



HAL
open science

Chauffage au bois et qualité de l'air en Vallée de l'Arve : définition d'un système de surveillance et impact d'une politique de rénovation du parc des appareils anciens

Florie Chevrier

► To cite this version:

Florie Chevrier. Chauffage au bois et qualité de l'air en Vallée de l'Arve : définition d'un système de surveillance et impact d'une politique de rénovation du parc des appareils anciens. Océan, Atmosphère. Université Grenoble Alpes, 2016. Français. NNT : 2016GREAU020 . tel-01527559

HAL Id: tel-01527559

<https://theses.hal.science/tel-01527559v1>

Submitted on 24 May 2017

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 GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Océan, Atmosphère, Hydrologie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Florie CHEVRIER

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

préparée au sein du **Laboratoire de Glaciologie et Géophysique
de l'Environnement** et du **Laboratoire de Chimie Moléculaire et
Environnement**
dans l'**École Doctorale TUE**

Chauffage au bois et qualité de l'air en Vallée de l'Arve : définition d'un système de surveillance et impact d'une politique de rénovation du parc des appareils anciens

Thèse soutenue publiquement le **23 novembre 2016**,
devant le jury composé de :

M. Patrice CODDEVILLE

Professeur, Mines de Douai, Rapporteur

M. Abdelwahid MELLOUKI

Directeur de Recherche CNRS - ICARE, Rapporteur

M. Olivier FAVEZ

Ingénieur de recherche - INERIS, Examineur

M. Griša MOČNIK

Ingénieur - Aerosol d.o.o., Examineur

Mme Chantal STAQUET

Professeur à l'Université Grenoble Alpes - LEGI, Présidente

M. Nicolas MARCHAND

Maître de Conférences à l'Université Aix Marseille - LCE, Invité

Mme Nathalie POISSON

Ingénieure - ADEME, Invitée

M. Jean-Luc JAFFREZO

Directeur de recherche CNRS - LGGE, Directeur de thèse

M. Jean-Luc BESOMBES

Professeur à l'Université Savoie Mont Blanc - LCME, Co-directeur de thèse



RÉSUMÉ

La combustion de la biomasse est l'une des sources majoritaires de particules atmosphériques en périodes hivernales dans les vallées alpines, et particulièrement en vallée de l'Arve où des dépassements des seuils européens sont très régulièrement observés. Ceci a conduit à la mise en place d'un large programme de remplacement des dispositifs de chauffage au bois les moins performants dans le cadre d'une des actions du Plan de Protection de l'Atmosphère, le Fond Air Bois. Le projet DECOMBIO (DÉconvolution de la contribution de la COMbustion de la BIOmasse aux PM_{10} dans la vallée de l'Arve) a ainsi été mis en place en octobre 2013 afin de mesurer l'impact de cette politique de rénovation des appareils de chauffage au bois sur la qualité de l'air. C'est dans ce programme que s'inscrivent ces travaux de thèse dont l'objectif principal est de valider les méthodologies mises en place en routine pour permettre une déconvolution rapide de la combustion de la biomasse et mettre en relation les éventuels changements observés avec les avancées des remplacements de dispositifs de chauffage au bois domestiques.

Pour mener à bien ce travail, trois sites, représentant les différentes situations de la vallée de l'Arve, ont été instrumentés (Marnaz, Passy et Chamonix) afin de suivre en continu, et tout au long du projet DECOMBIO, l'évolution des concentrations atmosphériques du Black Carbon (BC) et des traceurs moléculaires permettant de distinguer la contribution de la combustion de la biomasse des autres types de combustion. Un important jeu de données a été acquis entre novembre 2013 et octobre 2014 grâce à des prélèvements réguliers sur filtre permettant une caractérisation très fine de la composition chimique des particules atmosphériques. L'utilisation de l'approche statistique « Positive Matrix Factorization » (PMF) a permis de mieux appréhender les différentes sources entrant en jeu dans les émissions de particules au sein de cette vallée avec notamment un intérêt particulier pour les émissions de la combustion de la biomasse. Le développement de cette méthodologie d'attribution et de quantification des sources de particules basé sur l'utilisation de traceurs organiques spécifiques, de contraintes particulières appliquées à ce modèle et de données de déconvolution de la matière carbonée constitue une avancée importante dans la définition des facteurs sources issus de ce modèle.

Les méthodologies développées au cours de ce travail, permettant une amélioration des connaissances et des contributions des sources, constituent donc des outils directement utilisables par les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA), notamment pour l'évaluation quantitative des mesures prises pour améliorer la qualité de l'air dans le cadre de Plans de Protection de l'Atmosphère, entre autres celui de la vallée de l'Arve.

MOTS-CLÉS :

qualité de l'air, matière particulaire (PM), vallées alpines, combustion de la biomasse, caractérisation chimique, Positive Matrix Factorization (PMF), carbone suie (BC)

ABSTRACT

Biomass burning is one of the major sources of atmospheric particles during wintertime in Alpine valleys, and more especially in the Arve valley where exceedances of the European regulated limit value are regularly observed. This situation led to the establishment of an important program of replacement of old wood stoves with new ones as part of an action of an Atmospheric Protection Plan (APP), the “Fonds Air Bois”. The research program DECOMBIO (“DÉconvolution de la contribution de la COMbustion de la BIOMasse aux PM₁₀ dans la vallée de l’Arve”) has been set up in October 2013 to estimate the impact of this wood stoves renewal policy on air quality. This thesis work is incorporated within this program and has for main objective to validate methodologies used in routine to enable a fast deconvolution of the biomass burning source and to compare any observed changes with progress of wood stove changeout.

To complete this work, three sites, representing the different situations of the Arve valley, were instrumented (Marnaz, Passy and Chamonix) to monitor the continuing evolution of atmospheric concentrations of Black Carbon (BC) and molecular markers enabling to distinguish between the biomass burning contribution and that of other types of combustion. A large dataset was acquired between November 2013 and October 2014 thanks to regular filter samples enabling a vast chemical characterization of PM₁₀. The use of statistical analysis “Positive Matrix Factorization” (PMF) has led to an enhanced appreciation of particle emission sources within this valley with a focus on biomass burning emissions. The development of this methodology of identification and source apportionment based on the use of specific organic markers, specific constraints and data from carbonaceous matter deconvolution is an important progress in definition of factors from this model.

The developed methodologies during this work, enabling an improvement of knowledges and source apportionment, are tools directly usable by French Accredited Associations for Air Quality Monitoring, especially for the quantitative assessment of actions introduced to improve air quality as part of Atmospheric Protection Plans, for example the one in the Arve valley.

KEYWORDS:

air quality, particulate matter (PM), Alpine valleys, biomass burning, chemical characterization, Positive Matrix Factorization (PMF), black carbon (BC)

La vie est un risque.
Si tu n'as pas risqué, tu n'as pas vécu.
C'est ce qui donne... un goût de champagne.

Sœur Emmanuelle

À Guillaume

REMERCIEMENTS

C'est sous le soleil de plomb de la Birmanie, la tête bien loin de ma thèse mais sans vraiment l'oublier (les pics de pollution dans la vallée de l'Arve me la rappelle tous les jours), que je m'atèle enfin à remercier toutes les personnes qui m'ont permis d'arriver au bout de ces trois années de thèse.

Je tiens tout d'abord à remercier sincèrement tous les membres du jury d'avoir accepté de juger mes travaux de recherche. Tout particulièrement M. Wahid Mellouki et M. Patrice Coddeville qui ont accepté d'être mes rapporteurs, M. Olivier Favez et M. Griša Močnik qui ont accepté de le juger, M. Nicolas Marchand et Mme Isabelle Augeven-Bour pour avoir assisté à ma soutenance ainsi que Mme Chantal Staquet pour avoir présidé ce jury.

J'aimerais remercier les Jean-Luc² pour m'avoir fait confiance et guidé tout au long de ces trois années. JLJ pour m'avoir permis de rester les trois années au sein de la famille du LCME et de m'avoir parfaitement guidé même à distance et avec un travail à plein temps de direction du LGGE. JLB pour m'avoir supporté pendant trois ans, merci pour tous ses conseils et son soutien.

J'ai eu la chance de passer ces trois années au sein du LCME avec des collègues formidables et plein de joie de vivre. Un grand merci à Benjamin pour m'avoir tout appris, Christine pour avoir toujours répondu à mes questions scientifiques et d'enseignement, Nathalie et Violaine pour leurs rires et leurs discussions, Bernard pour tous ses conseils et sans oublier mes collègues doctorants : Sylvain, Aude (pour nos longues discussions), Sara (pour avoir été une collègue de bureau géniale) et sans oublier Johanna (pour toutes nos discussions et nos interrogations partagées). Un grand merci à Alexandre, Benjamin (« junior ») et surtout Sophie pour avoir pigmenté différents moments de cette thèse.

Je tiens également à remercier mes collègues du LGGE avec qui j'ai eu de très intéressantes discussions, et notamment Antoine, Dalia et Julie.

De plus, ces travaux ont pu voir le jour grâce à tous les gens investis dans les manips : la face cachée de l'iceberg. Une grand merci à Jean-Charles pour m'avoir permis de rattraper mon retard et tout simplement d'avoir toujours été là, merci à Fanny et Sylvie, les anciennes petites mains du LGGE que j'ai si souvent embêtées, mais également Vincent et Coralie, les nouvelles petites mains.

Tout ce travail a également pu être réalisé grâce à la collaboration importante avec Air Rhône-Alpes, leurs locaux me servant de deuxième bureau tellement ma présence y était régulière. Un immense merci aux techniciens, Pierre, Patrice et Olivier, pour avoir fait autant d'allers-retours dans la vallée, leur réactivité lors d'une panne et tout simplement leur disponibilité quand j'en avais besoin.

Merci à Catherine pour ces journées passées sur les pentes de la vallée de l'Arve à décharger les données météo.

Thanks to Irena and Griša for their disponibility and their help with the Aethalometers.

Enfin, mes plus grands remerciements vont à toutes les personnes qui m'ont permis de tenir le coup pendant ces trois années. En particulier ma famille : mes parents pour m'avoir toujours poussé à aller jusqu'au bout tel un marathon et pour leur relecture finale de l'ensemble du manuscrit et mon frère pour avoir toujours cru en moi. Et bien sûr, Jean-Charles pour avoir été tout ce temps à mes côtés à supporter mes hauts et mes bas... sans jamais perdre sa bonne humeur.

Mes trois années de thèses s'achèvent ainsi

Entre travail, apprentissage mais aussi sorties

Raclette, bière, bowling ou encore ciné

Ces éléments indispensables pour décompresser

In'a fallu que vous pour y arriver

SOMMAIRE

INTRODUCTION	3
CHAPITRE 1 : ÉTAT DE L'ART	5
A. PROBLEMATIQUES GENERALES DE LA POLLUTION PARTICULAIRE.....	6
B. METHODOLOGIES D'ATTRIBUTION DES SOURCES.....	21
C. PROBLEMATIQUE DE LA COMBUSTION DE LA BIOMASSE.....	32
D. OBJECTIFS ET STRATEGIES D'ETUDES.....	41
CHAPITRE 2 : METHODOLOGIES	45
A. SITES D'ETUDE.....	46
B. MOYENS MIS EN PLACE.....	47
C. METHODES DE CARACTERISATION CHIMIQUE DE L'AEROSOL.....	53
D. CAMPAGNES ET BILAN DES PRELEVEMENTS.....	64
CHAPITRE 3 : CARACTERISATION CHIMIQUE DES AEROSOLS DANS LA VALLEE DE L'ARVE	67
A. COMPOSITION GLOBALE DES PM ₁₀	68
B. CARACTERISTIQUES DE LA VALLEE DE L'ARVE.....	77
C. CONCLUSION.....	88
CHAPITRE 4 : IMPACT DU CHAUFFAGE AU BOIS SUR LA QUALITE DE L'AIR	91
A. CARACTERISATION CHIMIQUE DE L'AEROSOL ISSU DE LA COMBUSTION DE LA BIOMASSE.....	92
B. ESTIMATION DE LA CONTRIBUTION DE LA COMBUSTION DE BIOMASSE.....	106
C. CONCLUSION.....	113
CHAPITRE 5 : DEVELOPPEMENT D'UNE METHODE D'ESTIMATION DES SOURCES	115
A. LA METHODOLOGIE PMF.....	116
B. OPTIMISATION DU MODELE.....	119
C. CONTRIBUTION DES EMISSIONS DE LA COMBUSTION DE LA BIOMASSE AUX PM ₁₀	144
D. CONCLUSION.....	151
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	153
TABLE DES FIGURES	157
TABLE DES TABLEAUX	163
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	165
ANNEXES	189

INTRODUCTION

La première couche de l'atmosphère terrestre est la plus importante en ce qui concerne les questions de pollution atmosphérique. Elle s'étend jusqu'à 15 km d'altitude et contient 80 % de la masse d'air. Cette couche, en contact direct avec le sol, est fortement influencée par ses émissions qui peuvent être d'origine naturelle ou anthropique, conditionnant la composition chimique de l'atmosphère et ainsi l'air que nous respirons. Les polluants, une fois injectés dans l'atmosphère sous forme gazeuse ou solide, peuvent subir diverses transformations chimiques ; ils sont transportés puis retombent sous différentes formes. Leur durée de vie, leur chimie, et leur réactivité au sein de ce compartiment déterminent en partie les effets qu'ils peuvent engendrer.

Les activités humaines sont à l'origine de l'introduction d'une grande variété de polluants particuliers dans l'atmosphère. De par les conditions géophysiques de l'atmosphère, cette pollution peut être ressentie à l'échelle locale, régionale ou globale et avoir des effets néfastes aussi bien sur la santé humaine et l'environnement que sur le climat.

Des études épidémiologiques ont mis en évidence des relations existant entre des indicateurs d'exposition à la pollution atmosphérique (concentrations des particules et gaz en air ambiant) et l'apparition d'événements sanitaires au sein d'une population (nombre de décès, cas d'asthme, etc.). Le programme CAFE (Clean Air For Europe), lancé par la Commission européenne en 2001, a notamment estimé que les $PM_{2,5}$ étaient responsables d'une perte d'environ 9 mois de vie en moyenne pour chaque européen et de 42 000 décès prématurés en France (Amann et al., 2005). Cette pollution peut avoir des effets sur la santé humaine à court terme, lors d'une exposition de courte durée (en période de pic de pollution), ou à long terme en raison d'une exposition chronique à la pollution. Les particules, pénétrant dans le système respiratoire, système le plus sensible aux polluants, peuvent être à l'origine d'une diminution durable de la fonction respiratoire, d'une augmentation du risque de cancer des poumons, d'une aggravation des maladies cardiovasculaires et de décès prématurés.

Si la pollution a un effet local sur la santé humaine, elle représente également un problème climatique majeur. Les activités humaines, émettant des particules et des gaz à effet de serre, sont responsables de modifications climatiques à long terme pouvant impacter sur la photochimie, la remise en suspension de poussières ou encore l'occurrence d'événements météorologiques extrêmes.

Les vallées alpines, symboles de pureté de l'air, sont en fait, pour certaines, caractérisées par une forte pollution atmosphérique de fond de vallée du fait d'une concentration spatiale des activités émettrices de polluants et de conditions de dynamique atmosphérique spécifiques. Elles représentent des zones d'échanges commerciaux importants où les poids lourds circulent chaque jour. De plus, de par leur histoire, ces vallées sont le siège d'activités industrielles importantes. Ainsi, la vallée de l'Arve est le centre mondial de l'industrie spécialisée dans le domaine du décolletage ou de la mécanique de précision. Ces activités ne sont pas sans impact sur la qualité de l'air et les nuisances sonores. Elles ne sont toutefois pas les seules à agir sur la pollution de cette vallée. Depuis longtemps, l'homme utilise le bois comme énergie renouvelable pour le chauffage résidentiel. Bien qu'ayant un bilan carbone considéré comme faible, cette source d'énergie a cependant un impact négatif sur la qualité de l'air. Comme tout type de combustion, cette source émet de nombreux polluants gazeux dans l'atmosphère

(Composés Organiques Volatils, monoxyde de carbone, etc.) mais également des particules constituées de composés toxiques tels que les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques dont plusieurs sont classés comme probables ou possibles cancérogènes. Bien que la pollution de l'air par les émissions de la combustion de la biomasse dans cette vallée soit avérée, la quantification de sa contribution sur la masse des particules reste difficile dans un tel environnement.

Ce travail de thèse se place alors dans la problématique d'identification des sources d'émission de particules dans la vallée de l'Arve et d'une quantification de l'influence des émissions de la combustion de la biomasse sur la qualité de l'air. Le contexte plus spécifique est celui d'un renouvellement des dispositifs de chauffage au bois dans le cadre d'un très grand programme d'amélioration de la qualité de l'air (PPA de la Vallée de l'Arve, 2012). L'approche utilisée est basée sur l'étude des caractéristiques chimiques de l'aérosol atmosphérique obtenues à partir de prélèvements des PM et de mesures en continu réalisées au sein du projet DECOMBIO (DÉconvolution de la contribution de la COMbustion de la BIOmasse aux PM₁₀ dans la vallée de l'Arve).

Un premier chapitre fait un bilan des connaissances actuelles sur l'aérosol atmosphérique, aussi bien ses caractéristiques physico-chimiques apportées par ses origines variées et lui conférant des propriétés influençant le climat et la santé humaine, que les méthodes permettant d'attribuer ses sources. Un accent est mis sur les méthodes de déconvolution par l'utilisation de modèles récepteurs et du modèle Aethalomètre. Ce chapitre s'attache également plus particulièrement à la source « combustion de la biomasse », problème majeur en vallée de l'Arve et dans de nombreuses régions du monde où la dynamique atmosphérique favorise l'accumulation des polluants.

Le second chapitre présente les moyens mis en place pour répondre aux objectifs du projet, la stratégie d'échantillonnage des PM₁₀ et les méthodes analytiques utilisées pour leur caractérisation chimique. Un bilan des campagnes de mesure réalisées sur trois sites de la vallée de l'Arve choisis pour leurs caractéristiques spécifiques est également présenté.

Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation chimique globale des PM₁₀ et de leurs sources, mises en lumière par une spéciation chimique complète. Il est suivi du Chapitre 4 s'intéressant plus particulièrement aux émissions de la combustion du bois où un certain nombre de traceurs chimiques est plus spécifiquement considéré. Le modèle Aethalomètre, moyen rapide de déconvolution de sources, est présenté dans ce chapitre et confronté aux mesures de traceurs chimiques pour une validation de l'utilisation de cette méthodologie dans un contexte de vallée alpine. Ces étapes sont cruciales pour l'utilisation de méthodologies de déconvolution et de quantification des sources.

Enfin, à partir des caractérisations chimiques des sources d'émission de PM₁₀ exposées dans cette étude et dans la littérature, un dernier chapitre présente le développement d'une méthode d'estimation des sources (PMF) utilisant des composés organiques considérés comme traceurs de sources spécifiques. La détermination d'un coefficient permettant une estimation de la fraction des PM issue de la combustion du bois est finalement développée dans ce dernier chapitre, et ce coefficient est utilisé pour obtenir une estimation de cette fraction sur la période d'étude.

CHAPITRE 1 : ÉTAT DE L'ART

A. PROBLEMATIQUES GENERALES DE LA POLLUTION PARTICULAIRE.....	6
1. CONTEXTE GLOBAL	6
1.1. Impact climatique	6
1.2. Impact sanitaire	8
1.3. Réglementation	8
2. CARACTERISTIQUES PHYSIQUES ET CYCLE DE VIE DES PARTICULES.....	9
2.1. Mécanismes de formation	9
2.2. Distribution en taille.....	10
2.3. Transport et dépôts	12
3. L'AEROSOL ATMOSPHERIQUE : SOURCES ET COMPOSITION CHIMIQUE	15
3.1. Composition globale	15
3.2. Caractéristiques des sources d'émission de particules	16
3.2.1. Processus d'émission primaires	17
3.2.2. Processus d'émission secondaires	20
B. METHODOLOGIES D'ATTRIBUTION DES SOURCES	21
1. METHODOLOGIES QUALITATIVES	21
2. METHODOLOGIES QUANTITATIVES	22
2.1. Approche mono-traceur.....	23
2.2. Positive Matrix Factorization (PMF).....	26
2.2.1. Modèles récepteurs.....	26
2.2.2. Principe du modèle PMF	26
2.2.3. Développement du modèle PMF	28
2.3. Modèle Aethalomètre	30
2.4. Mesure du radiocarbone	32
C. PROBLEMATIQUE DE LA COMBUSTION DE LA BIOMASSE	32
1. CONTRIBUTIONS DES EMISSIONS DE LA COMBUSTION DE BIOMASSE DANS LE MONDE.....	32
2. PROGRAMMES DE RENOUVELLEMENT D'APPAREILS DE CHAUFFAGE AU BOIS.....	34
3. PROBLEMATIQUES REGIONALES VIS-A-VIS DES VALLEES ALPINES	38
D. OBJECTIFS ET STRATEGIES D'ETUDES.....	41

A. Problématiques générales de la pollution particulaire

L'atmosphère est un milieu essentiellement gazeux dans lequel se trouvent des particules sous forme solide ou liquide appelées communément aérosols atmosphériques. Ces particules se distinguent en différentes populations de par leur composition chimique et leur granulométrie. Les propriétés physico-chimiques de cette matière particulaire (PM, Particulate Matter) sont fortement liées à leurs sources d'émission naturelles ou anthropiques mais également à leurs évolutions dans l'atmosphère. Ces particules sont aujourd'hui reconnues pour avoir des conséquences néfastes sur le climat et la santé humaine.

1. Contexte global

1.1. Impact climatique

Même si les particules sont émises localement, elles ont des conséquences aux niveaux local et régional mais également au niveau global. Leur impact sur le climat est aujourd'hui prouvé, affectant le bilan radiatif de trois manières différentes. La composition chimique, la distribution spatiale et les caractéristiques physiques (taille et forme) des aérosols sont des paramètres essentiels pour l'estimation de leur impact radiatif.

D'une part, du fait de leur capacité d'absorption et de diffusion, les particules peuvent modifier le rayonnement solaire incident et le rayonnement tellurique. Ceci constitue l'effet direct et semi-direct des aérosols (Figure 1). Les aérosols peuvent diffuser une partie du rayonnement solaire incident (de longueurs d'ondes comprises entre 0,1 et 3 μm) engendrant un refroidissement (forçage radiatif direct négatif) mais certains types d'aérosols, tels que le carbone suie (Black Carbon, BC) considéré comme le deuxième acteur le plus important du changement climatique après le CO_2 (Bond et al., 2013), peuvent absorber l'énergie solaire provoquant un réchauffement de l'atmosphère (forçage radiatif direct positif) (Figure 2). Les particules peuvent également interagir avec le rayonnement tellurique (de longueurs d'ondes comprises entre 3 et 100 μm) en absorbant et réémettant partiellement le rayonnement infrarouge émis par la Terre (forçage radiatif direct positif). Cependant, ce forçage est faible pour les particules les plus fines mais non négligeable pour les particules de diamètre supérieur à 2 μm . Le dernier rapport de l'IPCC (2013) estime que le forçage radiatif direct des aérosols cause un refroidissement de $0,27 \pm 0,50 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ (Figure 2). De plus, les aérosols, en absorbant le rayonnement solaire, entraînent des modifications des profils verticaux de température et d'humidité relative et, par conséquent, peuvent avoir un impact sur les conditions de formation des nuages et leur extension géographique (Ackerman et al., 2000). C'est l'effet semi-direct des aérosols.

D'autre part, les aérosols peuvent également modifier la microphysique des nuages par leurs propriétés physico-chimiques et leur durée de vie, c'est l'effet indirect (Figure 1). Cet effet est lié à la capacité de l'aérosol à servir de noyau de condensation (CCN, Cloud Condensation Nuclei) lorsqu'il est constitué de composés hydrophiles (Penner et al., 2001). Deux processus distincts gouvernent l'effet radiatif indirect. Le premier correspond à la modification de l'albédo du nuage : la taille des gouttelettes diminue lorsque la concentration en particules augmente (Twomey, 1974) entraînant une augmentation de la quantité de gouttelettes ainsi qu'une augmentation de la quantité de rayonnement solaire réémis (forçage radiatif négatif). Le second effet est lié à la diminution de la taille des gouttelettes en présence

d'aérosols qui peut altérer la capacité précipitante du nuage (diminution des précipitations) et donc augmenter la durée de vie du nuage et son effet refroidissant pour la surface terrestre (forçage radiatif négatif) (Albrecht, 1989). Une meilleure connaissance de la composition de la matière particulaire se révèle alors importante permettant ainsi de connaître le caractère hydrophile ou hydrophobe des particules lié directement à leur capacité à servir de CCN (McFiggans et al., 2006).

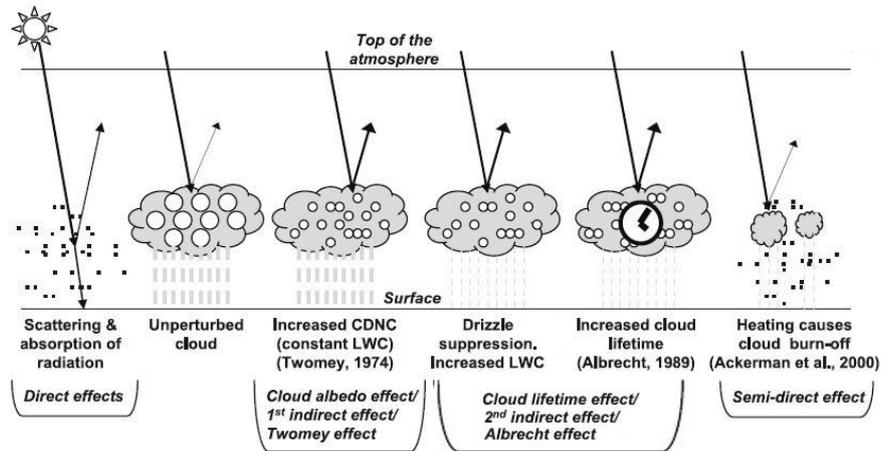


Figure 1 : Représentation schématique des effets radiatifs direct, semi-direct et indirects (Source : IPCC, 2007)

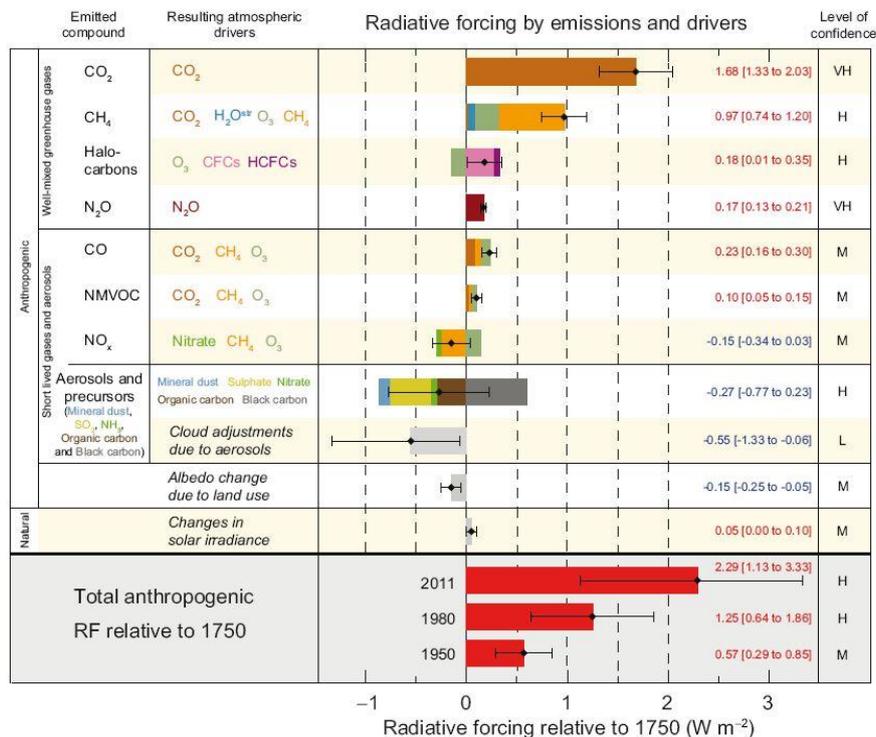


Figure 2 : Estimation du forçage radiatif en 2011 par rapport à 1750 (Source : IPCC, 2013).

À l'échelle globale, l'effet de refroidissement dû aux aérosols est compensé par le réchauffement dû aux gaz à effet de serre. Cependant, à l'échelle régionale, dans des zones de

fortes concentrations particulières, l'effet radiatif des particules peut être plus important que celui des gaz à effet de serre.

1.2. Impact sanitaire

L'émission d'aérosols dans l'atmosphère provoque des épisodes de pollution particulière aux échelles locale et régionale avec des répercussions sur la qualité de l'air, et par conséquent sur la santé humaine. C'est au début du 19^{ème} siècle que de grandes quantités de polluants gazeux et particuliers commencent à être rejetées dans l'atmosphère avec l'industrialisation et l'urbanisation massive, et qu'apparaissent alors les premières préoccupations pour la santé. Les effets sanitaires de cette pollution ont été mis en évidence lors d'événements extrêmes. C'est en 1909, à Glasgow, qu'un premier lien est fait entre pollution particulière et impact sanitaire où environ 1 000 morts ont été attribués à un smog lors d'un épisode de conditions météorologiques stables. En décembre 1952, un smog londonien provoqua la mort de 4 000 personnes en 15 jours et plus de 8 000 dans les mois suivants (Wilkins, 1954). Par la suite, Dockery et al. (1993) ont montré pour la première fois, grâce à une étude réalisée sur six villes américaines, la relation directe existant entre santé publique et taux d'exposition aux particules. Des études toxicologiques ont également montré l'impact des particules sur les fonctions respiratoires, les crises d'asthme et la hausse de décès par maladies cardio-vasculaires (Delfino et al., 2005 ; Donaldson et al., 2001). Des études ont également montré la relation entre maladie respiratoire et concentration de particules dans l'air (Dockery and Pope, 1994 ; Seaton et al., 1995). Ces particules peuvent véhiculer des composés toxiques, allergènes, mutagènes ou cancérigènes tels que les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), les pesticides, les dioxines ou les métaux lourds, pouvant atteindre les poumons puis être absorbés par le sang et les tissus. La nocivité des particules dépend de leur composition mais également de leur taille. En effet, les particules les plus fines (diamètre inférieur à 2,5 µm) peuvent pénétrer profondément dans le système respiratoire et atteindre les bronchioles et alvéoles pulmonaires, tandis que les particules de taille plus importante sont arrêtées par les voies respiratoires supérieures (Berico et al., 1997 ; Oberdörster et al., 2005).

1.3. Réglementation

Les enjeux sanitaires de la pollution atmosphérique ont entraîné une pression politique importante qui a mené à l'établissement de directives européennes dans le but d'abaisser les émissions de polluants et d'améliorer la qualité de l'air. En 1996, la Loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Énergie (LAURE), établie en France, rend obligatoire la surveillance de la qualité de l'air par l'État, la définition d'objectifs de qualité et l'information du public. Cette loi est également à l'origine de plusieurs outils de planification d'actions et d'organisation à différentes échelles territoriales. Ainsi, elle prescrit l'élaboration de Plans Régionaux de la Qualité de l'Air (PRQA). Ce type de plan, basé sur les inventaires d'émissions, l'évaluation de la qualité de l'air et les impacts, vise à fixer des objectifs à plus ou moins long terme afin de prévenir ou réduire la pollution atmosphérique. Des Plans de Protection de l'Atmosphère (PPA) peuvent également être élaborés dans les agglomérations de plus de 250 000 habitants et ont pour but de diminuer les concentrations des polluants réglementés afin d'atteindre des valeurs inférieures aux seuils fixés et de définir des modalités de procédure d'alerte. La problématique

de la pollution atmosphérique est également à l'origine de Plans de Déplacements Urbains (PDU) établis pour les agglomérations de plus de 100 000 habitants afin d'organiser les transports par le développement des transports collectifs urbains et intercommunaux et les modes de transport propres, le stationnement et l'aménagement de la voirie (Atmo France, 2016 ; Ministère de l'écologie du développement durable et de l'énergie).

Depuis 2000, le ministère a mis en place des Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) qui assurent la surveillance de la qualité de l'air et l'information auprès du public. Des valeurs limites à respecter ont alors été instaurées pour 12 polluants considérés comme dangereux pour l'homme. Parmi ces polluants réglementaires se trouvent les particules atmosphériques, les HAP, les métaux lourds, et certains gaz. Le Tableau 1 rassemble les valeurs limites (niveaux à ne pas dépasser) et les valeurs cibles (niveaux à atteindre, dans la mesure du possible, afin de prévenir ou de réduire les effets nocifs sur la santé et l'environnement) applicables pour les PM, les métaux lourds et les HAP. En 1999, une première directive a été mise en place afin de fixer des valeurs limites en air ambiant pour différents polluants dont les particules (directive 1999/30/CE). C'est seulement en 2004 que les métaux lourds et les HAP en air ambiant sont soumis à une réglementation fixant des seuils (directive 2004/107/CE). En 2008, la directive 2008/50/CE concernant la qualité de l'air ambiant en Europe a vu le jour afin de fixer des exigences portant sur la surveillance des différents polluants et notamment les particules. De plus, dans le cadre du Plan National Santé Environnement (PNSE 2), un Plan Particules a été mis en place en 2010 visant à renforcer la prévention de la pollution par les particules et de celle provenant des transports, de l'industrie et du secteur tertiaire et résidentiel.

Polluants	Type de seuil	Type de moyenne	Valeurs à respecter et dépassements autorisés					
			2007	2008	2009	2010	2012	2015
PM ₁₀	valeur limite	annuelle	40 µg.m ⁻³					
		journalière	50 µg.m ⁻³ avec 35 jours par an de dépassement autorisé					
PM _{2,5}	valeur cible	annuelle	20 µg.m ⁻³					
	valeur limite	annuelle				29 µg.m ⁻³	27 µg.m ⁻³	25 µg.m ⁻³
HAP (Benzo(a)pyrène)	valeur cible	annuelle	1 ng.m ⁻³					
Arsenic	valeur cible	annuelle	6 ng.m ⁻³					
Cadmium	valeur cible	annuelle	5 ng.m ⁻³					
Nickel	valeur cible	annuelle	20 ng.m ⁻³					
Plomb	valeur limite	annuelle	0,5 µg.m ⁻³					

Tableau 1 : Valeurs limites et valeurs cibles des polluants surveillés définies par le Code de l'environnement - Article R221-1 (PPA de la Vallée de l'Arve, 2012)

2. Caractéristiques physiques et cycle de vie des particules

2.1. Mécanismes de formation

Les aérosols sont émis dans l'atmosphère par une grande variété de sources et par des mécanismes de formation différents, leur conférant des tailles et des compositions chimiques variées. Les particules peuvent être d'origine naturelle, telles que les poussières minérales ou

les cendres volcaniques, mais également d'origine anthropique comme les particules issues de la combustion de fuel fossile. Les sources d'émission de particules seront détaillées par la suite dans la partie A.3.2. Deux types d'aérosols peuvent être distingués selon leur processus de formation : les aérosols primaires et les aérosols secondaires.

Les aérosols primaires sont émis directement dans l'atmosphère par différents mécanismes : par action mécanique du vent sur les roches, les sols ou les sables, par des processus de combustion tels que les feux de forêts ou les unités d'incinération, par les éruptions volcaniques, par des processus biologiques conduisant à l'émission de pollens ou de débris végétaux, par des activités industrielles telles que la construction de bâtiments ou encore par usure de matériaux de synthèse tels que les pneus et les revêtements des routes.

Les aérosols secondaires sont formés dans l'atmosphère par des processus de transformation et de condensation de composés gazeux. Certains composés gazeux, appelés précurseurs d'aérosols, peuvent conduire, à travers diverses transformations chimiques, telles que l'oxydation, à des composés de plus faibles tensions de vapeur se condensant et formant la matière particulaire. Les principaux précurseurs gazeux sont les Composés Organiques Volatiles (COV), les oxydes de soufre et d'azote (SO_x , NO_x) et l'ammoniac (Buseck and Adachi, 2008 ; Seinfeld and Pandis, 2006).

