components, i.e., organic matter, nitrate, sulphate, ammonium (obtained from AMS measurements) and BC_{PM1} . Hourly-mean PM_1 loadings, estimated as the sum of these compounds, vary from $\sim 1 \mu\text{g m}^{-3}$, during low pressure systems associated with rain, to $\sim 40 \mu\text{g m}^{-3}$ during typical wintertime thermal inversions. Independently of these meteorological conditions, submicron particles are mainly composed of carbonaceous material, with OM and BC constituting on average 47% and 16% respectively of the $\{\text{BC} + \text{OM} + \text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{NH}_4^+\}$ sum. Among inorganic aerosols, ammonium nitrate largely dominates over ammonium sulphate, as indicated by the mean $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ ratio of about 4. Similar results are obtained from the analyses of HiVol filters for the $\text{PM}_{2.5}$ aerosol fraction (Fig. 1).

Results from LPI samplings indicate that about 75% of OC_{PM10} – and about 82% of $\text{OC}_{\text{PM}_{2.5}}$ – are comprised in the PM_1 fraction (Fig. 2). It should be noted that this OC size distribution was strikingly constant all along the campaign (standard deviation of $\pm 3\%$, for 24-h samplings). Furthermore, a mean OC-to-OM conversion factor of 1.78 ± 0.17 is obtained from the comparison between PM_1 AMS and LPI

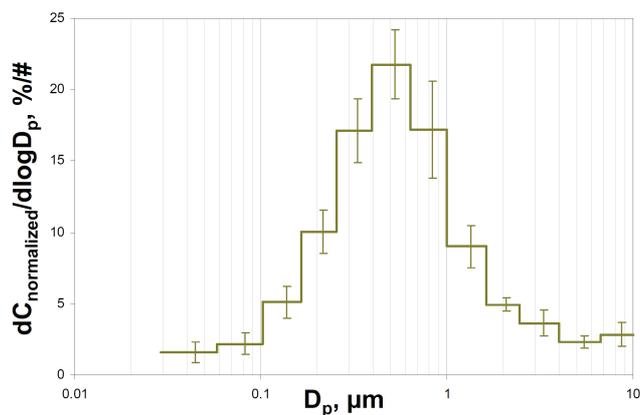


Fig. 2. Averaged OC-size-distribution (obtained from the 24-h LPI measurements, error bars correspond to one standard deviation).

measurements ($r^2=0.90$). This value suggests relatively high contributions of highly oxidized aerosols, as previous studies reported OC-to-OM conversion factors ranging from 1.2–1.4 for hydrogenated organic aerosols to 2.0–2.2 for oxygenated organic aerosols (e.g. Turpin and Lim, 2001; Aiken et al., 2008). An OC-to-OM conversion factor of ~ 1.8 is also in good agreement with the mean WSOC/OC ratio of $62 \pm 9\%$ obtained from the analysis of HiVol filters (data not shown). The importance of submicron (water-soluble) oxidized organic aerosols observed in the present study might be mainly attributed to secondary processes and/or biomass burning emissions.

Table 2. Selected CMB results obtained using the five selected biomass burning (BB) profiles.

Profiles	$\frac{\text{calculated Levoglucosan}}{\text{measured Levoglucosan}}^a$	$\frac{\text{calculated EC}}{\text{measured EC}}^a$	$\frac{\text{BB OC}}{\text{total OC}}^a$	$\frac{\text{vehicular OC}}{\text{total OC}}^a$	Chi square	references
BBAHW	0.97±0.08	1.15±0.31	0.69±0.21 (2) ^b	0.09±0.03	0.97	Fine et al., 2002
BBAR4	0.97±0.10	1.27±0.50	1.02±0.34 (2) ^b	0.07±0.03	1.74	Sheesley et al., 2007
BBAR5	1.01±0.08	0.95±0.35	0.68±0.22 (13) ^b	0.08±0.03	1.15	Sheesley et al., 2007
BBACO	0.92±0.17	1.14±0.30	1.03±0.34 (15) ^b	0.10±0.03	1.01	Fine et al., 2004
BBECO	0.27±0.15	1.51±0.37	0.27±0.13 (0) ^b	0.09±0.03	4.87	Schmidl et al., 2008

^a Average ± standard deviation.

^b Number of samples for which BBOC/OC ratio exceeds 1.

A significant contribution of biomass burning emissions can be directly evidenced by high levoglucosan concentrations ($\sim 0.8 \mu\text{g m}^{-3}$ on average) as well as high levoglucosan/OC ratios (median value of 0.09). For biomass burning emissions, levoglucosan-to-OC conversion factors typically range from 5 to 12 (Puxbaum et al., 2007, and references therein). Even when using a low value of 5, wood burning OC (OC_{wb}) accounts for 55% of OC_{total} on average for the period in question (standard deviation of 12%), strongly suggesting a major contribution of residential wood burning to organic aerosols during this period. Results obtained from the different source apportionment models (i.e., CMB, PMF and the Aethalometer model) are presented in the following sections.

4 Chemical Mass Balance (CMB)

4.1 Methodology

The Chemical Mass Balance (CMB) air quality model, which is one of the historical receptor based models, is widely used for air resources management purpose. It uses the chemical characteristics of the aerosol measured at both source and receptor to quantify source contributions to aerosol concentrations encountered at a receptor site. In this approach, the concentration of a selected chemical marker i at receptor site k , C_{ik} , can be expressed as the following linear equation:

$$C_{ik} = \sum_{j=1}^m f_{ijk} a_{ij} s_{jk} \quad (3)$$

where m is the total number of emission sources, a_{ij} is the relative concentration of chemical species i in fine OC emitted from source j , s_{jk} is the increment to total OC concentration at receptor site k originating from source j and f_{ijk} is the coefficient of fractionation that represents the modification of a_{ij} during transport from source j to receptor k .

The fractionation coefficient f_{ijk} accounts for both selective loss of constituent i and modification of primary OC concentrations originated from source j due to atmospheric

processes such as chemical aging or gas-particle partitioning related to the dilution of the emissions. In order to minimize the influence of such processes, key tracers considered as non volatile and stable in the atmosphere were used and their fractionation coefficients were set to 1 (Sheesley et al., 2007, Ke et al., 2007). These chemical markers are reported in Table 1. They include levoglucosan as a specific marker for biomass burning, elemental carbon (EC) and three hopanes (i.e., $17\alpha(\text{H})$, $21\beta(\text{H})$ -norhopane, $17\alpha(\text{H})$, $21\beta(\text{H})$ -hopane and 22S , $17\alpha(\text{H})$, $21\beta(\text{H})$ -homohopane) as key markers for vehicular emissions (Table 1). In addition, a series of C27-C31 n-alkanes were selected since this range demonstrates high odd-carbon preference that is specific to biogenic sources. Three PAH (benzo[e]pyrene, indeno[1,2,3-cd]pyrene and benzo[ghi]perylene) were also included in order to constrain the different combustion sources. Although cholesterol and unsaturated acids are generally considered as good markers for meat cooking, high concentrations of cholesterol and unsaturated acids compounds derived from natural and from biomass burning emissions have recently been reported (Nolte et al., 2002; Lee et al., 2005). This observation is consistent with the fair correlation between cholesterol and levoglucosan observed in the present study ($R^2=0.66$). The potential contribution of biogenic sources and biomass burning to these compounds is not well defined, and the use of cholesterol as markers for meat cooking would lead to an overestimation of the contribution of this specific source. Consequently, meat cooking was not considered in the present study. The set of linear combinations generated by Eq. (3) was resolved by means of the US-EPA-CMB8.2 software. In order to provide consistency to these results, statistical performance measures usually used in CMB modelling (i.e., R-square (target 0.8–1.0), Chi-square (target 0–4.0), t-test (target >2) and the absence of cluster sources) were investigated. Another quality control check was also established with a target value between 0.8 and 1.2 for the calculated-to-measured ratios of two key tracers, i.e., levoglucosan and EC (Table 2).

The source profiles considered in this study are drawn from the most recent and comprehensive reference studies.

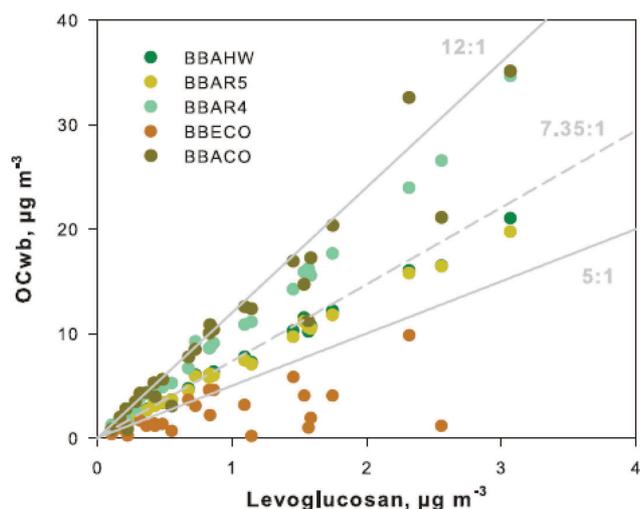


Fig. 3. Biomass burning organic carbon (OC_{wb}) estimated using CMB modeling with the five selected biomass burning profiles as a function of levoglucosan. The dotted grey line represents the OC-to-Levoglucosan ratio recommended by Puxbaum et al. (2007) for European background environments, while grey lines as used here as indicators.

They include vegetative detritus (Rogge et al., 1993a), natural gas combustion (Rogge et al., 1993a), and French vehicular emissions (El Haddad et al., 2009). Biomass burning emissions have received considerable attention in the last decade and many emission profiles have been established for a lot of wood species and combustion conditions (e.g. Puxbaum et al., 2007, and references therein). This variability makes the selection of the biomass burning profile a challenging issue. As no quantitative data regarding wood types used in the area under study are currently available, several wood combustion profiles were tested. These profiles are listed in Table 2. The BBAHW profile is based on Fine et al. (2002) and corresponds to an average calculated for hardwood combustion emissions. The BBAR4 and BBAR5 profiles are representative of biomass smoke aerosol in the south-eastern US (EPA region 4) and the Midwestern US (EPA region 5) respectively (Sheesley et al., 2007). Finally, BBACO and BBECO correspond to composite profiles calculated for the two most prevalent wood species in the French Alpine valleys (i.e., spruce and beech). These profiles are basically drawn from Fine et al. (2004) and Schmidl et al. (2008) respectively, and have been calculated according to the levoglucosan-to-mannosan ratios encountered during the field campaign. This ratio allows differentiating the two wood types as beech smoke are characterized by rather high levoglucosan-to-mannosan ratios (~ 15) whereas spruce smoke aerosol exhibits low levoglucosan-to-mannosan ratios (~ 4) (Fine et al., 2004; Schmidl et al., 2008). A mean levoglucosan-to-mannosan ratio of 10.6 is obtained in this study, suggesting a contribution from beech smoke of 89% in

the case of BBACO and of 94% in the case of BBECO. This result makes sense with the assumption of the prevalence of hardwood combustions in French cities.

Sensitivity tests were performed by running the model with each biomass burning profile in combination with the other source profiles. OC_{wb} obtained considering the five different profiles is then plotted vs. levoglucosan concentrations (Fig. 3). Good correlations are obtained for the BBAHW, BBAR4, BBAR5 and BBACO profiles, suggesting that the levoglucosan-to-OC ratio dominates the biomass burning apportionment. Contrarily, the use of the BBECO profile does not show a clear linear dependence between the measured levoglucosan and the modelled OC_{wb} , and only 27% of the measured levoglucosan is explained by the model in this case. Moreover, the model greatly overestimates EC (Table 2). For these reasons, the BBECO profile can be excluded. It should be noted that such high discrepancies between the measurements and the outputs of the model primarily arise from the high EC-to-OC ratio in BBECO (~ 0.4), which was not originally obtained using the EC-OC NIOSH thermo-optical method. Although this composite profile could be considered as the most representative because obtained from wood originated from the Alps, the later result underlines the overwhelming importance of analytical approaches for EC/OC measurements for CMB applications. For BBAHW, BBAR4, BBAR5 and BBACO, levoglucosan and EC amounts are quantitatively explained by the model (see Table 2). Differences in the levoglucosan-to- OC_{wb} ratios (Fig. 3) underlie the different slopes observed for the different profiles, and thereby the systematic biases between the different CMB solutions. On the one hand, the use of both the BBAR4 and BBACO profiles lead to physically unrealistic results with OC_{wb} often exceeding the total OC (see Table 2). These two profiles can then be excluded. On the other hand, BBAHW and BBAR5 lead to physically realistic and very similar results (Fig. 3), both profiles attributing $\sim 68\%$ of the organic carbon to biomass burning. These two latter profiles can be used almost indifferently in this study. This also seems to confirm the accuracy of the BBAHW profile for modelling wood burning emissions in European regions, as previously suggested by Puxbaum et al. (2007). Results presented below were obtained with the BBAHW profile.