2.2. Distribution en taille

La diversité des sources et des mécanismes d'émission induit une multiplicité de particules de tailles et de compositions chimiques variées. Ces particules peuvent avoir un diamètre aérodynamique allant de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de micromètres. Le diamètre aérodynamique correspond au diamètre d'une particule sphérique, d'une masse volumique de 1 g.cm^{-3} et ayant la même vitesse de chute que la particule considérée. Les particules de diamètre inférieur à $2,5 \mu\text{m}$ sont dites « fines » tandis que les particules de diamètre supérieur à $2,5 \mu\text{m}$ sont dites « grossières ». Dans une atmosphère moyenne, il existe quatre modes principaux de distribution (Seinfeld and Pandis, 1998 ; Whitby, 1978) (Figure 3) :

- le mode ultrafin (ou mode de nucléation) représentant les aérosols de diamètre (D_p) inférieur à $0,02 \mu\text{m}$, formés par condensation de vapeur lors de processus de combustion ou par nucléation de molécules de gaz. Du fait de leur très grand nombre, et en particulier proches des sources de combustion, ces particules coagulent très rapidement, formant des CCN. Ce type de particules a donc une faible durée de vie dans l'atmosphère et évolue rapidement vers le mode d'accumulation.
- le mode d'Aitken (aérosols dont le diamètre est compris entre $0,02$ et $0,1 \mu\text{m}$), souvent regroupé avec le mode de nucléation, provenant principalement de la coagulation de particules ultrafines (Kulmala et al., 2004).
- le mode fin ou mode d'accumulation (aérosols dont le diamètre est compris entre $0,1 \mu\text{m}$ et $2,5 \mu\text{m}$) comprenant les particules de combustion et les particules résultant de la condensation de vapeur sur les particules de ce mode et de la coagulation des particules du mode de nucléation. Ces particules sont petites mais coagulent trop lentement pour atteindre le mode grossier. Ainsi, elles ont une durée de vie relativement longue (environ deux semaines) et contribuent aux effets de visibilité des aérosols atmosphériques. Elles sont éliminées par dépôts secs ou humides (Anastasio and Martin, 2001).
- le mode grossier représentant les aérosols de diamètre supérieur à $2,5 \mu\text{m}$ formés par des processus mécaniques anthropiques, tels que l'agriculture, l'industrie, les

exploitations minières, et naturels, tels que le soulèvement de poussières désertiques ou les embruns marins. Du fait de leur taille, les particules grossières se déposent rapidement à la surface de la Terre et sont éliminées par sédimentation, ainsi leur durée de vie dans l'atmosphère est de seulement quelques heures (Buseck and Adachi, 2008).

Les particules sont caractérisées par leur taille, leur volume, leur surface spécifique et leur nombre et sont généralement représentées par une distribution granulométrique (Figure 3). D'un point de vue réglementaire, les particules sont différenciées selon leur diamètre aérodynamique. On distingue les PM_{10} de diamètre inférieur à $10\ \mu\text{m}$, les $PM_{2,5}$ de diamètre inférieur à $2,5\ \mu\text{m}$ et les PM_1 de diamètre inférieur à $1\ \mu\text{m}$.

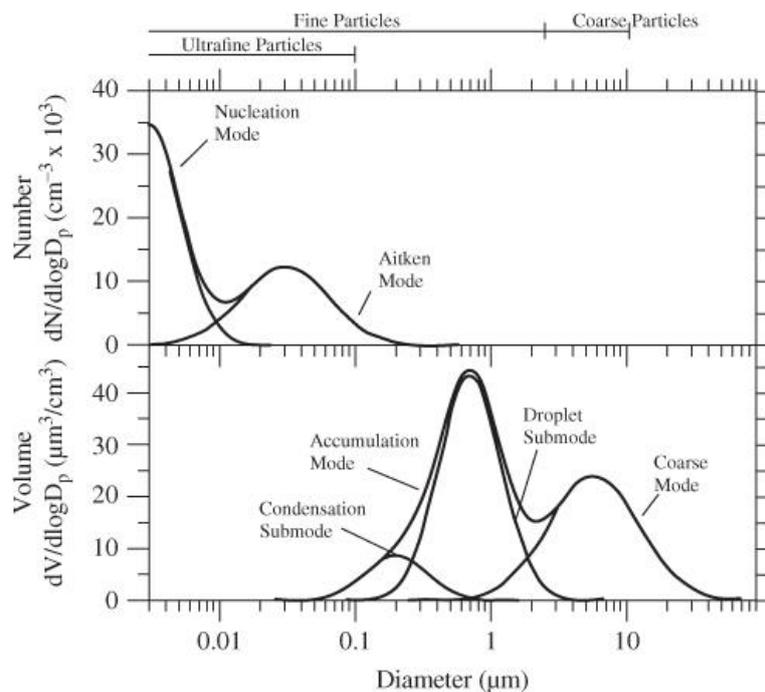


Figure 3 : Distribution en nombre et en volume des particules atmosphériques en fonction du diamètre (Seinfeld and Pandis, 2006)

La taille des particules dépend de leur origine et donc de leur composition chimique. La Figure 4, représentant la distribution granulométrique en masse (en $n\ \text{équivalent}\cdot\text{m}^{-3}$) d'un aérosol typiquement urbain, indique que les aérosols en mode d'accumulation ($0,1 < D_p < 2,5\ \mu\text{m}$) et en mode grossier ($D_p > 2,5\ \mu\text{m}$) sont dominés par de fortes concentrations en ammonium, sulfate et nitrate. Les aérosols en mode grossier sont également caractérisés par la présence de calcium et de sodium.

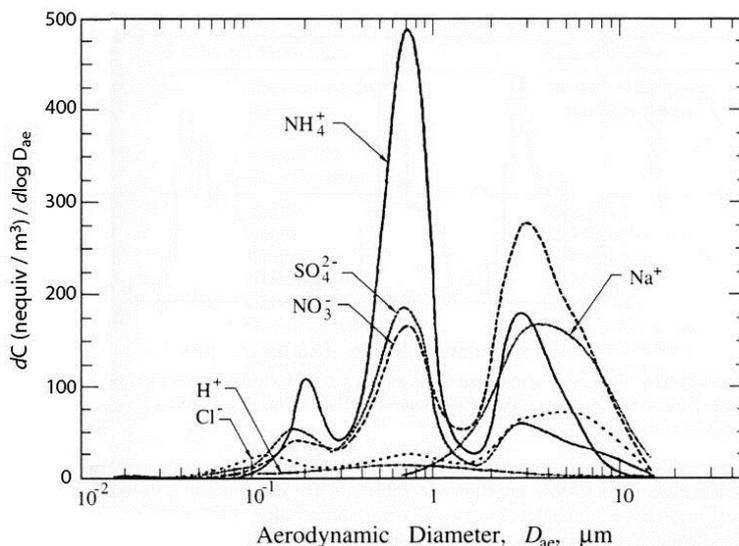


Figure 4 : Distribution en taille de plusieurs types d'aérosols à Claremont, CA (Wall et al., 1988)

Les particules atmosphériques grossières constituent la fraction granulométrique la plus importante en masse. Ce sont des particules primaires naturelles ou anthropiques issues de processus mécaniques d'émissions (poussières terrigènes, embruns marins, particules volcaniques, débris de pneus, débris végétaux, pollens, etc.) (Kiehl and Rodhe, 1995 ; Lelieveld et al., 2002 ; Putaud et al., 2004a). Les particules fines et ultrafines ne représentent, quant à elles, pas plus de quelques pourcents de la masse totale des particules mais sont les plus importantes en nombre. Ce sont des particules primaires anthropiques telles que les suies ou secondaires naturelles et anthropiques (sulfates, ammonium, composés organiques) issues de processus chimiques (Kiehl and Rodhe, 1995 ; Lelieveld et al., 2002 ; Putaud et al., 2004a).

2.3. Transport et dépôts

Après leur émission dans l'atmosphère, les différentes espèces gazeuses et particulaires vont subir un transport horizontal et vertical sous l'effet des mouvements de l'air, et peuvent se transformer sous l'effet du rayonnement solaire et des réactions chimiques telles que des réactions d'oxydation ou de processus de transfert entre phases gazeuse et particulaire. Selon leur durée de vie dans l'atmosphère, les constituants ont des impacts à des échelles géographiques et temporelles plus ou moins grandes (Figure 5) :

- les espèces à courte durée de vie ont un impact local, générant des phénomènes de pollution atmosphérique, notamment dans les zones urbaines ou industrielles,
- les espèces à longue durée de vie sont susceptibles d'être transportées à grande distance ou à haute altitude et ont donc un impact sur le climat ou sur l'effet de serre.

Dans le cas des aérosols, leurs durées de vie dans l'atmosphère varient de quelques heures à quelques semaines et ils peuvent donc parcourir jusqu'à plus de 10 000 km (Prospero, 1999 ; Uematsu et al., 1983).

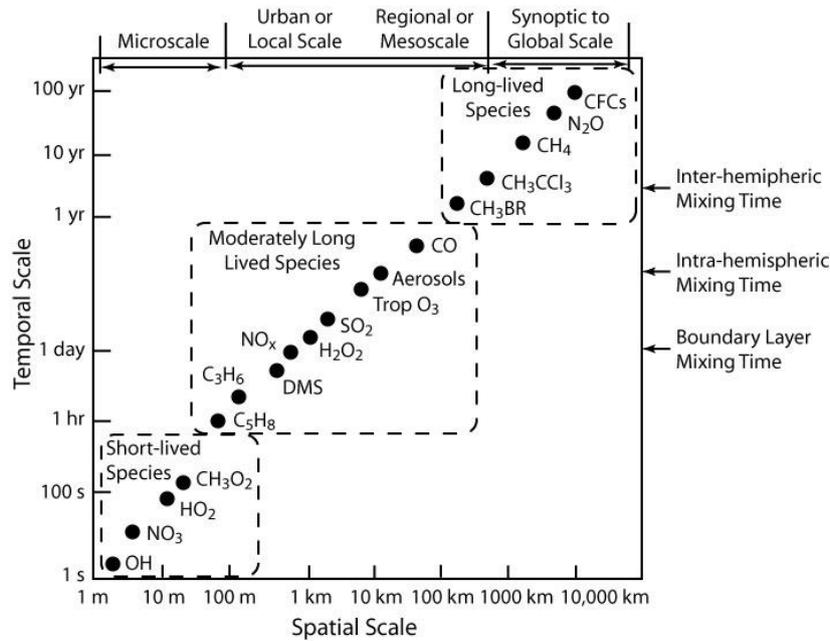


Figure 5 : Échelles spatiale et temporelle de composés atmosphériques (Seinfeld and Pandis, 1998)

La répartition des polluants à la surface de la planète dépend également des conditions géophysiques : stabilité verticale, conditions météorologiques, répartition des vents dans la troposphère et échanges entre la troposphère et la stratosphère.

Dans l'atmosphère, la troposphère peut se diviser en deux parties. La couche limite est directement influencée par la surface du sol et les molécules qui y sont présentes réagissent avec un temps de réponse à une perturbation de la surface de l'ordre de l'heure. Cette couche se trouve alors en régime turbulent. La troposphère libre, située à une certaine distance de la surface, où le fluide se déplace librement, est une zone non turbulente (Delmas et al., 2005). La journée, l'épaisseur de la couche limite varie entre quelques centaines de mètres en hiver et peut atteindre 1 à 2 km en été. De plus, cette épaisseur peut varier selon les conditions (circulation de grande échelle, mais aussi caractéristiques de la surface) car cette couche de l'atmosphère est influencée directement par l'interaction avec la surface terrestre.

Les masses d'air peuvent subir différents types de transport : des échanges turbulents, des transports verticaux et des transports horizontaux. La différence de vitesse de l'air, appelée aussi cisaillement, près de la surface peut générer le développement de tourbillons turbulents. En effet, la couche limite diurne est caractérisée par une forte turbulence qui a deux origines : un forçage thermique dû à des flux verticaux de chaleur et un forçage dynamique dû aux frottements de l'air à la surface (en raison du relief et des obstacles à la surface du sol) (Delmas et al., 2005 ; Moppert, 2006). Les transports verticaux vont également permettre la dispersion des polluants sans qu'il y ait de mélange entre les différentes couches de l'atmosphère. On peut les classer suivant différentes échelles (Moppert, 2006) (Figure 6) :

- la convection (des thermiques),
- le soulèvement orographique ou géographique : accélération ou décélération du vent liée à la topographie,
- l'échelle synoptique : subsidence en conditions anticycloniques, ascendance en conditions dépressionnaires.

Le transport horizontal est également primordial dans l'étude du transport des particules car la dispersion de celles-ci par le vent est importante. C'est notamment en son absence que les pics

de pollution les plus élevés peuvent être observés. Le vent horizontal peut être convergent ou divergent (Figure 6).

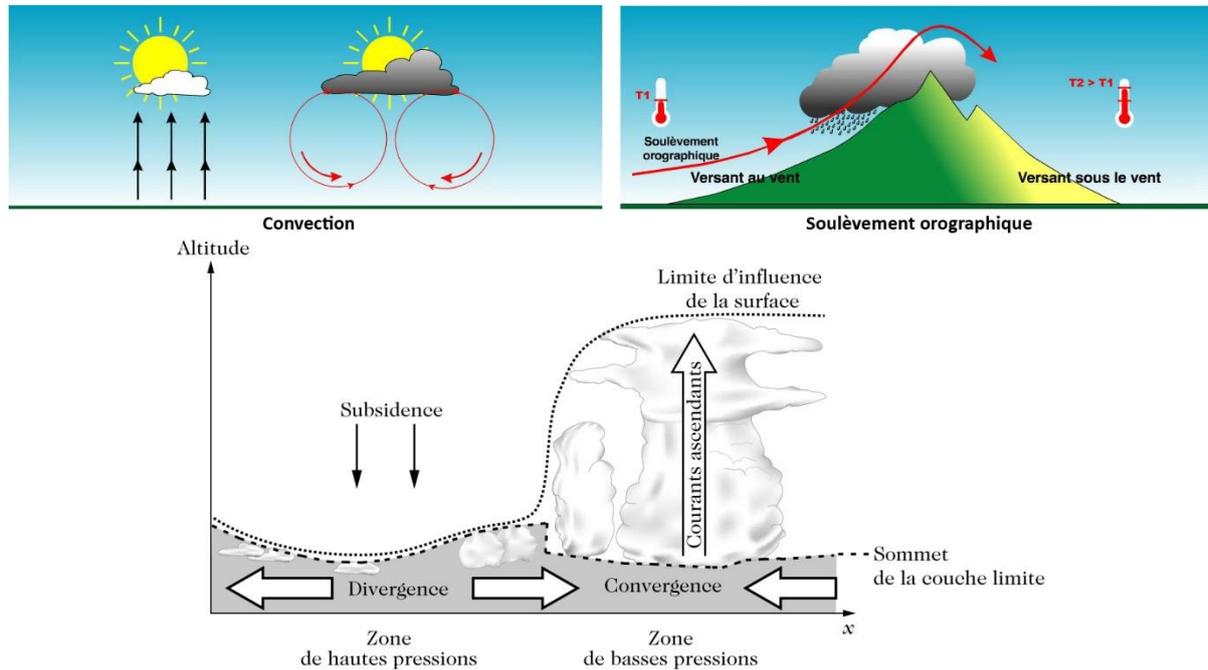


Figure 6 : Schémas des mouvements verticaux et horizontaux des masses d'air (Delmas et al., 2005 ; Météo France)

Certains phénomènes agissent sur ces paramètres de dispersion des polluants et donc sur les niveaux de concentrations (Delmas et al., 2005). C'est le cas des nuages par la condensation de la vapeur d'eau augmentant la dispersion des polluants alors entraînés dans ceux-ci. C'est également le cas de l'urbanisation conférant une rugosité plus importante à l'écoulement que les régions rurales, et permettant une augmentation de la turbulence mécanique. Les contrastes de température et de stabilité dus à des irrégularités de la surface génèrent également des brises géographiques comme les brises de pente et de vallée et les brises de mer et de terre. Les brises orographiques sont largement observées en vallées alpines et seront présentées en détail dans la partie C.3.

Certaines particules peuvent également atteindre la stratosphère via les courants atmosphériques et les vents.

L'élimination des particules de l'atmosphère peut se faire par deux processus différents : dépôt sec (par temps sec) et dépôt humide (en présence de précipitations) (Seinfeld and Pandis, 1998) (Figure 7). Les dépôts secs correspondent à une sédimentation des aérosols les plus gros ($D_p > 1 \mu\text{m}$) et sont principalement dépendants des caractéristiques de l'aérosol, des propriétés de la surface de dépôt et des conditions de météorologie et de turbulence. Lors de dépôts humides, les particules peuvent être déposées avec les gouttes lors des précipitations, soit par coagulation ou nucléation des particules au sein d'un nuage (« rainout »), soit par captage par les gouttes de pluie sous le nuage (« washout »).

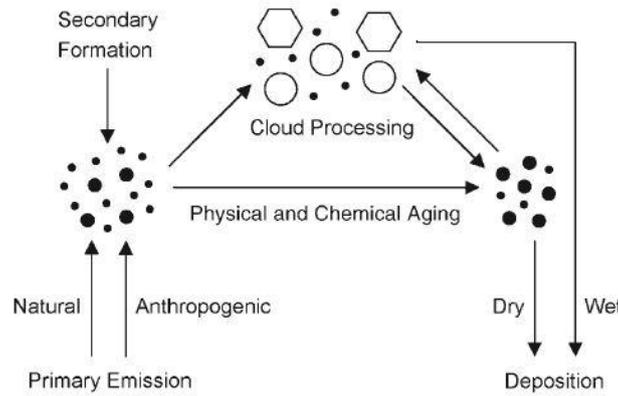


Figure 7 : Cycle atmosphérique des aérosols (Pöschl, 2005)

3. L'aérosol atmosphérique : sources et composition chimique

3.1. Composition globale

Les particules atmosphériques sont constituées d'une très grande variété de composés chimiques organiques et inorganiques. Leur composition chimique varie suivant leurs sources d'émission mais également les processus physico-chimiques qui ont lieu au cours du transport des particules. Ainsi, l'étude de la composition chimique de l'aérosol atmosphérique permet de caractériser les origines et les processus contribuant à l'évolution des concentrations observées sur un site d'étude.

Les aérosols sont constitués d'eau, de matière carbonée, d'espèces ioniques, de métaux et d'éléments traces. La proportion de chaque composé varie suivant l'origine des particules. En effet, un aérosol d'origine naturelle est constitué principalement d'espèces ioniques, de métaux et d'éléments traces tandis que les aérosols d'origine anthropique sont caractérisés par des proportions de matière carbonée plus importantes (Figure 8) (Heintzenberg, 1989 ; Heintzenberg et al., 2000 ; Putaud et al., 2004b).

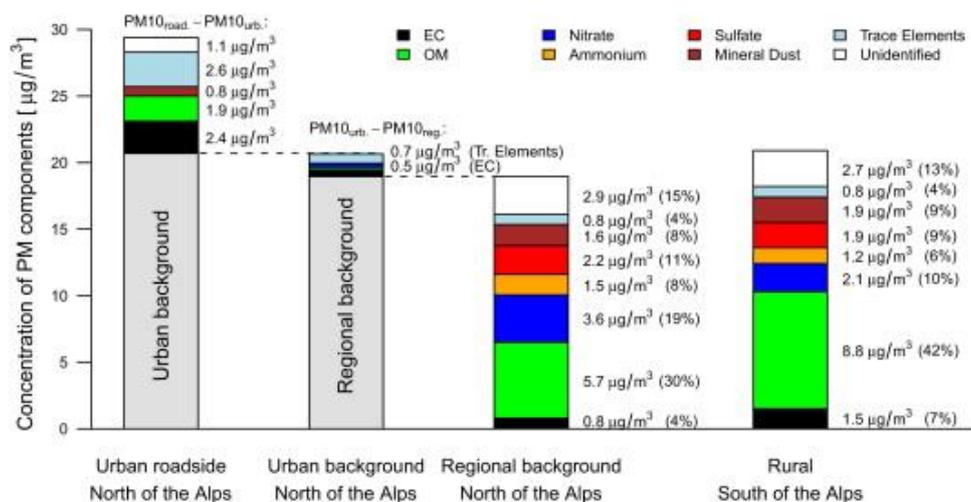


Figure 8 : Composition chimique des PM_{10} pour des sites alpins de différentes typologies (Gianini et al., 2012b)

La fraction carbonée est constituée de matière organique (OM) et de carbone élémentaire (EC) et peut représenter jusqu'à plus de 70 % de la masse des PM (Favez et al., 2010 ; Jimenez et al., 2009). L'EC, également appelé carbone suie ou Black Carbon (BC) est constitué d'atomes de carbone polymérisés et non fonctionnalisés. Sa structure s'apparente à celle du graphite impur (Seinfeld and Pandis, 1998). La différence entre EC et BC réside dans la technique d'analyse : l'EC est analysé par méthode thermo-optique à partir de prélèvement sur filtres tandis que le BC est déterminé par méthode purement optique de mesure de l'absorption de l'aérosol. Le carbone élémentaire est émis directement dans l'atmosphère par des processus de combustion incomplète de combustibles fossiles ou de biomasse (Seinfeld and Pandis, 1998). La matière organique peut être, quant à elle, émise directement dans l'atmosphère ou résulter de l'oxydation de certains Composés Organiques Volatils (COV) (Seinfeld and Pandis, 1998). Les composés organiques formant l'OM sont extrêmement nombreux et il est impossible d'identifier et de quantifier l'ensemble de ces composés. La masse de l'OM n'est pas mesurée directement mais est déterminée grâce aux mesures de carbone organique (OC) auxquelles un facteur correctif est appliqué afin de prendre en compte le niveau de fonctionnalisation du carbone organique hydrogéné et oxygéné (Aiken et al., 2008 ; Pang et al., 2006). Le ratio OM/OC est fortement dépendant des sources d'émission, des localités et des saisons. En effet, Turpin et Lim (2001) recommandent d'utiliser un ratio de 1,6 et de 2,1 pour les aérosols urbains et ruraux. Grâce à la mesure directe de l'OM au moyen d'un Aerosol Mass Spectrometer (AMS), il est possible de déterminer ce ratio par comparaison à la mesure d'OC de prélèvements sur filtres pour différentes typologies de sites en air ambiant. Un ratio mesuré en atmosphère ambiant allant jusqu'à 1,29 est obtenu pour la combustion d'hydrocarbures (similaire au ratio de véhicules diesel), 1,7 pour la combustion de la biomasse et peut atteindre 2,5 pour un aérosol oxygéné vieilli (Aiken et al., 2008 ; Mohr et al., 2012). En période hivernale, des ratios de 1,7 - 1,8 ont été calculés sur des sites impactés par la combustion de la biomasse (Elsasser et al., 2012 ; Favez et al., 2010).

La fraction inorganique est constituée d'espèces ioniques, de métaux et d'éléments traces. Le sulfate non marin (SO_4^{2-}), le nitrate (NO_3^-) et l'ammonium (NH_4^+) représentent une part importante de la fraction ionique de l'aérosol atmosphérique et sont majoritairement d'origine secondaire, issus de gaz précurseurs pouvant être d'origine naturelle ou anthropique (Seinfeld and Pandis, 1998). La composante minérale, d'origine terrigène ou anthropique (remise en suspension de particules par les véhicules par exemple), est constituée de métaux tels que l'aluminium, le silicium, le fer, etc. et peut représenter jusqu'à 25 % de la masse des PM sur des sites sous influence de zones arides ou de transport longue distance de poussières crustales (Putaud et al., 2004b). Enfin, la composante marine constituée de chlorure, de sodium, de magnésium, de calcium et de potassium représente une part importante des aérosols naturels. Cette part diminue lorsque le site d'étude est éloigné d'une côte.

3.2. Caractéristiques des sources d'émission de particules

Les émissions naturelles d'aérosols atmosphériques sont liées à tout processus naturel de formation des particules (érosion éolienne, feux de forêts, pollens, etc.) alors que les émissions anthropiques sont liées aux activités humaines (combustion de combustibles fossiles, labours, etc.). La Figure 9 présente les contributions relatives de chaque source émettrice de PM_{10} identifiée à différentes espèces chimiques pour trois sites suisses de typologies différentes.

Parmi les sources identifiées, des sources primaires et secondaires ressortent. Les sources primaires sont les poussières minérales, caractérisées par la présence d'aluminium ou encore de calcium, la combustion de la biomasse, source importante de carbone organique, mais également le trafic routier. Les sources secondaires sont caractérisées par une forte présence de nitrates, sulfates et d'ammonium et peuvent provenir de la conversion des gaz aussi bien émis naturellement que par les activités humaines.

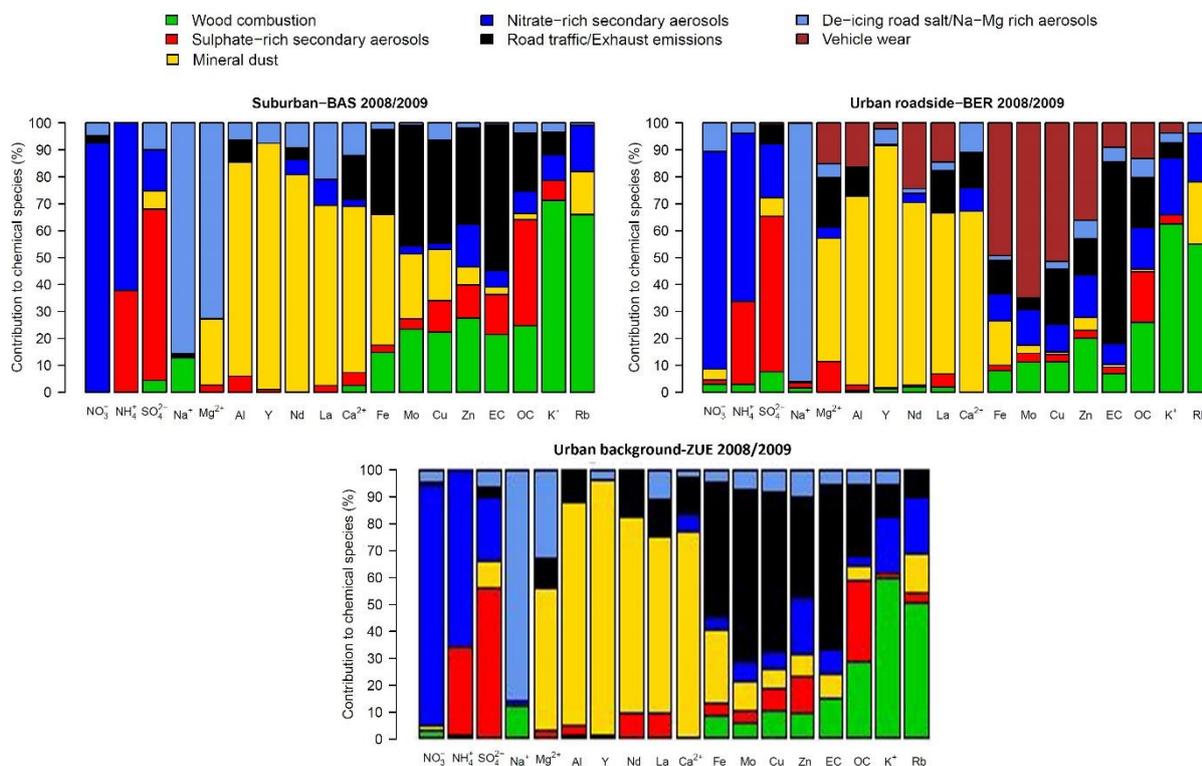


Figure 9 : Contributions relatives des facteurs PMF à des espèces chimiques sur des sites suisses de typologies différentes (Basel, Bern et Zürich) (Gianini et al., 2012a)

3.2.1. Processus d'émission primaires

a. Sources terrigènes

Parmi les sources primaires d'aérosols atmosphériques, le sol représente l'un des principaux émetteurs avec, non seulement les particules provenant de la croûte terrestre mais également celles provenant des végétaux dont le sol est recouvert.

Les poussières terrigènes sont émises directement dans l'atmosphère par l'action du vent et peuvent provenir de l'érosion des sols ou de grandes étendues désertiques. Elles contribuent pour environ 45 % de la masse totale des aérosols atmosphériques (Duce et al., 1991). La quantité d'aérosols injectés dans l'atmosphère est proportionnelle à la vitesse du vent. Ces particules, présentes principalement dans le mode grossier, sont caractérisées par la prédominance d'éléments constituant la croûte terrestre : magnésium (Mg^{2+}), calcium (Ca^{2+}), cobalt, fer, manganèse, strontium, titane, silicium et aluminium (Putaud et al., 2004b). Ces composés sont utilisés comme traceurs de cette source et permettent de déterminer la masse des PM issue de cette source (Alastuey et al., 2016 ; Malm et al., 1994). Les activités anthropiques

telles que les cimenteries, le transport routier ou les activités agricoles (travail du sol et récoltes) sont également à l'origine de la remise en suspension des particules du sol.

En outre, les éruptions volcaniques sont à l'origine de l'émission dans l'atmosphère d'aérosols primaires essentiellement inorganiques (composés soufrés et métalliques tels que le titane, le fer, l'aluminium et le manganèse), provenant de la désagrégation du magma et de l'érosion des parois de la cheminée.

b. Sources biogéniques

Les aérosols d'origine biogénique sont essentiellement organiques. Ils peuvent être émis directement dans l'atmosphère sous forme de pollens, bactéries, virus et fragments de plantes sous l'action du vent. La composition chimique de ces aérosols est caractérisée par la présence de nombreux composés organiques (Graham et al., 2003) :

- les sucres (sucrose, glucose, fructose),
- les sucres-alcools ou polyols (glycérol, arabitol, sorbitol, mannitol, inositol), marqueurs de l'activité biogénique des sols, et notamment l'activité fongique (Bauer et al., 2008),
- les acides gras (acide oléique, acide hexadécanoïque, etc.) indiquant un apport biogénique à partir de résidus de lipides de la microflore (bactéries, algues, champignons, etc.) (< C₂₀), des cires épicuticulaires de plantes vasculaires (> C₂₀) (Rogge et al., 1993c ; Simoneit, 1989).

c. Source saline

Cette source est caractérisée par la composition des sels de mer. En effet, les aérosols marins sont produits par éclatement de bulles d'air à la surface de l'eau ou par création d'embruns marins sous l'action du vent. Ces particules sont principalement constituées de chlorure (55 % en masse), de sodium (31 %), de sulfates (8 %), de magnésium (4 %), de calcium (1 %) et de potassium (1 %) (Pio et al., 1996 ; Seinfeld and Pandis, 1998). O'Dowd et de Leeuw (2007) ont également montré la présence de composés aliphatiques et partiellement oxydés (acides carboxyliques) et d'HULIS dans la fraction soluble des aérosols marins. De plus, la présence des ions Cl⁻, Na⁺ et Mg²⁺ peut également être liée, en particulier dans les zones froides hivernales, à l'épandage de sel sur les routes (Air Rhône-Alpes, 2012). La composition de ces sels se caractérise aussi par la présence de nitrate et d'ammonium, espèces inexistantes dans la composition du sel de mer.

d. Combustion de la biomasse

La combustion de la biomasse peut être d'origine naturelle (feux de forêts) ou anthropique (chauffage résidentiel) et est une source importante de PM₁₀, en particulier du fait du chauffage résidentiel. Le chauffage au bois est le mode de chauffage le plus émetteur en particules et peut contribuer à plus de 50 % de la masse des PM₁₀ (Herich et al., 2014). Les particules émises par ce type de combustion sont des aérosols carbonés. Afin de différencier les sources principales de pollution dans l'atmosphère, le ratio EC/OC peut être utilisé, celui-ci étant toujours inférieur à 1 pour des émissions de combustion de biomasse (Fine et al., 2002 ; Schmidl et al., 2008b) et de 1,89 pour les émissions de combustion de combustibles fossiles (El Haddad et al., 2009).

Les aérosols provenant de la combustion de la biomasse sont caractérisés par de nombreux composés organiques spécifiques (Fine et al., 2002 ; Fine et al., 2004a ; Fine et al., 2004b ; Simoneit, 2002) dont le composé majoritaire est le lévoglucosan :

- les monosaccharides anhydres : le lévoglucosan (1,6-anhydro- β -D-glucopyranose), produit de dégradation de la cellulose par pyrolyse à une température supérieure à 300 °C (Shafizadeh, 1984), se trouve uniquement dans la phase particulaire de l'aérosol (Simoneit et al., 1999). Ce procédé conduit également à la formation de deux isomères : le galactosan et le mannosan. Le lévoglucosan, considéré comme stable dans l'atmosphère, est utilisé comme traceur principal de ce type de combustion (Fraser and Lakshmanan, 2000 ; Locker, 1988). Cependant de récentes études ont montré que le lévoglucosan pouvait être oxydé en présence de radicaux OH \cdot (Hoffmann et al., 2010) et que sa concentration peut varier en fonction de l'incorporation des aérosols dans des gouttelettes d'eau, de l'activité photochimique et du temps de séjour dans l'atmosphère (Hennigan et al., 2010).
- les méthoxyphénols : issus de la thermo-dégradation de la lignine par pyrolyse, ils sont également émis par la combustion de biomasse et sont présents en phase particulaire et gazeuse (Rogge et al., 1998 ; Schauer et al., 2001). Ce sont des composés organiques polaires semi-volatils et ils sont uniquement émis dans l'atmosphère par ce type de combustion (Simpson et al., 2005). Certaines études ont montré la réactivité des méthoxyphénols dans l'atmosphère et leur possible transformation en catéchol ou en acide hydroxybenzoïque au cours de leur transport (Hawthorne et al., 1992 ; Simoneit and Elias, 2000).
- le potassium : il peut aussi être considéré comme traceur de la combustion de la biomasse du fait de sa forte abondance dans les émissions de ce type de combustion (Fine et al., 2002 ; Fine et al., 2004a ; Fine et al., 2004b ; Schauer et al., 2001).
- les HAP : ils sont émis majoritairement par la combustion du bois (jusqu'à 50 % des HAP) (Collet, 2002 ; Pissot, 2011).

e. Combustion de combustibles fossiles

Le transport routier constitue la source principale d'émission de particules issues de la combustion de combustibles fossiles. Il est à l'origine de deux types de particules : les particules émises à l'échappement et celles émises hors échappement (érosion des routes, débris de freins). Ces particules sont principalement composées de matière carbonée mais contiennent également des composés soufrés, des ions solubles dans l'eau et des résidus métalliques (Schauer and Cass, 2000 ; Schauer et al., 1999). Un certain nombre de composés organiques (traceurs des émissions à l'échappement) et inorganiques peuvent être utilisés comme traceurs de cette source de combustion :

- les HAP et leurs dérivés (nitro-HAP, HAP méthylés),
- les alcanes dont les chaînes sont plus ou moins longues suivant le type de combustible utilisé (essence ou diesel) (Schauer et al., 1999, 2002),
- les hopanes, hydrocarbures triterpénoïdes présents uniquement dans les huiles lubrifiantes et le pétrole brut, et souvent utilisés comme traceurs univoques des émissions véhiculaires directes (El Haddad et al., 2009),
- les métaux sont considérés comme traceurs pour des émissions hors échappement même s'il en existe également dans les émissions à l'échappement mais en de plus faible

quantité (Kam et al., 2012). Par exemple, le cuivre, le fer, l'antimoine ou encore le baryum sont considérés comme traceurs de l'usure des freins (Harrison et al., 2012 ; Harrison et al., 2003 ; Thorpe and Harrison, 2008).

Tout comme le trafic routier, le chauffage résidentiel au charbon, au fioul ou au gaz naturel constitue également une source d'aérosols composés d'HAP et de leurs dérivés, de divers hydrocarbures, d'hopanes, d'alcanes, etc. (Oros and Simoneit, 2000 ; Rogge et al., 1993d, 1997). Les différentes sources sont notamment identifiées par le ratio EC/OC : 6 pour le fioul domestique (Rogge et al., 1997) et 0,079 pour le gaz naturel (Rogge et al., 1993d), mais également par le profil chimique des hydrocarbures identifiés.

f. Sources industrielles

Le secteur industriel se caractérise par une multitude de sous-secteurs et de procédés tels que les raffineries, l'industrie métallurgique, l'industrie chimique, la pétrochimie, les usines d'incinération des ordures ménagères, les centrales thermiques, etc. Les émissions de particules et leur composition chimique varient fortement entre ces différents secteurs suivant les procédés utilisés, l'âge des installations ou encore les systèmes de traitement des rejets. Malgré la diversité chimique des particules émises par le secteur industriel, celui-ci est caractérisé par une forte présence d'HAP et de métaux (Cazier et al., 2011). Par exemple, l'industrie pétrochimique est caractérisée par la présence de nickel et de vanadium (Querol et al., 2002) alors que l'industrie métallurgique est mise en évidence par la présence de plomb, d'argent, de césium et de rubidium (Alleman et al., 2010). Une étude a récemment montré la présence d'HAP soufrés, dont le majoritaire est le benzo[b]naphtho(2,1-d)thiophène, dans les émissions de l'industrie du carbone (Golly et al., 2015).