It should be kept in mind that filter sampling artefacts and hypothesis made for assessing OC-to-OM ratios are sources of uncertainty for the CMB model (as well as for the Aethalometer model, presented in Sect. 6). From the comparison between off-line filter analyses and AMS measurements, sampling artefacts were estimated as representing about 10% of OC concentrations measured on HiVol filters. The relative uncertainties for OM contributions of a source j associated to a modification $\Delta(\text{OC-to-OM})_j$ correspond to $\Delta(\text{OC-to-OM})_j / (\text{OC-to-OM})_{j \text{ init}}$. For example an increase of 0.1 of the OC-to-OM ratio for wood combustion (initial value 1.7) leads to an increase of $\sim 6\%$ of the OM concentration attributed to biomass burning.

4.2 Results

In order to compare the CMB results with those obtained using the AMS-PMF and Aethalometer models, OM mass related to the different sources was calculated applying an OC-to-OM conversion factor specific for each source, i.e., 1.7 for OC_{wb} (based on Puxbaum et al., 2007, and references therein), 1.2 for vehicular emissions and natural gas combustion (based on Aiken et al., 2008; Mohr et al., 2009), and 2.0 for vegetative detritus (based on Kunit and Puxbaum, 1996; Matthias-Maser, 1998). The difference between the total OM, determined by applying an OC-to-OM conversion factor of 1.78 to total OC (see Sect. 3), and the apportioned OM attributed to primary sources represents the “other OM”, often considered as a surrogate for SOA (Sheesley et al., 2007). According to these calculations, an OM-to-OC factor of 2.2 can be inferred for “other OM”, which is consistent with an overwhelmingly secondary origin of this “other OM” fraction (Aiken et al., 2008).

Time series of the ambient OM apportioned by CMB are presented in Figure 4. Biomass burning appears as the dominant source of OM during the whole period, accounting on average for 67% of the total mass. Vehicular emissions contributed on average for 6% of the total OM. The contributions of vegetative detritus and natural gas combustion emissions were negligible during the field campaign (less than 2%). The “other OM” fraction is 26% on average. A diurnal trend was observed with higher contributions of biomass burning to OM during the night (~79%) than during the day (~58%). This result can be partly explained by an increase of residential heating during the night. In contrast, vehicular emissions and “other sources” daytime contributions were 8% and 31%, respectively, whereas their nocturnal contributions were 6% and 15%, respectively. These diurnal patterns are consistent with higher vehicular traffic and photochemical activity during the day.

The CMB analysis clearly suggests a predominance of POA with ~75% of the total OM originating from wood burning, traffic and natural gas combustion aerosol. It is important to note that such source apportionment models are expected to overestimate primary emissions, due to experimental conditions of the source profile measurements (e.g. Donahue et al., 2009, and references therein). Indeed, organic markers-to-OC ratios are generally measured at higher concentrations (e.g. in laboratory studies or in tunnels) than that existing in the real atmosphere. Dilution of primary emissions in the atmosphere modifies the partitioning of primary organics between the gaseous and particulate phases. Dilution process leads to a loss of carbon from the POA and then to an overestimation of POA by CMB modelling. However this loss of carbon cannot be considered as a net loss since a fraction of the volatilized primary carbon reacts in the atmosphere and re-condenses in the particulate phase. Thus the question of POA overestimation by CMB mostly depends of the net carbon balance between losses

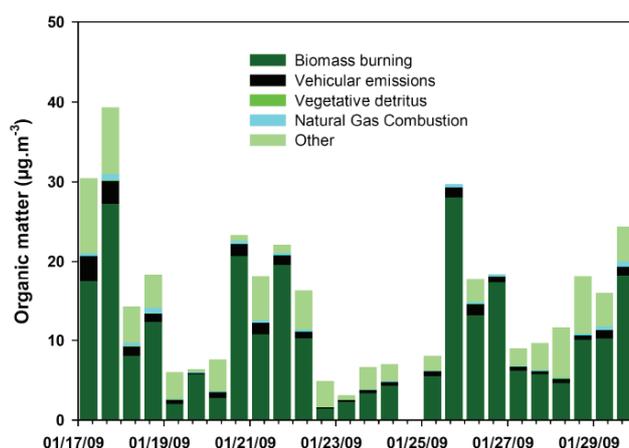


Fig. 4. Source contributions to ambient organic matter (OM) determined by the CMB modelling study (sampling intervals: 06:00–18:00 and 18:00–06:00 UT).

by dilution and efficiency of the oxidation/condensation processes of the volatilized carbonaceous materials. Finally, as recently shown by Hoffmann et al. (2010), levoglucosan – if present in deliquescent particles – may not be as stable as initially thought. Any levoglucosan degradation in the atmosphere might lead to an underestimation of wood burning OM by CMB.

5 Positive Matrix Factorization (PMF)

5.1 Methodology

Factor analysis has recently been shown to allow extracting information on OA sources from a linear decomposition of AMS organic mass spectra (Zhang et al., 2005) and considerable work has been performed on this issue over the last few years. In particular, a custom software tool, i.e., the PMF evaluation tool (PET) working in Igor Pro (Wavemetrics Inc.), has been developed to run and evaluate PMF2 outputs and related statistics. Results presented here were obtained using this methodology. A complete description of PMF2 and PET can be found in Paatero and Tapper (1994), Lanz et al. (2007) and Ulbrich et al. (2009). Briefly, time series of organic mass spectra, arranged as a matrix (**X**), are factorized into a linear combination of smaller matrices following:

$$x_{i,j} = \sum_p g_{i,p} f_{p,j} + e_{i,j} \quad (4)$$

where $x_{i,j}$ correspond to the elements of matrix **X**, p represents the number of factors in the solution, $g_{i,p}$ and $f_{p,j}$ correspond to the element of matrices **G** and **F** representing respectively time series and mass spectra of each factor, and $e_{i,j}$ correspond to the elements of matrix **E** of residuals not fitted by the model for each data point. Within PMF2, no a

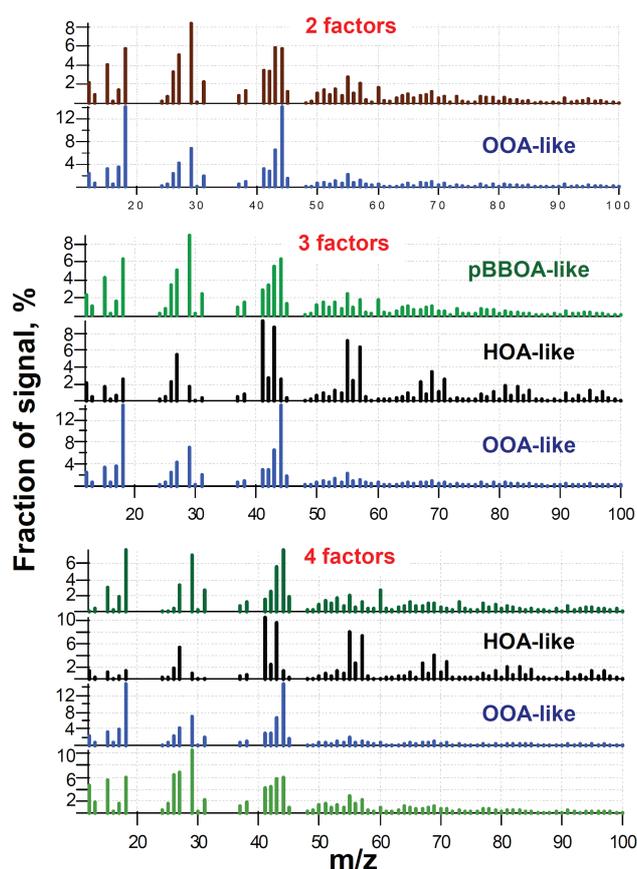


Fig. 5. Spectra of all PMF factors calculated by 2-, 3- and 4-factorial PMF (PMF analysis for the 18–29 January period, with “FPEAK” = -0.2 and “seed” = 0).

priori information is required about the values in **G** and **F**, which are estimated based on an uncertainty-weighted least-square algorithm. This model makes use of a data matrix (of organic fragments) and an instrumental error matrix, both typically being obtained from the AMS-data-analysis Squirrel software. In this study, the data matrix is composed of 7698 data points (time series) of 246 m/z . These 246 m/z correspond to the different m/z 's comprised in the range 12–278 and with plausible significant organic fragments. The error matrix calculated in the Squirrel software was modified following the recommendations of Ulbrich et al. (2009) and references therein.

The first step of the PMF analysis is to determine the number of factors. An example of mass spectra obtained considering 2, 3 and 4 factors are presented in Fig. 5. For the 2-factor solutions, only one factor could be related to a meaningful OA component, i.e., Oxygenated Organic Aerosols (OOA). This interpretation is based on comparisons with representative OOA spectra reported in previous studies and in the AMS Mass Spectral Database (<http://cires.colorado.edu/jimenez-group/AMSsd>). The other factor is assessed to correspond to the mixing of the two factors that appeared in

the 3-factor solutions, i.e., Hydrogenated Organic Aerosols (HOA) and primary Biomass Burning Organic Aerosols (pBBOA). This 3-factor-solution, which allows accounting for $\sim 99\%$ of the total OA mass, is assumed to correspond to the “best number” of meaningful factors. Indeed, adding a fourth factor led to the splitting of the pBBOA factor (Fig. 5) and is thus assumed to be useless in this study. This splitting of the pBBOA factor within 4-factor solutions is hypothesized based on the co-variation of time series of the 2 “undefined” factors.

In order to explore the different linear transformations of the factor time series and mass spectra (usually referred as rotations), “FPEAK” parameters (see e.g. Lanz et al., 2007) ranging from -3.0 to 3.0 (with steps of 0.1) were then investigated. These calculations indicate two main groups of solutions, the first one corresponding to “FPEAK” values below -0.1 and the other one corresponding to “FPEAK” above -0.1 . The first group is preferred as it allows a much better separation of HOA and pBBOA time series than solutions obtained for “FPEAK” above -0.1 . Mass spectra and time series of the different solutions were then compared (i) to reference mass spectra found in the AMS Mass Spectral Database (e.g. to those reported by Lanz et al., 2008, for wintertime conditions in Zurich, Switzerland), and (ii) to independent “external” tracer datasets of our study (i.e., concentrations of NO_x for fossil fuel emissions, levoglucosan for wood burning emissions, and the sum $\{\text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-}\}$ for secondary processes possibly leading to OOA). Results of these inter-comparisons suggest that the “best solution” is obtained for “FPEAK” = -0.2 , for which m/z 's and time series correlation coefficients are presented in Table 3. This solution also corresponds to minimum Q/Q_{exp} ratios, i.e., the total sum of the squares of the scaled residuals divided by the degrees of freedom of the fitted data, calculated for the different 3-factor solutions. Finally, in order to check that the retained solution does not correspond to a local minimum of the solution’s space, different “seed” parameters (corresponding to pseudorandom starting-points of the PMF2 algorithm) ranging from 0 to 60 (with steps of 2) were tested. Based on these analyses, the 3-factor solution corresponding to “FPEAK” = -0.2 and “seed” = 0 is chosen for the dataset investigated here.

5.2 Results

The “best solution” described above indicates mean contributions of about 10%, 38% and 50% respectively for HOA, pBBOA and OOA during the period of study. It should be mentioned that, when considering the whole variety of the different 3-factor solutions (varying “FPEAK” between -3.0 and $+3.0$), HOA, pBBOA and OOA contributions were found to be comprised in the ranges 5–25%, 25–50% and 40%–55% respectively. Therefore, as observed worldwide (Jimenez et al., 2009), OOA was found to be the dominant fraction of OA, suggesting high contributions of secondary

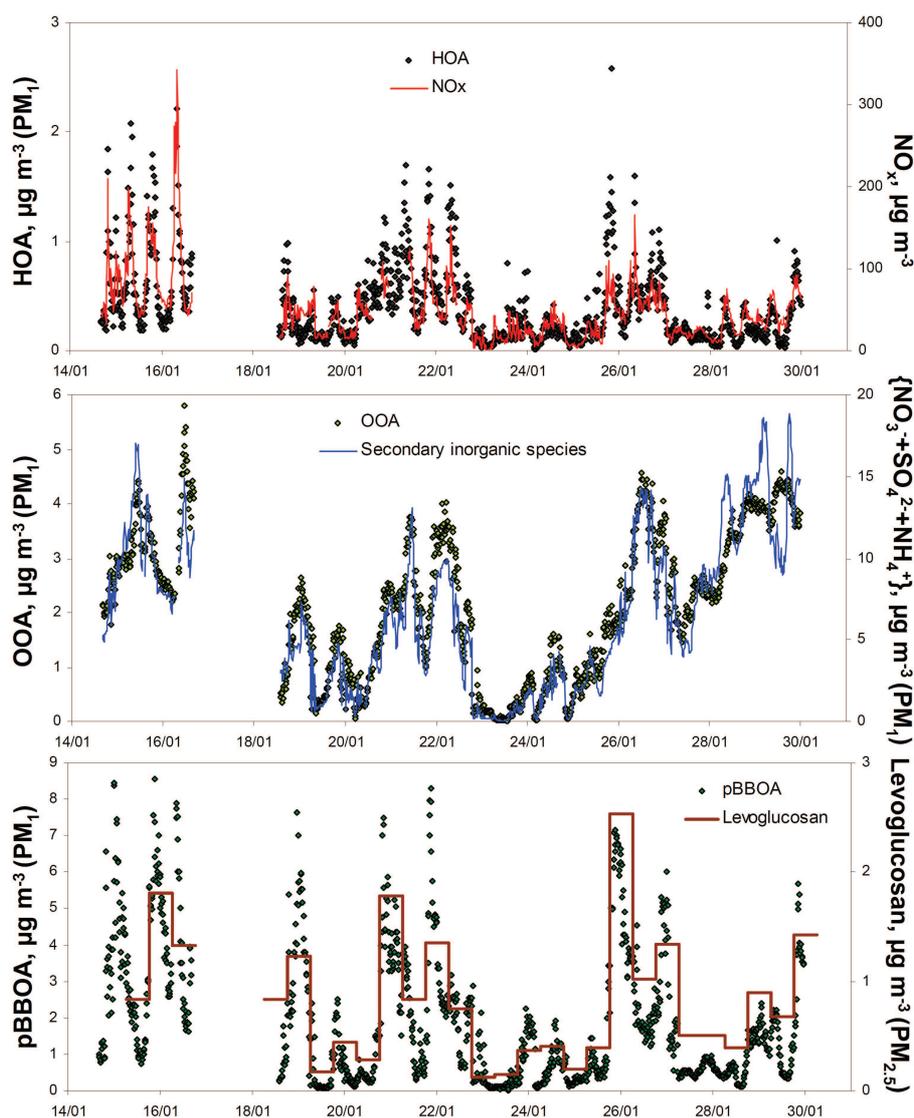


Fig. 6. Time series of each PMF factor (3-factorial PMF, “FPEAK” = -0.2 and “seed” = 0) along with some of their corresponding tracers (NO_x , secondary inorganic species and levoglucosan respectively for HOA, OOA and pBBOA).

organic aerosols. The latter hypothesis is supported by the good correlation obtained between OOA and secondary inorganic aerosols (Table 3 and Fig. 6). However, it should be mentioned that such a satisfactory correlation may also be explained by the role of meteorological conditions in pollution level control over the two-week period investigated here. Moreover, as discussed below, OOA may actually comprise a non-negligible fraction of wood burning aerosols.

Among combustion sources, primary organics appeared to be largely dominated by wood burning emissions (pBBOA/HOA ratio of ~ 5). The separation between HOA and pBBOA is probably one of the most important issue when applying PMF analyses to AMS organic datasets (Lanz et al., 2008). In this study, high correlation coefficients are obtained between pBBOA and levoglucosan measurements, as

well as between HOA and NO_x (and BC) loadings (Table 3 and Fig. 6). The pBBOA mass spectrum obtained in this study correlates well with mass spectra previously reported for this factor (e.g. $r^2=0.93$ when compared to that in Lanz et al., 2008). Interestingly, it also correlates well with the average of total organic mass spectra obtained in laboratory by Weimer et al. (2008) for 5 different types of wood burned under flaming conditions ($r^2=0.92$). The latter study reported significant spectral discrepancies for OA emitted during the two main burning phases, i.e., flaming and smoldering. Typically, high amounts of mass fragments usually considered as wood burning markers (e.g. m/z 29, 60 and 73) were observed during the flaming phase, whereas mass spectra obtained during the smoldering phase were dominated by “oxygenated fragments” (e.g. m/z 18 and 44). In the present field

Table 3. Mean contributions of each PMF factor during the period of study, and correlation coefficients obtained between their mass spectra and reference mass spectra as well as between their time series and tracer time series.

	HOA	pBBOA	OOA
Mean contributions to OA	10%	38%	50%
Correlations with reference mass spectra (r^2)			
HOA (Lanz et al., 2008)	0.80	0.17	0.07
Diesel bus exhaust (Canagartna et al., 2004)	0.84	0.34	0.44
pBBOA (Lanz et al., 2008)	0.43	0.93	0.57
Levoglucosan (Schneider et al., 2006)	0.25	0.83	0.43
Wood smoke (Weimer et al., 2008), flaming	0.60	0.92	0.69
Wood smoke (Weimer et al., 2008), smoldering	0.20	0.52	0.95
OOA (Lanz et al., 2008)	0.30	0.71	0.99
Fulvic acid (Alfarra et al., 2004)	0.15	0.41	0.91
Correlations with “external” datasets (r^2)			
NO _x (15-m averages)	0.69	0.46	0.21
BC (15-m averages)	0.73	0.48	0.27
Levoglucosan (12-h averages)	0.45	0.89	0.19
{NO ₃ ⁻ +NH ₄ ⁺ +SO ₄ ²⁻ } (15-m averages)	0.06	0.09	0.84

study, pBBOA correlates much better with flaming-related organic spectra than with smoldering-related ones. However, wood burning aerosols investigated in the present study are expected to originate from both flaming and smoldering conditions. It might thus be hypothesized that the OOA fraction may actually contain some mass fragments related to primary (oxygenated) wood burning OA.

Mean diurnal variations of each OA components calculated using PMF2 are presented in Fig. 7a. Well-marked diurnal patterns could be observed for HOA and pBBOA. Maximum HOA loadings were obtained during traffic rush-hours, when they represented on average $\sim 12\%$ of OM_{PM1} (as compared to $\sim 5\%$ during nighttime). pBBOA loadings were found to peak between 21:00 and 02:00 ($\sim 55\%$ of OM_{PM1}), with a second maximum during the morning. Compared to HOA and pBBOA, a relatively flat diurnal cycle was obtained for OOA. However, concentrations of OOA increased on average by $\sim 20\%$ during the afternoon, when OOA accounted for about 2/3 of the total organic matter. This afternoon maximum is likely to be related to photochemical processes.

6 The aethalometer model

6.1 Methodology

The Aethalometer instrument was originally developed in order to quantify light absorption by black carbon (BC), which is considered as the predominant light absorbing aerosol species at visible wavelengths (Hansen et al., 1984). However, several studies recently pointed out that brown carbon (contained in some part of the particulate organic

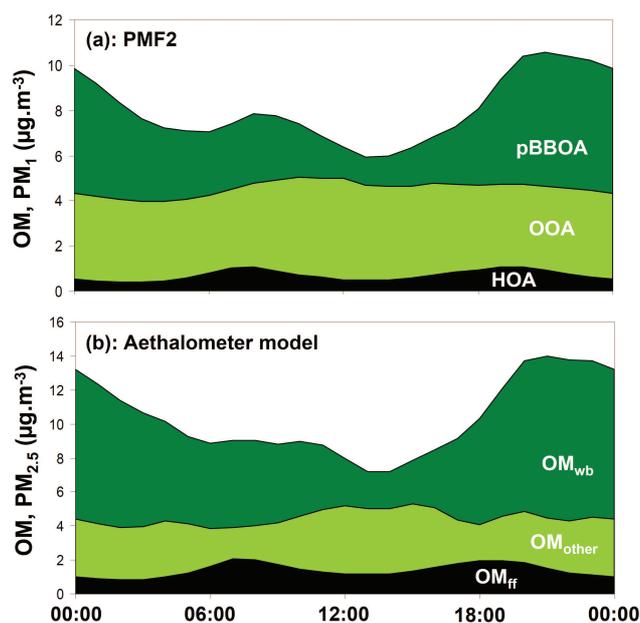


Fig. 7. Mean diurnal variations of each OA components obtained (a) using PMF2 as detailed in Sect. 5, and (b) using the Aethalometer model as detailed in Sect. 6.

matter), could significantly absorb light around 400–500 nm (e.g. Kirchstetter et al., 2004). Light absorption by aerosols is usually parameterized as proportional to $\lambda^{-\alpha}$, where λ is the light wavelength and α represents the Ångström absorption exponent. While the spectral dependence of BC light absorption is low ($\alpha \sim 1$; Bond and Bergstrom, 2006), brown carbon exhibits a much higher Ångström absorption exponent (up to 7; see e.g. Hoffer et al., 2006). Based on these differences in optical properties, a few studies recently used multi-wavelength Aethalometers to detect the presence of biomass burning aerosols in ambient air (e.g. Jeong et al., 2004; Sandradewi et al., 2008a; Yang et al., 2009). In a more quantitative way, using a multi-wavelength Aethalometer and carbon analyses, Sandradewi et al. (2008b, c) proposed two different methodologies allowing the quantification of wood burning carbonaceous aerosols. Based on the latter works we applied to our datasets a source apportionment model where total carbonaceous material (CM_{total}) could be primarily considered as the sum of brown-carbon-containing carbonaceous material (i.e., CM_{wb} here), non-brown-carbon-containing carbonaceous material originating from fossil fuel combustion (CM_{ff}), and non-combustion OA (CM_{other}), as follows:

$$CM_{\text{total}} = CM_{\text{ff}} + CM_{\text{wb}} + CM_{\text{other}} \quad (5)$$

$$= C_1 \times b_{\text{abs,ff,950 nm}} + C_2 \times b_{\text{abs,wb,470 nm}} + C_3$$

where $b_{\text{abs,ff,950 nm}}$ represents the absorption coefficient of CM_{ff} at 950 nm, $b_{\text{abs,wb,470 nm}}$ represents the absorption coefficient of CM_{wb} at 470 nm, C_1 and C_2 relate the light absorption to the particulate mass of both sources, and C_3 corresponds to the amount of non-combustion OA. It should be

Table 4. Fitting of the Aethalometer model C_2 and C_3 parameters, using the two different carbonaceous aerosol datasets (see Eq. 5, $\alpha_{\text{ff}}=1.0$, $\alpha_{\text{wb}}=2.0$, and $C_1=2.6 \times 10^5$).