3.2.2. Processus d'émission secondaires

Les aérosols secondaires, formés dans l'atmosphère par conversion gaz-particules, peuvent être constitués de composés inorganiques ou organiques.

a. Aérosols inorganiques secondaires

Les sulfates et les nitrates forment les aérosols inorganiques secondaires (AIS). Leurs précurseurs gazeux sont le dioxyde de soufre (SO₂), les oxydes d'azote (NO_x comprenant NO et NO₂) et l'ammoniac (NH₃). Le SO₂ est émis par la combustion de combustibles fossiles (charbon, fioul), certains procédés industriels ainsi que par les émissions volcaniques qui peuvent également émettre d'autres composés gazeux (H₂S, HCl, HF). L'oxydation du diméthylsulfure (DMS), produit par les algues marines, peut également conduire à la formation de sulfates (Seinfeld and Pandis, 1998). Les NO_x sont quant à eux émis par le trafic routier et la production d'énergie. L'agriculture, par la fertilisation des cultures par épandage d'engrais azotés et de lisier (effluents d'élevage), contribue majoritairement à l'émission de NH₃, précurseur de particules secondaires. Les contributions des AIS peuvent atteindre jusqu'à 70 % de la masse des PM₁₀, les contributions maximales étant observées sur des sites ruraux et minimales sur des sites de proximité routière (Belis et al., 2013 ; Putaud et al., 2010).

b. Aérosols organiques secondaires

Les aérosols organiques secondaires (AOS) sont formés par photo-oxydation et conversion gaz-particule de COV d'origine naturelle ou anthropique (Chung and Seinfeld, 2002). Des études ont montré la variabilité de leur contribution suivant les saisons qui peut atteindre 76 % du carbone total en été (Gelencsér et al., 2007 ; Kanakidou et al., 2000). Il a été montré que même si les AOS majoritaires sont biogéniques et formés à partir de COV émis par la végétation, leur formation implique le dépôt de produits d'oxydation d'aérosols condensables sur les aérosols organiques préexistants dont leur présence dans l'atmosphère est accentuée par les activités humaines (Kanakidou et al., 2000).

Les aérosols d'origine biogénique peuvent être émis directement dans l'atmosphère ou provenir de la conversion gaz-particules de composés produits par l'oxydation de molécules organiques gazeuses émis par les végétaux (terpènes) (Kanakidou et al., 2005). Les acides carboxyliques à courte chaîne (monocarboxyliques, dicarboxyliques et tricarboxyliques) (acide oxalique, acide malonique, etc.) ont été identifiés en tant que constituants d'aérosols organiques omniprésents pouvant provenir de réactions photochimiques secondaires dans l'atmosphère (Grosjean et al., 1978 ; Kawamura et al., 1996). En atmosphère marine, l'acide méthanesulfonique (MSA) provenant de l'oxydation du DMS (Seinfeld and Pandis, 1998) émis par les algues marines (Saltzman et al., 1983 ; Zhang et al., 2014) est également indicateur de AOS.

La combustion de la biomasse est également une source d'AOS. En effet, les méthyl-nitrocatechols ont été montré comme étant des constituants importants des aérosols secondaires de ce type de combustion (Iinuma et al., 2010 ; Kitanovski et al., 2012a ; Kitanovski et al., 2012b). Ils sont issus de la photo-oxydation de crésols en présence d'oxydes d'azote (NO_x).

B. Méthodologies d'attribution des sources

Dans l'étude de la pollution par les particules fines, il est important de bien définir les sources émettrices de PM, qu'elles soient naturelles ou anthropiques, et de pouvoir estimer leur influence pour déterminer les sources majoritaires sur un site d'étude. Différentes méthodologies existent et se développent à partir de données obtenues par analyse chimique des particules collectées sur des filtres ou par mesure en continu des aérosols.

1. Méthodologies qualitatives

Les méthodes qualitatives s'appuient sur des concentrations en traceurs de sources mesurées à l'émission. En effet, les mesures réalisées sur le site récepteur sont confrontées aux mesures à l'émission pour estimer les sources de particules.

Une première méthode qualitative consiste en l'étude des profils chimiques de certaines familles de composés chimiques tels que les HAP, les alcanes ou encore les méthoxyphénols. Les profils chimiques, correspondant aux concentrations relatives d'un composé par rapport à la somme des composés d'une même famille, permettent de donner des informations non seulement sur la source majoritaire observée sur le site d'étude (véhiculaire, industrielle, combustion de la biomasse, etc.) (El Haddad et al., 2009 ; Fine et al., 2004b ; Golly et al., 2015

; Rogge et al., 1993a, b) mais également sur les caractéristiques d'une source donnée, comme par exemple l'essence de bois brûlée (bois dur ou tendre) (Fine et al., 2002 ; Fine et al., 2004a ; Fine et al., 2004b ; Schauer et al., 2001).

Il est également possible d'évaluer qualitativement l'influence des différents types de combustion grâce à une seconde méthode basée sur l'utilisation de ratios spécifiques entre espèces d'une même famille chimique ou de familles différentes : c'est l'approche ratio-ratio qui a été mise en place par Robinson et al. (2006). Elle permet non seulement de donner une information sur les sources de pollution mais également sur le vieillissement des composés. Les composés utilisés dans cette approche doivent être présents en phase particulaire et stables dans l'atmosphère. Les ratios retrouvés le plus souvent dans la littérature utilisent des HAP présents principalement en phase particulaire normalisés par l'EC mais cette approche a également été développée avec d'autres familles de composés chimiques telles que les hopanes permettant d'évaluer l'influence des émissions de carburants (El Haddad et al., 2011). La normalisation par rapport à l'EC permet de s'affranchir des évolutions de concentrations liées aux processus de dispersion atmosphérique et permet de mieux distinguer les sources de combustion même si certaines sources restent encore difficiles à séparer telles que la combustion de la biomasse (Figure 10). Cette approche est basée sur les hypothèses que les émissions sont de nature constante au cours du temps et que le ratio est conservé avec l'intensité des émissions. La représentation comporte des points caractéristiques de sources déterminés à partir de mesures à l'émission. Les courbes reliant deux points source représentent des situations de mélange des sources. La position des ratios obtenus à partir de mesures de concentrations en air ambiant donne alors une indication des influences des sources de combustion de particules sur le site récepteur.

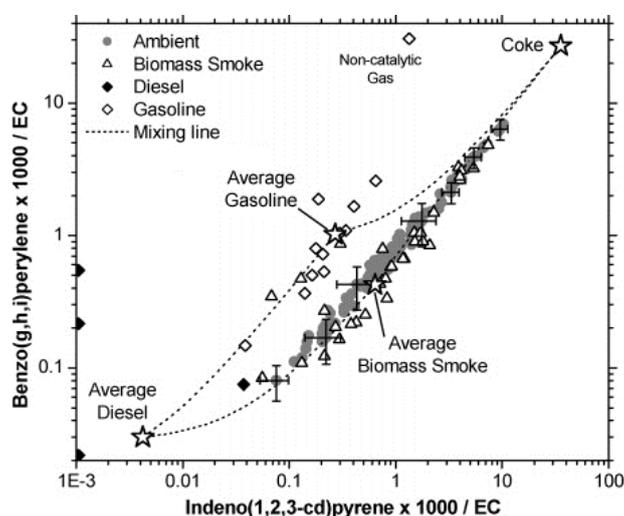


Figure 10 : Approche ratio-ratio $B(ghi)P/EC$ vs IP/EC pour visualiser les différentes sources d'émission de PM en air ambiant (Robinson et al., 2006)

2. Méthodologies quantitatives

Les méthodes quantitatives, basées sur des résolutions d'équations empiriques ou des modèles mathématiques, permettent d'estimer les contributions des différentes sources

d'émission de particules sur un site donné (le site récepteur) à partir des caractéristiques chimiques des PM mesurées.

2.1. Approche mono-traceur

L'approche mono-traceur est basée sur la résolution d'équations empiriques basées sur des ratios spécifiques de concentrations de composés traceurs de sources mesurées à l'émission. Ces ratios sont considérés comme fixes suite à l'émission des composés. Bien qu'il existe de nombreuses incertitudes quant à l'utilisation des différents ratios qui peuvent être influencés par les conditions atmosphériques ou de prélèvement de l'aérosol (évaporation, condensation ou oxydation), cette méthode constitue une première approche rapide de quantification des contributions de sources telles que les sels marins, les poussières crustales ou encore la combustion de biomasse (Piot, 2011 ; Puxbaum et al., 2007).

Les contributions des sels marins peuvent être exprimées de plusieurs manières :

- soit de manière simpliste en considérant que les sels marins sont essentiellement constitués de chlorure de sodium (Chan et al., 1997) :

$$[sea\ salt] = [Na^+] \times 2,54$$

avec $[Na^+]$: concentration en sodium mesurée
et le facteur 2,54 correspondant au rapport masse molaire de NaCl / masse molaire de Na^+

- soit en prenant en compte les principaux ions formant les sels marins et la composition chimique de référence de l'eau de mer (Putaud et al., 2010) :

$$\begin{aligned} [sea\ salt] &= [Na^+] \times \left[1 + \left(\frac{K^+}{Na^+} \right)_{ss} + \left(\frac{Mg^{2+}}{Na^+} \right)_{ss} + \left(\frac{Ca^{2+}}{Na^+} \right)_{ss} + \left(\frac{Cl^-}{Na^+} \right)_{ss} + \left(\frac{SO_4^{2-}}{Na^+} \right)_{ss} \right] \\ &= [Na^+] \times 3,25 \end{aligned}$$

avec $[Na^+]$: concentration en sodium mesurée

$$\begin{aligned} \left(\frac{K^+}{Na^+} \right)_{ss} &= 0,036 ; \quad \left(\frac{Mg^{2+}}{Na^+} \right)_{ss} = 0,12 ; \quad \left(\frac{Ca^{2+}}{Na^+} \right)_{ss} = 0,038 ; \quad \left(\frac{Cl^-}{Na^+} \right)_{ss} = 1,8 ; \\ \left(\frac{SO_4^{2-}}{Na^+} \right)_{ss} &= 0,252 \quad (\text{Nozaki, 1997}) \end{aligned}$$

- soit en prenant en compte la perte possible de chlorure lors du prélèvement de l'aérosol ou dans l'atmosphère (Putaud et al., 2010) par interaction de NaCl avec des espèces acides résultant de la formation de HCl ou de NH_4Cl qui peut être volatilisé dans l'atmosphère (Harrison and Pio, 1983 ; Seinfeld and Pandis, 1998):

$$\begin{aligned} [sea\ salt] &= [Cl^-] + [Na^+] \times \left[1 + \left(\frac{K^+}{Na^+} \right)_{ss} + \left(\frac{Mg^{2+}}{Na^+} \right)_{ss} + \left(\frac{Ca^{2+}}{Na^+} \right)_{ss} + \left(\frac{SO_4^{2-}}{Na^+} \right)_{ss} \right] \\ &= [Cl^-] + [Na^+] \times 1,47 \end{aligned}$$

avec $[Na^+]$: concentration en sodium mesurée

$[Cl^-]$: concentration en chlorure mesurée

$$\left(\frac{K^+}{Na^+}\right)_{ss} = 0,036 ; \left(\frac{Mg^{2+}}{Na^+}\right)_{ss} = 0,12 ; \left(\frac{Ca^{2+}}{Na^+}\right)_{ss} = 0,038 ; \left(\frac{SO_4^{2-}}{Na^+}\right)_{ss} = 0,252$$

(Nozaki, 1997)

Les deux premières méthodes ne prenant pas en compte la perte en chlorure qui peut affecter une grande fraction de cet ion (Jaffrezo, 1987) et tendre à surestimer la contribution du sel dans les aérosols, la troisième méthode sera utilisée préférentiellement par la suite. De plus, une étude menée en région Rhône-Alpes sur l'influence du salage des routes a montré que même si les trois méthodes donnaient des résultats relativement proches, la dernière représente l'estimation la plus fine (Air Rhône-Alpes, 2012).

Les contributions des poussières crustales peuvent être exprimées suivant la même méthode de différentes manières à partir des concentrations mesurées en calcium, sodium, métaux et éléments traces :

- soit seulement à partir de deux espèces ioniques majeures (Putaud et al., 2004b) sachant que la matière crustale ne contient pas seulement les ions calcium :

$$\begin{aligned} [mineral\ dust] &= 5,6 \times [nssCa^{2+}] = 5,6 \times ([Ca^{2+}] - [ssCa^{2+}]) \\ &= 5,6 \times ([Ca^{2+}] - [Na^+] \times 0,038) \end{aligned}$$

avec $[Na^+]$: concentration en sodium mesurée

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

- soit à partir de mesure de métaux et d'éléments traces (Malm et al., 1994) représentant davantage la composition minéralogique des poussières crustales :

$$[min.\ dust] = 2,20 \times [Al] + 2,49 \times [Si] + 1,63 \times [Ca] + 2,42 \times [Fe] + 1,94 \times [Ti]$$

avec $[Al]$: concentration en aluminium mesurée

$[Si]$: concentration en silicium mesurée

$[Ca]$: concentration en calcium mesurée

$[Fe]$: concentration en fer mesurée

$[Ti]$: concentration en titane mesurée

- soit à partir des concentrations des éléments minéraux exprimés sous forme d'oxydes (Alastuey et al., 2016) :

$$\begin{aligned} [min.\ dust] &= [Al_2O_3] + [SiO_2] + [Fe_2O_3] + [TiO_2] + [P_2O_5] + [nssCaO] \\ &\quad + [nssMgO] + [nssNa_2O] + [dustK_2O] \end{aligned}$$

avec $[Al_2O_3] = 1,89 \times [Al]$ (Querol et al., 2001)

$[SiO_2] = 3 \times [Al_2O_3]$ (Querol et al., 2001)

$[Fe_2O_3] = 1,43 \times [Fe]$

$[TiO_2] = 1,67 \times [Ti]$

$$\begin{aligned}
 [P_2O_5] &= 2,29 \times [P] \\
 [nssCaO] &= 1,4 \times nssCa = 1,4 \times ([Ca] - 0,038 \times [Na^+]) \\
 [nssMgO] &= 1,66 \times nssMg = 1,66 \times ([Mg] - 0,12 \times [Na^+]) \\
 [nssNa_2O] &= 1,35 \times nssNa = 1,35 \times (0,12 \times [Al]) \text{ (Moreno et al., 2006)} \\
 [dustK_2O] &= 1,2 \times dustK = 1,2 \times (0,31 \times [Al]) \text{ (Moreno et al., 2006)}
 \end{aligned}$$

Les deux dernières méthodes ont l'avantage de prendre en compte toute la diversité minéralogique des sources à l'origine de ces poussières, et notamment la troisième qui prend en compte l'ensemble des oxydes métalliques, y compris MgO, Na₂O et K₂O. L'utilisation de cette dernière sera alors favorisée mais nécessite une caractérisation chimique fine de l'aérosol atmosphérique.

Il est également possible d'estimer la contribution de la combustion de la biomasse au carbone organique, à la matière organique ou encore au PM₁₀ par l'approche mono-traceur. Ces méthodes sont régulièrement utilisées pour l'estimation de cette source de PM (Caseiro et al., 2009 ; Herich et al., 2014 ; Jordan et al., 2006a ; Piot, 2011 ; Pissot, 2011). Ces contributions sont calculées à partir de concentrations en lévoglucosan, OC, OM ou PM₁₀ mesurées en air ambiant et de ratios à l'émission qui peuvent être très variables suivant le type de bois brûlés ou les conditions de combustion (Fine et al., 2002 ; Schmidl et al., 2008b) :

$$\text{Contribution à l'OC(\%)} = \frac{[\text{lévoglucosan}] \times \left(\frac{[OC]}{[\text{lévoglucosan}]} \right)_{\text{émission}}}{[OC]} \times 100$$

$$\text{Contribution à l'OM(\%)} = \frac{[\text{lévoglucosan}] \times \left(\frac{[OM]}{[\text{lévoglucosan}]} \right)_{\text{émission}}}{[OM]} \times 100$$

$$\text{Contribution aux PM}_{10}(\%) = \frac{[\text{lévoglucosan}] \times \left(\frac{[PM_{10}]}{[\text{lévoglucosan}]} \right)_{\text{émission}}}{[PM_{10}]} \times 100$$

avec [lévoglucosan] : concentration en lévoglucosan mesurée
 [OC], [OM], [PM₁₀] : concentrations respectives en carbone organique, matière organique et PM₁₀ mesurées
 $\left(\frac{[OC]}{[\text{lévoglucosan}]} \right)_{\text{émission}}$; $\left(\frac{[OM]}{[\text{lévoglucosan}]} \right)_{\text{émission}}$; $\left(\frac{[PM_{10}]}{[\text{lévoglucosan}]} \right)_{\text{émission}}$: ratios calculés à partir des mesures de lévoglucosan, OC, OM et PM₁₀ effectués à l'émission.

Les ratios à l'émission issus de la littérature et souvent utilisés sont les suivants :

- $\frac{OC}{\text{lévoglucosan}} = 7,35$ pour les bois durs d'après Fine et al. (2002)
- $\frac{OM}{\text{lévoglucosan}} = 1,4 \times \frac{OC}{\text{lévoglucosan}}$ d'après Fine et al. (2001) et Puxbaum et al. (2004)
- $\frac{PM_{10}}{\text{lévoglucosan}} = 10,7$ d'après Schmidl et al. (2008b) et Caseiro et al. (2009).

2.2. Positive Matrix Factorization (PMF)

2.2.1. Modèles récepteurs

Un certain nombre de modèles mathématiques permet d'identifier et d'estimer les contributions des différentes sources d'émission de particules atmosphériques : les modèles de dispersion à partir des sources basés sur des inventaires d'émissions (Eldering and Cass, 1996) et les modèles dits « modèles récepteurs » basés sur leurs concentrations et leur évolution temporelle sur un site récepteur (Gordon, 1988 ; Henry et al., 1984 ; Hopke, 1991 ; Watson, 1984). L'avantage des modèles récepteurs repose sur le fait qu'ils s'appuient sur des mesures de composés chimiques de l'aérosol prélevé dans l'environnement ambiant (le site d'étude). La Figure 11 présente les principaux types de modèles récepteurs se distinguant par le niveau de connaissance requis des sources d'émission et le nombre d'échantillons nécessaires à une attribution des sources par les différents modèles (Viana et al., 2008). Les modèles récepteurs les plus couramment utilisés sont le CMB (Chemical Mass Balance), nécessitant une très bonne connaissance des sources à l'émission mais pouvant être appliqué dès un échantillon unique, et le modèle PMF (Positive Matrix Factorization) qui ne requiert, au contraire, que peu de connaissance des sources émettrices mais un très grand nombre d'échantillons.

Durant la dernière décennie, le nombre d'études utilisant les modèles récepteurs n'a cessé d'augmenter. Des comparaisons et critiques de ces différents modèles ont été menées permettant de mettre en évidence les problèmes à pallier (Belis et al., 2013 ; Viana et al., 2008). Afin d'harmoniser les méthodologies d'attribution des sources par l'utilisation des modèles récepteurs, un guide a été proposé en 2014 en collaboration avec les réseaux européens dans le domaine de la modélisation de la qualité de l'air (FAIRMODE) et des mesures (AQUILA) (Belis et al., 2014).

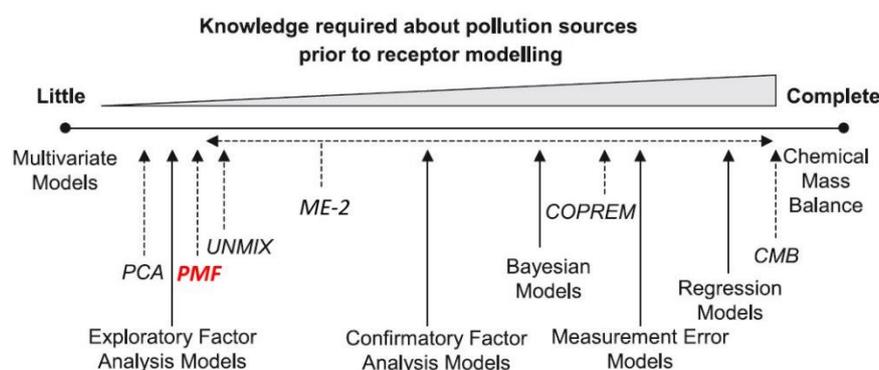


Figure 11 : Méthodologies d'estimation des contributions des sources de particules basées sur des modèles récepteurs (Viana et al., 2008) (PCA : Principal Components Analysis - PMF : Positive Matrix Factorization - ME-2 : Multilinear Engine 2 - COPREM : CONstrained Physical REceptor Model - CMB : Chemical Mass Balance)

2.2.2. Principe du modèle PMF

Dans le but de déterminer le nombre de sources influençant les concentrations en PM_{10} sur les sites d'étude, leur composition chimique et leur contribution à la masse des PM, le modèle PMF a été choisi pour ce projet.

Le modèle PMF de l'US-EPA, conçu par Paatero et Tapper (1993) réalise une analyse factorielle des données d'une longue série temporelle de composés chimiques spécifiques de PM (OC, EC, espèces ioniques, métaux et éléments traces, espèces organiques). Ce modèle nécessite très peu de connaissances préalables des profils des sources d'émission mais doit être appliqué sur une longue série de données.

Ce modèle permet de décomposer une matrice de données, correspondant aux concentrations mesurées, X de taille $(n \times m)$, où n est le nombre d'échantillons et m le nombre d'espèces chimiques, en deux matrices : G correspondant aux contributions des sources d'émission p (aussi appelées facteurs) pour chaque échantillon n , de taille $(n \times p)$ et F correspondant aux profils des sources (composition chimique) de taille $(p \times m)$. La différence entre la mesure X et le modèle $Y = G \cdot F$ est donnée par E , défini comme étant une matrice résiduelle. La PMF résout alors l'équation suivante (Paatero and Tapper, 1994) :

$$X = G \cdot F + E$$

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} \cdot f_{kj} + e_{ij}$$

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 (résidu).

Cette approche effectue une déconvolution en différents facteurs en associant dans chacun des facteurs des fractions de chacune des espèces chimiques reconstruites dont les concentrations évoluent de la même manière. L'identification des facteurs en processus d'émission se fait ensuite grâce aux composés traceurs caractérisant le facteur et à leur répartition dans celui-ci. Ainsi, c'est la reconnaissance géochimique (composition du facteur, identification des traceurs, adéquation avec les cycles saisonniers ou les épisodes spécifiques, etc.) qui permet d'attribuer un processus d'émission à chaque facteur.

La stabilité du modèle est évaluée selon différents critères : la reconstruction des espèces chimiques et les performances statistiques du modèle obtenues suivant les recommandations du rapport du Joint Research Community (Belis et al., 2014) :

- $Q_{\text{true}} / Q_{\text{robust}} < 1,5$ avec Q_{true} : valeur calculée en incluant tous les points et Q_{robust} : valeur calculée excluant les points non modélisés c'est-à-dire ceux avec un résidu trop élevé (> 4). Q est le rapport du résidu sur l'incertitude :

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[\frac{e_{ij}}{u_{ij}} \right]^2 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[\frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} \cdot f_{kj}}{u_{ij}} \right]^2$$

où u_{ij} est l'incertitude pour la concentration de l'espèce j le jour i ,

- bonne reconstruction des concentrations mesurées (coefficients de corrélation reconstruits / mesurés),

- contribution positive des sources identifiées dans l'échantillon ($g_{ik} \geq 0$) et des espèces chimiques dans la source ($f_{kj} \geq 0$) ; et réalité physique de ces sources,
- itérations successives du modèle (bootstrap) > 75 %, c'est-à-dire que la majorité des tests doit correspondre aux mêmes résultats (facteurs, contributions, etc.) et le nombre de facteurs non attribués doit être minimum.

Dans le modèle PMF, les variables d'entrée utilisées sont les concentrations atmosphériques des espèces chimiques ainsi que leur incertitude associée, représentant la fiabilité de chaque mesure. De plus, cela permet de prendre en compte les valeurs manquantes et celles en dessous des limites de détection : chaque valeur inférieure à la limite de détection est remplacée par une valeur égale à $DL/2$ (Polissar et al., 1998). L'incertitude est calculée suivant la méthodologie proposée par Gianini et al. (2012a) et adaptée de Anttila et al. (1995) :

$$u_{ij} = \sqrt{(DL_j)^2 + (CV_j \cdot x_{ij})^2 + (CV_{PM} \cdot x_{ij})^2}$$

- avec
- DL_j : limite de détection de l'espèce j (calculée à partir de deux fois l'écart-type des blancs terrain)
 - CV_j : coefficient de variation de l'espèce j (calculé à partir de l'écart-type obtenu après plusieurs analyses d'un même échantillon divisé par la valeur moyenne de ces mêmes analyses)
 - CV_{PM} : coefficient de variation appliqué à la mesure des PM ($CV_{PM} = 0,03$)
 - x_{ij} : concentration de l'espèce j le jour i .

2.2.3. Développement du modèle PMF

Ce modèle a été développé et est très utilisé pour l'étude des sources de particules atmosphériques. Depuis toujours basé sur des espèces chimiques telles que les métaux, les éléments traces et les espèces ioniques pour la quantification des sources (Anttila et al., 1995 ; Choi et al., 2013 ; Hwang and Hopke, 2006 ; Hwang and Hopke, 2007 ; Kim et al., 2003 ; Kim et al., 2004 ; Lee et al., 1999 ; Lee et al., 2006 ; Polissar et al., 2001 ; Yuan et al., 2006) tel que le montre la Figure 12, il est également développé avec l'utilisation de traceurs moléculaires. Ce modèle nécessitant un grand nombre de mesures, peu d'études basées sur la caractérisation chimique sur filtres de prélèvement se sont attachées à déconvoluer les sources de PM grâce à l'utilisation de traceurs organiques. Des études utilisent principalement les traceurs organiques tels que le lévoglucosan, les HAP, les hopanes ou encore les alcanes (Belis et al., 2011 ; Callén et al., 2014 ; Dutton et al., 2010 ; Heo et al., 2013 ; Jaeckels et al., 2007 ; Larsen et al., 2012 ; Larsen and Baker, 2003 ; Xie et al., 2013 ; Zhang et al., 2009) tandis que très peu utilisent une combinaison des métaux et des marqueurs organiques (Callén et al., 2009 ; Waked et al., 2014 ; Wang et al., 2015). Cette approche PMF est plus largement utilisée et développée pour l'étude de sources à partir de mesures à haute résolution temporelle réalisées par AMS (Aerosol Mass Spectrometer) permettant l'étude de fractions chimiques amenant à la caractérisation des aérosols et des composés organiques volatils et semi-volatils (Lanz et al., 2007 ; Lanz et al., 2010 ; Zhang et al., 2011).

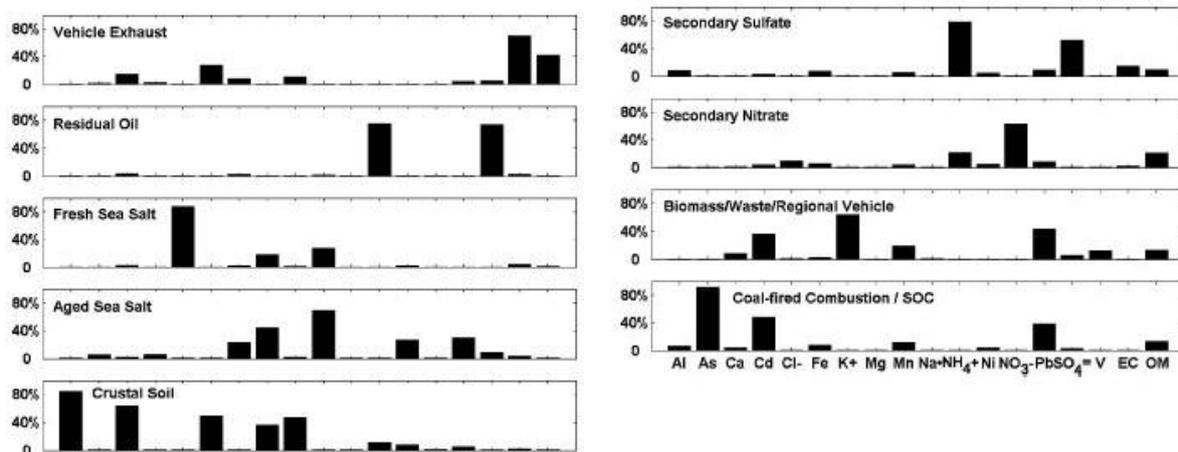


Figure 12 : Exemple de résultats d'identification de facteurs sources par le modèle PMF à partir de données de métaux et d'espèces ioniques caractérisant l'aérosol ($OM = 1,6 \times OC$) (Yuan et al., 2006)

Une limite importante du modèle PMF réside dans le fait que le nombre de facteurs ou le profil des facteurs obtenus par analyse PMF peut ne pas refléter les sources d'émission réelles mais des mélanges de sources compte tenu de la dynamique atmosphérique complexe, de conditions oxydantes intenses, de sources locales, etc. (Escrig et al., 2009). Un outil a alors été développé permettant de résoudre des équations multilinéaires plus complexes que la PMF (modèle bilinéaire) (Paatero, 1999 ; Paatero and Hopke, 2009 ; Paatero et al., 2002) : le ME-2 (Multilinear Engine 2). Ce modèle se présente comme un fichier de script écrit dans un langage de programmation permettant l'incorporation de tâches supplémentaires. Récemment, une interface graphique a été développée par Canonaco et al. (2013) pour effectuer les analyses avec le ME-2. Ce modèle permet l'incorporation de contraintes réduisant les ambiguïtés rotationnelles (c'est-à-dire lorsqu'il n'y a pas de solution unique même s'il y a un minimum local dans le processus d'ajustement par la méthode des moindres carrés) et permettant de réduire la fonction Q (rapport du résidu sur l'incertitude) au minimum. Ces contraintes peuvent inclure des profils de sources connus, des contributions des sources connues ou encore des variables météorologiques (Amato et al., 2010 ; Amato et al., 2009 ; Crespi et al., 2016 ; Escrig et al., 2009 ; Lanz et al., 2007 ; Watson et al., 2008).

Depuis 2014, une nouvelle version du modèle PMF a également été développée (Norris et al., 2014) permettant d'implémenter des contraintes dans les solutions du modèle. Ces contraintes peuvent être données par des expressions (Amato et al., 2015 ; Sofowote et al., 2015) (ratio entre des éléments d'un même profil source, bilan de masse entre les composés d'un même facteur ou de différents facteurs, expression personnalisée où l'utilisateur peut construire tout type d'équation à partir des profils ou des contributions) ou introduites sur les contributions des composés (Amato et al., 2015) (diminution de la contribution au maximum compte tenu d'une limite de variation de la valeur de Q, augmentation de la contribution au maximum, contribution tirée vers une valeur spécifique, contribution forcée à être égale à 0, contribution fixée à sa valeur initiale ou contribution définie par une limite inférieure et supérieure).

Les modèles récepteurs sont largement utilisés pour la déconvolution des sources de particules mais il existe d'autres méthodologies d'attribution des sources basées sur la mesure de l'aérosol carboné : le modèle Aethalomètre et la mesure du radiocarbone (^{14}C).

2.3. Modèle Aethalomètre

La combustion de matière carbonée (gaz, pétrole, charbon et biomasse) émet de nombreux polluants atmosphériques gazeux ou particulaires. Une grande partie de ces aérosols carbonés, dont le carbone suie appelé « Black Carbon » (BC), absorbent la lumière. Ce composé est un traceur primaire de combustion provenant d'aucune autre source. Il est également inerte dans l'atmosphère et peut parcourir de très longues distances (Bodhaine, 1995 ; Hansen et al., 1989 ; Sciare et al., 2009). Il est ainsi possible d'évaluer quantitativement la contribution du trafic routier et de la combustion de biomasse grâce à l'utilisation des caractéristiques d'absorption de ces sources de combustion. En effet, les aérosols provenant majoritairement de la combustion de biomasse, aussi appelés « Brown Carbon », sont constitués de certaines molécules organiques absorbant les longueurs d'onde proches de l'ultraviolet (400 nm) (Kocbach et al., 2006 ; Sun et al., 2007), tandis que les aérosols provenant de combustions fossiles, purement graphitiques, absorbent dans le proche infrarouge (850 - 900 nm) (Kirchstetter et al., 2004). Sandradewi et al. (2008a) ont proposé une méthode de déconvolution des sources de BC grâce à l'utilisation du modèle Aethalomètre mesurant l'absorption suivant sept longueurs d'onde de l'UV à l'IR et permettant ainsi la mesure des propriétés optiques des aérosols.

Le principe de cet appareil est basé sur la mesure de l'atténuation due au dépôt des particules sur une surface S de filtre :

$$ATN = 100 \times \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

avec I_0 l'intensité de la lumière incidente et I l'intensité de la lumière transmise à travers le filtre. L'augmentation de l'atténuation est supposée liée uniquement à l'absorption de lumière par le BC accumulé sur le filtre. Ainsi, la concentration de BC peut être calculée à partir de la variation de l'atténuation à 880 nm:

$$[BC] = \frac{b_{abs}}{\sigma_{abs}} \approx \frac{1}{\sigma_{abs}} \times \frac{S}{Q} \times \frac{\Delta ATN}{\Delta t}$$

où b_{abs} représente le coefficient d'absorption des particules, σ_{abs} la section efficace d'atténuation, Q le débit, et ΔATN le changement d'atténuation dans l'intervalle de temps Δt . Cependant, des corrections sont nécessaires pour corriger les problèmes de linéarité entre la variation d'atténuation et la concentration en BC dus à deux phénomènes : l'un lié à la charge des particules sur le filtre, provoquant une sous-estimation des concentrations en BC, et l'autre lié à la diffusion multiple par les fibres du filtre, provoquant une atténuation de la lumière incidente. Des études ont déterminé différents algorithmes pour corriger ces phénomènes, dont le plus important étant le phénomène de charge (Virkkula et al., 2007 ; Weingartner et al., 2003).

La dépendance du coefficient d'absorption b_{abs} en fonction de la longueur d'onde est décrite grâce à l'exposant Ångström α :

$$b_{abs} = k \times \lambda^{-\alpha}$$

avec k une constante et λ la longueur d'onde de la lumière. Pour les aérosols issus de la combustion de matière fossile, cet exposant possède une valeur proche de 1 (Kirchstetter et al., 2004), tandis que les aérosols provenant de la combustion de la biomasse absorbent plus fortement dans l'ultraviolet et ont un exposant Ångström proche ou supérieur à 2 (Day et al., 2006 ; Kirchstetter et al., 2004 ; Lewis et al., 2008) comme le montre la Figure 13.

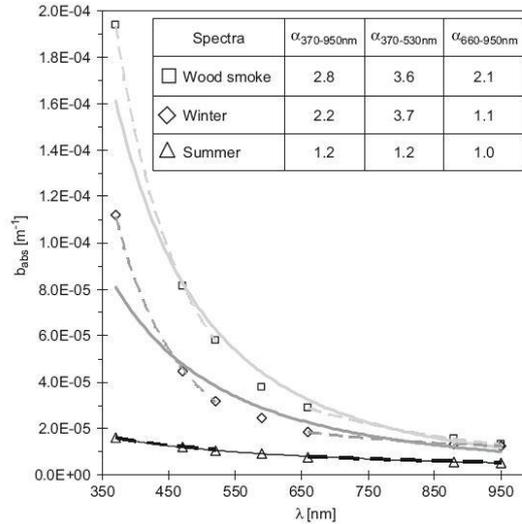


Figure 13 : Dépendance spectrale du coefficient d'absorption au cours de campagnes d'hiver et d'été à Roveredo et lors d'un feu de bois réalisé en laboratoire - Les lignes pleines correspondent aux exposants Ångström adaptés à chaque longueur d'onde (370 - 950 nm) (Sandradewi et al., 2008b)

Le modèle permettant de déconvoluer le BC repose sur l'utilisation des coefficients d'absorption, des longueurs d'onde et des exposants Ångström dans des conditions de combustion de la biomasse (wb) ou des combustions de fuels fossiles (ff) (Sandradewi et al., 2008a) :

$$\frac{b_{abs}(470 \text{ nm})_{ff}}{b_{abs}(950 \text{ nm})_{ff}} = \left(\frac{470}{950}\right)^{-\alpha_{ff}}$$

$$\frac{b_{abs}(470 \text{ nm})_{wb}}{b_{abs}(950 \text{ nm})_{wb}} = \left(\frac{470}{950}\right)^{-\alpha_{wb}}$$

$$b_{abs}(470 \text{ nm}) = b_{abs}(470 \text{ nm})_{ff} + b_{abs}(470 \text{ nm})_{wb}$$

$$b_{abs}(950 \text{ nm}) = b_{abs}(950 \text{ nm})_{ff} + b_{abs}(950 \text{ nm})_{wb}$$

avec $b_{abs}(\lambda)_{ff}$ la fraction de fuel fossile et $b_{abs}(\lambda)_{wb}$ la fraction de combustion de biomasse du coefficient d'absorption.

Actuellement, de nombreux travaux étudient les sources locales de pollution et notamment la combustion de la biomasse grâce à ce modèle (Favez et al., 2009 ; Favez et al., 2010 ; Herich et al., 2011 ; Sandradewi et al., 2008a ; Sandradewi et al., 2008b). Ces études ont mené à un déploiement important des Aethalomètres en France mais également en Europe. Cependant, cet

appareil ne mesurant que les concentrations en BC, un travail reste à faire pour remonter à une déconvolution des PM issues de la combustion de la biomasse à partir de ces données.