	HiVol filter + Aethalometer datasets ^a	AMS + Aethalometer datasets ^b
C_2 (\pm std. error)	$8.1 \times 10^5 \pm 0.3 \times 10^5$	$6.7 \times 10^5 \pm 0.8 \times 10^4$
C_3 (\pm std. error)	3.1 ± 0.5	2.9 ± 1.1
Correlation coef. (r^2)	0.96	0.84

^a 28 data points; ^b 1471 data points.

noted that CM_{ff} is assumed here to comprise traffic emissions as well as carbonaceous aerosols originating from fuel oil and natural gas combustion. Equation (5) can be solved when combined with Eqs. (6)–(9):

$$CM_{\text{total}} = BC + OM \quad (6)$$

$$b_{\text{abs}, \lambda} = b_{\text{abs}, \text{ff}, \lambda} + b_{\text{abs}, \text{wb}, \lambda} \quad (7)$$

$$\frac{b_{\text{abs}, \text{ff}, 470 \text{ nm}}}{b_{\text{abs}, \text{ff}, 950 \text{ nm}}} = \left(\frac{470}{950}\right)^{-\alpha_{\text{ff}}} \quad (8)$$

$$\frac{b_{\text{abs}, \text{wb}, 470 \text{ nm}}}{b_{\text{abs}, \text{wb}, 950 \text{ nm}}} = \left(\frac{470}{950}\right)^{-\alpha_{\text{wb}}} \quad (9)$$

where α_{ff} and α_{wb} represent the Angstrom absorption exponents of both combustion aerosol sources. Several studies reported consistent α_{ff} values of about 1.0 ± 0.1 from various field and laboratory experiments (see e.g. Bond and Bergstrom, 2006). In this study, α_{ff} is set to 1.0, corresponding to the mean α value obtained for the 10% lowest OM/BC ratios (15 min-averaged data obtained from AMS and Aethalometer measurements), i.e. corresponding to the periods when biomass burning emissions probably have the weakest influence on the total carbonaceous aerosol content. The absorption exponent of CM_{wb} (α_{wb}) is very likely to be affected by the type of wood burned, by the combustion regime, and by the internal mixing with non-absorbing materials, leading to high discrepancies between the different values reported for α_{wb} in previous studies (see e.g. Lewis et al., 2008). In the present study, α_{wb} is set to 2.0, corresponding to a typical α_{wb} value previously reported for wood burning aerosols (Kirchstetter et al., 2004; Day et al., 2006; Lewis et al. 2008). C_1 , C_2 and C_3 may also strongly depend on the nature of the aerosols. However, for the same reasons than those exposed above, C_1 (related to fossil fuel combustions) can be considered as less variable than C_2 (notably influenced by the wood type and the combustion regime) and C_3 (related to different aerosol sources). It thus appears reasonable to use a fixed C_1 value in Eq. (5), and then calculate site-specific C_2 and C_3 constants. In the present study, C_1 is set to 260 000, based on the work of Sandradewi et al. (2008b) and of Favez et al. (2009), both studies showing a very good agreement for this parameter.

Assuming these hypotheses, only C_2 and C_3 are unknown in Eq. (5), and a linear regression can be used to determine the mean values of these parameters during the period of study (Table 4). C_2 , corresponding to the slope of this linear regression, is then applied to the whole dataset to evaluate CM_{wb} . Finally, CM_{other} is calculated for each data point as the difference between CM_{total} and the sum $\{CM_{\text{ff}}+CM_{\text{wb}}\}$. In order to estimate the total uncertainties of the Aethalometer model outputs, sensitivity tests are performed here by varying α_{ff} from 0.9 to 1.1, α_{wb} from 1.5 to 3.0, and C_1 from 200 000 to 320 000. Results of these sensitivity tests are given in Table 5.

Finally, in order to apportion the contribution of each component to elemental carbon (BC_{ff} and BC_{wb}) and to organic carbon (OM_{ff} , OM_{wb} and OM_{other}), BC_{ff} and BC_{wb} are assumed to have equivalent mass absorption efficiencies, following:

$$BC_{\text{ff}} = BC_{\text{total}} \times \frac{b_{\text{abs}, \text{ff}, 950 \text{ nm}}}{b_{\text{abs}, \text{total}, 950 \text{ nm}}} \quad (10)$$

Based on Liousse et al. (1993), the latter hypothesis could lead to a BC_{wb} overestimate of about 50% and an OC_{wb} underestimate of about 10%.

With the use of accurate absorption exponents, one of the trickiest issues of the Aethalometer model is probably the neglecting of brown-carbon-containing OA with other origins than primary biomass burning emissions. In particular, the presence of light absorbing SOA may not be excluded (Shapiro et al., 2009), possibly leading to an overestimation of primary wood burning OA using the Aethalometer model. Moreover, semi-volatile primary wood burning OA may rapidly evaporate after emissions, and later re-condense in the particulate phase after being (photo-)chemically processed (Grieshop et al., 2009a). Whether these compounds should be referred as SOA or as oxidized-POA is nowadays a subject of debate (Donahue et al., 2009). At this point, it is not possible to evaluate how much this phenomenon could affect the Aethalometer model. An overestimation of C_2 , due to a possible correlation of SOA (originating from the oxidation of gaseous compounds) and oxidized-POA, may also not be excluded.

Table 5. Mean contributions (\pm one standard deviation) of fossil fuel combustion, wood burning and non-combustion OA sources to carbonaceous aerosols obtained with the Aethalometer model and using the two different {EC/BC+OM} datasets (see Sect. 6.2). Lower and higher limits correspond to mean contributions obtained when ranging α_{ff} from 0.9 to 1.1, α_{wb} from 1.5 to 3.0, and C_1 from 2.0×10^5 to 3.2×10^5 (see Sect. 6.1).

	Fossil fuel			Wood burning			Non-comb. OA sources		
	campaign average	lower limit	higher limit	campaign average	lower limit	higher limit	campaign average	lower limit	higher limit
HiVol filter + Aethalometer datasets ^a									
EC	83 \pm 8%	50%	96%	17 \pm 8%	4%	50%			
OM	13 \pm 5%	6%	18%	60 \pm 21%	43%	74%	28 \pm 19%	20%	39%
AMS + Aethalometer datasets ^b									
BC	82 \pm 11%	51%	96%	18 \pm 11%	4%	49%			
OM	14 \pm 27%	3%	25%	56 \pm 40%	38%	68%	30 \pm 34%	26%	37%

^a 28 data points; ^b 1471 data points.

6.2 Results

As Aethalometer measurements were performed for the PM_{2.5} fraction, these calculations have been computed using EC and OC concentrations obtained from HiVol filter measurements (12-h sampling periods, total number of 28 data points), assuming an OC-to-OM conversion factor of 1.8 (see Sect. 3) and replacing BC by EC in Eqs. (6) and (10). Based on these calculations, fossil fuel, wood burning and non-combustion sources were found to account respectively for 13%, 60% and 28% of total OM on average for the period of study. Due to the number of approximations, these mean values were found to be associated with large confidence ranges (6–18%, 43–74% and 20–39% respectively, see Table 5). These uncertainties are mostly related to the choice of absorption exponents. In particular, α_{ff} reveals to be the most sensitive parameter for the determination of OM_{wb} (and OM_{other}), with the contribution of wood burning emissions ranging from 48% to 69% (and the contribution of non-combustion aerosols ranging from 21% to 38%) when varying α_{ff} from 0.9 to 1.1 (for $\alpha_{\text{wb}}=2.0$ and $C_1=260\,000$). By contrast, the choice of α_{wb} and C_1 has only little impact ($\pm 3\%$) on the determination of OM_{wb} and OM_{other}. However, α_{wb} and C_1 reveal to be the most sensitive parameters for the determination of OM_{ff}, with the contribution of fossil fuel emissions ranging from 8% to 15% when varying α_{wb} from 1.5 to 3.0 (for $\alpha_{\text{ff}}=1.0$ and $C_1=260\,000$) and from 10% to 16% when varying C_1 from 200 000 to 320 000 (for $\alpha_{\text{ff}}=1.0$ and $\alpha_{\text{wb}}=2.0$). Due to the hypothesis made in Eq. (10), even higher uncertainties were calculated for fossil fuel and wood burning contributions to EC (50–96% and 4–50% for fossil fuel and wood burning respectively).

Despite these high uncertainties, results obtained using the Aethalometer model clearly suggest that wood burning is the major OA contributor and, nevertheless, could poorly

contribute to total EC, in good agreement with previous studies (e.g. Szidat et al., 2007). The accuracy of these results can be checked via comparisons with specific tracers of both sources (Fig. 8). Nitrogen oxide and dioxide (NO_x), which are mainly related to fossil fuel emissions, correlate well with OM_{ff} ($r^2=0.93$) and EC_{ff} ($r^2=0.94$). For wood burning aerosols, satisfactory correlations are obtained for OM_{wb} versus levoglucosan and for EC_{wb} versus levoglucosan ($r^2=0.82$ in both cases). Moreover, OM_{wb} and EC_{wb} are also found to correlate well with potassium concentrations measured on filter samples ($r^2=0.85$ and 0.79 respectively), as well as with the WSOC contents also measured on HiVol filters ($r^2=0.94$ and 0.88 respectively). It should also be noted that the mean OC_{wb}/levoglucosan (i.e., about 6, see Fig. 8), as well as mean OC/EC ratios (about 0.5 and 10 for fossil fuel and wood burning emissions respectively), calculated this way are in good agreement with those generally reported in source profile studies (e.g. Fine et al., 2002; El-Haddad et al., 2009). All of these results suggest that the Aethalometer model is able to accurately estimate fossil fuel and wood burning OA in this study.

In an attempt to investigate OA sources at a high time resolution (15 min averages, total number of 1471 data points) and to compare the Aethalometer model to the AMS-PMF approach, calculations presented in Sect. 6.1 have also been computed using BC and OM datasets obtained from real-time instruments, i.e., BC_{PM2.5} obtained from Aethalometer measurements (see Sect. 2.3) and OM_{PM2.5} calculated as OM_{PM1} concentrations measured by the AMS multiplied by 1.2 (corresponding to the mean OC_{PM2.5}/OC_{PM1} ratio from the size distribution measurements using the LPI, see Sect. 3). Mean contributions of each source obtained from these calculations are very similar to those presented above (Table 5). Moreover, as shown in Fig. 9, OM_{wb} obtained this way correlates well with the AMS m/z 60 mass fraction, which is widely

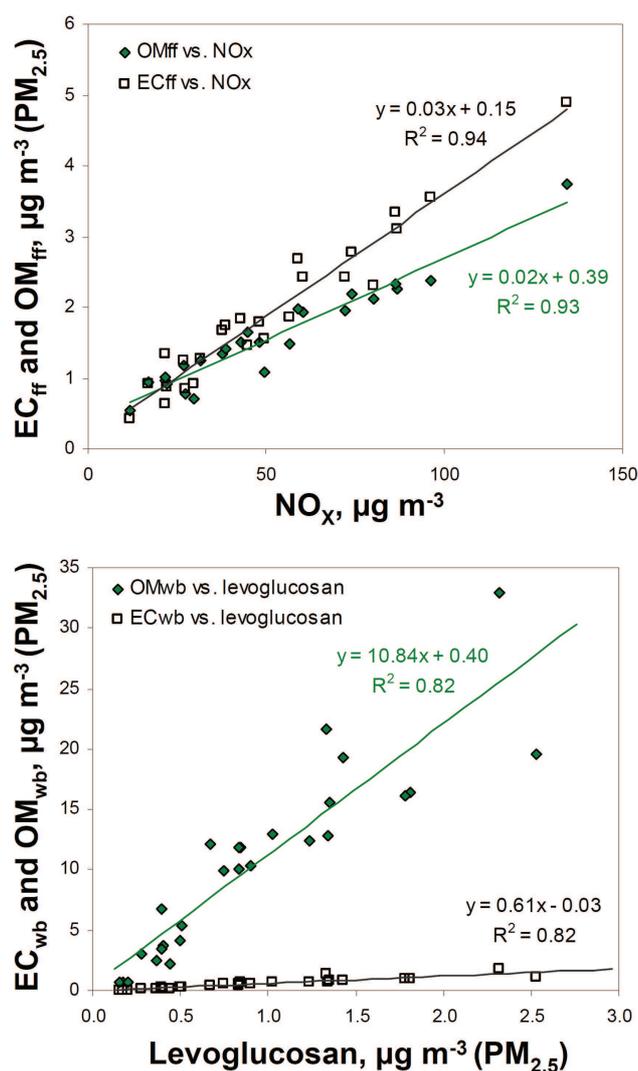


Fig. 8. Scatterplots of EC_{ff} and OM_{ff} as well as of EC_{wb} and OM_{wb}, as calculated by the Aethalometer model, versus NO_x and levoglucosan concentrations respectively.

used as a signature of biomass burning aerosols (e.g. Schneider et al., 2006). Such high correlation between OM_{wb} and the *m/z* 60 signal has been reported previously by Sandradewi et al. (2008c).

The temporal variability of the contributions of each aerosol source is mainly related to diurnal variations, rather than to day-to-day variations. As presented in Fig. 7b, pronounced diurnal cycles were observed for each component of the organic fraction. Fossil fuel emissions were found to peak during traffic rush-hours, with mean OM contributions of about 23% at 08:00 and 20% at 19:00 LT (local time) (as compared to ~8% during nighttime). Maximum contributions of wood burning aerosols were obtained between 20:00 and 02:00, when OM_{wb} accounted for approximately 70% of the aerosol total organic matter content, whereas a

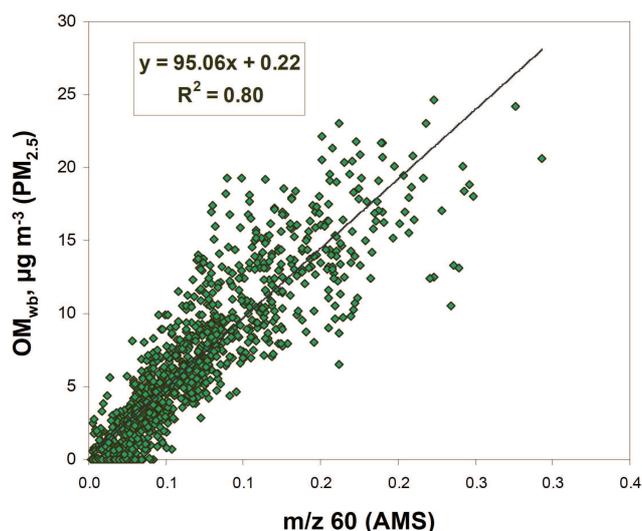


Fig. 9. Scatterplot of OM_{wb}, as calculated by the Aethalometer model, versus the *m/z* 60 mass fraction measured by the AMS (15-min averaged data).

second maximum was obtained after 07:00. This could be explained by an increase of residential wood burning during the evening and early morning. The mean contribution of other OA sources, i.e., non-combustion sources, ranged from ~20% during traffic rush-hours to ~50% in the middle of the day. This afternoon maximum may be related to the formation of SOA.

7 Inter-comparison of the different source apportionment models

This inter-comparison exercise is not straightforward, notably because the different models are not apportioning the same sources/factors and are related to different size fractions (i.e., PM_{2.5} for the CMB and Aethalometer models, PM₁ for the AMS-PMF model). On a more conceptual view, AMS-PMF and Aethalometer models are linked to the whole chemical state of ambient OA while the CMB approach is based on a small fraction of the OA mass and apportions the total carbon mass whatever its chemical state (reacted or unreacted).

Concentrations of wood burning organic matter (OM_{wb}) obtained from the CMB and the Aethalometer models (PM_{2.5} fraction) are compared in Fig. 10a. A very good consistency is obtained for both datasets ($r^2=0.84$), with the CMB model generally indicating higher (of about 10% on average) concentrations than the Aethalometer model. It is worth mentioning here that results of the Aethalometer model are pretty much the same (discrepancies below 5%) whether the CM_{total} concentrations used in Eq. (6) are obtained using the EUSAAR2 or the NIOSH thermo-optical protocols. In order to compare the PMF and the Aethalometer models, OM_{wb}

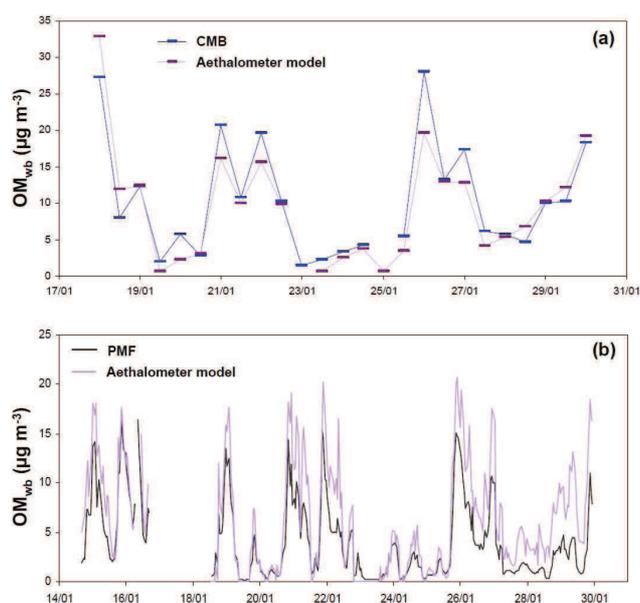


Fig. 10. Inter-comparisons of the time series of OM_{wb} concentrations calculated by the different source apportionment models. **(a)** Outputs of the CMB and Aethalometer models (12h-averaged data, from 17 January 2009, 18:00 to 30 January 2009, 06:00). **(b)** Outputs of the AMS-PMF and Aethalometer models (15 min-averaged data, from 14 January 2009, 16:00 to 29 January 2009, 23:30).

modelled by the PMF for submicron aerosols were multiplied by a factor of 1.2, corresponding to the mean $PM_{2.5}/PM_1$ ratio measured for organic aerosols (see Sect. 3). As presented in Fig. 10b, similar time series are obtained with both short-time-scale models ($r^2=0.85$), reinforcing the accuracy of our results. However, concentrations obtained using PMF are on average 30% lower than that obtained using the Aethalometer model.

Based on these inter-comparisons, a good consistency could thus be observed between the temporal variations of OM_{wb} datasets obtained from the different source apportionment models, but PMF indicated significantly lower concentrations than the CMB and the Aethalometer models. As presented in Fig. 11, during the period when the three modelling studies overlapped, mean contributions of wood burning organics to OM of 68%, 61% and 37% are obtained using the CMB, the Aethalometer model and PMF respectively.

Lower OM_{wb} concentrations (and contributions) obtained using the AMS-PMF model may be due to approximations made. In particular, it could be hypothesized that wood smoke contribute less importantly to PM_1 as to $PM_{2.5}$, so that the 1.2 value used to convert PM_1-OM_{wb} to $PM_{2.5}-OM_{wb}$ may not be accurate. However, very similar volume size distributions are obtained for the 21:00–02:00 period (highly influenced by wood burning aerosols) and the 06:00–09:00 traffic rush-hours. Moreover, some previous studies reported that wood burning aerosols, and especially those generated

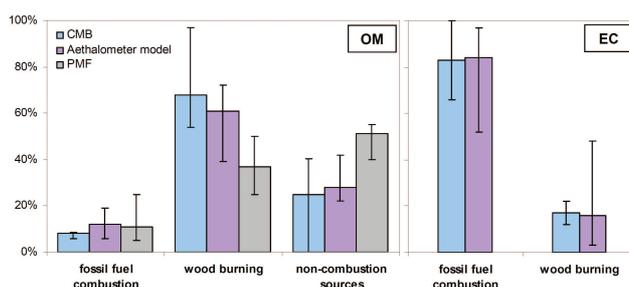


Fig. 11. Contributions of the three major sources (i.e., fossil fuel combustion, wood burning and non-combustion sources) to total fine organic matter (OM) and elemental carbon (EC) obtained from the different source apportionment models. The CMB and Aethalometer models were computed for $PM_{2.5}$ carbonaceous aerosols, while PMF analyses were achieved on the organic data matrix obtained by the AMS for submicron aerosols. For PMF analyses, HOA, pBBOA and OOA were assumed here to correspond to fossil fuel combustion, wood burning and non-combustion sources respectively. Mean contribution presented were obtained for periods when CMB, PMF and Aethalometer modelling studies overlapped, i.e., from 17 January 2009, 18:00 to 29 January 2009, 18:00 (with the exceptions of 22 January 2009, 18:00 to 23 January 2009, 06:00 and of 24 January 2009, 18:00 to 25 January 2009, 06:00).

from the combustion of beech (the dominant tree species used for residential heating in Grenoble, see Sect. 4), display aerodynamic properties similar to those of diesel soot (Schneider et al., 2006), and display an accumulation mode centred roughly at the same diameter than traffic emissions (e.g. Weimer et al., 2009). It is also to note that, based on LPI measurement and assuming that the entire $PM_{2.5}$ organic fraction not accurately measured by the AMS ($0.8\text{--}2.5\ \mu m$) is composed of wood burning OA (which is quite unrealistic), the mean OM_{wb} contribution obtained using PMF would not be above 55%.

Besides elevated uncertainties related to each source apportionment model, discrepancies between quantitative results of these models may also be related to (i) the overestimation of primary OA using the CMB model, due to modifications of the marker-to-OC ratios from sources to receptor site (see Sect. 4), (ii) the overestimation of primary OA using the Aethalometer model, due to the possible contribution of anthropogenic SOA within OM_{wb} (see Sect. 6), and (iii) the underestimation of primary OA using the PMF model, due to the probable accounting of (oxygenated) mass fragments from primary wood burning OA within the OOA factor (see Sect. 5). It may also be hypothesized that the aging of primary wood burning OA could lead to mass fragments accounted for by the OOA fraction. The latter hypothesis could partly explain the presence of higher m/z 60 mass fraction in OOA mass spectra reported for winter experiments (e.g. Lanz et al., 2008, and the present study) than in mass spectra reported for summer experiments (e.g. Zhang et al., 2005; Lanz et al., 2007).

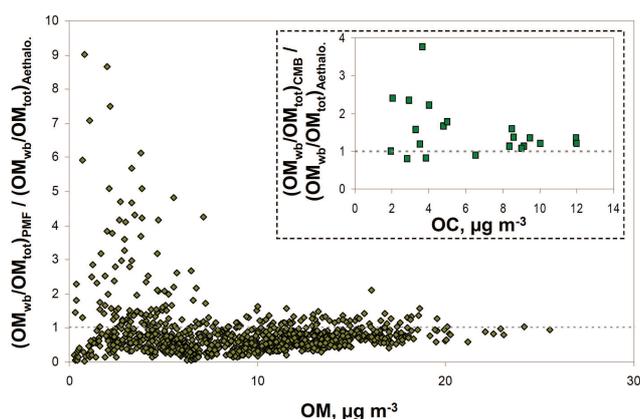


Fig. 12. Ratios of OM_{wb} contributions obtained using the Aethalometer model and PMF (and using the Aethalometer and CMB models) as a function of OM (OC) mass loadings.

Further, it is very likely that lower OM_{wb} contributions obtained from the AMS-PMF model are partly related to the presence of Oxidized Primary Organic Aerosols (OPOA), resulting from the rapid oxidation in the gas phase of low-volatile and/or semi-volatile organics that were present in the particulate phase during emission (Donahue et al., 2009; Grieshop et al., 2009a). Such wood-smoke-related OPOA display mass spectra very similar to that of the OOA factor (Grieshop et al., 2009b), and can thus lead to mass fragments interpreted in this OOA fraction. Conversely, light-absorbing OPOA, if any, could be accounted as OM_{wb} within the Aethalometer model; and the presence of OPOA in the particulate phase could partly compensate the above-described POA overestimation by CMB.

Another interesting result arising from this inter-comparison exercise is that the Aethalometer model is likely to underestimate the contribution of biomass burning OA in relatively clean atmospheres. Indeed, compared to other models, lower OM_{wb} contributions are obtained with the Aethalometer model when OM loadings are relatively low (i.e., below $\sim 5 \mu\text{g m}^{-3}$), as shown in Fig. 12. This has to be related to the loss of semi-volatile light absorbing organics from the Aethalometer filter tape during long-time sampling/measurement on a given “spot”. Such an artefact has already been observed in laboratory at Magee Scientific, investigating the loss from the filter tape, and under clean air conditions, of previously sampled wood burning OA (T. Hansen, personal communication, 2009).