2.4. Mesure du radiocarbone

La mesure du radiocarbone (^{14}C) de la fraction carbonée de l'aérosol constitue une méthode efficace de déconvolution des sources de particules atmosphériques permettant de distinguer la part provenant de combustions fossiles (charbon ou pétrole), dépourvues de ^{14}C , de la part issue de combustion de biomasse ou d'émissions biogéniques (Jordan et al., 2006b ; Liu et al., 2013 ; Szidat et al., 2006). Le ^{14}C est produit dans la haute atmosphère par interaction des neutrons secondaires provenant des rayons cosmiques avec l'azote 14 (^{14}N). Il est ensuite oxydé en $^{14}\text{CO}_2$ pour être finalement absorbé par les plantes lors de la photosynthèse (Currie, 1992 ; Heal, 2013). L'atmosphère et la biosphère ont un ratio caractéristique $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ d'environ $1,5 \times 10^{-12}$ (Currie et al., 1989) mais ce ratio varie du fait des activités humaines. En effet, deux phénomènes anthropiques perturbent ce ratio (Heal, 2013) : l'un est un effet de dilution du ^{14}C atmosphérique du fait de l'augmentation du CO_2 émis par les combustions fossiles et l'autre est une libération de ^{14}C dans l'atmosphère lors des essais nucléaires menés dans les années 1950. De ce fait, la biomasse contient des niveaux en ^{14}C similaires à ceux trouvés dans l'atmosphère et ces niveaux dépendront des années de croissance de la plante : ces sources sont considérées comme des sources modernes de carbone. Au contraire, compte tenu de la décroissance radioactive du ^{14}C , les combustibles fossiles plus âgés que son temps de demi-vie ($T_{1/2} = 5730$ ans) ne contiennent plus de ^{14}C . Ainsi, la mesure du radiocarbone de l'aérosol carboné permet de quantifier directement la fraction fossile (f_F) et la fraction non-fossile ou moderne (f_{NF}). Cette fraction moderne correspond actuellement à une valeur d'environ 1,04 $F^{14}\text{C}$ pour l'OC purement biogénique (Hua et al., 2013 ; Levin et al., 2013) et de 1,20 $F^{14}\text{C}$ pour la combustion de biomasse (Reimer et al., 2004) où $F^{14}\text{C}$ est défini comme le rapport de l'activité de l'échantillon sur l'activité d'un standard mesuré la même année (Reimer et al., 2004).

Pour quantifier le ^{14}C , la méthode la plus utilisée consiste à brûler l'échantillon de particules afin de convertir le carbone en CO_2 qui est ensuite réduit en graphite puis analysé grâce à un spectromètre de masse par accélérateur (AMS) (Heal, 2013). Cependant, cette méthode nécessite une quantité relativement importante de carbone sur l'échantillon. Une nouvelle méthode a alors été développée permettant d'analyser de très petits échantillons (10 - 100 μgC) et de limiter la contamination lors du prétraitement de l'échantillon : c'est un couplage direct d'un analyseur élémentaire (EA) à un AMS (Ruff et al., 2010 ; Salazar et al., 2015). L'inconvénient de cette méthodologie réside dans l'impossibilité de séparer actuellement l'EC et l'OC (mesure du carbone total).

C. Problématique de la combustion de la biomasse

1. Contributions des émissions de la combustion de biomasse dans le monde

La combustion de la biomasse est une source de pollution bien connue à l'échelle mondiale. En effet, dans l'hémisphère Sud cette source est principalement issue de feux de forêts (de Oliveira Alves et al., 2015 ; Edwards et al., 2006) tandis que dans l'hémisphère Nord la combustion de biomasse provient majoritairement de chauffage résidentiel. De nombreuses

études ont mis en évidence de forts niveaux de lévoglucosan mesurés dans des zones urbaines ou rurales permettant d'identifier le chauffage au bois résidentiel comme une importante source de pollution. Les concentrations en lévoglucosan ont atteint les $6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ dans le Montana (États-Unis) (Ward et al., 2006a) et $7,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en Californie (Schauer and Cass, 2000). Des concentrations comprises entre 1 et $3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ont également été trouvées lors de nombreuses études européennes (Bari et al., 2010 ; Favez et al., 2010 ; Hedberg et al., 2006 ; Pietrogrande et al., 2015 ; Schnelle-Kreis et al., 2009 ; Zdráhal et al., 2002).

Différentes méthodologies sont appliquées pour estimer la contribution des émissions de la combustion de biomasse telles que l'approche mono-traceur ou les modèles récepteurs, pouvant ainsi créer des disparités. L'identification de cette source dans les modèles récepteurs a longtemps été basée sur les contributions de métaux, d'éléments traces et d'espèces ioniques. Elle se caractérise par une forte contribution du carbone organique et du potassium dans son profil source (Heo et al., 2009 ; Hovorka et al., 2015 ; Kim et al., 2003 ; Manousakas et al., 2015 ; Zíková et al., 2016). Depuis quelques années, l'identification de ce facteur a été renforcée par l'ajout d'un traceur moléculaire univoque de ce type de combustion : le lévoglucosan (Amato et al., 2015 ; Cesari et al., 2016 ; Larsen et al., 2012 ; Wagener et al., 2012). Certaines études se sont focalisées sur la déconvolution des sources par l'étude de composés organiques tels que les HAP, les alcanes, les hopanes ou encore les méthoxyphénols (Dutton et al., 2010 ; Heo et al., 2013 ; Xie et al., 2013 ; Zhang et al., 2009). Cependant, rares sont les études qui incluent à la fois les marqueurs organiques spécifiques, les métaux et éléments traces, les espèces ioniques ainsi que l'EC et l'OC (Larsen et al., 2012 ; Waked et al., 2014).

Une étude réalisée dans six stations de fond, sur un transect s'étendant de l'ouest à l'est de l'Europe (des Açores à la Hongrie) a estimé la contribution de la biomasse entre 1 et 6 % de l'aérosol organique en été et pouvant aller jusqu'à 68 % dans des zones rurales de plaine en hiver (Puxbaum et al., 2007). D'autres études ont également estimé les contributions de la combustion du bois à l'aérosol organique en hiver pouvant varier de 24 à 52 % en Autriche (Caseiro et al., 2009), atteindre les 60 % en Belgique (Maenhaut et al., 2012) et même dépasser les 80 % en Norvège (Yttri et al., 2009). Des travaux menés en régions alpines ont montré que les contributions à l'aérosol organique pouvaient varier de 30 à 60 % et atteindre 80 % de la masse des particules (Favez et al., 2010 ; Herich et al., 2014 ; Pietrogrande et al., 2015). Grâce au modèle PMF utilisé sur des sites en Italie, Allemagne ou encore République Tchèque, la part issue de la combustion de la biomasse a été estimée entre 10 et 60 % de la masse des particules (Cesari et al., 2016 ; Hovorka et al., 2015 ; Larsen et al., 2012 ; Nava et al., 2015) (Figure 14).

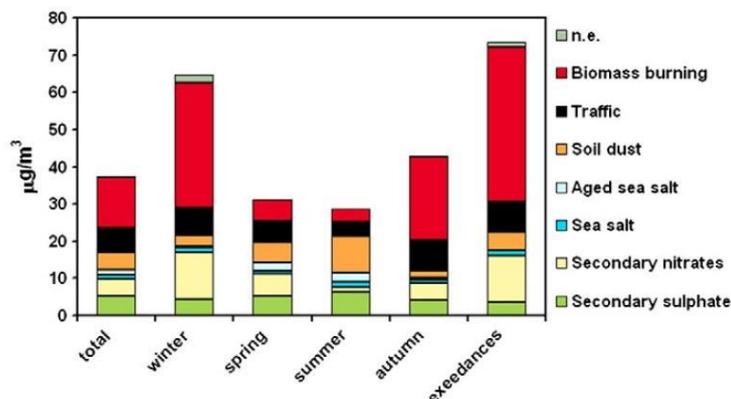


Figure 14 : Contributions moyennes des sources aux PM_{10} mesurées en Toscane (Italie) au cours des différentes périodes d'échantillonnage et les jours de dépassement du seuil européen de $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Nava et al., 2015)

2. Programmes de renouvellement d'appareils de chauffage au bois

La problématique internationale de la combustion de la biomasse a conduit à l'établissement de divers programmes de remplacement des dispositifs de chauffage au bois individuels dans le but de réduire l'impact sur la qualité de l'air extérieur et intérieur du chauffage au bois. En 1989, des chercheurs ont montré les effets néfastes sur la santé humaine de composés présents dans les rejets de la combustion de bois, tels que les HAP ou les oxydes d'azote (Pierson et al., 1989). Grâce à ces observations, les pouvoirs publics prennent conscience de l'impact de la combustion du bois sur la qualité de l'air et la santé publique. Les premières actions pilotes de changement des appareils de chauffage au bois voient alors le jour afin de réduire les quantités de particules émises dans l'atmosphère.

Une des premières actions a été menée dans la ville de Crested Butte, situé à 2700 m d'altitude dans les Rocheuses du Colorado, aux États-Unis, entre 1988 et 1990 (Arnold et al., 1993 ; Jaasma et al., 1991). 281 anciens poêles à bois ont été enlevés ou changés pour des modèles respectant le seuil de 7,5 g/h de PM imposée par l'Agence de Protection de l'Environnement des États-Unis (U.S. EPA). Une diminution de 40 % des PM₁₀ a alors été observée.

Beaucoup de programmes de renouvellement des dispositifs de chauffage au bois à travers le monde ont fait suite à cette première action. Cependant un grand nombre d'entre eux ne présente qu'une évaluation minimale basée sur les concentrations en particules voire aucune évaluation. C'est le cas aux États-Unis où des programmes importants ont été mis en place mais où, à notre connaissance, aucune évaluation de grande ampleur n'a été faite (EPA, 2015). Entre 1993 et 2008, plus de 2 000 poêles non conformes ont été remplacés à Truckee, dans le Nevada, ce qui a permis une réduction d'environ 30 % de la concentration des PM_{2,5}. Le comté de Yakima (Washington) a mis 12 ans (1993-2005) à atteindre l'objectif qu'il s'était fixé d'atteindre en 5 ans : le remplacement de 575 poêles permettant de le placer en respect de la norme de 1997 pour les PM_{2,5} (65 µg.m⁻³ en moyenne journalière). De nombreux programmes ont suivi dans différentes régions des États-Unis et beaucoup sont encore en cours (HPBA, 2016 ; Wigwam conseil, 2013).

Une opération de renouvellement des anciens appareils a été effectuée en 2000 et 2001 sur une zone géographique de très grande ampleur : les États des Grands Lacs regroupant le Minnesota, le Wisconsin, l'Illinois, l'Indiana, le Michigan, l'Ohio, l'État de New York, le Dakota du nord et du sud, le Nebraska, le Kansas et l'Iowa aux États-Unis ainsi que la Baie Georgienne, en Ontario, au Canada (HPBA, 2016 ; NCHPA, 2001). Ce programme a été lancé afin de pallier au problème de pollution de l'air mais également de qualité de l'eau. En effet, le benzo(a)pyrène (B(a)P), émis par différents types de combustion, dont la combustion de la biomasse est l'une des principales sources dans cette région (environ 40 % de la concentration totale de B(a)P, dont 28 % provenant du chauffage résidentiel) (Wu et al., 2007), se retrouve en grandes concentrations dans les eaux et les sédiments des Grands Lacs. Suite à une importante campagne de communication, 1 287 remplacements de poêles ont été effectués au cours des mois de février, mars et avril 2001. En revanche, aucune évaluation de cette action n'a à notre connaissance été publiée.

De même, deux programmes se sont déroulés en parallèle au Canada ne donnant lieu à aucune évaluation connue : l'un sur l'île de Montréal (programme Feu vert de novembre 2011 à mars 2014) et l'autre sur le territoire du Québec à l'exception de l'île de Montréal (programme Changez d'Air de juillet 2012 à octobre 2013). Le programme Changez d'Air (initialement

prévu pour durer 18 mois) eut un tel succès avec 5 686 appareils changés ou retirés qu'il a été contraint de s'arrêter après un peu plus de 14 mois du fait d'un épuisement total des fonds relatifs aux aides (Changez d'Air, 2014).

À Launceston, en Australie (Tasmanie), un programme de remplacement des poêles à bois a été mis en place en 2001 et s'est terminé en 2013. Sur les cinq dernières années du programme, 8 500 dispositifs de chauffage au bois ont été changés, notamment remplacés par des dispositifs de chauffage électrique. En moyenne hivernale, il a été montré que les concentrations en PM_{10} avaient déjà diminuées de près de 40 % entre 2001 et 2007 ($43,6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en 2001 et $27 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en 2007) (Johnston et al., 2013). Au cours des premières années du programme, une étude basée sur la mesure du radiocarbone a permis de mettre en évidence que les sources de carbone moderne, liées à la combustion de la biomasse, représentaient 97 à 99 % de la masse de carbone des PM durant l'hiver (Jordan et al., 2006b) mais n'a donné lieu à aucune réestimation suite aux changements.

Un programme, souvent utilisé comme référence, a été réalisé à Libby dans le Montana, aux États-Unis. Libby est une ville d'environ 2 600 habitants située dans une vallée du nord-ouest du Montana, à 628 m d'altitude, régulièrement sous l'influence d'inversions de température. En 2003, 1 500 poêles ont été recensés dans la ville de Libby et ses alentours, dont 1 300 ne respectaient pas les normes données par l'EPA (Eagle and Houck, 2007). Une étude de déconvolution des sources de $PM_{2,5}$ a été menée au cours de l'hiver 2003/2004 grâce au modèle statistique CMB (Chemical Mass Balance) et a identifié la combustion du bois résidentielle comme étant la source majoritaire de $PM_{2,5}$ à hauteur de 82 % (Ward et al., 2006b) (Figure 15). Les gaz d'échappement et les véhicules ne contribuaient, quant à eux, qu'à environ 10 % de la masse des PM tandis qu'aucune source industrielle n'a été identifiée par cette méthodologie comme source significative de PM. Un programme de remplacement des anciens poêles à bois a alors vu le jour en 2005. Cette opération s'est déroulée en deux phases : l'une concernait le remplacement, entre juin 2005 et juin 2007, de 260 poêles non certifiés EPA de logements à faible revenu par des poêles à bois certifiés et l'autre est la substitution, entre janvier 2006 et mars 2008, de près de 900 anciens poêles par de nouveaux poêles à bois, des poêles à granulés, à propane, à huile ou des appareils de chauffage électrique. Près de 1 200 poêles ont ainsi été remplacés en 4 ans dont la majorité a été changé au début de l'hiver 2006/2007 (58,7 % du total de poêles remplacés, contre 9,3 % début 2005/2006 et 96,2 % début 2007/2008).

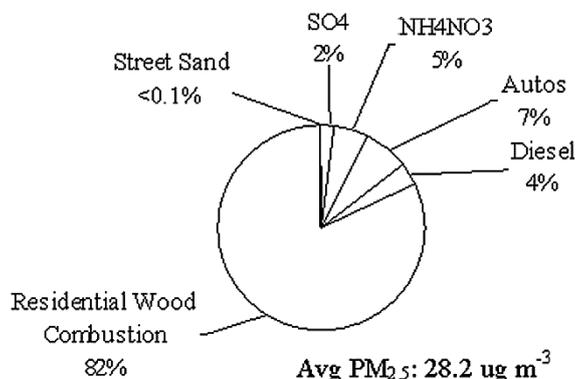


Figure 15 : Estimation des sources d'émission de $PM_{2,5}$ au cours de l'hiver 2003/2004 (Novembre 2003 - Février 2004) (Ward et al., 2006b)

La Figure 16 montre l'évolution des concentrations en $PM_{2.5}$ et HAP mesurées avant, pendant et après le remplacement des poêles. Grâce à cette opération de renouvellement de poêles à bois, les concentrations en $PM_{2.5}$ ont diminué de 25 % avec une baisse plus importante entre les hivers 2005/2006 et 2007/2008. De plus, la composition chimique des particules a fortement changé dès le premier hiver de remplacement. En effet, les concentrations en HAP présentent une diminution de presque 60 % (Figure 16b) et la fraction du lévoglucosan sur la masse des PM de près de 40 % (Figure 17) dû au changement des poêles à bois les plus polluants au cours des deux premiers hivers du programme. Les profils des HAP présentent de fortes similitudes entre avant et après le programme de remplacement impliquant une similitude de sources (Ward et al., 2009). Cette similitude de sources d'émission à la suite du changement a également été constatée sur des mesures d'EC, OC, TC et de différents traceurs de la combustion de biomasse tels que les méthoxyphénols ou encore des mesures d'aérosols secondaires (acide maléique, acide succinique, etc.). Néanmoins, des éléments tels que les acides résiniques ou encore l'ion potassium présentent des contributions aux $PM_{2.5}$ plus élevées suite au renouvellement des poêles à bois suggérant alors un changement dans la chimie des particules dû à des différences, non seulement dans la chimie des aérosols primaires du fait de conditions de combustion modifiées, mais également dans la production d'aérosols secondaires (Bergauff et al., 2009 ; Ward et al., 2011 ; Ward et al., 2010).

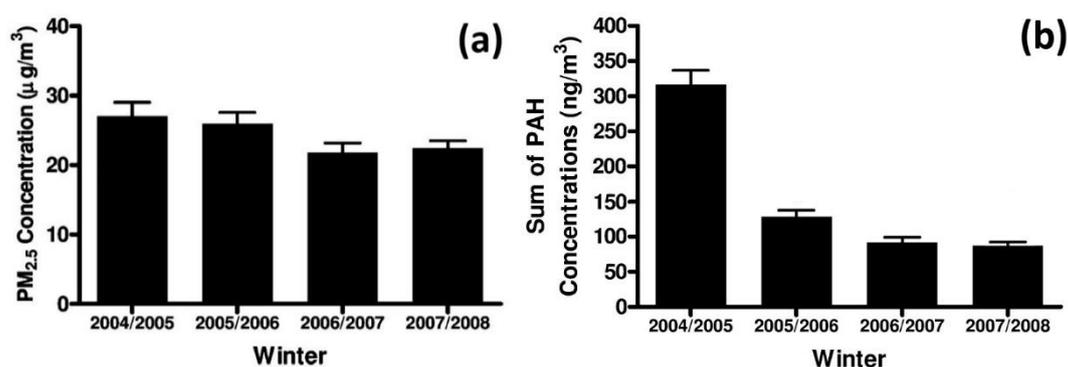


Figure 16 : Moyennes hivernales des concentrations (a) de $PM_{2.5}$ et (b) de HAP (somme de 14 HAP) mesurées à Libby, Montana, sur les quatre hivers du programme (Ward et al., 2009)

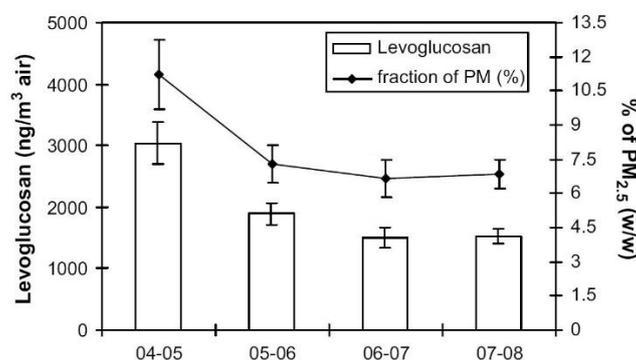


Figure 17 : Moyennes hivernales des concentrations en lévoglucosan et des fractions de $PM_{2.5}$ mesurées à Libby, Montana (Bergauff et al., 2009)

Ce programme fut le premier d'une telle ampleur scientifique et a montré, grâce à une étude de déconvolution des sources, que les composés issus de la combustion de biomasse avaient diminué de 28 % suite au programme de renouvellement des anciens poêles à bois bien

que les émissions issues de la combustion de la biomasse demeurent toujours la source majoritaire dans la vallée de Libby (Ward et al., 2010).

Le programme mené dans la réserve de Nez Perce (Idaho) entre 2006 et 2009 a également permis de mettre en évidence l'abaissement des composés issus des émissions de la combustion de la biomasse (Ward, 2009). Une diminution de 15 % des concentrations en $PM_{2,5}$ et de plus de 50 % de la contribution des traceurs des émissions de la combustion de la biomasse aux PM (lévoglucosan et méthoxyphénols) a été observée entre avant et après les changements.

En 2012, en France, une initiative à l'échelle locale a vu le jour dans la commune de Lanslebourg Mont-Cenis (Rhône-Alpes) suite à l'observation très fréquente en hiver d'une chape de fumée au-dessus du village liée au relief et à l'utilisation du bois-énergie. Une première étude menée en 2010, dressant un bilan de la pollution atmosphérique dans cette commune a montré que la combustion de la biomasse contribuait pour 56 % à la pollution particulaire en période hivernale (Air APS, 2011 ; Piot, 2011). Le projet Bois énAIRgie a ainsi été mis en place avec pour objectif de diminuer de 50 % les émissions liées au chauffage au bois afin de respecter la valeur seuil européenne de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne journalière. Un suivi d'indicateurs de la combustion de la biomasse est effectué depuis juin 2012 et se poursuit encore actuellement (Besombes et al., 2014 ; Golly, 2014). Les premiers résultats de caractérisation chimique des PM_{10} (suivi de traceurs tels que le lévoglucosan ou le B(a)P) et de déconvolution des sources ne montrent pas de changements notables entre la première étude menée en 2010 et celle menée en 2014 avec des concentrations toujours aussi importantes en périodes hivernales et qui restent élevées en saisons intermédiaires (automne et printemps) et une contribution de la combustion de biomasse restant de l'ordre de 60 % en hiver (Figure 18). De plus, un suivi en continu du BC provenant de la combustion de la biomasse (BC_{wb}) sur deux années a permis de confirmer l'importance de cette source de combustion mais ne montre pas de changement significatif. Ce projet, initialement prévu sur deux ans, a été poursuivi du fait de cette absence de changement dû à un retard dans les renouvellements des anciens dispositifs de chauffage au bois : au cours de l'hiver 2013/2014, seulement 25 % des dispositifs de chauffage à renouveler avaient été changés.

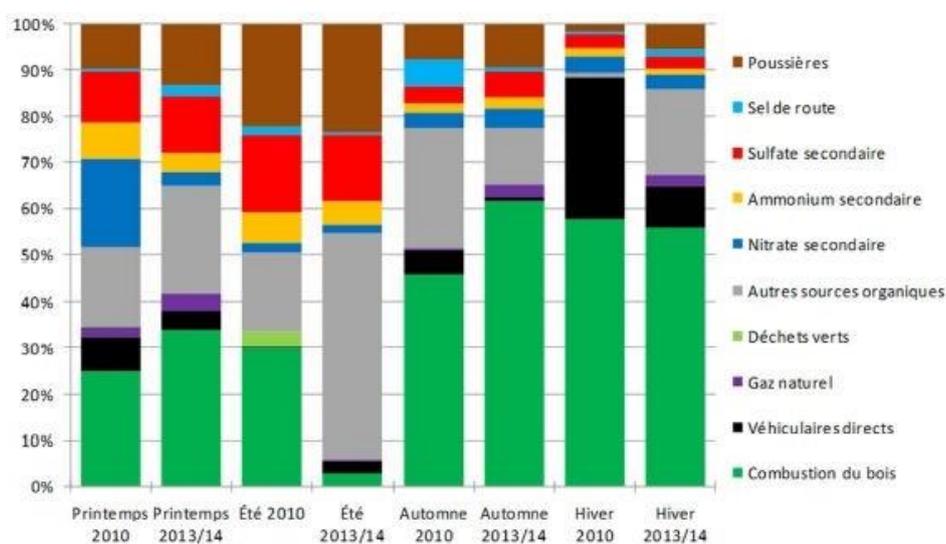


Figure 18 : Contributions moyennes des sources de PM_{10} à Lanslebourg Mont-Cenis (Besombes et al., 2014)

Les caractéristiques géographiques interviennent de manière importante dans les concentrations en polluants mesurées au sol. En effet, les fortes contributions de la combustion de la biomasse sont notamment observables dans des sites où le relief est accentué : beaucoup d'actions pilotes de remplacement des anciens appareils de chauffage au bois se sont déroulées dans des lieux relativement fermés où des phénomènes d'inversion thermique ont été mis en évidence.

De nombreuses études recensées dans ce paragraphe font état d'un grand manque d'évaluation de la caractérisation chimique des PM et du lien pouvant exister avec la météorologie locale. L'étude menée à Lanslebourg est actuellement la plus complète réalisée.

3. Problématiques régionales vis-à-vis des vallées alpines

Dans les régions montagneuses, la dynamique atmosphérique est fortement influencée par des processus internes aux vallées. En effet, les contrastes de température et de stabilité dus à des irrégularités de la surface génèrent des processus internes qui deviennent dominants si les mouvements des masses d'air à l'échelle synoptique sont relativement faibles. Ces phénomènes apparaissent ainsi importants dans l'étude de la pollution atmosphérique au sein d'une vallée car ils perturbent la dispersion des polluants.

Les brises de pente et de vallée se mettent en place dans les régions montagneuses et sont la conséquence d'un chauffage différentiel entre le sol le long d'une pente et l'atmosphère à une même altitude. La brise diurne de pente est caractérisée par une ascendance de la masse d'air le long des pentes (petites flèches rouges sur la Figure 19a) et celle de vallée par une ascendance au milieu de la vallée dans toute la couche limite. Cette circulation est créée du fait des différences de températures entre celle élevée le long des pentes exposées au rayonnement solaire et la température plus froide au milieu de la vallée. De plus, l'air chauffé au voisinage du sol durant la journée monte de la plaine vers la vallée (grosse flèche rouge sur la Figure 19a). Durant la nuit, une brise symétrique se forme par le refroidissement radiatif de l'air en contact avec la surface. Cet air plus froid que son environnement s'écoule vers la vallée (petites flèches blanches sur la Figure 19b), créant un vent de pente subsident (appelé vent catabatique) et des vents froids descendent du haut de la vallée vers la plaine (grosse flèche blanche sur la Figure 19b) (Delmas et al., 2005 ; Malardel, 2005).

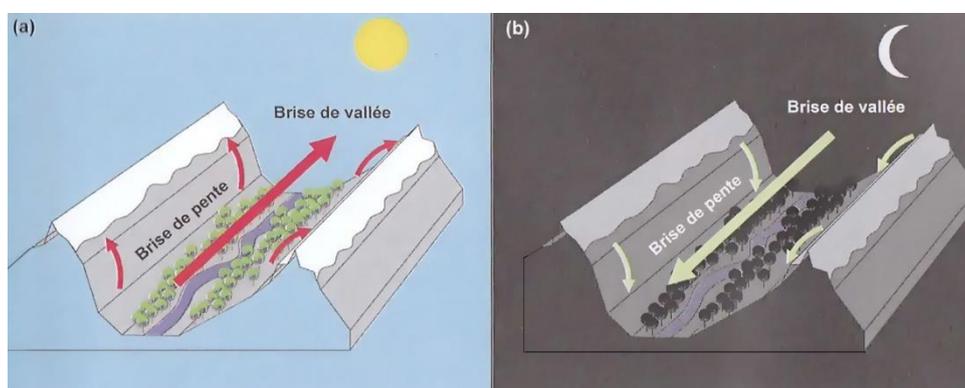


Figure 19 : Brises de pente et brises de vallée (Delmas et al., 2005)

La température joue également un rôle important dans la dispersion des polluants. En effet, dans la troposphère, la température décroît régulièrement avec l'altitude (0,6 °C pour 100 m), c'est le gradient adiabatique. Or, des phénomènes d'inversion (de la température et de l'humidité relative) peuvent apparaître au sommet de la couche limite atmosphérique et limiter les échanges entre la couche limite, instable, et les couches stables de la troposphère libre. Ces inversions dans les basses couches de l'atmosphère (premières centaines de mètres à partir de la surface terrestre) se produisent en général au cours de nuits d'hiver calmes (périodes anticycloniques) par refroidissement radiatif plus rapide du sol car l'air est un très mauvais conducteur thermique. De plus, l'inversion peut « s'auto-renforcer » : le refroidissement de la surface peut être limité par un phénomène de turbulence transportant de la chaleur du haut vers le bas. L'inversion déjà formée peut alors se renforcer lorsque le sol continue à se refroidir par une limitation de la turbulence due à la résistance de l'atmosphère au mouvement vertical causée par cette inversion. Une telle inversion peut alors piéger l'air en surface et permettre aux polluants de s'accumuler dans la couche limite atmosphérique en contact avec la surface (Figure 20). Ce phénomène peut alors causer de forts problèmes de pollution en fonds de vallée car le piégeage vertical de l'air par l'inversion est associé à du piégeage horizontal par le relief.

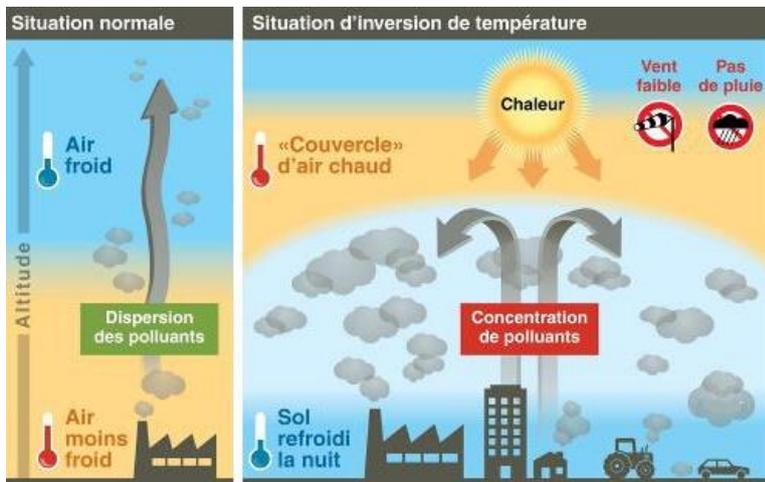


Figure 20 : Schéma explicatif d'une inversion de température
(Source : Airparif)



Figure 21 : Couche d'inversion thermique dans la vallée de l'Arve en décembre 2014 (Source : Air Rhône-Alpes)

Ces phénomènes d'inversion ne sont pas propres aux régions montagneuses mais ils sont plus fréquents et plus facilement observables depuis les sommets (Figure 21). Dans les vallées encaissées, où le sol est peu ou pas irradié par le rayonnement solaire, limitant alors le phénomène de convection permettant de briser la couche d'inversion, ce phénomène peut se prolonger sur plusieurs jours provoquant une forte accumulation des polluants en fond de vallée. L'altitude et la valeur du gradient thermique piégeant les polluants varient au cours de la journée du fait des variations d'ensoleillement.

Comprendre ces phénomènes de dynamiques atmosphériques au sein d'une vallée permet de mieux appréhender les concentrations en polluants mesurées en fond de vallée et leur dynamique au sein d'une vallée (Prévôt et al., 2000).

La région Rhône-Alpes, d'une superficie de 43 698 km², s'étend du Massif Central à l'ouest jusqu'aux Alpes à l'est, ces deux massifs montagneux étant séparés par la vallée du Rhône. 73

% de sa superficie est en zone de montagne. De par sa situation géographique bordant la Suisse et l'Italie, cette région est un carrefour européen pour le transit de marchandises et de personnes. Dans les vallées alpines, du fait du relief, les sources d'émission de particules sont concentrées dans le fond de vallée. Une multitude de sources agit sur les concentrations de particules mesurées dont le secteur résidentiel, industriel et les transports routiers qui sont les plus émetteurs de PM₁₀ en région Rhône-Alpes (Air Rhône-Alpes, 2011). L'influence du secteur résidentiel et notamment de la combustion du bois, qui en est la source majoritaire de particules (90 % des particules du secteur résidentiel), est d'autant plus forte dans les vallées alpines, telles que la vallée de l'Arve, où le relief et la météo jouent un rôle prépondérant (Figure 22). De récentes études ont montré la spécificité des vallées alpines. Le programme Particul'Air (Besombes et al., 2011) a permis de mettre en évidence les différents niveaux de PM avec des concentrations très élevées dans les vallées, comparativement aux sites ruraux, associées à des niveaux élevés d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Un précédent programme (POVA, POLLution des Vallées Alpines) (Jaffrezo et al., 2005a) a également mis en évidence le rôle des conditions météorologiques sur la dispersion des polluants sur des sites alpins.

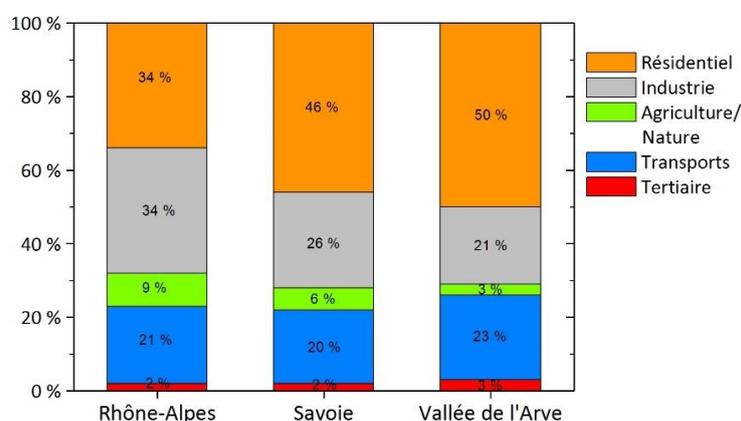


Figure 22 : Émissions annuelles globales de PM₁₀ en 2010 en région Rhône-Alpes, Savoie et Vallée de l'Arve (PPA de la Vallée de l'Arve, 2012)

La vallée de l'Arve est une vallée alpine très régulièrement soumise à de forts phénomènes de pollution atmosphérique, notamment par des dépassements fréquents des normes européennes pour les PM₁₀ (Figure 23). Cette situation a ainsi conduit la région Rhône-Alpes à être parmi les régions qui placent la France en contentieux avec l'Europe pour non-respect des réglementations sur la qualité de l'air ambiant. Ceci a conduit à la mise en place d'un Plan de Protection de l'Atmosphère (PPA) visant à réduire les émissions de polluants où de nombreux dépassements ont été enregistrés. Ces polluants sont également liés à une problématique sanitaire de la qualité de l'air. L'objectif de ce PPA est alors de diminuer les émissions d'HAP, dont le benzo(a)pyrène (B(a)P), de dioxyde d'azote, d'ozone et de PM₁₀. Ce PPA est une première nationale du fait de son ampleur. En effet, il s'étend sur une zone ne constituant pas seulement une agglomération mais 41 communes (PPA de la Vallée de l'Arve, 2012). Le chauffage au bois étant la première source de PM₁₀ sur la zone du PPA, notamment en hiver, un programme de très large envergure a été mis en place pour la rénovation incitative des dispositifs de chauffage au bois les moins performants. En effet, les émissions de particules par le chauffage au bois sont d'autant plus fortes si une cheminée a un foyer ouvert, s'il s'agit d'un ancien appareil ou si le bois utilisé est humide ou souillé. Un Fonds Air Bois, géré par le Syndicat Mixte d'Aménagement de l'Arve et ses Abords (SM3A), a ainsi été établi afin de

contribuer en l'amélioration de la qualité de l'air dans la vallée de l'Arve (SM3A, 2016). Ce Fonds se caractérise par une aide financière de 1 000 € (dans la limite de 50 % du coût total) pour changer une cheminée ouverte ou un ancien appareil par un appareil performant et moins polluant. Il a pour objectif de réduire les émissions de particules de 25 % avec environ 3 000 à 4 000 changements envisagés sur une période de 4 ans.