Finally, it is to note that a relatively good consistency was observed for the apportionment of fossil fuel OA using the three different models, as well as for the source apportionment of EC concentrations (Fig. 11). Discrepancies between the contributions of other organic sources (than fossil fuel and biomass burning emissions) obtained by the three models may be mainly related to considerations discussed above.

8 Conclusions

In the present study, we investigated the chemical composition of the fine aerosol fractions (PM_{1} and $PM_{2.5}$) in an Alpine city (Grenoble, France) during the winter season. Carbonaceous aerosols (BC+OM) were found to account for about 65% of these fine aerosol fractions. Three different source apportionment models (i.e., the CMB, AMS-PMF and Aethalometer models) were used to determine the influence of wood burning emissions on high organic aerosol loadings. A very good consistency was observed between OM_{wb} temporal variations obtained from each model. However, OM_{wb} concentrations (and contributions) estimated using PMF were on average 30% lower than that calculated using the Aethalometer model, and more than 40% lower than that calculated using CMB. Besides uncertainties related to each source apportionment model, these discrepancies are assessed to be mainly due to differences in the conceptual hypotheses made for each model. In other words, these discrepancies raise the issue whether source apportionment studies should estimate the remaining unreacted constituents of primary emissions or the amount of particulate matter that are related to unreacted and to processed primary emissions. In the first case, CMB and Aethalometer modelling studies certainly overestimate POA contributions, due to the loss of SVOM during transport and to the probable accounting by the Aethalometer model of anthropogenic SOA within OM_{wb} . In the second case, AMS-PMF models probably underestimate the impacts of wood burning primary emissions, notably due to the accounting of wood-smoke related OPOA within the OOA factor.

It is also worth mentioning here that the recently-developed Aethalometer model seems to be able to provide satisfactory estimates of the contribution of wood burning emissions to carbonaceous aerosols, even in environments where secondary aerosols cannot be neglected. However, it also appears that this model certainly underestimate OM_{wb} concentrations in relatively clean atmospheres. Further works are moreover still needed in order to investigate the ability of this model to account for wood-smoke-related OPOA and/or SOA.

Finally, based on converging results of this inter-comparison exercise, wood burning OA could reasonably be considered as representing at least 50% of $OM_{PM_{2.5}}$ in Grenoble during the period of study. These results are somehow higher than contributions previously reported for other large European urban centres (see introduction). Moreover, preliminary CMB modelling studies performed on the whole $PM_{2.5}$ fraction (including EC, sulfate, nitrate and ammonium) indicate that biomass burning remains the major source of $PM_{2.5}$ (data not shown). Such high biomass burning contributions have to be related to the importance of residential wood burning emissions in France, which is the first wood consumer country in Europe (with about 7.5 tonnes of oil equivalent per year). Furthermore, the topography of the

Grenoble area prevents any efficient wind-driven dispersion of atmospheric pollutants, and important pollution episodes are often observed there. Public policies dedicated to the reduction of residential wood burning emissions might thus allow a considerable improvement of the air quality during the winter season in this urban centre, as well as in other French/European cities.

Acknowledgements. This work was supported by the Agence gouvernementale De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) under the PRIMEQUAL2 grant no. 0001135 (FORMES program), the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) and the Institut National des Sciences de l'Univers (INSU). O. F. gratefully acknowledges Ingrid M. Ulbrich (CIRES/University of Colorado) and Valentin Lanz (EMPA, Switzerland) for shared discussions about PMF2.

Edited by: A. S. H. Prevot



The publication of this article is financed by CNRS-INSU.

References

- Aiken, A. C., DeCarlo, P. F., Kroll, J. H., et al.: O/C and OM/OC Ratios of Primary, Secondary, and Ambient Organic Aerosols with High-Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, 12, 4478–4485, 2008.
- Alfarra, M. R.: Insights into atmospheric organic aerosols using an aerosol mass spectrometer, PhD Thesis, University of Manchester, 2004.
- Allan, J. D., Delia, A. E., Coe, H., et al.: A generalised method for the extraction of chemically resolved mass spectra from aerodyne aerosol mass spectrometer data, *J. Aerosol Sci.*, 35, 909–922, 2004.
- Andreae, M. O. and Gelencsér, A.: Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3131–3148, doi:10.5194/acp-6-3131-2006, 2006.
- Aymoz, G., Jaffrezo, J. L., Chapuis, D., Cozic, J., and Maenhaut, W.: Seasonal variation of PM₁₀ main constituents in two valleys of the French Alps, I: EC/OC fractions, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 661–675, doi:10.5194/acp-7-661-2007, 2007.
- Arnott, W. P., Hamasha, K., Moosmüller, H., Sheridan, P. J., and Ogren, J. A.: Towards aerosol light-absorption measurements with a 7-wavelength aethalometer: evaluation with a photoacoustic instrument and a 3-wavelength nephelometer, *Aerosol Sci. Tech.*, 39, 17–29, 2005.
- Birch, M. E. and Cary, R. A.: Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust, *Aerosol Sci. Tech.*, 25, 221–241, 1996.
- Bond, T. C. and Bergstrom, R. W.: Light absorption by carbonaceous particles: an investigative review, *Aerosol Sci. Tech.*, 40, 27–67, 2006.
- Canagaratna, M. R., Jayne, J. T., Ghertner, D. A., et al.: Chase studies from in-use New-York city vehicles, *Aerosol Sci. Tech.*, 38, 555–573, 2004.
- Caseiro, A., Bauer, H., Schmidl, C., Pio, C. A., and Puxbaum, H.: Wood burning impact on PM₁₀ in three Austrian regions, *Atmos. Environ.*, 43, 2186–2195, 2009.
- Cavalli, F., Viana, M., Yttri, K. E., Genberg, J., and Putaud, J.-P.: Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol, *Atmos. Meas. Tech.*, 3, 79–89, doi:10.5194/amt-3-79-2010, 2010.
- Drewnick, F., Hings, S. S., DeCarlo, P., et al.: A new time-of-flight aerosol mass spectrometer (TOF-AMS) – Instrument description and first field deployment, *Aerosol Sci. Tech.*, 39, 637–658, 2005.
- Donahue, N. M., Robinson, A. L., Stanier, C. O., and Pandis, S. N.: Coupled partitioning, dilution, and chemical aging of semivolatile organics, *Environ. Sci. Technol.*, 8, 2635–2643, 2006.
- Donahue, N. M., Robinson, A. L., and Pandis, S. N.: Atmospheric organic particulate matter: From smoke to secondary organic aerosol, *Atmos. Environ.*, 43, 94–106, 2009.
- El Haddad, I., Marchand, N., Dron, J., et al.: Comprehensive primary particulate organic characterization of vehicular exhaust emissions in France, *Atmos. Environ.*, 43, 6190–6198, 2009.
- Favez, O., Cachier, H., Sciare, J., Sarda-Estève, R., and Martinon, L.: Evidence for a significant contribution of wood burning aerosols to PM_{2.5} during the winter season in Paris, France, *Atmos. Environ.*, 43, 3640–3644, 2009.
- Fine, P. M., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T.: Chemical characterization of fine particle emissions from the fireplace combustion of woods grown in the Southern United States, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 1442–1451, 2002.
- Fine, P. M., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T.: Chemical characterization of fine particle emissions from the fireplace combustion of woods grown in the Midwestern and Western United States, *Environ. Eng. Sci.*, 21, 387–409, 2004.
- Grieshop, A. P., Logue, J. M., Donahue, N. M., and Robinson, A. L.: Laboratory investigation of photochemical oxidation of organic aerosol from wood fires 1: measurement and simulation of organic aerosol evolution, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1263–1277, doi:10.5194/acp-9-1263-2009, 2009a.
- Grieshop, A. P., Donahue, N. M., and Robinson, A. L.: Laboratory investigation of photochemical oxidation of organic aerosol from wood fires 2: analysis of aerosol mass spectrometer data, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 2227–2240, doi:10.5194/acp-9-2227-2009, 2009b.
- Hansen, A. D. A., Rosen, H., and Novakov, T.: The Aethalometer – An instrument for the real-time measurement of optical absorption by aerosol particles, *Sci. Total Environ.*, 36, 191–196, 1984.
- Hoffer, A., Gelencsér, A., Guyon, P., Kiss, G., Schmid, O., Frank, G. P., Artaxo, P., and Andreae, M. O.: Optical properties of humic-like substances (HULIS) in biomass-burning aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3563–3570, doi:10.5194/acp-6-3563-2006, 2006.

- Hoffmann, D., Tilgner, A., Iinuma, Y., and Herrmann, H.: Atmospheric stability of levoglucosan: a detailed laboratory and modeling study, *Environ. Sci. Technol.*, 44, 694–699, 2010.
- Jaffrezo, J. L., Calas, N., and Boucher, M.: Carboxylic acids measurements with ionic chromatography, *Atmos. Environ.*, 32, 2705–2708, 1998.
- Jaffrezo, J.-L., Aymoz, G., Delaval, C., and Cozic, J.: Seasonal variations of the water soluble organic carbon mass fraction of aerosol in two valleys of the French Alps, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2809–2821, doi:10.5194/acp-5-2809-2005, 2005.
- Jeong, C.-H., Hopke, P. K., Kim, E., and Lee, D.-W.: The comparison between thermal-optical transmittance elemental carbon and Aethalometer black carbon measured at multiple monitoring sites, *Atmos. Environ.*, 38, 5193–5204, 2004.
- Jeong, C.-H., Evans, G. J., Dann, T., et al.: Influence of biomass burning on wintertime fine particulate matter: Source contribution at a valley site in rural British Columbia, *Atmos. Environ.*, 42, 3684–3699, 2008.
- Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Donahue, N. M., et al.: Evolution of organic aerosols in the atmosphere, *Science*, 11, 1525–1529, 2009.
- Ke, L., Ding, X., Tanner, R. L., Schauer, J. J., and Zheng, M.: Source contributions to carbonaceous aerosols in the Tennessee Valley Region, *Atmos. Environ.*, 39, 8898–8923, 2007.
- Kingham, S., Durand, M., Harrison, J., Cavanagh, J., and Epton, M.: Temporal variations in particulate exposure to wood smoke in a residential school environment, *Atmos. Environ.*, 42, 4619–4631, 2008.
- Kirchstetter, T. W., Novakok, T., and Hobbs, P. V.: Evidence that the spectral dependence of light absorption by aerosols is affected by organic carbon, *J. Geophys. Res.*, 109, D21208, doi:10.1029/2004JD004999, 2004.
- Kunit, M. and Puxbaum, H.: Enzymatic determination of the cellulose content of atmospheric aerosols, *Atmos. Environ.*, 30, 1233–1236, 1996.
- Lack, D., Cappa, C., Covert, D., et al.: Bias in filter-based aerosol light absorption measurements due to organic aerosol loading: evidence from ambient measurements, *Aerosol Sci. Tech.*, 42, 1033–1041, 2008.
- Lanz, V. A., Alfarra, M. R., Baltensperger, U., Buchmann, B., Hueglin, C., and Prévôt, A. S. H.: Source apportionment of submicron organic aerosols at an urban site by factor analytical modelling of aerosol mass spectra, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 1503–1522, doi:10.5194/acp-7-1503-2007, 2007.
- Lanz, V. A., Alfarra, M. R., Baltensperger, U., et al.: Source attribution of submicron organic aerosols during wintertime inversions by advanced factor analysis of aerosol mass spectra, *Environ. Sci. Technol.*, 42, 214–220, 2008.
- Lanz, V. A., Prévôt, A. S. H., Alfarra, M. R., Mohr, C., DeCarlo, P. F., Weimer, S., Gianini, M. F. D., Hueglin, C., Schneider, J., Favez, O., D’Anna, B., George, C., and Baltensperger, U.: Characterization of aerosol chemical composition by aerosol mass spectrometry in Central Europe: an overview, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 9, 24985–25021, doi:10.5194/acpd-9-24985-2009, 2009.
- Lee, S., Baumann, K., Schauer, J. J., Sheesley, R. J., Naeher, L. P., Meinardi, S., Blake, D. R., Edgerton, E. S., Russell, A. G., and Clements, M.: Gaseous and Particulate Emissions from Prescribed Burning in Georgia, *Environ. Sci. Technol.*, 23, 9049–9056, 2005.
- Lewis, K., Arnott, W. P., Moosmüller, H., and Wold, C. E.: Strong spectral variation of biomass smoke light absorption and single scattering albedo observed with a novel dual-wavelength photoacoustic instrument, *J. Geophys. Res.*, 113, D16203, doi:10.1029/2007JD009699, 2008.
- Lewtas, J.: Air pollution combustion emissions: characterization of causative agents and mechanisms associated with cancer, reproductive, and cardiovascular effects, *Mutat. Res. – Rev. Mutat.*, 636, 95–133, 2007.
- Lioussé, C., Cachier, H., and Jennings, S. G.: Optical and thermal measurements of black carbon aerosol content in different environments – variation of the specific attenuation cross section, σ , *Atmos. Environ.*, 27A, 1203–1211, 1993.
- Matthew, B. M., Middlebrook, A. M., and Onasch, T. B.: Collection efficiencies in an aerodyne aerosol mass spectrometer as a function of particle phase for laboratory generated aerosols, *Aerosol Sci. Tech.*, 42, 884–898, 2008.
- Mattias-Maser, S.: Primary biological aerosol particles: their significance, sources, sampling methods and size distribution in the atmosphere, in: *Atmospheric Particles*, edited by: Harrison, R. M. and Van Grieken, R., Wiley, West Sussex, UK, 349–368, 1998.
- Mohr, C., Huffman, J. A., Cubison, M. J., Aiken, A. C., Docherty, K. S., Kimmel, J. R., Ulbrich, I. M., Hannigan, M., and Jimenez, J. L.: Characterization of Primary Organic Aerosol Emissions from Meat Cooking, Trash Burning, and Motor Vehicles with High-Resolution Aerosol Mass Spectrometry and Comparison with Ambient and Chamber Observations, *Environ. Sci. Technol.*, 7, 2443–2449, 2009.
- NIOSH: Elemental Carbon (Diesel exhaust), in: *NIOSH Manual of Analytical Methods*, National Institute of Occupational Safety and Health, Cincinnati, OH, 1996.
- Nolte, C. G., Schauer, J. J., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T.: Trimethylsilyl Derivatives of Organic Compounds in Source Samples and in Atmospheric Fine Particulate Matter, *Environ. Sci. Technol.*, 20, 4273–4281, 2002.
- Paatero, P. and Tapper, U.: Positive matrix factorization: a nonnegative factor model with optimal utilization of error estimates of data values, *Environmetrics*, 5, 111–126, 1994.
- Park, K., Kittelson, D. B., Zachariah, M. R., and McMurry, P. H.: Measurement of inherent material density of nanoparticle agglomerates, *J. Nanopart. Res.*, 6, 267–272, 2004.
- Piot, C., Pissot, N., Mettra, B., El Haddad, I., Marchand, N., Jaffrezo, J.-L., and Besombes, J.-L.: Determination of levoglucosan and its isomers by High Performance Liquid Chromatography – Electrospray Ionization tandem Mass Spectrometry and its application to atmospheric and soils samples, in preparation, 2010.
- Puxbaum, H., Caseiro, A., Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Claeys, M., Gelencsér, A., Legrand, M., Preunkert, S., and Pio, C.: Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the aerosol European background, *J. Geophys. Res.*, 112, D23S05, doi:10.1029/2006JD008114, 2007.