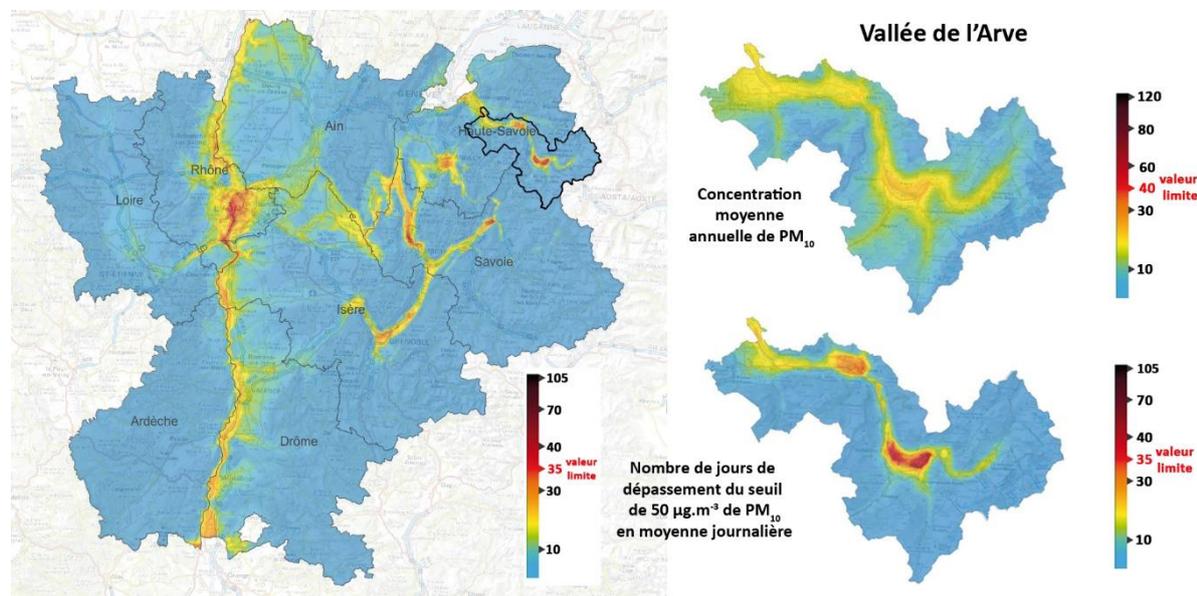


Figure 23 : Cartographie régionale et de la vallée de l'Arve du nombre de jours de dépassement du seuil de PM_{10} autorisé et concentration moyenne annuelle en PM_{10} en vallée de l'Arve pour l'année 2013 (Source : Air Rhône-Alpes)

D. Objectifs et stratégies d'études

La mise en place de mesures pour l'amélioration de la qualité de l'air par les pouvoirs publics, et plus particulièrement l'amélioration des dispositifs de chauffage au bois, nécessite une évaluation de l'impact atmosphérique de ces mesures. C'est dans ce but qu'a été créé le projet DECOMBIO (DÉconvolution de la contribution de la COMbustion de la BIOMasse aux PM_{10} dans la vallée de l'Arve) dans lequel s'insère ce travail de recherche. Le projet DECOMBIO, financé par l'ADEME dans le cadre de l'appel à projet PRIMEQUAL a été mis en place pour une durée de cinq ans (2013 - 2018). Ce programme de recherche vise à étudier l'évolution des concentrations de particules et la variation de la contribution de la combustion du bois en lien avec les changements d'appareils de chauffage au bois. Le projet a donc pour objectifs :

- la mise en place d'un dispositif de surveillance d'un traceur de la combustion (le Black Carbon) par des mesures continues par Aethalomètre sur toute la durée du projet et en différents points représentatifs du territoire de la vallée de l'Arve,
- la validation des méthodologies de mesures et d'attribution des contributions des sources de polluants issus de combustions de biomasse à partir des mesures en continu, par des mesures de caractérisation chimique réalisées lors de campagnes complémentaires et des méthodologies de détermination des sources de type modèle récepteur,

- la mise en relation des éventuels changements des concentrations, des caractéristiques chimiques des PM₁₀ et des contributions de la source « combustion de biomasse » avec les avancées du projet de modernisation des dispositifs de chauffage au bois tout en prenant en compte le facteur de confusion de premier ordre que représente la météorologie, via les inversions de température hivernales. Cet objectif doit ainsi apporter une aide dans l'évaluation de l'action publique mise en place dans la vallée de l'Arve.

De nombreuses études nationales et internationales ont investigué les caractéristiques chimiques des particules atmosphériques dans le but d'étudier les sources de pollution. Différentes méthodologies sont proposées dans la littérature pour l'estimation et la quantification des sources telles que les modèles récepteurs ou d'autres méthodes basées sur la déconvolution d'une composante de l'aérosol comme, par exemple, l'utilisation du modèle Aethalomètre conduisant à la quantification des principales sources de BC. Ces études ont mis en évidence un certain nombre de besoins pour une meilleure estimation des sources de pollution. En effet, certaines sources peuvent apparaître difficilement dissociables du fait des composés utilisés dans les modèles récepteurs. De plus, ces méthodes d'attribution des sources, très largement utilisées en zones urbaines ou rurales ont encore été très peu utilisées dans des situations complexes telles que les vallées alpines fermées. La source « combustion de biomasse », représentant une source de pollution majeure en vallées alpines, nécessite d'être bien définie d'un point de vue des traceurs moléculaires et de profil de source.

Dans ce cadre, mon projet de thèse a pour objectifs :

- de valider les méthodologies mises en place en routine pour la mesure de polluants et de traceurs issus de combustions et permettant une quantification, à partir de mesures en continu du BC, de la contribution de la combustion de la biomasse aux PM₁₀ dans la vallée de l'Arve,
- de mettre en relation les éventuels changements dans la chimie des PM (traceurs de la combustion de la biomasse) avec les avancées des remplacements de dispositifs de chauffage au bois.

Pour atteindre ces objectifs, la stratégie mise en place s'appuie sur :

- des mesures en continu sur trois sites représentatifs de l'ensemble de la vallée,
- des mesures journalières sur un an permettant une caractérisation chimique fine des PM₁₀,
- le développement d'une méthodologie de déconvolution des sources d'émission de particules,
- un suivi des traceurs moléculaires de la combustion de la biomasse sur tous les hivers du projet.

Ce travail de recherche s'appuie sur des méthodes de prélèvement, d'analyse et de déconvolution des sources de l'aérosol déjà mises au point et optimisées. Cependant, dans un contexte de forte problématique de pollution par la combustion de bois, il apparaît nécessaire de valider les différentes méthodologies d'estimation et de quantification de cette source de combustion. Ce travail est relativement novateur de par son approche de confrontation des données issues de différentes méthodologies de déconvolution des sources.

Une caractérisation chimique très fine des PM a alors été effectuée sur toute une année et sur différents sites de la vallée de l'Arve. Ce travail permettra non seulement d'améliorer les connaissances chimiques des sources et des processus agissant sur les concentrations en particules à l'échelle d'une vallée alpine et représentant un milieu complexe, mais également de développer les méthodologies d'identification et de quantification des sources de PM. En effet, l'utilisation de composés organiques encore peu utilisés dans des modèles récepteurs de type PMF devrait permettre d'améliorer la quantification de sources telles que la combustion de la biomasse.

D'autre part, la mise en place de mesures en continu du BC pour une déconvolution rapide de la combustion de la biomasse sera confrontée aux données chimiques obtenues lors de tous les hivers du projet, ce qui permettra de valider cette méthodologie lorsqu'elle est utilisée dans de tels milieux.

CHAPITRE 2 : MÉTHODOLOGIES

A. SITES D'ETUDE.....	46
B. MOYENS MIS EN PLACE.....	47
1. MESURE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DE L' AEROSOL	47
1.1. Instrumentation de collecte de l'aérosol.....	47
1.2. Protocole de conditionnement des échantillons.....	48
1.3. Correction des artefacts de prélèvements	49
2. MESURES EN CONTINU.....	49
2.1. Mesure des polluants réglementés.....	49
2.2. Mesure du BC	51
2.3. Dispositif de mesures météorologiques : estimation des hauteurs de couche d'inversion	52
C. METHODES DE CARACTERISATION CHIMIQUE DE L' AEROSOL	53
1. ANALYSE DE LA FRACTION ORGANIQUE DE L' AEROSOL	54
1.1. Analyse de la matière carbonée.....	54
1.2. Analyse des acides organiques et des HULIS	55
1.3. Analyse des sucres et des polyols.....	56
1.4. Analyse d'autres traceurs organiques.....	56
1.4.1. Extraction des composés organiques	56
1.4.2. Analyse des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP).....	57
1.4.3. Analyse des composés polaires et apolaires en GC-MS	57
2. ANALYSE DE LA FRACTION INORGANIQUE DE L' AEROSOL.....	59
2.1. Analyse de la fraction ionique.....	59
2.2. Analyse des métaux et des éléments traces	60
3. ANALYSE ISOTOPIQUE DU CARBONE	60
4. PERFORMANCES ANALYTIQUES.....	60
4.1. Limite de détection.....	60
4.2. Reproductibilité.....	61
4.3. Limite de quantification	62
4.4. Rendement d'extraction	63
D. CAMPAGNES ET BILAN DES PRELEVEMENTS.....	64

Le travail de thèse s'appuie fortement sur la stratégie d'observation mise en place dans le cadre du programme DECOMBIO. Ce chapitre constitue un descriptif des sites d'étude et une présentation des différentes techniques utilisées. Au cours de ces travaux de thèse, seule la phase particulaire a été étudiée via des mesures de caractérisations chimiques sur filtres et des mesures continues. Les méthodologies de prélèvement de la phase particulaire ainsi que le traitement analytique réalisé pour l'étude des caractéristiques chimiques des aérosols sont décrits. Le dispositif de suivi en continu, sur la durée du projet, des polluants réglementés, d'une composante de l'aérosol ainsi que des données météorologiques, installé au niveau des trois sites d'étude sont également détaillés dans ce chapitre. Un bilan des mesures réalisées lors des trois années est également exposé en dernière partie de ce chapitre.

A. Sites d'étude

Trois sites de typologie urbaine ont été instrumentés. Ces sites permettent d'échantillonner la vallée en prenant en compte ses spécificités géographiques ainsi que ses typologies d'exposition aux émissions. Ainsi, le choix de la localisation des sites d'étude doit permettre de comprendre les échanges entre les différents compartiments de la vallée séparés par les verrous de Cluses et de Servoz et perturbant le brassage de l'air à l'origine de situations différentes entre la basse et la haute vallée (Figure 24). Les sites retenus sont les suivants :

- Chamonix-Mont-Blanc (45°55'21.53" N, 6°52'11.68" E) : station fixe de l'AASQA Air Rhône-Alpes située au centre-ville dans une zone fermée et densément peuplée. Ce site est a priori fortement impacté par la combustion de la biomasse et le trafic routier,
- Passy (45°55'24.58" N, 6°42'49.15" E) : station fixe d'Air Rhône-Alpes située au pied de l'étranglement de Servoz vers la haute vallée de l'Arve. Ce site est a priori impacté par un ensemble de sources d'émission locales dues à la présence de zones industrielles, de zones habitées, et d'infrastructures routières. La composante industrielle est particulièrement marquée par une activité liée à la transformation de matériaux carbonés et par un incinérateur de déchets,
- Marnaz (46°3'27.78" N, 6°32'0.29" E) : site d'étude de basse vallée de l'Arve avec des influences de sources plus diffuses, mais probablement plus influencé par les apports extérieurs à la vallée compte tenu de la plus grande ouverture de la vallée. Ce site a un habitat relativement peu dense et ne semble pas subir d'influence directe de l'industrie ou de l'autoroute.

Les caractéristiques des trois stations, mises en place par Air Rhône-Alpes, sont présentées dans le Tableau 2.



Figure 24 : Localisation des sites de mesure (Source : Géoportail)

Site	Typologie	Altitude	Nombre d'habitants des communes (en 2013)
Chamonix-Mont-Blanc	urbaine	1035 m	8 897
Passy	urbaine	583 m	10 958
Marnaz	urbaine	505 m	5 202

Tableau 2 : Caractéristiques des sites de mesure

B. Moyens mis en place

1. Mesure de la composition chimique de l'aérosol

1.1. Instrumentation de collecte de l'aérosol

La collecte de la phase particulaire des aérosols a été réalisée en étroite collaboration avec Air Rhône-Alpes, apportant les moyens techniques et un support en personnel. L'échantillonnage a ainsi été effectué de manière standardisé. Les particules atmosphériques ont été collectées à l'aide de préleveurs de type Digital DA-80 (prélèvements haut débit) équipés de tête de prélèvement par impaction permettant d'échantillonner les particules ayant un diamètre aérodynamique inférieur ou égal à $10 \mu\text{m}$ (PM_{10}) (Figure 25). Les particules ont été impactées sur des filtres en quartz (modèle Pall Tissu Quartz) de 150 mm de diamètre pour une surface de collecte effective de $153,94 \text{ cm}^2$ (diamètre de filtration : 140 mm). Les prélèvements ont été effectués avec un pas de temps d'échantillonnage de 24 heures à un débit de $30 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. L'appareil fonctionnant de manière autonome grâce à un passeur automatique, un nombre très important de filtres a pu être échantillonné de manière continue. Les filtres ont été stockés dans l'appareil avant et après le prélèvement, avec un relevé hebdomadaire, ce qui peut entraîner des artéfacts de prélèvement dus aux conditions de température et de stockage. En effet, la température de prélèvement peut favoriser une volatilisation des composés les plus

volatils qui est cependant limitée du fait de l'installation de ces appareils dans des stations climatisées. La mise en place, en janvier 2015, d'un compartiment réfrigéré accueillant les filtres prélevés (température de consigne : 15 °C) a également permis de limiter cet aspect de volatilisation.

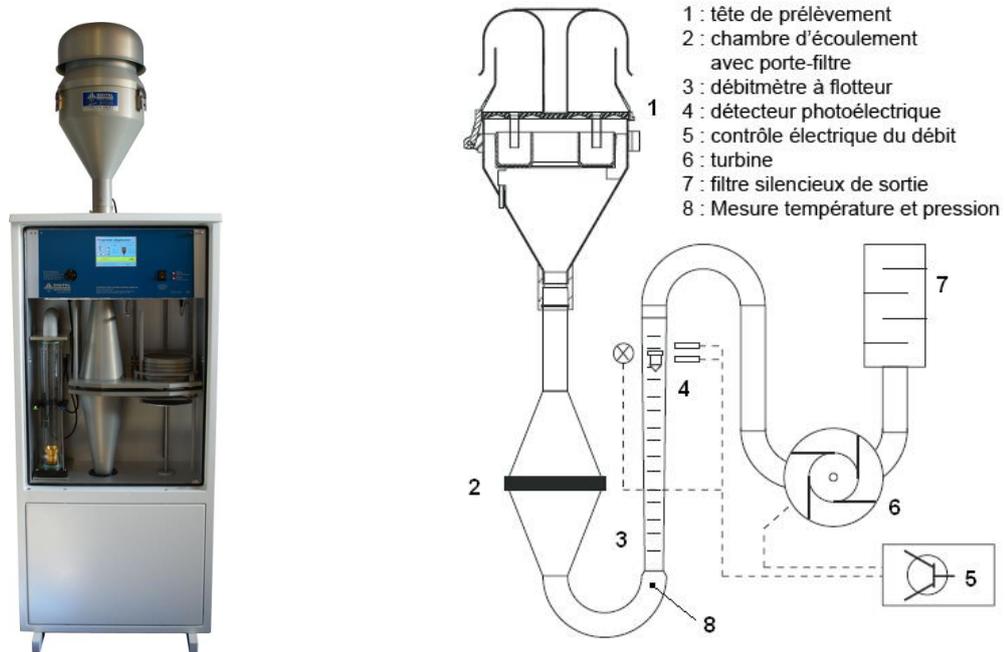


Figure 25 : Vue globale et schéma du principe de fonctionnement d'un préleveur Digital DA-80 (Source : Digital)

1.2. Protocole de conditionnement des échantillons

Les composés analysés étant présents sous forme de traces, il est important de veiller à limiter la contamination des échantillons.

Avant le prélèvement de la phase particulaire, les filtres sont conditionnés afin d'éliminer toute trace de composés organiques pouvant être présents sur le filtre. Pour ce faire, ils sont calcinés à 500 °C pendant 8 h puis stockés par lot de dix dans du papier d'aluminium et scellés sous gaine à température ambiante. Ces filtres sont ensuite placés sur des porte-filtres, précédemment lavés à l'eau ultra pure. L'ensemble est ensuite emballé dans du papier d'aluminium à l'intérieur de sacs plastiques à fermeture zip.

Le dépôt et la récupération des filtres sur site sont effectués par Air Rhône-Alpes, chargé de prendre les précautions nécessaires pour éviter la contamination des échantillons lors du transport.

Suite au prélèvement, les filtres impactés sont déchargés de leur porte-filtre puis emballés dans du papier d'aluminium et replacés dans leur sac plastique fermé hermétiquement. Les filtres sont ensuite stockés au congélateur à -25 °C pour limiter les réactions chimiques avant d'être extraits et analysés.

Toutes les manipulations sont effectuées de manière standardisée afin d'éviter les contaminations possibles grâce à l'utilisation de gants et de matériel précédemment lavé à l'acétone et autant que possible sous hotte à flux laminaire.

1.3. Correction des artefacts de prélèvements

Au cours du prélèvement de la phase particulaire sur filtre, différents types d'artefacts ont été mis en évidence. En effet, il existe des artefacts positifs et/ou négatifs qui peuvent conduire à une surestimation ou une sous-estimation des composés organiques ou inorganiques de l'aérosol. Les artefacts de prélèvements peuvent être causés par la nature du filtre, le débit de prélèvement, la durée et les conditions météorologiques (température, humidité relative) et les caractéristiques chimiques de l'environnement ambiant (espèces acides, espèces oxydantes) (Kim et al., 2001 ; Schaap et al., 2004 ; Turpin et al., 2000). Ces artefacts peuvent également se produire lors du stockage des filtres dans l'appareil après échantillonnage.

L'artefact positif est causé par l'adsorption de composés gazeux tels que HNO_3 , HCl , SO_2 ou certains composés organiques volatils (COV) sur la surface du filtre ou sur les particules déjà collectées (Claes et al., 1998 ; Turpin et al., 2000). La masse de composés gazeux adsorbés s'ajoute alors à la masse des particules induisant une surestimation de cette masse.

L'artefact négatif est dû à la volatilisation de composés organiques semi-volatils de la phase particulaire collectée causée par une chute de pression au cours du prélèvement ou par des changements de température et d'humidité relative (Schaap et al., 2004).

Un dernier artefact peut aussi modifier la composition chimique des particules au cours du prélèvement. Cet artefact est causé par les réactions hétérogènes se produisant à la surface du filtre entre la matière organique collectée et des espèces gazeuses oxydantes telles que l'ozone ou les radicaux libres (Melymuk et al., 2015 ; Menichini, 2009).

Afin de prendre en compte les contaminations lors du stockage des filtres, des blancs de terrain ont été effectués tout au long des campagnes de prélèvement en plaçant un filtre dans le préleveur sans qu'il ne soit mis en contact avec la ligne de prélèvement. Ce filtre a alors été stocké pour la même durée et dans les mêmes conditions de pression et de température que les filtres prélevés. Les moyennes mensuelles des masses obtenues sur ces blancs pour les différents composés analysés ont systématiquement été retranchées aux masses des mêmes composés présents sur les échantillons.

2. Mesures en continu

Au cours de ces trois années de thèse et durant toute la durée du projet DECOMBIO, des mesures en continu ont été mises en place. Ces mesures permettent d'avoir une résolution temporelle beaucoup plus fine pouvant aller jusqu'à la minute ou au quart-horaire.

2.1. Mesure des polluants réglementés

Air Rhône-Alpes effectue le suivi d'un certain nombre de polluants pour évaluer quotidiennement la qualité de l'air. C'est le cas du monoxyde d'azote (NO), du dioxyde d'azote (NO_2), de l'ozone (O_3) et des particules atmosphériques (PM_{10} et $\text{PM}_{2,5}$). Les concentrations de ces polluants sont données sur un pas de temps de 15 min. Les gaz sont mesurés grâce à des analyseurs en ligne certifiés qui utilisent des méthodes de référence basées sur la chimiluminescence pour la mesure des NO_x ou la photométrie UV pour la mesure de l' O_3 . La masse des particules PM_{10} et $\text{PM}_{2,5}$ est mesurée par gravimétrie grâce à un TEOM-FDMS (Tapered Element Oscillating Microbalance with Filter Dynamic Measurement System)

(Wilson et al., 2006) (Figure 26). Le principe est basé sur les changements de fréquence d'oscillation de l'élément conique oscillant de la microbalance dus à l'augmentation de la masse de particules déposées sur le filtre, ces changements sont directement proportionnels à la quantité de particules échantillonnées et sont ensuite convertis en concentration.

En parallèle de la mesure de masse réalisée par le TEOM, le module FDMS permet de prendre en compte la fraction semi-volatile des particules. Pour ce faire, deux pesées sont réalisées : l'une comprenant la fraction semi-volatile et la seconde sans cette fraction. Le fonctionnement de l'appareil met en jeu deux étapes. La première étape consiste en un séchage des particules en suspension de l'air échantillonné entrant tout d'abord dans le module FDMS, en tête d'instrument, par passage dans une cartouche déshydratante du type Nafion. Une mesure de la perte de masse due à la volatilisation des espèces semi-volatiles est ensuite réalisée : une vanne séquentielle dirige alternativement l'air soit directement vers un filtre de collection de la microbalance TEOM (chauffé à 30 °C pour limiter la volatilisation des espèces semi-volatiles), soit vers un système de purge refroidi à 4 °C (effet Peltier) permettant de piéger l'ensemble des particules, dont les semi-volatiles. L'air « zéro » est ensuite dirigé vers la microbalance TEOM calculant ainsi une perte de masse causée par l'évaporation des composés semi-volatils des particules collectées (Figure 26). La concentration corrigée en particules est alors calculée par différence des deux masses et permet de différencier la fraction particulaire et semi-volatile (FDMS).

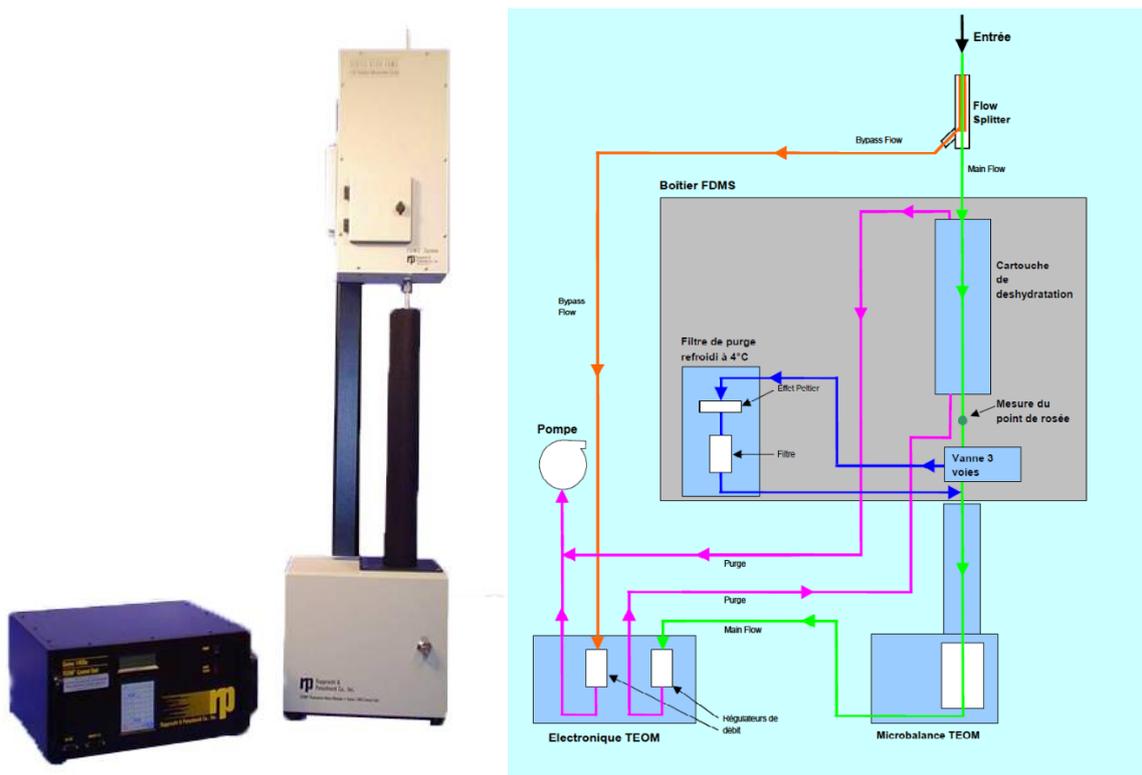


Figure 26 : Principe de fonctionnement de l'instrument TEOM-FDMS (TEOM 1400ab et FDMS 8500c) (Source : ECOMESURE)

Cependant, cette méthode peut provoquer une surestimation par le TEOM-FDMS de la masse des PM mesurée sur filtre, car elle prend en compte une part de la fraction volatile des PM. Une étude comparative de moyens de détermination de la masse des particules, réalisée par Air Rhône-Alpes au cours de l'année 2014 (mesures réalisées à Marnaz dans le cadre du

programme Part'Aera), a montré que le TEOM-FDMS surestime la masse des PM_{10} d'environ 23 % par rapport à deux autres méthodologies comparées :

- une méthode gravimétrique par échantillonnage sur préleveur PARTISOL : la masse des particules est obtenue par pesée d'un filtre de prélèvement d'air collecté à faible débit ($1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) (méthode de référence européenne),
- une méthode automatique par échantillonneur SWAM 5A Dual Channel mesurant l'atténuation du rayonnement β traversant un filtre sur lequel se sont accumulées les particules atmosphériques.

2.2. Mesure du BC

Grâce à l'étroite collaboration avec Aerosol d.o.o. (Magee Scientific), partenaire du projet DECOMBIO, développeur de l'Aethalomètre mesurant en continu les concentrations en carbone suie ou « Black Carbon » (BC) par méthode optique, trois Aethalomètres modèle AE33 (Figure 27) ont été déployés dans la vallée de l'Arve. Ces appareils collectent les aérosols de diamètre aérodynamique inférieur à $2,5 \mu\text{m}$ grâce à une tête de prélèvement de type cyclone. Les grosses particules atmosphériques telles que les pollens ou encore les poussières crustales sont très peu absorbantes et ne perturbent donc pas les mesures de l'Aethalomètre. Cependant, une utilisation prolongée de ce type d'appareil pour des grosses particules entraînerait une dégradation des performances du fait d'un possible dépôt de ces particules dans la chambre optique. De plus, il a été montré que plus de 90 % du BC est contenu dans les $PM_{2,5}$ (Jaffrezo et al., 2005b ; Pérez et al., 2010 ; Salma et al., 2004 ; Viidanoja et al., 2002). À un débit de $5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, le cyclone exclut ainsi les particules de diamètre supérieur à $2,5 \mu\text{m}$.

Le principe de l'appareil, détaillé au Chapitre 1 (partie B.2.3), est basé sur la mesure simultanée de l'atténuation de la lumière transmise à travers un filtre en quartz, sur lequel sont collectées les particules, à sept longueurs d'onde (370, 470, 520, 590, 660, 880 et 950 nm). La mesure du BC est définie par l'absorption à 880 nm. La mesure de l'absorption à différentes longueurs d'onde permet de déconvoluer les deux sources de combustion que sont la combustion de la biomasse et les sources fossiles (Favez et al., 2010 ; Herich et al., 2011 ; Sandradewi et al., 2008a ; Sandradewi et al., 2008b).



Figure 27 : Photo d'un Aethalomètre modèle AE33

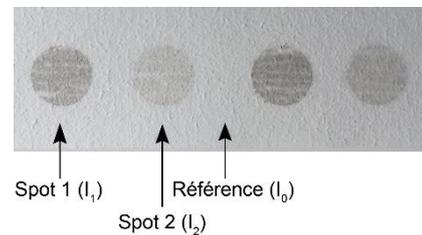


Figure 28 : Illustration de la technologie « Dual Spot »

La particularité du modèle utilisé réside dans la technologie « Dual Spot ». Cette technologie permet de compenser en temps réel l'artéfact de mesure lié à l'effet de charge sur le filtre (Drinovec et al., 2015), corrigé ultérieurement sur les précédents modèles par les

algorithmes de Weingartner ou Virkkula (Virkkula et al., 2007 ; Weingartner et al., 2003). Cette technologie consiste à analyser le BC des aérosols sur deux spots parallèles provenant d'un même flux d'entrée mais collectés à des débits différents (Spot 1 (environ 3,5 L.min⁻¹) et Spot 2 (débit total de 5 L.min⁻¹ - débit 1) sur la Figure 28), correspondant donc à différentes valeurs d'atténuation. Ainsi, la concentration réelle de BC est calculée grâce à la mesure d'un paramètre de compensation k (Virkkula et al., 2007) :

$$BC = \frac{BC_{mesuré}}{1 - k \times ATN}$$

avec $BC_{mesuré} = \frac{b_{abs}}{\sigma_{abs}}$ (cf. Chapitre 1 partie B.2.3) et ATN l'atténuation.

Ce modèle offre également la possibilité de connecter des appareils externes ou des systèmes d'acquisition des données. Des sondes à dioxyde de carbone (CO₂) Vaisala CARBOCAP GMP343 ont ainsi été installées au cours du programme, permettant de suivre en continu l'évolution de ce gaz. De plus, les Aethalomètres ont été raccordés au système d'acquisition d'Air Rhône-Alpes permettant d'avoir en direct les données issues de l'appareil moyennées sur 15 min. La résolution temporelle de l'appareil étant d'une minute, les données brutes ont régulièrement été déchargées sur lecteur externe type USB depuis les trois Aethalomètres.

2.3. Dispositif de mesures météorologiques : estimation des hauteurs de couche d'inversion

Dans les basses couches de l'atmosphère, les phénomènes météorologiques influencent de manière importante la dispersion de polluants. En effet, les hauteurs de couches d'inversion, très régulièrement observées en hiver, jouent sur les concentrations observées au sol. Afin d'évaluer le lien entre la météorologie locale de la vallée de l'Arve et les concentrations en polluants mesurées au sol, plusieurs dispositifs de mesure ont été installés au niveau des trois sites d'étude.

Un Lidar vent (WindCube 8 - Leosphere) (Figure 30) a été installé par Air Rhône-Alpes sur le site de Passy, accolé à la station de mesure. Cet appareil permet notamment de déterminer la hauteur des inversions thermiques grâce à l'évolution de la TKE (énergie cinétique de la turbulence) mesurant l'intensité de la turbulence et le nombre de Richardson (Ri) mesurant le degré de sa destruction par effet thermique. La hauteur de la couche limite correspond à l'altitude où la TKE est négligeable (Figure 29) et où Ri est supérieur ou égal à zéro.

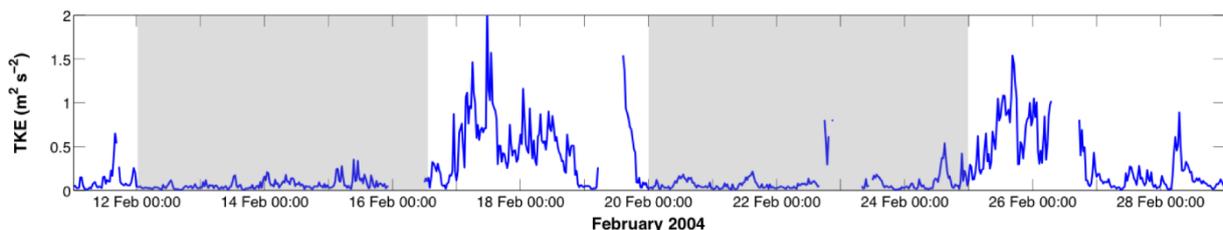


Figure 29 : Évolution de la TKE mesurée sur le site de Kennecott situé à South Jordan (Utah, USA) (1585 m d'altitude). Les zones grisées représentent deux épisodes d'inversion persistants (Holmes et al., 2015)

Avec la collaboration du LTHE, des capteurs TinyTags TGP-4500 (Gemini Dataloggers) (Figure 31) ont été installés le long des versants où se situe chacune des stations de mesure de façon à compléter les capteurs Campbell précédemment installés par Air Rhône-Alpes, notamment à Passy. Ces capteurs, placés dans des abris Stevenson, mesurent la température et l'humidité relative toutes les 15 minutes. Ils ont été placés le plus régulièrement possible avec des différences d'altitude d'environ 100 m. À Marnaz et Passy, ces capteurs ont été installés sur des arbres ou des pylônes soit métalliques, soit bétonnés, à 4 m de hauteur, et dirigés vers le nord. Ils ont été placés de façon à suivre le relief et la route pour une récupération des données plus aisée. À Chamonix, le transect est beaucoup plus régulier du fait d'une installation de ces capteurs au sommet des pylônes du téléphérique de Planpraz. Ces mesures ont été effectuées pour chaque site avec comme premier point, la station de mesure de l'AASQA Air Rhône-Alpes. À Marnaz, huit appareils ont été installés permettant la mesure de température et d'humidité relative entre 505 m (station Air Rhône-Alpes) et 1076 m d'altitude. À Passy, neuf stations ont permis d'effectuer des mesures entre 583 m (station Air Rhône-Alpes) et 1359 m. Le transect de Chamonix a permis la mesure des températures entre 1035 m (station Air Rhône-Alpes) et 2021 m grâce à dix stations météorologiques. Les profils altimétriques et l'altitude de chaque station météorologique sont reportés en Annexe 2. Ces capteurs ont une autonomie de mesure d'environ 5 mois avec un pas de temps de 15 minutes. La mise en place de ces capteurs de manière très régulière permet de mesurer des gradients de température ($^{\circ}\text{C}/100\text{ m}$), sachant qu'une inversion thermique se caractérise par un gradient nul ou positif.

Enfin, un dispositif de prise de photos a été installé à Plaine-Joux (sur les sommets de Passy) par Air Rhône-Alpes. Cet appareil enregistre une photo toutes les 15 minutes et pourrait permettre d'obtenir une information visuelle sur les hauteurs de dilution des couches « polluées » et sur les épisodes de brouillard.



Figure 30 : Photo du Lidar vent installé à Passy



Figure 31 : Photo d'un TinyTag et de l'installation sur site

C. Méthodes de caractérisation chimique de l'aérosol

Afin de permettre une spéciation chimique globale des particules atmosphériques ainsi qu'une caractérisation très détaillée de la fraction organique de l'aérosol sur un même échantillon, les filtres prélevés ont été fractionnés en différentes parties à l'aide de poinçonneurs en acier inoxydable de différentes surfaces (de $0,20\text{ cm}^2$ à $11,34\text{ cm}^2$). Ces différents poinçons ont ensuite été utilisés pour les différentes analyses telles que (Figure 32) :

- la matière carbonée globale,
- la fraction ionique,
- les métaux et les éléments traces,

- les acides organiques et les HULIS,
- une large gamme de composés organiques,
- le potentiel oxydant,
- l'isotope ^{14}C .

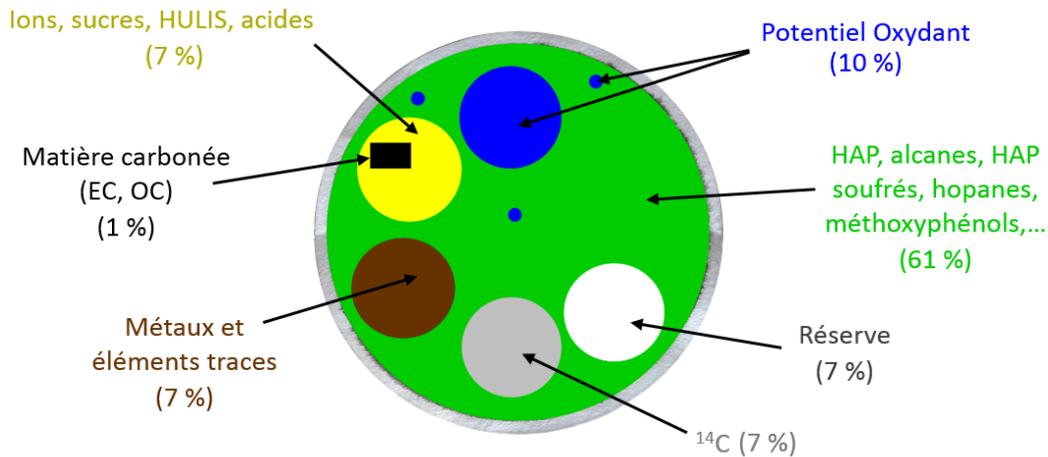


Figure 32 : Schéma représentant les fractions de filtre utilisées pour chaque analyse

1. Analyse de la fraction organique de l'aérosol

1.1. Analyse de la matière carbonée

L'analyse de la matière carbonée (carbone organique (OC) et carbone élémentaire (EC)) est réalisée par une méthode thermo-optique par transmission grâce à un analyseur EC/OC Sunset Lab (Birch and Cary, 1996) utilisé en routine au LGGE et précédemment évaluée par Aymoz et al. (2007). Le but de cet instrument est de séparer la fraction organique et la fraction élémentaire de la matière carbonée dans un même échantillon.

La méthode utilisée au LGGE est la méthode EUSAAR2 (Cavalli et al., 2010) (Tableau 3) : l'échantillon est soit chauffé sous une atmosphère d'hélium à différents paliers de température pour vaporiser les espèces organiques présentes dans l'OC, soit chauffé sous une atmosphère contenant 98 % d'hélium et 2 % d'oxygène à des paliers différents pour vaporiser l'EC. Les gaz formés sont ensuite oxydés en CO_2 puis réduits en CH_4 pour une détection précise par un détecteur à ionisation de flamme (Figure 33).

La particularité de cette technique repose sur la correction optique des artefacts liés à la pyrolyse de l'OC lors des montées en température où il y a formation d'EC. Une mesure de transmittance est effectuée grâce à un faisceau laser : la transmission diminue proportionnellement à la quantité d'OC pyrolysée. La correction appliquée correspond alors à la quantité de carbone mesurée sous atmosphère oxygénée jusqu'à ce que la transmission retourne à la valeur initiale de l'échantillon. De plus, l'appareil est quotidiennement étalonné grâce à une solution de sucre permettant une quantification de l'OC.

En raison de fortes concentrations en matière carbonée de certains échantillons collectés, notamment à Passy, le programme de référence a été légèrement modifié avec des paliers de température allongés pour analyser tout le carbone présent (Tableau 3).