- Ricard, V., Jaffrezo, J. L., Kerminen, V. M., Hillamo, R. E., Silanpää, M., Ruellan, S., Lioussé, C., and Cachier, H.: Two years of continuous aerosol measurements in northern Finland, *J. Geophys. Res.*, 107, 409, doi:10.1019/2001JD000952, 2002.
- Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T.: Sources of Fine Organic Aerosol, 4. Particulate Abrasion Products from Leaf Surfaces of Urban Plants, *Environ. Sci. Technol.*, 13, 2700–2711, 1993a.
- Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T.: Sources of Fine Organic Aerosol, 5. Natural-Gas Home Appliances, *Environ. Sci. Technol.*, 13, 2736–2744, 1993b.
- Sandradewi, J., Prévôt, A. S. H., Weingartner, E., Schmidhauser, R., Gysel, M., and Baltensperger, U.: A study of wood burning and traffic aerosols in an Alpine valley using a multi-wavelength, Aethalometer, *Atmos. Environ.*, 42, 101–112, 2008a.
- Sandradewi, J., Prévôt, A. S. H., Szidat, S., Perron, N., Alfarra, M. R., Lanz, V. A., Weingartner, E., and Baltensperger, U.: Using aerosol light absorption measurements for the quantitative determination of wood burning and traffic emission contributions to particulate matter, *Environ. Sci. Technol.*, 42, 3316–3323, 2008b.
- Sandradewi, J., Prévôt, A. S. H., Alfarra, M. R., Szidat, S., Wehrli, M. N., Ruff, M., Weimer, S., Lanz, V. A., Weingartner, E., Perron, N., Caseiro, A., Kasper-Giebl, A., Puxbaum, H., Wacker, L., and Baltensperger, U.: Comparison of several wood smoke markers and source apportionment methods for wood burning particulate mass, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 8, 8091–8118, doi:10.5194/acpd-8-8091-2008, 2008c.
- Schauer, J. J., Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T.: Source apportionment of airborne particulate matter using organic tracers, *Atmos. Environ.*, 30, 3837–3855, 1996.
- Sheesley, R. J., Schauer, J. J., Zheng, M., and Wang, B.: Sensitivity of molecular marker-based CMB models to biomass burning source profiles, *Atmos. Environ.*, 39, 9050–9063, 2007.
- Schneider, J., Weimer, S., Drewnick, F., Borrmann, S., Helas, G., Gwaze, P., Schmid, O., Andreae, M. O., and Kirchner, U.: Mass spectrometric analysis and aerodynamic properties of various types of combustion-related aerosol particles, *Int. J. Mass Spectrom.*, 258, 37–49, 2006.
- Schmidl, C., Marr, I. L., Caseiro, A., Kotianová, P., Berner, A., Bauer, H., Kasper-Giebl, A., and Puxbaum, H.: Chemical characterisation of fine particle emissions from wood stove combustion of common woods growing in mid-European Alpine regions, *Atmos. Environ.*, 42, 126–141, 2008.
- Shapiro, E. L., Szprengiel, J., Sareen, N., Jen, C. N., Giordano, M. R., and McNeill, V. F.: Light-absorbing secondary organic material formed by glyoxal in aqueous aerosol mimics, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 2289–2300, doi:10.5194/acp-9-2289-2009, 2009.
- Szidat, S., Jenk, T. M., Synal, H.-A., Kalberer, M., Wacker, L., Hajsdas, I., Kasper-Giebl, A., and Baltensperger, U.: Contributions of fossil fuel, biomass burning, and biogenic emissions to carbonaceous aerosols in Zürich as traced by ^{14}C , *J. Geophys. Res.*, 111, D07206, doi:10.1029/2005JD006590, 2006.
- Szidat, S., Prévôt, A. S. H., Sandradewi, J., Alfarra, M. R., Synal, Wacker, L., and Baltensperger, U.: Dominant impact of residential wood burning on particulate matter in Alpine valleys during winter, *Geophys. Res. Lett.*, 34, L05820, doi:10.1029/2006GL028325, 2007.
- Turpin, B. J. and Lim, H. J.: Species contribution to $\text{PM}_{2.5}$ mass concentrations: revisiting common assumptions for estimating organic mass, *Aerosol Sci. Tech.*, 35, 602–610, 2001.
- Ulbrich, I. M., Canagaratna, M. R., Zhang, Q., Worsnop, D. R., and Jimenez, J. L.: Interpretation of organic components from Positive Matrix Factorization of aerosol mass spectrometric data, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 2891–2918, doi:10.5194/acp-9-2891-2009, 2009.
- Viana, M., Kuhlbusch, T. A. J., Querol, X., et al.: Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of method and results, *J. Aerosol Sci.*, 39, 827–849, 2008.
- Weimer, S., Alfarra, M. R., Schreiber, D., Mohr, M., Prévôt, A. S. H., and Baltensperger, U.: Organic aerosol mass spectral signatures from wood-burning emissions: Influence of burning conditions and wood type, *J. Geophys. Res.*, 113, D10304, doi:10.1029/2007JD009309, 2008.
- Weimer, S., Mohr, C., Richter, R., Keller, J., Mohr, M., Prévôt, A. S. H., and Baltensperger, U.: Mobile measurements of aerosol number and volume size distributions in an Alpine valley: Influence of traffic versus wood burning, *Atmos. Environ.*, 43, 624–630, 2009.
- Weingartner, E., Saathoff, H., Schnaiter, M., Streit, N., Bitnar, B., and Baltensperger, U.: Absorption of light by soot particles: determination of the absorption coefficient by means of Aethalometers, *J. Aerosol Sci.*, 34, 1445–1463, 2003.
- Yang, M., Howell, S. G., Zhuang, J., and Huebert, B. J.: Attribution of aerosol light absorption to black carbon, brown carbon, and dust in China - interpretations of atmospheric measurements during EAST-AIRE, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 2035–2050, doi:10.5194/acp-9-2035-2009, 2009.
- Yttri, K. E., Dye, C., Braathen, O.-A., Simpson, D., and Steinnes, E.: Carbonaceous aerosols in Norwegian urban areas, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 2007–2020, doi:10.5194/acp-9-2007-2009, 2009.
- Zdráhal, Z., Oliveira, J., Vermeylen, R., Clayes, M., and Maenhaut, W.: Improved method for quantifying levoglucosan and related monosaccharide anhydrides in atmospheric aerosols and application to samples from urban and tropical locations, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 747–753, 2002.
- Zhang, Q., Alfarra, M. R., Worsnop, D. R., Allan, J. D., Coe, H., Canagaratna, M. R., and Jimenez, J. L.: Deconvolution and quantification of hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols based on aerosol mass spectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 4938–4952, 2005.
- Zheng, M., Cass, G. R., Schauer, J. J., and Edgerton, E. S.: Source apportionment of $\text{PM}_{2.5}$ in the southeastern United States using solvent-extractable organic compounds as tracers, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 2361–2371, 2002.

Liste des publications et communications associées aux travaux de thèse

Publications scientifiques

Publications de rang A (IF > 1)

- El Haddad I., Marchand N., Wortham H., **Piot C.**, Besombes J.-L., Cozic J., Chauvel C., Armengaud A., Robin D. and Jaffrezo J.-L., 2011. Primary sources of PM_{2.5} particles in an industrial Mediterranean city, Marseille. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 2039-2058.
- El Haddad I., Marchand N., Temime-Roussel B., Wortham H., **Piot C.**, Besombes J.-L., Baduel C., Voisin D., Armengaud A. and Jaffrezo J.-L., 2011. Insights into the secondary fraction of the organic aerosol in a Mediterranean urban area: Marseille. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 2059-2079.
- Favez O., El Haddad I., **Piot C.**, Boréave A., Abidi E., Marchand N., Jaffrezo J.-L., Besombes J.-L., Personnaz M.-B., Sciare J., Wortham H., George C. and D'Anna B., 2010. Inter-comparison of source apportionment models for the estimation of wood burning aerosols at wintertime in an Alpine city (Grenoble, France). *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 5295-5314.

Publications soumises et en préparation

- Piot C.**, Jaffrezo J.-L., Cozic J., Pissot N., El Haddad I., Marchand N., and Besombes J.-L., 2011. Determination of levoglucosan and its isomers by High Performance Liquid Chromatography- Electro spray Ionization tandem Mass Spectrometry and its application to atmospheric and soils samples. Accepted 07 July 2011 in *Atmospheric Measurement Techniques Discussion*.
- Cozic J., Jaffrezo J.-L., **Piot C.**, Besombes J.-L., Legrand, C., Chapuis, D., Corron, M., Schweitzer, F., Pellier, S., Colin, P., Feuillade, R., Gazeau, A., Hulin, A., Marchand, N. Particul'Air: a multi sites experiment on aerosol chemistry in rural France - I. Chemistry of major constituents, including levoglucosan. In preparation.