	EUSAAR2 (Cavalli et al., 2010)	EUSAAR2 DECOMBIO hiver 2013/2014	EUSAAR2 DECOMBIO hiver 2015/2016
Durée d'analyse	19 min 25 s	24 min 25 s	28 min 25 s
Analyse de l'OC (100 % He)			
Palier 1	120 s à 200 °C	120 s à 200 °C	120 s à 200 °C
Palier 2	150 s à 300 °C	150 s à 300 °C	150 s à 300 °C
Palier 3	180 s à 450 °C	180 s à 450 °C	180 s à 450 °C
Palier 4	180 s à 650 °C	360 s à 650 °C	600 s à 650 °C
Analyse de l'EC (98 % He + 2 % O₂)			
Palier 5	120 s à 500 °C	120 s à 500 °C	120 s à 500 °C
Palier 6	120 s à 550 °C	120 s à 550 °C	120 s à 550 °C
Palier 7	70 s à 700 °C	70 s à 700 °C	70 s à 700 °C
Palier 8	80 s à 850 °C	200 s à 850 °C	200 s à 850 °C

Tableau 3 : Programmes de température utilisés pour l'analyse de l'OC et de l'EC

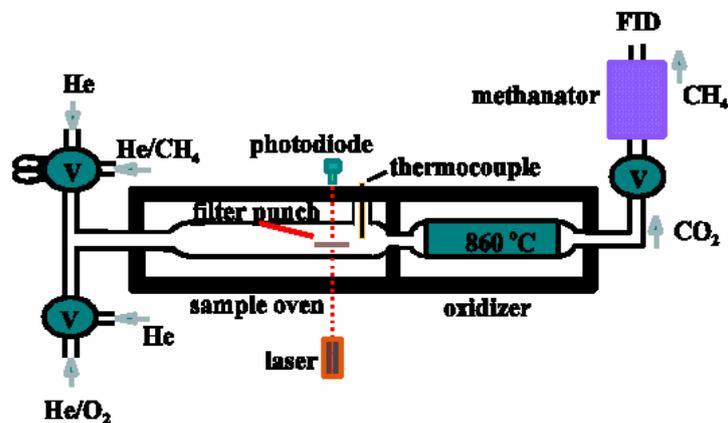


Figure 33 : Schéma de principe de l'analyseur EC/OC (Birch and Cary, 1996)

1.2. Analyse des acides organiques et des HULIS

L'analyse des acides organiques nécessite une extraction d'une fraction des filtres de collecte dans de l'eau ultra pure pendant 30 minutes dans un agitateur à vortex. Après filtration sur filtre Acrodisc de 0,22 μm la quantification se fait en phase aqueuse par HPLC-MS avec une séparation sur colonne Phenomenex (Synergi 4 μm Fusion-RP 80 \AA) à polarité mixte. L'ionisation se fait par électro-nébuleuse (ESI) en mode ionisation négative. Cette technique permet de quantifier un grand nombre d'acides : glycolique, glyoxylique, tartarique, malique, lactique, malonique, succinique, hydroxybutyrique, méthylmalonique, fumarique, kéto-butyrique, maléique, glutarique, oxoheptanedioïque, citraconique, méthylsuccinique, méthylglutarique, adipique, pimélique, phtalique, pinique, isophtalique, subérique, benzoïque, azélaïque, sébacique.

Les mêmes extraits ont également été utilisés pour l'analyse des HULIS, des monosaccharides anhydres et de la fraction ionique.

Les HULIS (HUMic Like Substances) contenus dans la fraction soluble du carbone organique ont été analysés suivant le protocole décrit par Baduel et al. (2009). Ils sont extraits

par HPLC couplée à un détecteur UV multi-longueurs d'onde permettant de déterminer la fraction HULIS qui est ensuite collectée et quantifiée grâce à un analyseur TOC (Total Organic Carbon). La méthode d'extraction de la fraction soluble utilise une résine échangeuse d'ions DEAE (DEAE (GEHealthcare, HiTrap™ DEAE FF, 0,7 cm DI × 2,5 cm de longueur) à travers laquelle l'échantillon passe avant d'atteindre le détecteur UV-Visible permettant d'identifier et de collecter la fraction HULIS. Les HULIS sont ensuite quantifiés par analyse du DOC (Dissolved Organic Carbon) dont le principe est une oxydation catalytique de l'échantillon émettant du CO₂ qui est quantifié par détecteur infrarouge non dispersif.

1.3. Analyse des sucres et des polyols

Les monosaccharides anhydres (lévoglucosan, mannosan, galactosan), les polyols (arabitol, sorbitol, mannitol) et le glucose ont été analysés par HPLC équipée de trois colonnes Metrosep (Carb 1-Guard + A Supp 15-150 + Carb 1-150) et couplée à un détecteur ampérométrique pulsé (PAD). La séparation est effectuée en mode isocratique avec comme éluant la soude concentrée à 70 mM. En fin d'analyse un gradient de composition atteignant une concentration en NaOH de 120 mM est effectué pour éliminer les impuretés pouvant rester dans la colonne (Waked et al., 2014).

1.4. Analyse d'autres traceurs organiques

1.4.1. Extraction des composés organiques

Les composés organiques ont été extraits par extraction solide/liquide grâce à un Accelerated Solvent Extractor (ASE 200 - Dionex) au LCME. L'extraction à l'ASE est basée sur l'utilisation de solvants à des températures et pressions élevées permettant d'augmenter l'efficacité du processus d'extraction. Les avantages de cet appareil sont une automatisation, un faible volume de solvants utilisé et un temps d'extraction extrêmement court. La cellule contenant le filtre échantillon à extraire est tout d'abord remplie de solvant puis chauffée et mise sous pression afin de maintenir le solvant à l'état liquide durant toute la durée de l'extraction. L'extrait est ensuite transféré de la cellule vers un vial de récupération. Enfin, le système est purgé sous un flux d'azote. De façon à extraire un maximum de composés organiques, trois cycles d'extraction, détaillés dans le Tableau 4, ont été réalisés sur chaque échantillon.

Paramètre	Méthode 1	Méthode 2
Pression	100 bar	100 bar
Température	100 °C	100 °C
Solvants	MeOH (10 %) + CH ₂ Cl ₂ (90 %)	acétone (50 %) + CH ₂ Cl ₂ (50 %)
Chauffage	5 min	5 min
Phase statique	5 min	5 min
Flush volume	10 %	10 %
Purge	60 s	60 s
Cycle	2	1

Tableau 4 : Paramètres utilisés pour l'extraction (Flush volume : quantité de solvant utilisée pour rincer la cellule (en % du volume de la cellule) - Cycle : nombre de cycles phase statique + rinçage)

Les extraits sont ensuite rassemblés (représentant un volume total d'environ 50 mL) et concentrés grâce à un évaporateur TurboVap II (Zimark) permettant une évaporation du solvant sous flux d'azote associé à un chauffage au bain marie à 40 °C jusqu'à un volume de 1 mL. Cet extrait est finalement filtré grâce à un filtre PTFE à 0,2 µm avant d'être analysé à la fois pour les HAP (en HPLC-fluo) et pour une très large série d'espèces organiques (en GC-MS). Ces extraits sont stockés au réfrigérateur à 5 °C avant et après analyses (Golly, 2014 ; Piot, 2011).

1.4.2. Analyse des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

Les HAP ont été analysés par HPLC de type Series 200 couplée à un détecteur par fluorescence de type Series 200a (Perkin Elmer). Cet appareillage permet d'avoir des limites de détection plus faibles qu'une analyse en GC-MS. Les composés sont séparés par passage sur une colonne de type phase inverse C₁₈ (NUCLEOSIL 100-5 C₁₈ PAH, 25 cm × 4,6 cm) et élués avec une phase mobile formée d'un mélange méthanol/eau. Le Tableau 5 détaille le programme d'éluion et le programme du détecteur utilisés pour la quantification de 16 HAP (chromatogramme en Annexe 3). Avant chaque analyse en HPLC, chaque échantillon est évaporé à sec sous un flux d'azote puis repris dans 1 mL de méthanol.

Programme d'éluion				Programme du détecteur de fluorescence			
Temps (min)	Débit (mL.min ⁻¹)	% MeOH	% eau	Temps (min)	Excitation (nm)	Émission (nm)	Composés détectés
0 - 2	1	80	20	12,1	250	362	Phe
2 - 17	1	83	17	15	244	400	Ant
17 - 22	1	90	10	18,5	286	460	Fla
22 - 32	1	100	0	20,8	333	382	Pyr
32 - 77	1,6	100	0	24	265	380	Tri, Ret, B(a)A, Chr
77 - 82	1	80	20	32,4	261	415	B(e)P, B(b)F
				35,2	296	405	B(k)F, B(a)P, B(ghi)P, DB(ah)A
				46	300	500	IP
				58	300	444	Cor

Tableau 5 : Programmes d'éluion et du détecteur pour l'analyse de 16 HAP en HPLC-Fluo

1.4.3. Analyse des composés polaires et apolaires en GC-MS

Les composés apolaires tels que les alcanes, les hopanes, les HAP méthylés, les HAP soufrés et les composés polaires que sont les méthoxyphénols sont analysés en chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse.

L'analyse des composés apolaires est effectuée par GC Clarus 500 couplée à un spectromètre de masse MS 560 (Perkin Elmer). La séparation des composés est assurée par passage sur une colonne chromatographique capillaire Optima 5 MS Accent (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm) (Macherey-Nagel) sous flux d'hélium à 1 mL.min⁻¹. Les caractéristiques d'analyse sont détaillées dans le Tableau 6. Le spectromètre de masse utilise le mode d'acquisition SIFI (Selected Ion Full Ion) permettant l'acquisition simultanée par balayage (mode SCAN) et par

sélection de masses spécifiques (mode SIR). Cette méthodologie a été développée dans le cadre des travaux de Golly (2014). La quantification se fait par étalonnage interne à l'aide d'une solution de tétracosane-d50 et d'une solution de benzo(a)anthracène-d12. Cette analyse a permis l'identification de 64 composés dont les alcanes linéaires et ramifiés (C₁₁ à C₄₀, pristane et phytane), 10 hopanes, des HAP méthylés, des HAP soufrés et le TMPD (6,10,14-triméthyl 2-pentadecanone) (Tableau 7).

L'analyse des composés polaires a été faite par GC HP 6890 couplé à un MS HP 5973 (Agilent Technologies). Du fait de la présence de groupements fonctionnels -OH, cette analyse est précédée d'une dérivatisation de l'échantillon par ajout du N,O-Bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide (BSTFA) et catalysée avec du triméthylchlorosilane (TMCS) en proportion 99:1 sous agitation pendant 2 heures à 50 °C. Ce prétraitement permet de remplacer le groupement -OH par un groupement silyle -Si(CH₃)₃. Les échantillons à analyser sont préparés en ajoutant un volume de 100 µL de BSTFA + TMCS (99:1) à un volume de 100 µL d'échantillon. La colonne utilisée pour la séparation est la même que celle utilisée pour la séparation des composés apolaires dans des conditions analytiques détaillées dans le Tableau 6, et sous flux d'hélium à 1 mL.min⁻¹. La quantification est, comme précédemment, réalisée par étalonnage interne à l'aide d'une solution de guaiacol-d4. Cette analyse permet l'identification de 13 méthoxyphénols, du cholestérol et de trois méthyl-nitrocatechols (Tableau 7).

		GC-MS Perkin	GC-MS Agilent
	Durée d'analyse	64 min 19 s	30 min 24 s
Injecteur	Mode d'injection	splitless	splitless
	Volume d'injection	1,0 µL	1,0 µL
	Température de l'injecteur	300 °C	280 °C
GC		2 min à 65 °C	5 min à 60 °C
	Programme de température du four	augmentation de 6,5 °C/min jusqu'à 340 °C (42 min 19s)	augmentation de 10 °C/min jusqu'à 200 °C (14 min)
		20 min à 340 °C	augmentation de 100 °C/min jusqu'à 340 °C (1 min 24 s)
			10 min à 340 °C
MS	Température de la source	200 °C	230 °C
	Énergie d'ionisation	70 eV	70 eV
	Gamme de balayage des masses	35 à 400 uma	35 à 470 uma

Tableau 6 : Paramètres d'analyse des GC-MS

Composés apolaires	m/z de quantification	Composés polaires	m/z de quantification
Alcanes (acquisition SCAN)		Méthoxyphénols (acquisition SCAN)	
C ₁₁ à C ₄₀	85	syringol	196
pristane et phytane	85	4-méthylsyringol	210
TMPD	58	vanilline	194
tétracosane-d50	66	acétovanillone	223
Hopanes (acquisition SIR)		4-propenylsyringol	236
hopanes	191	guaïacylacétone	209
HAP méthylés (acquisition SIR)		acide vanillique	297
2-méthyl-naphthalène	142	acétosyringone	223
1-méthylfluorène	165	acide homovanillique	326
méthylphénanthrènes	192	syringylacétone	239
méthylanthracène	192	coniféraldéhyde	220
méthylpyrènes	216	acide syringique	327
méthylfluoranthènes	216	sinapylaldéhyde	222
méthylchrysène/benzoanthracène	242	guaïacol-d4	170
benzo(a)anthracène-d12	240	Stérol (acquisition SCAN)	
HAP soufrés (acquisition SIR)		cholestérol	129
dibenzothiophène	184	Méthyl-nitrocatechols (acquisition SCAN)	
phénanthro(4,5-bcd)thiophène	208	3-méthyl-6-nitrocatechol	298
benzo(b)naphthothiophènes	234	4-méthyl-5-nitrocatechol	313
dinaphto(2,1-b:1'2'-d)thiophène	284	3-méthyl-5-nitrocatechol	298
benzo(b)phénanthro(2,1-d)thiophène	284		

Tableau 7 : Composés organiques (apolaires et polaires) analysés en GC-MS

Des exemples de chromatogrammes obtenus pour l'analyse des composés polaires et apolaires sont représentés en Annexe 3.

2. Analyse de la fraction inorganique de l'aérosol

2.1. Analyse de la fraction ionique

L'analyse de la fraction ionique se fait en phase aqueuse par chromatographie ionique grâce à un chromatographe Dionex ICS300. La séparation des anions est réalisée sur une colonne Dionex AS1 IHC constituée d'une résine chargée positivement et fonctionnant avec un gradient de concentration d'éluant, l'hydroxyde de potassium, qui est généré par une cartouche Elugen à partir d'eau MilliQ. La séparation des cations est, quant à elle, réalisée sur une colonne Dionex CS16 chargée négativement. Pour cette analyse, l'appareil fonctionne en mode isocratique où l'éluant utilisé est l'acide méthanesulfonique (MSA) à 27 mM. La quantification s'effectue ensuite, dans les deux cas, grâce à un détecteur conductimétrique. Cet appareil permet ainsi la mesure du chlorure, du nitrate, du sulfate, de l'oxalate et du MSA pour les anions et du sodium, de l'ammonium, du potassium, du magnésium et du calcium pour les cations.

2.2. Analyse des métaux et des éléments traces

Les métaux et les éléments traces ont été analysés par spectroscopie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) Elan 6100 DRC Perkin Elmer par un laboratoire proposant une prestation d'analyse chimique (Tera Environnement). Cette technique d'analyse permet la détection d'un très grand nombre d'éléments et elle est réalisée après extraction d'une fraction de filtre par minéralisation effectuée par ajout d' HNO_3 (70 %) et H_2O_2 (30 %) en micro-onde MARS6 puis repris dans de l'eau déionisée contenant l'étalon interne (Rh). Les éléments pouvant ainsi être quantifiés sont les suivants : Al, As, Ba, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Pd, Pt, Rb, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, V, Zn, Zr.

3. Analyse isotopique du carbone

La mesure du radiocarbone présent dans les particules atmosphériques a été réalisée sur certains filtres grâce à une collaboration avec le CEREGE (Université Aix-Marseille). Les analyses ont été réalisées par une méthodologie d'analyse en ligne mise en place récemment par l'équipe d'E. Bard (Bard et al., 2015). Cette nouvelle technique a l'avantage de pouvoir utiliser de très faibles quantités d'échantillon (inférieures à 100 μgC), par rapport aux techniques disponibles auparavant en France (au laboratoire LMC14) qui nécessitaient une quantité de l'ordre de 1 mg de carbone (El Haddad, 2011 ; Piot, 2011). Pour ces analyses, des poinçons de 0,2 à 1,5 cm^2 ont été utilisés suivant la charge du filtre. Le poinçon est placé dans une nacelle en argent avant passage dans un analyseur élémentaire équipé d'un tube de combustion (rempli de granules d'oxyde de tungstène) chauffé à 1050 °C et d'un tube de réduction (rempli de fils de cuivre et de laine d'argent) chauffé à 550 °C. Le CO_2 ainsi formé est ensuite transféré dans le piège zéolite de l'interface gaz (GIS) puis libéré par chauffage du piège à 450 °C et transféré dans la seringue d'injection. Ce gaz est, par la suite, quantifié (mélange 5 % CO_2 et 95 % hélium) et injecté dans la source d'ions de l'AMS Aix MICADAS (MIni Carbon DAting System) (Bonvalot et al., 2016). Les données de ^{14}C obtenues sont exprimées en $F^{14}\text{C}$, défini par Reimer et al. (2004) comme le rapport de l'activité de l'échantillon (ou $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$) sur l'activité du standard OxA2 (acide oxalique) (SRM 4990C) (Stuiver, 1983) mesurée la même année, avec les deux activités corrigées du blanc (fond) et normalisées par rapport au ^{13}C . Ces données correspondent à la fraction moderne contenue dans l'échantillon.

4. Performances analytiques

Un certain nombre de paramètres permettent de vérifier les performances analytiques des différents appareils utilisés, tels que leur limite de détection et leur reproductibilité ou encore l'efficacité du protocole d'extraction.

4.1. Limite de détection

La limite de détection (LD) analytique est, par définition, la concentration la plus basse à laquelle il est possible de détecter un composé. Les LD ont été estimées par des dilutions successives d'une solution standard. Les limites de détection de chaque famille de composés

identifiés sont présentées dans le Tableau 8. Ce tableau comprend la LD moyenne de l'ensemble des composés chimiques d'une famille ainsi que les LD minimale et maximale observées pour les composés.

Famille de composés	LD moy. (ng.m ⁻³)	LD min. (ng.m ⁻³)	LD max. (ng.m ⁻³)
OC	8,00	-	-
EC	3,00	-	-
HULIS	0,4 µgC	-	-
Espèces ioniques	0,23	0,02	0,64
Polyols	0,69	0,46	0,95
Monosaccharides anhydres	0,30	0,01	0,96
Acides organiques	0,12	0,01	0,88
Métaux et éléments traces	0,76	0,04	4,02
HAP	0,00011	0,00001	0,00033
Alcanes	0,07	0,07	0,07
HAP méthylés	0,012	0,007	0,014
HAP soufrés	0,007	0,007	0,007
Hopanes	0,007	0,007	0,007
Méthoxyphénols	0,28	0,01	0,57
Stérol	0,56	-	-

Tableau 8 : Limites de détection moyennes, minimales et maximales pour les différentes familles de composés analysés

4.2. Reproductibilité

La reproductibilité des analyses est caractérisée par le coefficient de variation (CV) calculé à partir de l'écart-type obtenu après plusieurs analyses d'une même solution standard divisé par la valeur moyenne de ces mêmes analyses. Les coefficients de variation de chaque famille de composés identifiés sont présentés dans le Tableau 9. Comme précédemment, ce tableau regroupe les CV moyens de l'ensemble des composés chimiques des différentes familles ainsi que les CV minimaux et maximaux observés pour les composés. Pour les différentes injections successives, la variabilité est faible pour la plupart des composés (< 15 %) à l'exception de certaines espèces ioniques, acides organiques et méthoxyphénols.

Famille de composés	CV moy. (%)	CV min. (%)	CV max. (%)
OC	2,5	-	-
EC	2,5	-	-
HULIS	1,2	-	-
Espèces ioniques	13,3	1,7	26
Polyols	3,9	3,2	4,5
Monosaccharides anhydres	4,1	3,4	5,8
Acides organiques	7,6	2,4	21,1
Métaux et éléments traces	10,0	10,0	10,0
HAP	5,0	3,2	5,6
Alcanes	12,4	7,1	16,3
HAP méthylés	11,8	10,0	13,3
HAP soufrés	11,6	9,5	13,1
Hopanes	11,5	11,5	11,5
Méthoxyphénols	7,4	4,9	19,1
Stérol	7,3	-	-

Tableau 9 : Coefficients de variation moyens, minimaux et maximaux pour les différentes familles de composés analysés

4.3. Limite de quantification

La limite de quantification (LQ) est la concentration la plus basse à laquelle il est possible de quantifier avec exactitude un composé. Elle est déterminée à partir des blancs terrains, exprimés en concentration atmosphérique sur la base d'un volume d'air théorique prélevé (720 m³), et représente la moyenne des concentrations des composés présents sur ces blancs additionnée de deux fois l'écart-type de ces valeurs. Ces valeurs sont les plus faibles pour les composés organiques présents en très faible quantité tels que les HAP, les HAP méthylés, les HAP soufrés et les hopanes (Tableau 10). De plus, pour un même temps d'exposition des blancs, ces limites de quantification varient suivant le site d'étude : le site de Passy présente des valeurs plus élevées pour les composés organiques.

Famille de composés	LQ moy. (ng.m ⁻³)	LQ min. (ng.m ⁻³)	LQ max. (ng.m ⁻³)
OC	144,28	125,37	174,27
EC	4,47	1,46	7,83
Espèces ioniques	5,46	< LD	30,96
Polyols	1,03	< LD	4,55
Monosaccharides anhydres	0,24	< LD	1,10
Acides organiques	1,62	< LD	19,98
Métaux et éléments traces	49,20	< LD	1765,46
HAP	0,095	0,001	0,753
Alcanes	0,44	< LD	6,99
HAP méthylés	0,025	< LD	0,060
HAP soufrés	0,014	< LD	0,034
Hopanes	0,020	< LD	0,075
Méthoxyphénols	0,46	< LD	2,62
Stérol	2,0	1,0	3,7

Tableau 10 : Limites de quantification moyennes, minimales et maximales pour les différentes familles de composés analysés

4.4. Rendement d'extraction

L'efficacité du protocole d'extraction a constamment été contrôlée grâce au calcul des rendements d'extraction. Pour le calcul des rendements en GC-MS et HPLC-Fluo, deux méthodes ont été utilisées : le dopage d'un filtre avec une solution standard de concentration connue ou le dépôt sur filtre d'un matériel standard de référence (SRM) préparé par le National Institute of Standards and Technology (NIST). La SRM 1649b Urban Dust a été utilisée pour calculer les rendements d'extraction des HAP, des HAP méthylés, des HAP soufrés et des hopanes : une masse connue de SRM est déposée sur un poinçon de filtre conditionné. Les méthoxyphénols et stérols n'étant pas quantifiés dans ce matériel, le dopage d'un filtre conditionné avec une solution standard a été nécessaire. Ces différents « échantillons » de référence ont, régulièrement et en même temps que les échantillons de terrain, subi les mêmes protocoles d'extraction et d'analyse que ces derniers.

De même, les rendements d'extraction en analyseur TOC pour les HULIS ont été calculés régulièrement par utilisation du standard SRFA (acides fulviques Suwannee River) (produit 1R101F) vendu par IHSS.

Pour les métaux et les éléments traces, les rendements de minéralisation ont été calculés à partir du matériel de référence ERM CZ120 (PM-like).

Le Tableau 11 renseigne les rendements d'extraction moyens obtenus sur tous les composés de chaque famille analysés en HPLC-Fluo, GC-MS, analyseur TOC et ICP-MS.

Famille de composés	Rendement d'extraction/minéralisation (%)		
	moy.	min.	max.
HULIS	93,0 ± 1,1	-	-
Monosaccharides anhydres	125,3	95,6	141,3
Métaux et éléments traces	103,8	103,0	105,0
HAP	107,9	70,2	318,7
Alcanes	93,5	67,3	126,4
HAP méthylés	111,7	69,5	157,2
HAP soufrés	111,9	-	-
Hopanes	88,1	70,2	101,7
Méthoxyphénols	91,6	58,8	118,4
Stérol	108,7	-	-

Tableau 11 : Rendements d'extraction moyens, minimaux et maximaux pour les différentes familles de composés analysés

Le détail de chaque famille comprenant tous les composés analysés est présenté en Annexe 4.

Des travaux d'intercomparaisons sont régulièrement effectués et permettent d'évaluer la fiabilité des résultats obtenus. Au LGGE, des intercomparaisons sont actuellement en cours pour les mesures EC et OC dans le cadre des programmes européens ACTRIS et EMEP (Alastuey et al., 2016). Le LGGE et le LCME participent également régulièrement à des intercomparaisons sur les composés organiques que sont le lévoglucosan et les HAP (LCME) (Verlhac and Cabillic, 2014 ; Verlhac et al., 2013).

D. Campagnes et bilan des prélèvements

Au cours de ce projet de thèse, plusieurs campagnes de prélèvements ont été menées dans le cadre du projet DECOMBIO et avec la participation de divers partenaires. Il a été nécessaire de mettre en place divers protocoles permettant d'assurer le bon déroulement des prélèvements et des mesures en continu. Dès le début de cette thèse une très forte collaboration avec le service technique d'Air Rhône-Alpes a été engagée. Des échanges hebdomadaires ont été mis en place avec l'AASQA permettant des transferts de filtres (les techniciens assurant le dépôt et la récupération des filtres de prélèvement sur site), de données brutes provenant des Aethalomètres, de petits matériels (bandes filtres des AE33 ou encore gants pour la manipulation des filtres), ou d'informations concernant les problèmes pouvant être survenus ou les interventions effectuées sur les appareils au cours de la semaine. L'établissement d'un suivi régulier a permis d'obtenir de très bons taux de fonctionnement (Tableau 12).

Site	Filtres	Aethalomètres AE33	
	Taux d'échantillons collectés	Date de mise en route	Taux de fonctionnement
Marnaz	97,4 %	14/10/2013	97,9 %
Passy	98,1 %	14/10/2013	95,2 %
Chamonix	98,4 %	15/10/2013	96,8 %

Tableau 12 : Taux de succès des prélèvements sur filtres sur l'ensemble des campagnes des trois ans du projet et taux de fonctionnement des trois Aethalomètres depuis leur mise en service

Durant la première année du projet, un travail conséquent a été réalisé afin de créer une base de données la plus complète possible qui puisse être utilisée par les différents partenaires. Cette base de données regroupe, en moyenne journalière, les données d'analyses des filtres, les données du suivi continu des polluants réglementaires (PM₁₀, NO_x, O₃), les données CO₂ et les données issues des Aethalomètres (BC_{total}, BC_{ff} et BC_{wb}). La Figure 34 résume les analyses chimiques ainsi que les mesures météorologiques qui ont été mises en place en supplément des mesures réalisées en continu par Air Rhône-Alpes.

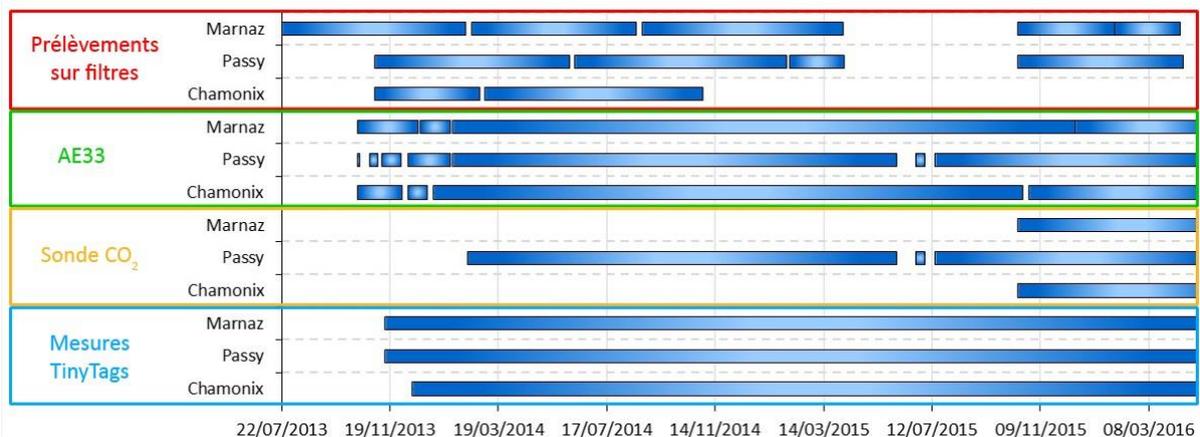


Figure 34 : Bilan des mesures réalisées sur les trois sites du projet

De manière à effectuer une caractérisation chimique des PM₁₀ sur une longue série temporelle, des prélèvements ont été réalisés durant toute la première année de cette thèse un jour sur trois à Marnaz et Chamonix et deux jours sur trois à Passy. Cette campagne de prélèvements sur filtres a débuté le 2 novembre 2013 pour se terminer le 31 octobre 2014. Les prélèvements ont été effectués grâce aux instruments mis à disposition par Air Rhône-Alpes. Un suivi continu et réglementaire des HAP étant réalisé par l'AASQA à la fréquence d'un jour sur trois sur le préleveur de Passy, un nombre plus important de prélèvements a été obtenu sur ce site en raison de l'interposition de filtres entre ceux du suivi réglementaire. De plus, le site de Marnaz bénéficie de mesures supplémentaires commencées en juillet 2013 du fait de la mutualisation avec le programme Part'Aera. Ces filtres prélevés ont été traités et analysés pour un très large panel de composés chimiques et ont permis l'attribution des sources de PM par analyse statistique de type PMF.

Une campagne intensive de mesures en continu à laquelle a participé le LCE (Marseille) s'est déroulée entre le 14 février et le 28 février 2014. Cette campagne a permis l'analyse à haute résolution temporelle des phases particulaire et gazeuse des aérosols atmosphériques

grâce au déploiement d'un grand nombre d'instruments (HR-ToF-AMS, MAAP, OPC, PTR-ToF-MS). Les résultats de cette campagne font partie du travail de thèse mené par A. Bertrand (thèse ADEME) au LCE.

Sur les sites de Marnaz et Passy, les prélèvements se sont poursuivis, lors des hivers 2014/2015 (du 1^{er} novembre 2014 au 5 avril 2015) et 2015/2016 (du 15 octobre 2015 au 15 avril 2016) du fait des campagnes hivernales prévues dans le cadre du programme DECOMBIO. Ces mesures entrent également dans le cadre d'une synergie avec le programme SOURCE (LCSQA - LGGE). Les mesures de spéciation chimique sur filtre engagées chaque hiver ciblent l'analyse des traceurs afin d'observer d'éventuelles évolutions des caractéristiques chimiques et des ratios entre les différentes espèces (saccharides anhydrides, EC, OC) avec les évolutions de la part combustion de la biomasse déduite du modèle Aethalomètre.

Le nombre d'échantillons et de blancs de terrain collectés sur chaque site depuis le début du programme est présenté dans le Tableau 13. Les analyses de la matière carbonée, des ions, des sucres et des polyols ont été effectuées sur l'ensemble des filtres prélevés. Quant aux analyses de la spéciation organique, des métaux et des éléments traces, un nombre plus restreint d'échantillons a été utilisé (Passy : filtres obtenus un jour sur trois uniquement lors de la campagne annuelle et lors de l'hiver 2015/2016 (Oct - Fév.) ; Marnaz : filtres de la campagne annuelle et de l'hiver 2015/2016 (Oct. - Fév.)). Le nombre de blancs analysés permet d'évaluer la qualité et la propreté des prélèvements.

Site	Nombre de filtres prélevés	Nombre d'échantillons utilisés pour spéciation organique, métaux, éléments traces	Nombre de blancs	% blancs / nbre d'éch.	Taux de succès
Année 2013/2014 (02/11/2013 - 31/10/2014)					
Marnaz	117 (+ 34*)	117 (+ 19*)	17 (+ 5*)	14,5 %	95,9 %
Passy	241	133	34	14,1 %	97,9 %
Chamonix	120	120	17	14,2 %	98,4 %
Hiver 2014/2015 (01/11/2014 - 05/04/2015)					
Marnaz	52	0	8	15,4 %	100 %
Passy	102	1	15	14,7 %	97,1 %
Hiver 2015/2016 (15/10/2015 - 15/04/2016)					
Marnaz	60	46	12	20 %	96,8 %
Passy	122	45	14	11,5 %	98,4 %

Tableau 13 : Synthèse des prélèvements en vallée de l'Arve (* : échantillons supplémentaires obtenus depuis le 22/07/2013 dans le cadre du programme Part'Aera)

CHAPITRE 3 : CARACTÉRISATION CHIMIQUE DES AÉROSOLS DANS LA VALLÉE DE L'ARVE

A. COMPOSITION GLOBALE DES PM₁₀	68
1. CARACTERISTIQUES DES PM ₁₀	68
1.1. Caractéristiques générales des PM ₁₀	68
1.2. Évolutions saisonnières des concentrations en PM ₁₀	69
1.3. Influence des températures	70
2. COMPOSITION GLOBALE DES PM ₁₀	71
B. CARACTERISTIQUES DE LA VALLEE DE L'ARVE	77
1. PROCESSUS REGIONAUX	77
1.1. L'aérosol inorganique secondaire.....	78
1.2. Les poussières crustales	80
1.3. L'activité biogénique.....	81
2. PROCESSUS LOCAUX	84
2.1. Matière carbonée : impact de la combustion de la biomasse.....	84
2.2. Le trafic routier	85
2.3. Influence industrielle.....	86
2.4. Approche qualitative d'estimation des sources de combustion	87
C. CONCLUSION	88

Les sources d'aérosols dans l'atmosphère sont très variées. L'estimation de leur origine en atmosphère ambiante nécessite une étude préalable de leurs caractéristiques chimiques. En effet, la composition chimique des particules présente des spécificités en fonction des sources et de l'environnement des sites récepteurs. Une large caractérisation chimique a été effectuée afin de connaître finement la composition globale des aérosols à partir de prélèvements sur filtres des PM₁₀ sur les trois sites de mesure (matière carbonée, spéciation ionique, spéciation organique, etc.).

Ainsi, ce chapitre est dédié à l'étude géochimique des particules, ce qui permettra de mettre en évidence les sources et les processus à l'origine des concentrations en PM₁₀ observées sur les trois sites étudiés dans la vallée de l'Arve. Les disparités et similitudes entre sites seront également discutées. La problématique de cette vallée reposant sur la combustion du bois, cette source sera rapidement évoquée dans ce chapitre mais traitée de manière approfondie dans le chapitre suivant.

A. Composition globale des PM₁₀

1. Caractéristiques des PM₁₀

1.1. Caractéristiques générales des PM₁₀

Des mesures de concentrations massiques en PM₁₀ ont été effectuées grâce à l'analyseur TEOM-FDMS en routine par Air Rhône-Alpes depuis le début du projet (novembre 2013). Les concentrations en PM₁₀ doivent respecter la valeur limite de 50 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en moyenne journalière à ne pas dépasser plus de 35 jours par an, ou 40 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en moyenne annuelle. La Figure 35 présente les concentrations journalières moyennes des PM₁₀ mesurées lors des deux premières années du projet. Une nette distinction peut se faire entre Passy, atteignant des concentrations pouvant dépasser les 100 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et avec une moyenne de 29 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour les deux périodes 2013/2014 (novembre 2013 à octobre 2014) et 2014/2015, et les autres sites de la vallée de l'Arve. Le site de Chamonix présente des concentrations légèrement plus faibles (moyenne de 21 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) tandis que Marnaz est le site le moins impacté par cette pollution avec pour moyenne annuelle 17-18 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Ainsi, ces trois sites respectent la norme européenne en moyenne annuelle. Cependant, le site de Passy présente un nombre de jours de dépassement du seuil réglementaire supérieur à la limite autorisée : pour les deux années, 47 jours de dépassement ont été enregistrés (Figure 35). De plus, bien que les concentrations moyennes annuelles de PM₁₀ n'aient peu ou pas évolué entre les deux années, une nette diminution du nombre de jours de dépassement a été observée à Marnaz (4 jours) et Chamonix (8 jours) contrairement à Passy.

Pour comparaison, trois autres sites ont été représentés sur la Figure 35 : Grenoble un site urbain (programmes CARA et FORMES, année 2013/2014), Peyrusse-Vieille un site rural (programme EMEP, année 2011/2012) et Lanslebourg un site rural exposé de vallée alpine (programme Lanslebourg 2, année 2013/2014). Passy se distingue non seulement des autres sites DECOMBIO mais également des sites français avec des concentrations bien plus élevées tandis que les sites de Marnaz et Chamonix ont des concentrations proches de celles observées en sites ruraux et urbains.