Autre article dans des revues à comité de lecture

- Piot C.**, Jaffrezo J.-L., Cozic J., El Haddad I., Marchand N., Personnaz M.-B. and Besombes J.-L., 2011. Aerosol chemical characterization in the Rhône-Alpes region: study of different emission source contribution by a multi-tracers approach. Published in September 2011 in *Pollution Atmosphérique*.

Communications orales

Internationales

- Piot C.**, Gianini M.F.D, Cozic J., Polo L., Besombes J.-L., Charron A., Jaffrezo J.-L. and Hueglin C., 2011. Comparison of qualitative and quantitative approaches for source apportionment of PM at urban and rural alpine sites. European Atmospheric Conference, Manchester, United Kingdom (September 04 – 09, 2011).
- Cozic J., **Piot C.**, Besombes J.-L., Jaffrezo J.-L. and the Particul'Air Team, 2011. Source apportionments in a multi rural sites experiment in France (Particul'Air): seasonality and regional specificities. European Atmospheric Conference, Manchester, United Kingdom (September 04 – 09, 2011).

- D'Anna B., Marchand N., Jaffrezo J.-L., George C., Favez O., Boréave A., Nicolas M., El Haddad I., Wortham H., Armengaud A., **Piot C.** and Besombes, J.-L., 2011. Source apportionment of fine aerosol in Marseille and Grenoble. European Atmospheric Conference, Manchester, United Kingdom (September 04 – 09, 2011).
- Besombes J.-L., **Piot C.**, Jaffrezo J.-L. Cozic J., Franconny J.-C., Ghis M. and Combet E., 2011. Source apportionment of atmospheric particulate PAH in French rural sites. International Society for Polycyclic Aromatic Compounds (ISPAC) 23, Münster, Germany (September 04 – 08, 2011).
- El Haddad I., Marchand N., Wortham H., **Piot C.**, Cozic J. and Jaffrezo J.-L., 2011. Functional groups fingerprints of organic aerosol. 10th International Conference on Carbonaceous Particles in the Atmosphere (ICCPA), Vienne, Austria (June 26 – 29, 2011).
- Piot C.**, Cozic J., Polo L., El Haddad I., Besombes J.-L., Marchand N., Charron A., Hueglin C., Gianini M.F.D. and Jaffrezo J.-L., 2011. Source apportionment of PM in urban and rural alpine valleys sites using different approaches. European Geosciences Union General Assembly, Vienne, Austria (April 03 – 08, 2011).
- Piot C.**, El Haddad I., Cozic J., Marchand N., Jaffrezo J.-L., Besombes J.-L., Combet E., Personnaz M.-B. and Chapuis D., 2010. Sources apportionments of PM_{2.5} in French Alps valleys by a multitracer approach. International Aerosol Conference, Helsinki, Finland (August 29 – September 3, 2010).
- El Haddad I., Marchand N., Temime-Roussel B., Liu Y., Wortham H., **Piot C.**, Besombes J.-L. and Jaffrezo J.-L., 2010. Insights into the secondary fraction of the organic aerosol in a Mediterranean urban area: Marseille. International Aerosol Conference, Helsinki, Finland (August 29 – September 3, 2010).
- D'Anna B., Favez O., M.-E. Monge, El Haddad I., **Piot C.**, Baduel C., Boréave A., Besombes J.-L., Voisin D., Marchand N., Jaffrezo J.-L. and George C., 2009. Organic aerosols in urban environments (Grenoble): their sources and light induced reactivity. 8th Workshop in the Series “Urban Air Quality and Traffic”: Multiphase Reactivity of Atmospheric VOCs and its Impact on Climate, Health and Materials, Paris, France (October 6 – 7, 2009).
- Marchand N., D'Anna B., Jaffrezo J.-L., Sellegri K., Besombes J.-L., El Haddad I., Michaud V., **Piot C.**, Temime-Roussel B., George C., Laj P., Wortham H., Voisin D., Armengaud A., Gille G. and Robin. D., 2009. Influence of petrochemical activities on fine particles and VOC observed in a Mediterranean urban area. European Aerosol Conference, Karlsruhe, Germany (September 6 – 11, 2009).
- Favez O., D'Anna B., Boréave A., El Haddad I., Marchand N., **Piot C.**, Besombes J.-L., Voisin D., Jaffrezo J.-L., Sciare J., Cachier H. and George C., 2009. Strong wintertime influences of residential wood burning in urban environments: Grenoble and Paris, France. European Aerosol Conference, Karlsruhe, Germany (September 6 – 11, 2009).

Nationales

- Besombes J.-L., Jaffrezo J.-L., Marchand N., Abidi E., Cozic J., El Haddad I., **Piot C.** and Polo L., 2010. Caractérisation chimique des PM : vers une identification des sources. Journée Technique des AASQA 2010, Orléans, France (October 12-14, 2010).
- Piot C.**, Jaffrezo J.-L., Besombes J.-L., El Haddad I., Marchand N. and Personnaz M.-B., 2010. Caractérisation chimique des aérosols à l'échelle régionale : étude de l'influence

des différentes sources d'émissions par une approche multi-traceurs. Journées Interdisciplinaires de la Qualité de l'Air, Villeneuve d'Ascq, France (February 4 – 5, 2010).

Piot C., Jaffrezo J.-L., Besombes J.-L., El Haddad I., Marchand N. and Personnaz M.-B., 2010. Caractérisation chimique des aérosols en région Rhône-Alpes : étude de l'influence des différentes sources d'émissions par une approche multi-traceurs. Congrès Français des Aérosols, Paris, France (January 13 – 14, 2010).

Pissot N., **Piot C.**, Combet E., Besombes J.-L., Guittonneau S., Jaffrezo J.-L., Poulenard J. and Perrette Y., 2010. Dynamique des indicateurs de la combustion de biomasse dans les sols du massif karstique du Vercors : le lévoglucosan et les hydrocarbures aromatiques polycycliques. Colloque Matières organiques dans un environnement en évolution, Montpellier, France (November 24 – 25, 2009).

Communications par affiche

Internationales

Piot C., Cozic J., Polo L., El Haddad I., Besombes J.-L., Marchand N., Charron A. and Jaffrezo J.-L., 2011. Chemical speciation of organic carbon emitted by biomass burning and fossil/fuel combustion. 10th International Conference on Carbonaceous Particles in the Atmosphere (ICCPA), Vienne, Austria (June 26 – 29, 2011).

Cozic J., **Piot C.**, Besombes J.-L., Marchand N., El Haddad I. and Jaffrezo J.-L., 2011. Sources apportionments of organic matter (OM) in rural and urban sites in France by different approaches. 10th International Conference on Carbonaceous Particles in the Atmosphere (ICCPA), Vienne, Austria (June 26 – 29, 2011).

Gianini M.F.D., Gehrig R., Fischer A., Ulrich A., Wichser A., **Piot C.**, Jaffrezo J.-L. and Hueglin C., 2011. Chemical composition and source apportionment of PM10 at different Swiss locations 2008/2009 compared to 1998/1999. 15th ETH-Conference on Combustion Generated Nanoparticles, Zurich, Switzerland (June 26 – 29, 2011).

Cozic J., **Piot C.**, Besombes J.-L., Jaffrezo J.-L. and the Particul'Air Team, 2011. Particul'Air: a multi rural site experiment on aerosol chemistry in rural France. European Geosciences Union General Assembly, Vienne, Austria (April 03 – 08, 2011).

Gianini M.F.D., Gehrig R., Fischer A., Ulrich A., Wichser A., **Piot C.**, Jaffrezo J.-L. and Hueglin C., 2011. Chemical composition and source apportionment of PM10 at different Swiss locations 2008/2009 compared to 1998/1999. European Geosciences Union General Assembly, Vienne, Austria (April 03 – 08, 2011).

Cozic J., **Piot C.**, Besombes J.-L., Legrand C., Chapuis D., Corron M., Villetard X., Pellier S., Colin P., Feuillade R., Gazeau A., Hulin A., Marchand N. and Jaffrezo J.-L., 2010. Particul'Air: a multi rural site experiment on aerosol chemistry in France. International Aerosol Conference, Helsinki, Finland (August 29 – September 3, 2010).

Piot C., Jaffrezo J.-L., Besombes J.-L., El Haddad I., Marchand N. and Personnaz M.B., 2010. Developing of wood energy to domestic heating: impact on the ambient air quality. 18th European Biomass Conference, Lyon, France (May 3 – 6, 2010).

Piot C., Jaffrezo J.-L. and Besombes J.-L., 2009. Comparison between LC-MS and GC-MS measurements for the determination of levoglucosan and its application to rural and urban atmospheric samples. European Atmospheric Conference, Karlsruhe, Germany (September 6 – 11, 2009).

El Haddad I., Marchand N., Temime-Roussel B., Wortham H., **Piot C.**, Besombes J.-L. and Jaffrezo J.-L., 2009. Sources of fine particulate organic matter in a Mediterranean urban area: Marseilles. European Atmospheric Conference, Karlsruhe, Germany (September 6 – 11, 2009).

Piot C., Jaffrezo J.-L., Baduel C. and Besombes J.-L., 2009. Determination of atmospheric concentrations of levoglucosan with LC-MS and comparison with GC-MS measurements. European Geosciences Union General Assembly, Vienne, Austria (April 19 – 24, 2009).

Nationales

Piot C., Cozic J., El Haddad I., Jaffrezo J.-L., Marchand N., Besombes J.-L., Personnaz M.-B. and Chapuis D., 2011. Caractérisation chimique des particules émises par différents procédés de chauffage et quantification de leur contribution aux taux de PM en vallées alpines par une approche multitraceur. Congrès Français des Aérosols, Paris, France (January 25 – 26, 2011).

Workshops

Jaffrezo J.-L., Besombes J.-L., Marchand N., **Piot C.**, El Haddad I. and Cozic J., 2011. Sources apportionments of PM_{2.5} in France using a multitracer approach. 2nd Sino-French Joint Workshop on Atmospheric Environment, Orléans, France (December 6 – 9, 2010).

Polo L., **Piot C.**, Cozic J., El Haddad I., Charron A., Besombes J.-L., Marchand N., Hueglin C., Gianini M.F.D and Jaffrezo J.-L., 2011. Caractérisation chimique de la matière particulaire prélevée sur des sites de proximité automobile français et suisses. Premier colloque francophone sur les polluants organiques générés par l'agriculture et les transports, Agadir, Morocco (October 25 – 27, 2011).

Besombes J.-L., **Piot C.**, Jaffrezo J.-L., Cozic J., Francony J.-C., Ghis M. and Combet E., 2011. Caractérisation des sources d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) en milieu rural. Premier colloque francophone sur les polluants organiques générés par l'agriculture et les transports, Agadir, Morocco (October 25 – 27, 2011).

Rapports AASQA

Qualité de l'air dans le nord de l'agglomération grenobloise - Campagnes métrologiques réalisées en 2008-2009. Rapport de fin d'étude, mai 2009, ASCOPARG.

Etude de traceurs de combustion de la biomasse dans l'air ambiant autour de trois chaufferies bois de la région Rhône-Alpes – Mesures réalisées en 2009. Rapport de fin d'étude, juillet 2010, Atmo-RhôneAlpes.

Cartographie des concentrations de particules fines dans l'air de la région Rhône-Alpes 2008-2009. Rapport de fin d'étude, janvier 2011, Atmo-RhôneAlpes.

Connaissance de l'origine des émissions dues à la combustion de la biomasse sur le secteur Grenoblois. Rapport de fin d'étude, mai 2010, ASCOPARG et AGEDEN.

Suivi des polluants réglementés dans la vallée de l'Arve – Mesures réalisées en 2010. Rapport de fin d'étude, janvier 2011, Air-APS.

Etat des lieux de la qualité de l'air et impact du brûlage du bois sur la commune de Lanslebourg Mont-Cenis. Rapport de fin d'étude, mars 2011, Air-APS.

Rapports programmes d'étude

Programme national PRIMEQUAL-FORMES (Fraction ORganique de l'aérosol urbain :
Méthodologies d'Estimation des Sources).

Programme national ADEME-Particul'Air.