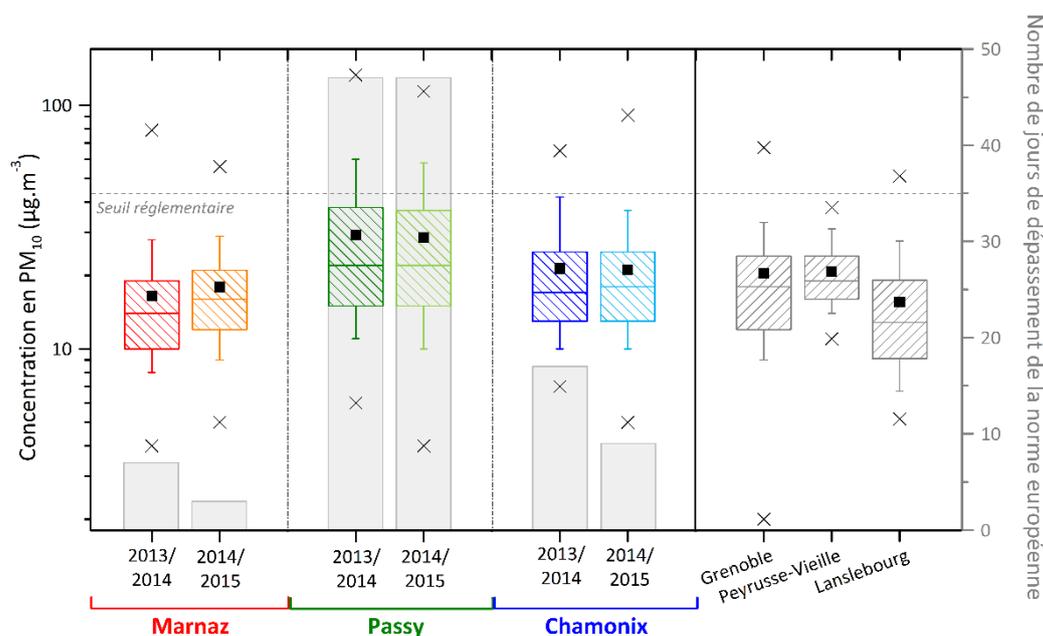


Figure 35 : Comparaison des concentrations journalières des PM_{10} sur les trois sites d'étude et d'autres sites français et représentation des jours de dépassement du seuil de $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en moyenne journalière (Représentation de type Boxplot avec indication de la valeur moyenne (carré noir), de la médiane (barre horizontale), des valeurs max et min (croix) - 50 % des valeurs se situent dans l'amplitude délimitée par la boîte et 80 % des valeurs dans l'amplitude des barres verticales)

1.2. Évolutions saisonnières des concentrations en PM_{10}

Les concentrations en PM_{10} mesurées sont très dépendantes de la saison. En effet, les sources, plus ou moins émettrices de particules, varient avec les saisons. Même si certaines sources sont présentes tout au long de l'année, telles que les sources véhiculaire et industrielle, d'autres sont en revanche typiques de saison, telles que la combustion du bois présente en hiver du fait de l'utilisation du bois-énergie ou les émissions liées à l'activité biogénique des sols influençant les concentrations en particules au printemps et en été (Jia et al., 2010 ; Yttri et al., 2007).

La Figure 36 reporte les concentrations journalières moyennes des PM_{10} mesurées à Marnaz, Passy et Chamonix depuis le début du projet. Les cycles saisonniers sont fortement marqués sur deux sites : Passy et Chamonix qui présentent des maxima très prononcés en hiver allant jusqu'à $49 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en moyenne à Passy et $29 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ à Chamonix. Les concentrations minimales se retrouvent quasi systématiquement en été où un minimum est observé à Marnaz l'été 2014 avec $13 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Les concentrations atteintes à Passy ne se rencontrent que très rarement dans de telles typologies de site. En effet, le site de Lanslebourg, fortement impacté par la combustion de la biomasse, présente des concentrations moyennes hivernales d'environ $25 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. À notre connaissance, seul le site européen dans la vallée de la Valteline, en Italie (Sondrio), présente des caractéristiques proches des stations de la vallée de l'Arve, c'est-à-dire un site urbain caractérisé par une forte influence du chauffage résidentiel et une certaine influence du trafic routier, et fait apparaître des concentrations en moyennes hivernales de l'ordre de $51 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Larsen et al., 2012).

L'étude, réalisée sur trois ans permet de noter une évolution des concentrations entre chaque hiver. Aucune évolution majeure des concentrations n'est observable entre la première

(2013/2014) et la seconde année du projet (2014/2015). Cependant, la troisième année (2015/2016) se dénote par une diminution des concentrations moyennes sur les deux sites les plus impactés par la pollution aux particules (Passy et Chamonix) (Figure 36). Au cours de chaque hiver, environ 500 nouveaux dispositifs de chauffage au bois ont été utilisés (501 l'hiver 2013/2014, 557 l'hiver 2014/2015 et environ 540 l'hiver 2015/2016), cependant l'effet cumulatif de ces changements n'est pas visible sur les concentrations en PM₁₀, qui devraient diminuer chaque hiver si leur évolution était liée au renouvellement des poêles à bois. Les températures hivernales conditionnant l'utilisation de systèmes de chauffage des habitations peuvent être une explication à cette évolution des PM observable uniquement la troisième année du projet. Effectivement, tandis que peu de changement n'a été descellé dans les températures moyennes hivernales au cours des deux premiers hivers, le troisième hiver a été marqué par sa douceur avec des températures moyennes plus élevées de plus de 2 °C.

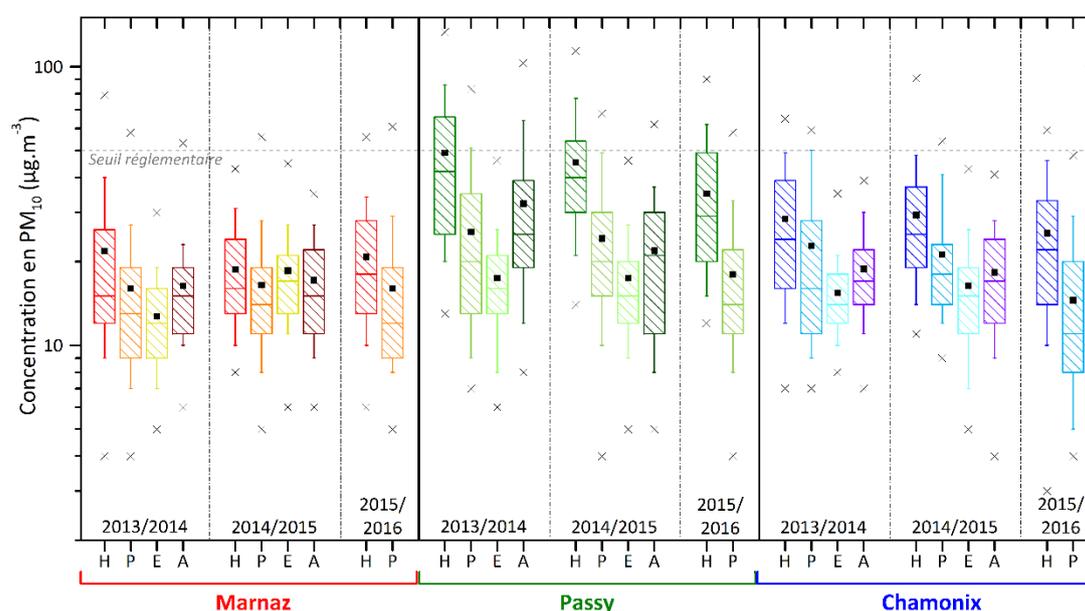


Figure 36 : Concentrations journalières des PM₁₀ sur les trois sites du projet (H : hiver (déc., janv., fév.), P : printemps (mars, avr., mai), E : été (juin, juil., août), A : automne (sept., oct., nov.))

Les sources de particules ne sont pas seules responsables de ces évolutions de concentrations. Des études ont montré la relation entre les concentrations en polluants mesurées au sol et les conditions météorologiques locales, notamment des inversions de températures (Belis et al., 2008 ; Gehrig and Buchmann, 2003 ; Holmes et al., 2015).

1.3. Influence des températures

Grâce aux mini-stations météorologiques mises en place le long des pentes au niveau des trois sites étudiés, il a été possible d'estimer des gradients de température et l'influence de couches d'inversion sur les concentrations en polluants.

Les gradients thermiques absolus ($\frac{\partial T}{\partial z}$) ont pu être calculés entre chaque capteur successif et entre le premier point de mesure et les points d'altitude plus élevée. Le calcul de ce gradient permet d'avoir connaissance de la présence d'une inversion thermique ou non. Lorsque celui-ci est positif, correspondant à une inversion du gradient thermique par rapport au gradient

adiabatique, les masses d'air les plus basses sont alors plus froides que les masses supérieures, provoquant une très forte stabilité de l'air, piégeant ainsi les polluants.

La Figure 37 montre un exemple de l'évolution des moyennes horaires du gradient thermique vertical (courbes noires) au niveau de chaque site calculé entre le point le plus bas, c'est-à-dire la station de mesure d'Air Rhône-Alpes, et un point situé à une altitude où l'inversion est déjà visible : Marnaz entre 505 m et 661 m d'altitude, Passy entre 583 m et 684 m d'altitude et Chamonix entre 1035 m et 1206 m d'altitude. À ces courbes sont superposées les évolutions des concentrations horaires de PM_{10} mesurées grâce aux TEOM-FDMS sur la même période : du 1^{er} décembre 2013 au 31 janvier 2014. Sur les trois sites, des périodes de fortes inversions thermiques, où le gradient de température est positif, sont visibles tout au long du mois de décembre 2013 et également du 6 au 11 janvier 2014. Ces périodes sont caractérisées par de fortes concentrations en particules pouvant atteindre $300 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en moyenne horaire comme à Passy le 13 décembre en soirée. Les concentrations atmosphériques sur ces sites semblent alors fortement gouvernées par la dynamique atmosphérique provoquant une accumulation de la pollution pendant plusieurs jours dans les basses couches de l'atmosphère.

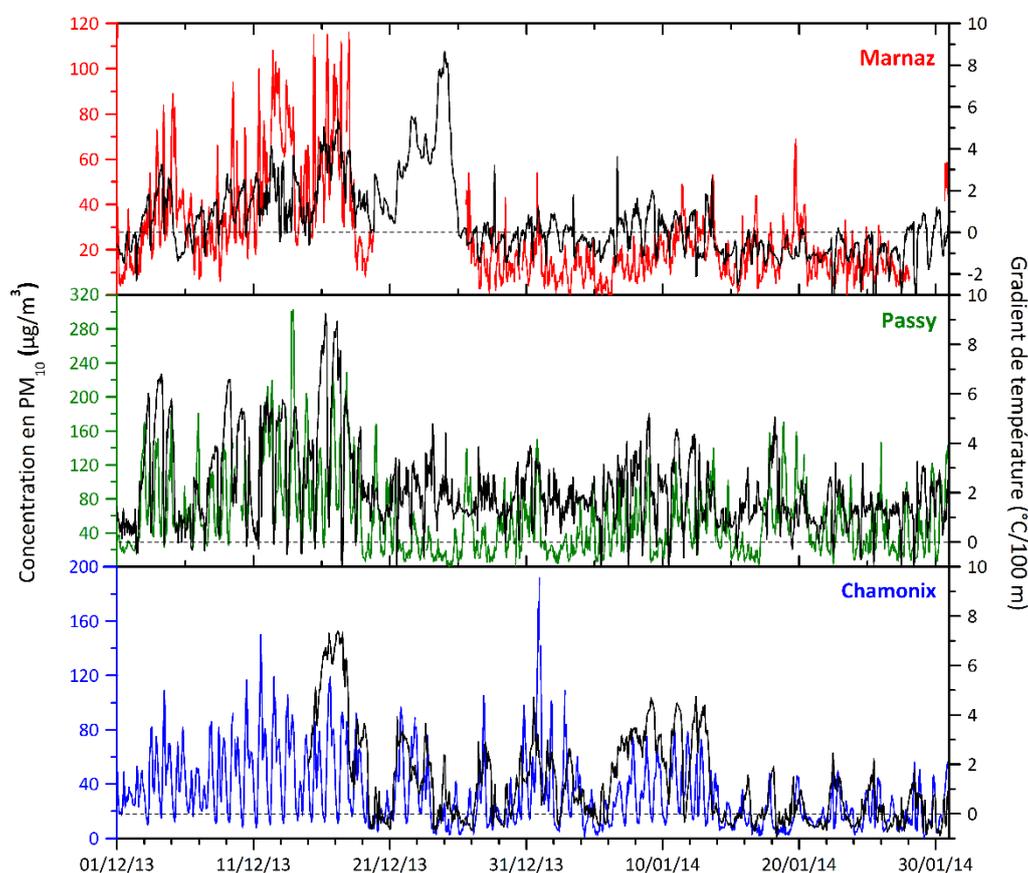


Figure 37 : Évolutions temporelles des concentrations en PM_{10} et des gradients de température en moyennes horaires du 1^{er} décembre 2013 au 31 janvier 2014

2. Composition globale des PM_{10}

La composition chimique globale des particules atmosphériques est composée de trois grandes fractions : la matière carbonée (OC et EC), la fraction ionique et les métaux et éléments traces. Les profils chimiques moyens obtenus pour les trois sites d'étude au cours du premier

hiver du projet (du 2 novembre 2013 au 27 février 2014), ainsi que la spéciation des espèces chimiques constituant la fraction organique sont représentés sur la Figure 38. Dans cette étude, la concentration en matière organique (OM) est obtenue en multipliant la concentration en OC mesurée par un facteur de conversion OM/OC de 1,8. Ce facteur, déterminé grâce à des mesures en continu réalisées en février 2014 par le LCE (thèse d'A. Bertrand), correspond à la corrélation entre les mesures d'OC de prélèvements sur filtres et la mesure directe de l'OM par AMS. Ce ratio a donc été utilisé pour le calcul de l'OM en période hivernale. Cette valeur suggère une forte contribution d'espèces oxydées telles que le lévoglucosan ou les HULIS et a été utilisée dans des études précédemment menées en vallées alpines (Favez et al., 2010 ; Golly, 2014 ; Piot, 2011). Ce même facteur de conversion OM/OC a été utilisé lors de la période estivale (du 3 juin au 29 août 2014) (Figure 40). En effet, un facteur de 1,8 a été déterminé dans diverses études en atmosphère urbaine lors de périodes estivales caractérisées par une forte activité photochimique et une production d'aérosols organiques secondaires importante (Polidori et al., 2008 ; Xing et al., 2013 ; Yao et al., 2016). Une étude réalisée au Canada en site rural a montré qu'en été, le ratio OM/OC pouvait varier de 1,9 à 2,5 (Chan et al., 2010). Les valeurs les plus élevées ont été rencontrées dans des masses d'air influencées par des émissions anthropiques primaires et des formations d'aérosols organiques secondaires oxygénés alors que les masses d'air influencées majoritairement par des émissions biogéniques ou des composés à long temps de séjour dans l'atmosphère présentent de plus faibles valeurs du ratio OM/OC.

Le TEOM-FDMS mesurant les fractions semi-volatile et non-volatile des PM (cf. Chapitre 2, partie B.2.1), une reconstruction de la concentration des PM₁₀, permettant d'estimer la fraction non-volatile, a été effectuée pour la caractérisation chimique globale selon l'expression :

$$[PM_{10}] = [EC] + 1,8 \times [OC] + [NO_3^-] + [nssSO_4^{2-}] + [NH_4^+] + [sea\ salt] + [min.\ dust]$$

avec $[nssSO_4^{2-}] = [SO_4^{2-}] - [ssSO_4^{2-}] = [SO_4^{2-}] - [Na^+] \times 0,252$ (Seinfeld and Pandis, 2006)

$$[sea\ salt] = [Cl^-] + [Na^+] \times 1,47 \text{ (Putaud et al., 2010)}$$

$$[min.\ dust] = [Al_2O_3] + [SiO_2] + [Fe_2O_3] + [TiO_2] + [P_2O_5] + [nssCaO] + [nssMgO] + [nssNa_2O] + [dustK_2O] \text{ (Alastuey et al., 2016)}$$

Le détail des calculs pour l'estimation des contributions en sels marins et en poussières crustales est présenté au Chapitre 1, partie B.2.1.

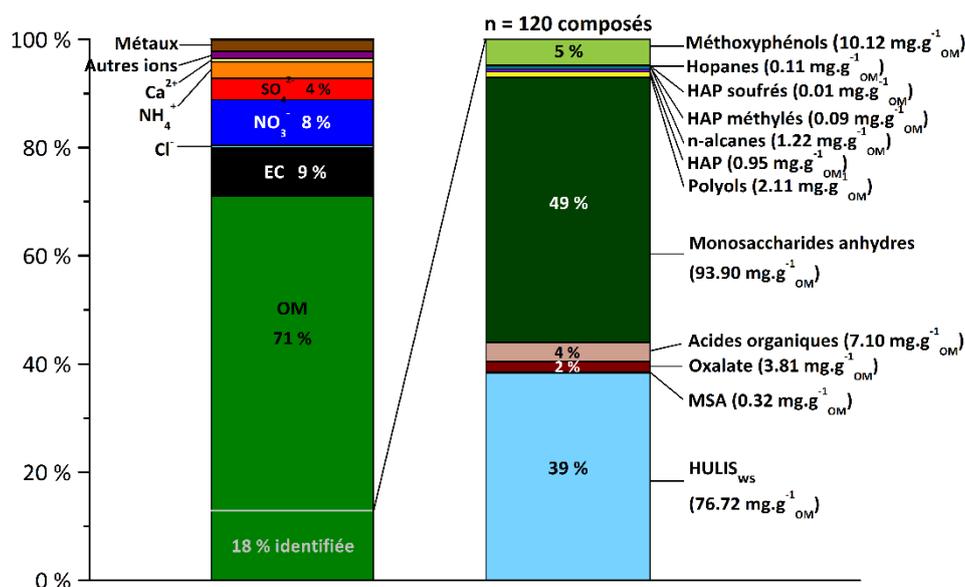
Les concentrations en PM₁₀ obtenues par le TEOM-FDMS donnant la concentration totale des PM (fractions semi-volatile et particulaire) et estimant la fraction non-volatile ont été confrontées aux concentrations calculées à partir des caractéristiques chimiques des particules. Bien que la fraction particulaire donnée par le TEOM, représentant entre 78 % (Marnaz et Chamonix) et 86 % (Passy) de la masse totale des PM₁₀, soit supposée équivalente à la masse des PM₁₀ calculée, ces deux masses présentent des différences. En effet, en hiver le ratio des concentrations particulières données par le TEOM-FDMS sur les concentrations calculées présente des valeurs proches de 1 (0,82 à Marnaz, 1,05 à Passy et 0,94 à Chamonix) tandis qu'en période estivale ce ratio est beaucoup plus élevé (1,24 à Marnaz, 1,84 à Passy et 1,34 à Chamonix). En été, la différence peut s'expliquer par le fait que tous les composés chimiques n'ont pas été déterminés, que la mesure de masse comprend l'eau adsorbée sur les particules qui n'est pas quantifiée dans les analyses chimiques ou encore que le ratio OM/OC choisi n'est pas optimal.

Les trois sites d'étude de la vallée de l'Arve présentent des contributions moyennes aux PM_{10} et à la matière organique très semblables les unes des autres sur les périodes hivernale (Figure 38) et estivale (Figure 40). Une des constatations fondamentales sur les profils chimiques est que la matière organique (OM) représente la fraction la plus importante de la masse totale des PM en période hivernale (entre 69 et 74 %) mais également en période estivale (entre 58 et 64 %). Cette proportion importante d'OM en hiver est couramment rencontrée en vallées alpines en raison de l'impact très important de la combustion de la biomasse (Golly, 2014 ; Piot, 2011). La fraction ionique représente la seconde fraction majoritaire pour les trois sites : entre 14 et 18 % l'hiver avec les nitrates comme composés les plus importants et entre 20 et 24 % l'été où les sulfates sont majoritaires. De plus, le site de Chamonix semble plus impacté par la combustion de combustibles fossiles car présente une contribution de l'EC aux PM légèrement plus importante que sur les deux autres sites en hiver comme en été.

La spéciation organique très détaillée (plus de 100 composés organiques quantifiés) a permis d'identifier entre 11 % (en période estivale) et 21 % (en période hivernale) de la masse de la matière organique, ce qui représente un excellent bilan au regard des données de la littérature internationale. La masse des composés organiques identifiés est constituée d'une grande fraction d'HULIS solubles (34 à 64 % de la masse d'OM identifiée), un ensemble d'espèces organiques complexes dont on connaît encore assez mal les sources et les processus de formation (Graber and Rudich, 2006). Les HULIS proviendraient de deux sources majeures : l'une primaire issue des émissions de la combustion de biomasse (processus majoritaire en hiver) (Baduel et al., 2010 ; Feczko et al., 2007 ; Hoffer et al., 2006 ; Mayol-Bracero et al., 2002) et l'autre secondaire issue de divers processus de formation dans la troposphère à partir de précurseurs biogéniques ou anthropiques (Altieri et al., 2006 ; Gelencsér et al., 2002).

Les concentrations des espèces organiques sont exprimées en $mg \cdot g^{-1}_{OM}$, ce qui permet d'observer l'influence des sources de ces composés sur la composition de la matière organique particulaire totale et non uniquement la masse d'OM identifiée.

Bilan de masse moyen sur les PM_{10} - Marnaz hiver 2013/2014



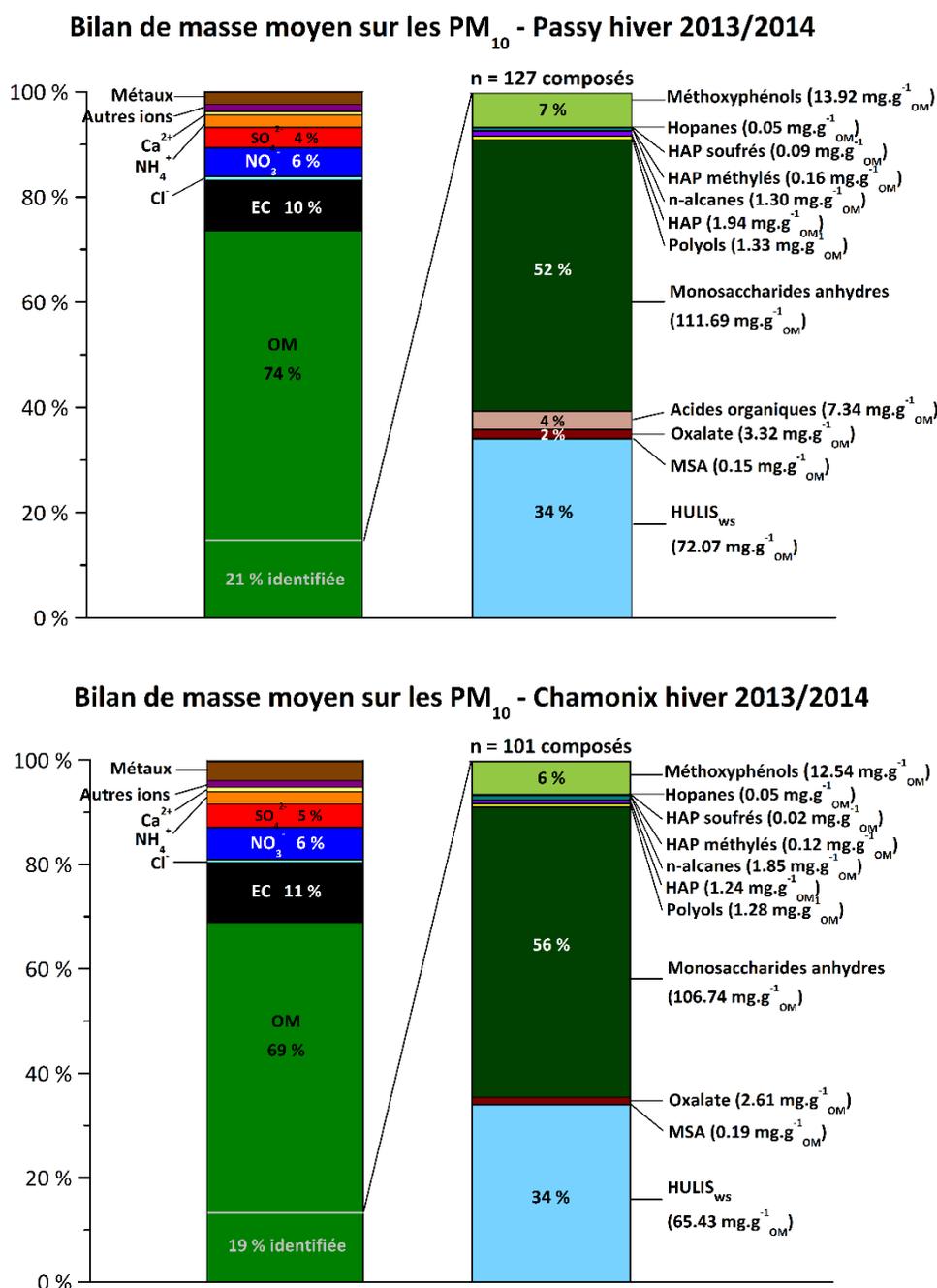


Figure 38 : Bilans de masse moyens des PM₁₀ pour les trois sites d'étude de la vallée de l'Arve durant l'hiver 2013/2014 (novembre 2013 à février 2014)

En période hivernale, une large fraction de la matière organique identifiée est également composée de monosaccharides anhydres (49 à 56 %), dont le lévoglucosan, considéré comme traceur de la combustion de la biomasse. Les concentrations moyennes de cette famille de composés peuvent atteindre 111,7 mg.g⁻¹_{OM} à Passy. Les méthoxyphénols, également traceurs de ce type de combustion, représentent également une fraction importante de la matière organique identifiée en hiver (de 5 à 7 %). Les acides organiques et l'oxalate, également quantifiés, représentent environ 6 % de l'OM identifiée. Les hydrocarbures tels que les n-alcanes, les hopanes ou les HAP contribuent à moins de 2 % de l'OM identifiée. De plus, en période hivernale, du fait d'une très faible activité biogénique, les polyols ne représentent pas plus de 1 % de l'OM identifiée.

Il a été montré dans la partie A.1.3 l'influence des inversions de température sur les concentrations en particules. La Figure 39 représente la composition chimique moyenne hivernale lors des jours où une forte inversion thermique a été enregistrée et en condition normale, c'est-à-dire sans la présence d'inversion. Le site de Marnaz ne présente aucune variation majeure de la composition chimique des particules en présence d'inversions. En revanche, les sites de Passy et Chamonix présentent des variations plus marquées dans les contributions d'OC (augmentations respectives de 2 et 4 %) et de NO_3^- (diminution de 3 %) à la masse des PM_{10} et dans les contributions à la masse de matière organique identifiée où une augmentation des monosaccharides anhydres et des méthoxyphénols est visible (4 à 7 %) associée à une diminution des HULIS (3 - 6 %). Les inversions thermiques semblent alors ne pas avoir de conséquences majeures sur la composition des particules atmosphériques sur un site ouvert tandis que pour des sites beaucoup plus fermés l'impact des émissions de la combustion de la biomasse est intensifié.

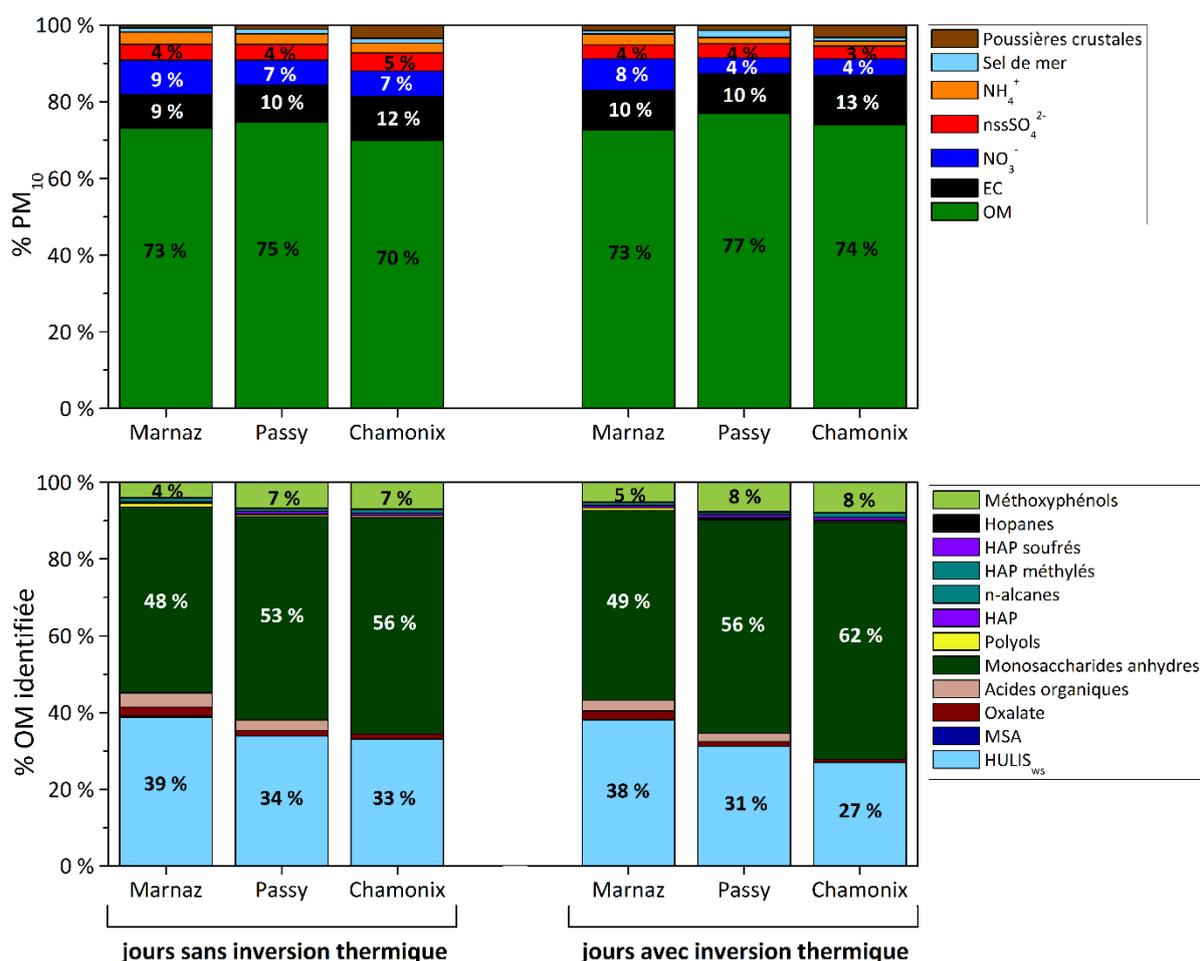
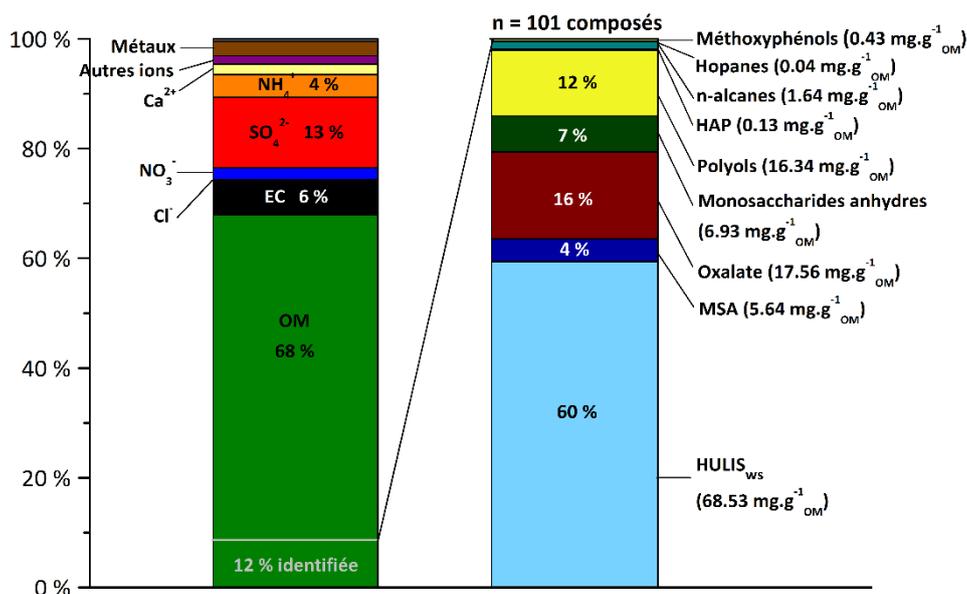
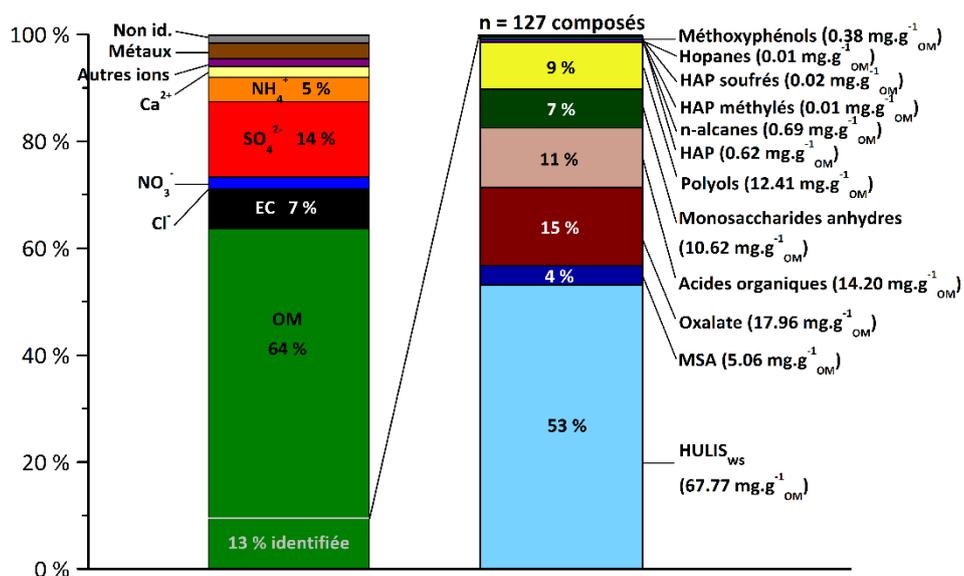


Figure 39 : Bilans de masse moyens des PM_{10} pour les trois sites d'étude de la vallée de l'Arve lors des jours sans inversion thermique et avec la présence d'une inversion, au cours de l'hiver 2013/2014

Bilan de masse moyen sur les PM₁₀ - Marnaz été 2014



Bilan de masse moyen sur les PM₁₀ - Passy été 2014



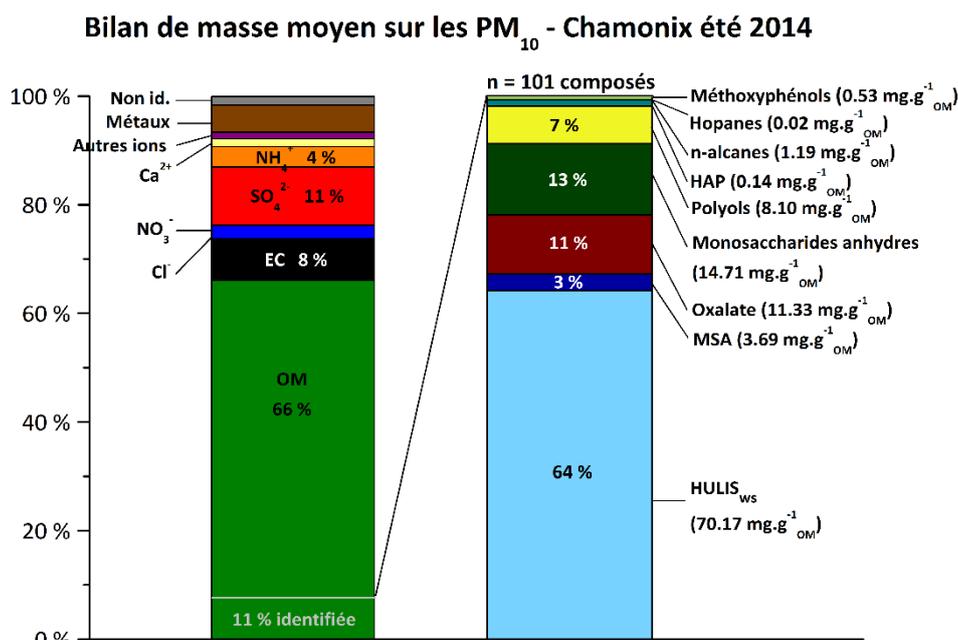


Figure 40 : Bilans de masse moyens des PM₁₀ pour les trois sites d'étude de la vallée de l'Arve durant l'été 2014 (juin à août 2014)

En période estivale, les contributions à la matière organique des espèces oxydées primaires (polyols (Bauer et al., 2008 ; Yttri et al., 2007)) (7 à 12 %) ou secondaires (acides organiques, oxalate (11 à 16 %) ou encore HULIS) augmentent, illustrant le changement de nature de cette composante carbonée de l'aérosol. Une grande partie pourrait être due à des processus de formation via des COV biogéniques (Yu et al., 2005), comme l'indiquent des mesures préliminaires de ¹⁴C (Bonvalot et al., 2016). Associé à une large augmentation de la contribution des sulfates (11 à 14 %), ce changement est aussi indicateur d'une influence de sources de PM extérieures à la vallée. De plus, la fraction des monosaccharides anhydres, associés à la combustion de la biomasse, ne représente que 7 à 13 % de l'OM identifiée en période estivale. Les sources de combustion étant moins importantes en été qu'en hiver, les HAP présentent des concentrations nettement plus faibles qu'en période hivernale.

Ainsi, ces évolutions des contributions aux PM₁₀ ou à la matière organique observées au cours du temps mettent en lumière certains processus qui peuvent, en première approche, être attribués à des échelles régionales (apports exogènes) ou locales (sources internes à la vallée).

B. Caractéristiques de la vallée de l'Arve

1. Processus régionaux

En période estivale, la part importante de certaines espèces chimiques telles que les sulfates, les polyols ou encore l'oxalate, provenant de particules vieilles, pourrait indiquer un transport des masses d'air provenant de l'extérieur de la vallée plus marqué qu'en hiver, et ainsi des processus agissant à une échelle régionale.

1.1. L'aérosol inorganique secondaire

L'aérosol inorganique secondaire, composé de sulfate et de nitrate d'ammonium dérivant de précurseurs gazeux (ammoniac NH_3 , dioxyde de soufre SO_2 et oxydes d'azote NO_x), représente jusqu'à 23 % de la masse des PM_{10} en moyenne printanière. La Figure 41 reporte les contributions relatives aux PM_{10} des trois ions majoritaires. Les données du site de Grenoble, site de fond urbain éloigné de plus de 100 km de la vallée de l'Arve, sont rajoutées pour comparaison. Pour chaque saison exceptée la saison hivernale, les sites de Passy et de Chamonix, en fond de vallée, présentent des contributions très similaires et plus faibles que les sites de Marnaz et Grenoble. Du fait de leur topographie différente, ces deux derniers sites, situés dans des zones plus ouvertes sont influencés non seulement par des sources locales mais également par des apports extérieurs.

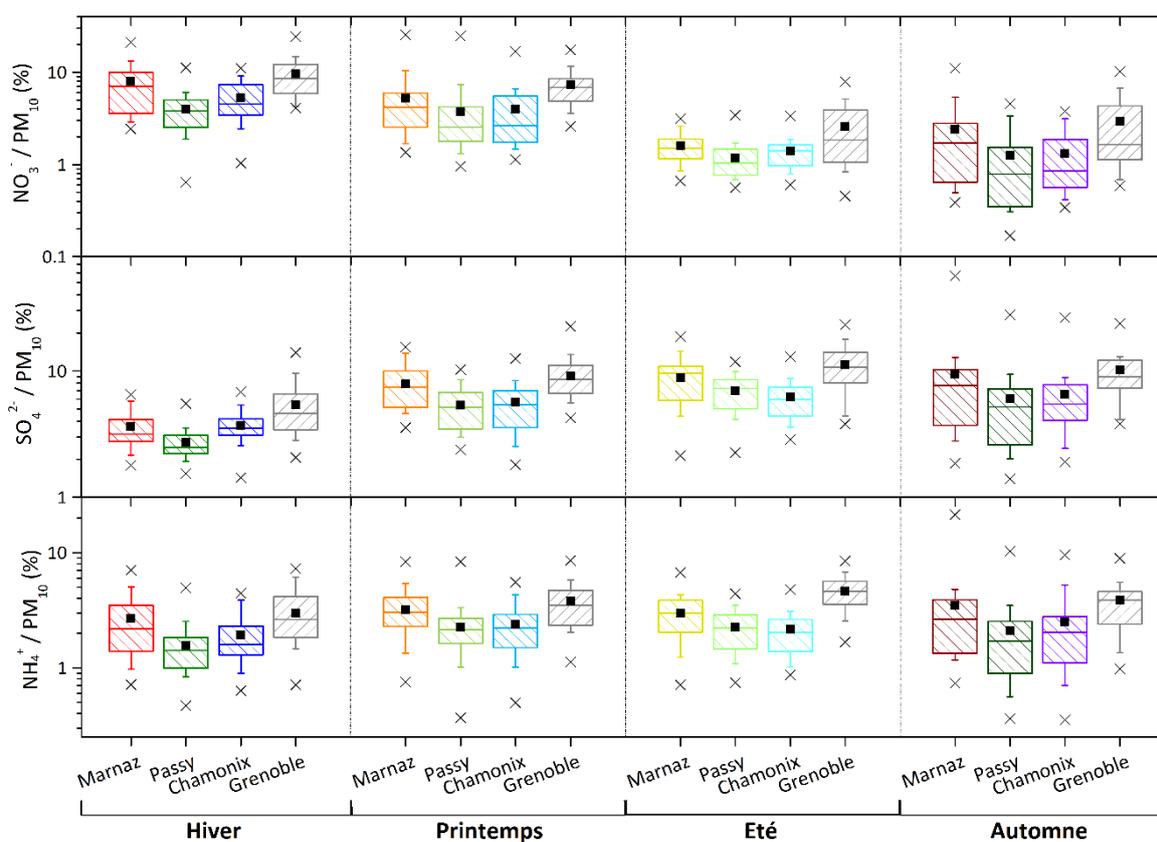


Figure 41 : Contribution relative aux PM_{10} de chaque ion majoritaire pour les trois sites d'études et un site en région Rhône-Alpes (Grenoble) pour les quatre saisons de l'année 2013/2014

En phase particulière, les nitrates provenant de l'oxydation des NO_x , fortement émis par les procédés de combustion (Logan, 1983), sont stabilisés par association avec le NH_3 , émis principalement par les activités agricoles (élevage et utilisation d'engrais azotés) mais également par les moteurs à essence catalysés (Heeb et al., 2006), formant le nitrate d'ammonium (NH_4NO_3). Les fortes contributions en NO_3^- observées en hiver et au printemps s'expliquent d'une part par un épandage de doses massives d'engrais azotés et de lisiers (effluents d'élevage) au printemps mais également du fait des caractéristiques du NH_4NO_3 dépendant fortement des conditions météorologiques. En effet, dans des conditions de températures élevées, la forte volatilité de NO_3^- lui permet de passer de la phase particulaire à

la phase gazeuse : ce sont de faibles températures et une forte humidité qui entraînent une plus forte stabilité du nitrate d'ammonium (Mozurkewich, 1993 ; Zhang et al., 2000). Les fortes concentrations sont également observées lors de périodes de faible dispersion (faible altitude d'inversion de température). En mars 2014, un épisode de pollution particulaire de grande ampleur a touché une grande partie de l'Europe de l'Ouest dû non seulement au trafic routier, au chauffage résidentiel et aux émissions industrielles, mais essentiellement aux activités agricoles intensifiées en cette période de l'année (épandage de lisier et d'engrais azotés) où la formation du nitrate d'ammonium est amplifiée. Cet événement se caractérise par de fortes concentrations en NO_3^- et en oxalate (Figure 44). L'oxalate est un indicateur d'aérosol organique secondaire et sa présence dans l'atmosphère suggère l'impact de processus en phase aqueuse (Sorooshian et al., 2006).

Contrairement aux nitrates, les sulfates présentent de plus fortes contributions aux PM en été. Les fortes conditions d'ensoleillement accélèrent l'oxydation photochimique du SO_2 en SO_4^{2-} qui est ensuite transformé en acide sulfurique (H_2SO_4), sulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) ou sulfate d'ammonium hydrogéné (NH_4HSO_4) par nucléation ou condensation (Berresheim et al., 1995 ; Korhonen et al., 1999). Les sulfates peuvent provenir de l'oxydation du SO_2 émis par la combustion de combustibles fossiles contenant du soufre (fioul, charbon, etc.) mais il peut également dériver de sulfure de diméthyle (DMS) émis dans les océans (Seinfeld and Pandis, 2006). Les sulfates peuvent également être produits sur de larges échelles par oxydation en phase gazeuse puis évaporation des gouttes de nuages (Raes et al., 2000).

De plus, le ratio $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$ peut être utilisé comme indicateur de l'importance des sources stationnaires et mobiles (Arimoto et al., 1996 ; Tan et al., 2009 ; Zhou et al., 2016). En effet, un faible ratio peut être indicateur d'une source stationnaire majoritaire tandis qu'un ratio plus élevé peut indiquer un fort impact du trafic routier. Ce ratio peut également donner une indication de l'influence des sources locale et régionale. En effet, le sulfate, avec des vitesses de formation dans l'atmosphère particulièrement longues, est un marqueur de masses d'air vieilles et ayant subi un transport (Rodhe et al., 1981). Au contraire, le nitrate se formant beaucoup plus rapidement, peut être marqueur de sources locales (Charron et al., 2013 ; Wagstrom and Pandis, 2011). La Figure 42 présente des valeurs plus élevées du ratio $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$ au cours de l'hiver tandis que les valeurs les plus faibles se retrouvent en été pour chacun des sites. Les valeurs élevées observées en hiver peuvent s'expliquer par un apport accru de NO_x dans l'atmosphère provenant d'une intensification des émissions du trafic routier (tourisme, émissions plus fortes liées aux conditions hivernales, notamment au démarrage) et, en faible quantité, de la combustion de biomasse du chauffage résidentiel. Les valeurs de ce ratio permettent également de mettre en évidence des sources locales de NO_x plus intenses en hiver dans la vallée de l'Arve, tandis qu'en été les apports extérieurs semblent plus importants.

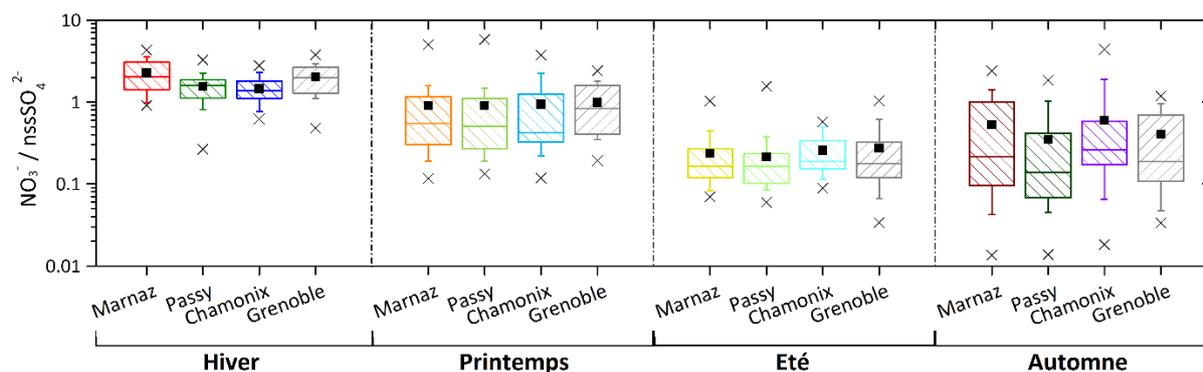


Figure 42 : Ratio $NO_3^- / nssSO_4^{2-}$ pour chaque saison de l'année 2013/2014

1.2. Les poussières crustales

Un autre indicateur de processus à large échelle est la présence de composés issus de la croûte terrestre. Certains composés tels que les ions Mg^{2+} ou Ca^{2+} et quelques métaux (Co, Fe, Mn, Ti, etc.) sont émis dans l'atmosphère lors de phénomènes d'érosion éolienne des sols provenant de surfaces désertiques ou de sols cultivés. Régulièrement, en hiver et au printemps, il est possible d'observer des périodes de pollution par les poussières minérales provenant de zones désertiques d'Afrique apportées par des vents de direction globalement sud (Marconi et al., 2014 ; Rodríguez et al., 2001). La Figure 43 représente l'évolution temporelle de l'ion Ca^{2+} et des métaux Fe et Mn entre février et juillet 2014. Trois épisodes de fortes concentrations sont visibles : un premier entre le 7 et le 21 mars, un second entre le 1^{er} et le 7 avril et un troisième les 21 et 22 mai. Les épisodes d'avril et de mai (épisodes 2 et 3 de la Figure 44) sont cohérents avec la source saharienne car les trois sites de la vallée de l'Arve ainsi que le site de Grenoble présentent des concentrations en accord avec leur localisation, c'est-à-dire que le site de Grenoble, le plus au sud, présente des concentrations plus élevées que les sites de la vallée de l'Arve, tandis que Chamonix, site le plus fermé, a les concentrations les plus faibles. En effet, Air Rhône-Alpes a enregistré ces deux épisodes comme issus de masses d'air d'origine saharienne et auraient pu être confirmés en traçant les rétrotrajectoires des masses d'air grâce au modèle HYSPLIT, or ceci n'a pas été effectué car ne constitue pas le cœur de cette thèse. En outre, l'épisode de mars pourrait être lié à une remise en suspension de particules provenant de sols nus (épisode 1 de la Figure 44). En effet, cette période coïncide avec l'épisode de pollution particulaire dû aux activités agricoles.

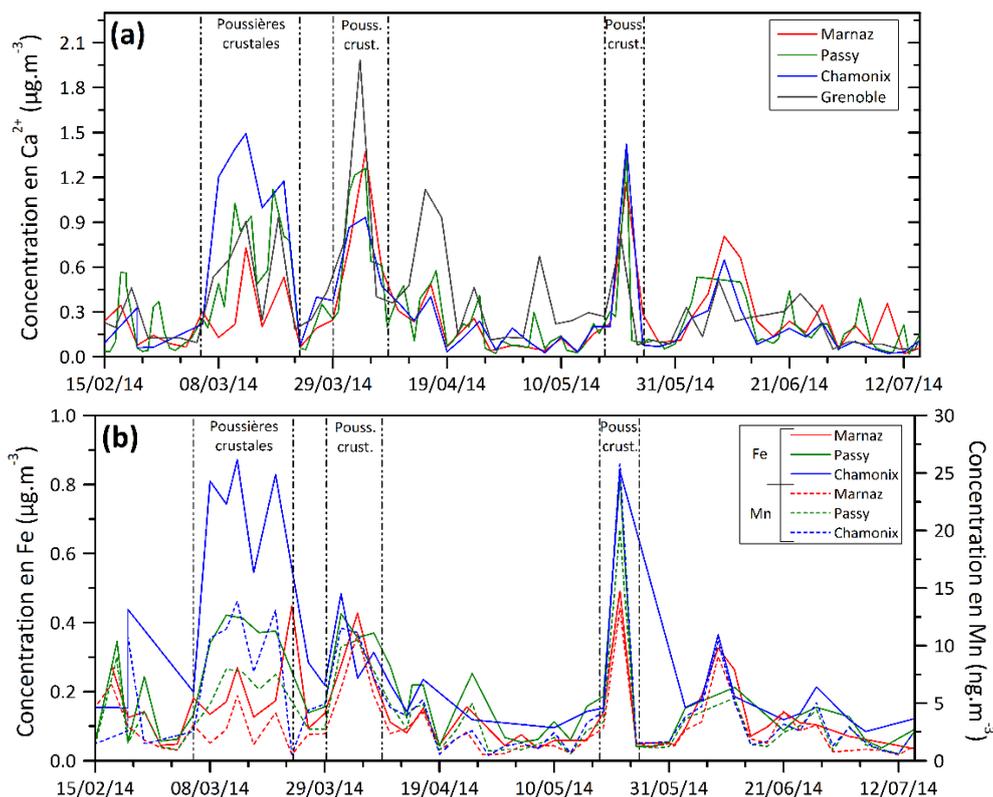


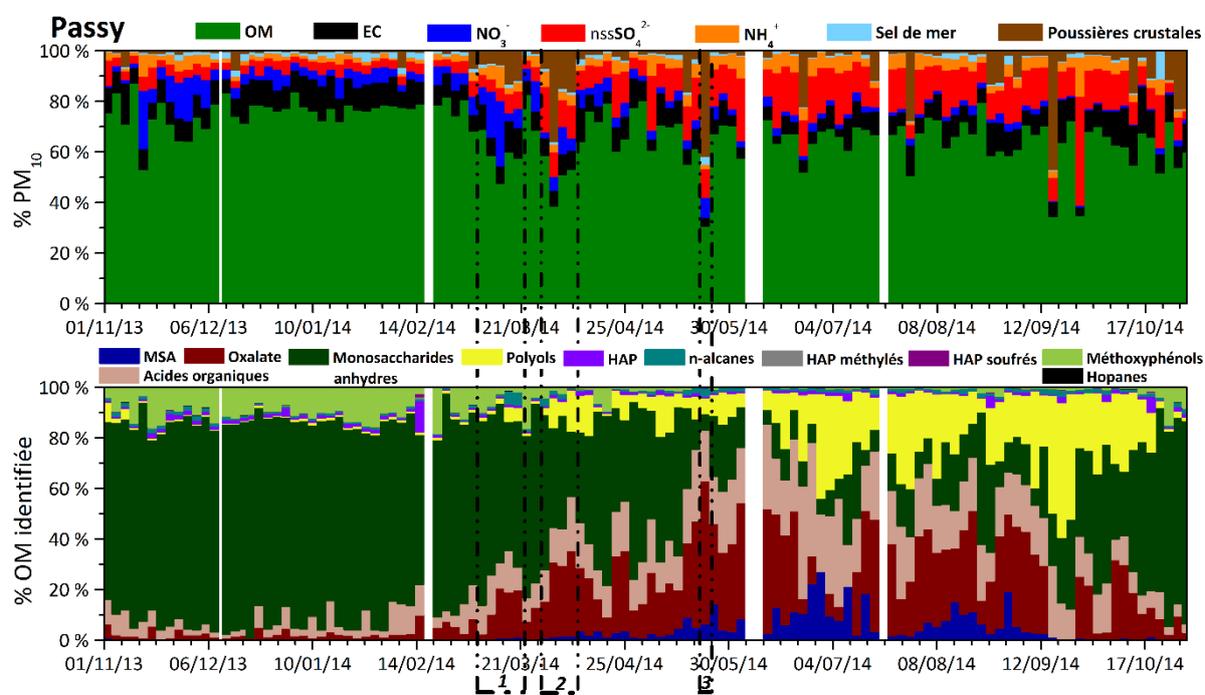
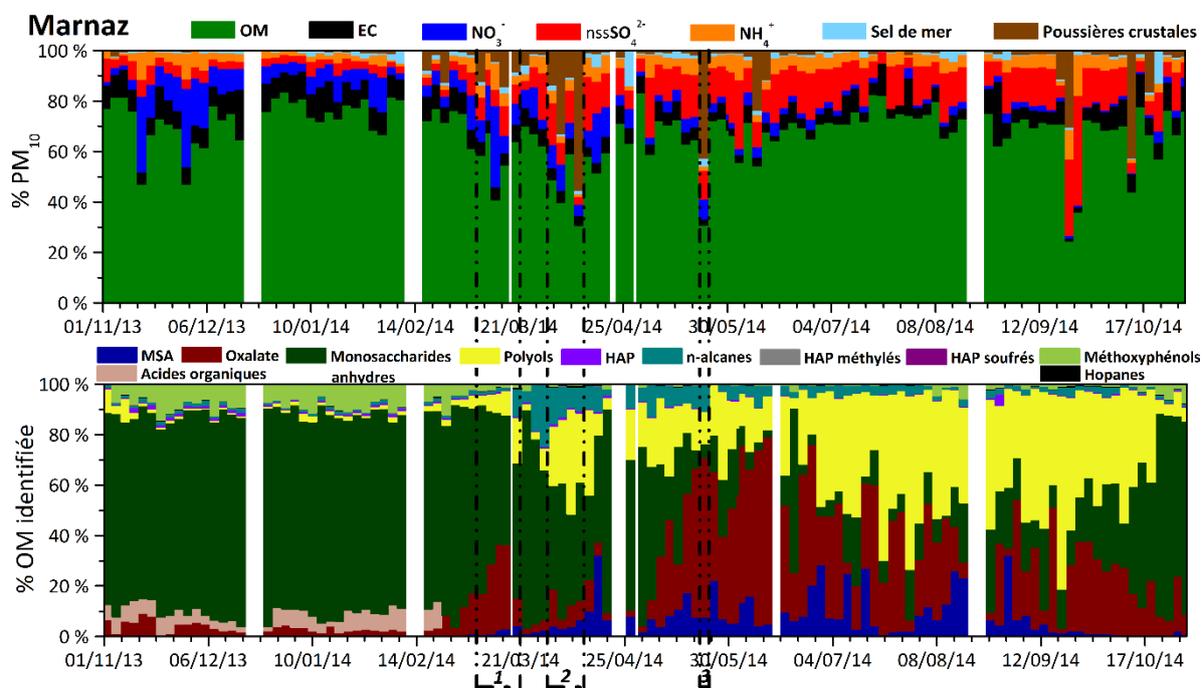
Figure 43 : Évolution temporelle des concentrations (a) en Ca^{2+} et (b) des métaux Fe et Mn pour les trois sites d'étude et Grenoble

1.3. L'activité biogénique

En période estivale, les conditions météorologiques favorisent l'activité biogénique. Cette activité est visible notamment par les polyols (arabitol, sorbitol et mannitol) qui proviennent de l'activité biogénique des sols, en particulier de l'activité fongique (Bauer et al., 2008). En période estivale, ils représentent en moyenne jusqu'à 11 % de la matière organique identifiée, ce qui est une proportion très importante. La Figure 44 représente l'évolution temporelle de la composition chimique des PM_{10} . Pour les trois sites d'étude une apparition de ces composés est visible à partir du mois d'avril et les contributions maximales à l'OM sont atteintes au cours des mois de juillet, août et septembre. Cette augmentation des polyols est associée à une augmentation de l'acide méthanesulfonique (MSA), composé secondaire provenant de l'oxydation du sulfate de diméthyle (DMS). Bien que la source marine soit considérée comme la principale source émettrice de DMS à travers les algues marines (Saltzman et al., 1983 ; Zhang et al., 2014), certaines études ont montré que la végétation et l'activité microbologique des sols pouvaient également émettre ce type de composé (Jardine et al., 2010 ; Jardine et al., 2015 ; Kesselmeier and Hubert, 2002 ; Yonemura et al., 2005).

L'importance de ces composés organiques (polyols et MSA) ainsi que celle de l'oxalate, traceur des émissions biogéniques d'aérosol organique secondaire (Sheesley et al., 2004), en période estivale permet d'émettre l'hypothèse que ces émissions sont gouvernées par des facteurs météorologiques régionaux. Un impact des processus de transport par les masses d'air semble également entrer en jeu. En effet, plus le site est situé à l'extrémité de la vallée (Chamonix), plus les contributions relatives à la masse de matière organique sont faibles. Les

contributions les plus élevées sont visibles à Marnaz. De plus, le site de Marnaz présente la plus forte corrélation entre l'oxalate et les ions sulfates (R de Pearson de 0,68 contre 0,34 à Passy et 0,62 à Chamonix) indiquant une influence d'apports extérieurs plus marquée sur ce site. L'oxalate présent à Chamonix semble également provenir de masses d'air ayant subi un transport. Des influences différenciées entre ces trois sites de vallée sont ainsi mises en évidence grâce à ces traceurs biogéniques.



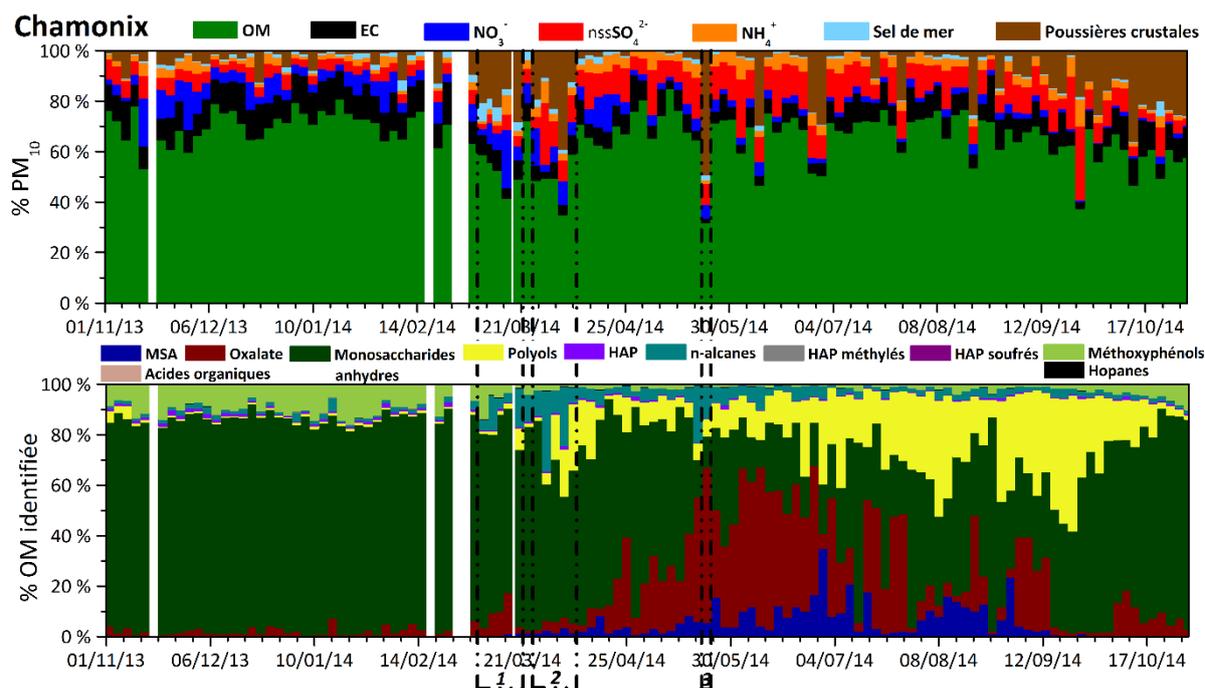


Figure 44 : Évolution temporelle de la composition chimique des PM_{10} (les contributions en $nssSO_4^{2-}$, sel de mer et poussières crustales sont calculées suivant les équations données en partie A.2 ; à Chamonix et Marnaz, les acides organiques n'ont pas été analysés, sauf quelques échantillons à Marnaz) (1 : épisode de pollution intensifié par les activités agricoles, 2 et 3 : épisodes de poussières sahariennes)

De plus, l'importance de l'influence biogénique observable en été à travers les contributions en polyols ou en MSA est confirmée dans les concentrations des n-alcane. Le profil chimique des alcanes représenté en Figure 45 montre la prédominance des alcanes lourds (entre 25 et 31 carbones) à chaînes carbonées impaires indiquant alors une forte prédominance des émissions biogéniques provenant de l'abrasion des végétaux en cette période de l'année (Rogge et al., 1993c).

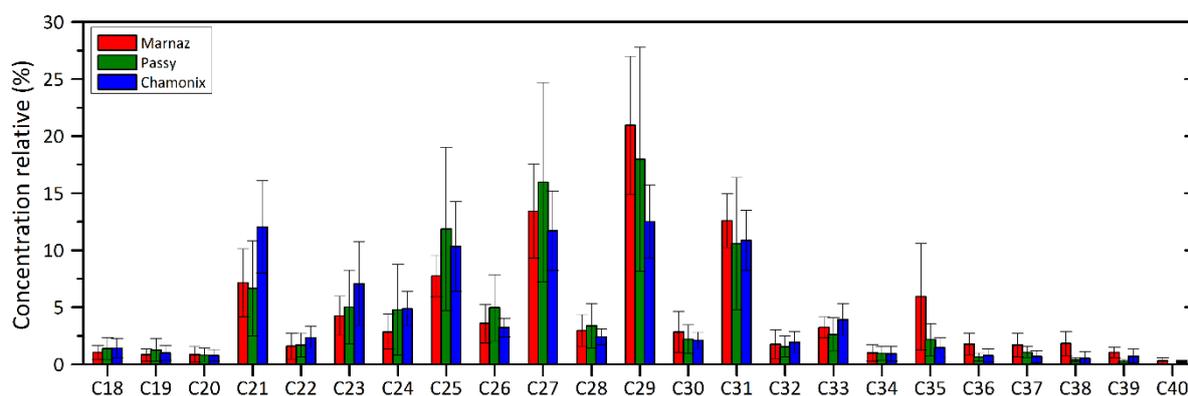


Figure 45 : Profil chimique des n-alcane pour les trois sites d'étude en période estivale (juin à août 2014)

2. Processus locaux

En période hivernale, du fait des conditions météorologiques particulières (inversions de température très fréquentes), la vallée de l'Arve fonctionne en système fermé, c'est-à-dire qu'il y a très peu voire aucun échange avec l'atmosphère extérieure à cette vallée. Plusieurs sources locales entrent en jeu lors des épisodes de pollution intenses. C'est notamment le cas de la combustion de la biomasse qui sera traité plus en détail par la suite dans le Chapitre 4.

2.1. Matière carbonée : impact de la combustion de la biomasse

Les quantités d'EC et d'OC émises dans l'atmosphère varient suivant le type de combustion : la combustion de matière fossile émet une part importante d'EC tandis que la combustion de biomasse émet majoritairement de l'OC. Le ratio EC/OC permet ainsi de distinguer les différences vis-à-vis des émissions de matière organique. En particulier, ce ratio est de l'ordre de 0,04 pour la combustion de biomasse en foyer (Fine et al., 2004a) et de 1,89 pour les émissions de combustibles fossiles tels que les combustions de fioul et de carburants par les véhicules (El Haddad et al., 2009). En air ambiant, ces ratios peuvent être largement différents dû à l'augmentation d'OC par la formation d'aérosol organique secondaire (AOS), notamment au printemps et en été causée par une activité photochimique intensifiée et l'augmentation des émissions de précurseurs biogéniques d'AOS (Chan et al., 2010 ; Strader et al., 1999).

Les ratios mesurés sur les trois sites instrumentés de la vallée de l'Arve présentent des comportements différents entre saisons mais également entre sites (Figure 46). En hiver, le site de Chamonix présente un ratio EC/OC plus important que celui des deux autres sites (0,31 à Chamonix contre 0,22 à Marnaz et 0,24 à Passy en moyenne hivernale) indiquant l'importance du trafic routier sur les émissions de particules du fait de l'emplacement de la station de mesure par rapport à la route. Cependant, ce ratio ne présente pas des valeurs extrêmement élevées comme pourrait l'être celui d'un site très impacté par les émissions véhiculaires (Handler et al., 2008), ce qui montre que les émissions liées au chauffage au bois résidentiel restent majoritaires pour les trois sites. Les ratios EC/OC mesurés sur les sites de la vallée de l'Arve présentent des valeurs proches de ratios obtenus par des études en air ambiant d'environ 0,20 sur des sites impactés par le chauffage au bois résidentiel et donc enrichis en matière organique (Perrone et al., 2012 ; Pietrogrande et al., 2015 ; Sandrini et al., 2014).

En périodes printanière et estivale, des ratios plus faibles sont observés, causés par un enrichissement en OM apporté par les sources d'AOS. Marnaz présente des valeurs plus faibles que les autres sites (0,16 à Marnaz contre 0,22 à Passy et Chamonix en moyenne estivale) qui peuvent être expliquées par un apport d'OM extérieure à la vallée.

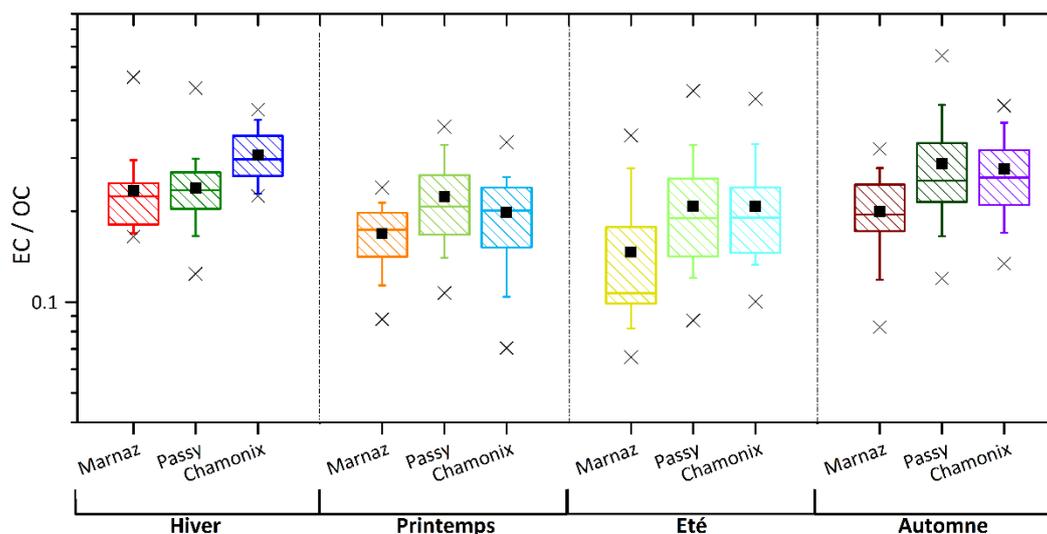


Figure 46 : Évolution saisonnière du ratio EC/OC pour les trois sites d'étude au cours de l'année 2013/2014

2.2. Le trafic routier

Les émissions de carburants sont non seulement mises en évidence par le ratio EC/OC mais il est également possible d'évaluer leur influence grâce à l'utilisation des hopanes, considérés dans la littérature comme des traceurs univoques des émissions véhiculaires directes du fait de leur présence dans les huiles lubrifiantes imbrûlées des véhicules à moteur diesel et essence (El Haddad et al., 2009 ; Rogge et al., 1993a ; Schauer et al., 1999, 2002). La Figure 47, représente les contributions des hopanes au carbone organique (somme des dix hopanes quantifiés) (en $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{OC}$), les deux composés majoritaires étant le $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -horhopane et le $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -hopane. Cette figure montre une nette différence entre Marnaz et les deux autres sites : le site de Marnaz présente des contributions deux fois plus importantes que les sites de Passy et Chamonix. Les trois sites de la vallée de l'Arve présentent des évolutions saisonnières différentes. À Marnaz, les hopanes variant très peu, excepté en été (possible diminution du trafic routier), semblent provenir d'une seule source : les émissions véhiculaires car aucune industrie émettrice n'a été identifiée. Passy et Chamonix présentent plus de variabilités avec des concentrations minimales observées en été et maximales en hiver. Cette variabilité importante entre les saisons peut être causée par un apport provenant de sources autres que les émissions véhiculaires. À Passy, une étude a montré que les hopanes sont émis de façon non négligeable par l'industrie du carbone (Golly et al., 2015), pouvant alors induire un facteur de confusion lors de l'utilisation de ces composés comme traceurs des émissions véhiculaires.

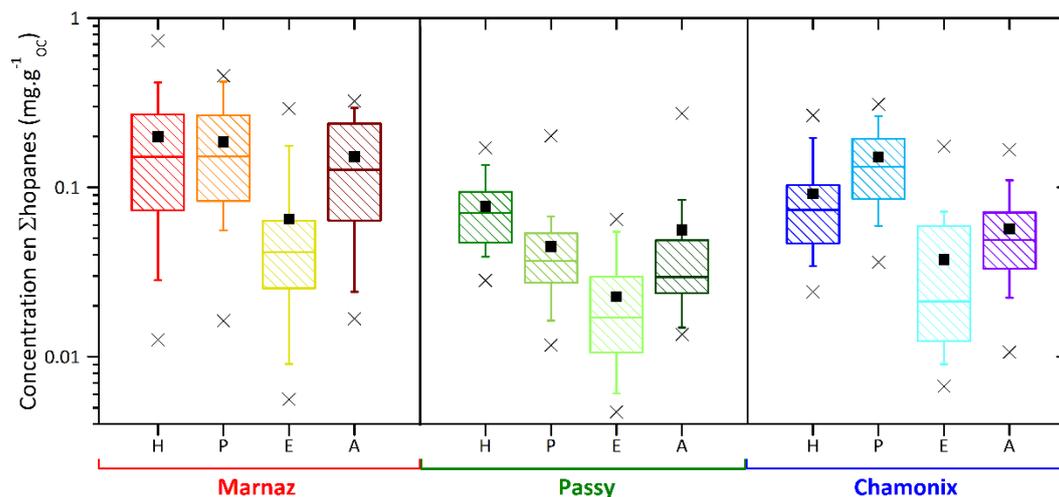


Figure 47 : Évolution saisonnière des contributions des hopanes à la matière organique au cours de l'année 2013/2014 (H : hiver (déc., janv., fév.), P : printemps (mars, avr., mai), E : été (juin, juil., août), A : automne (sept., oct., nov.))

2.3. Influence industrielle

Les sources très locales peuvent également être mises en évidence via des mesures de traceurs spécifiques. C'est le cas de l'industrie du carbone, source pour laquelle des traceurs caractéristiques ont été mis en évidence par Golly et al. (2015) : les HAP soufrés dont le benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophène (BNT(2,1)) qui est le plus abondant. Ce composé est traceur de ce type d'industrie mais n'est pas seul à être émis. En effet, il a été montré que l'industrie du carbone est également émettrice de HAP (Golly et al., 2015). Les HAP sont émis par tout type de combustion comprenant les émissions véhiculaires et la combustion de biomasse. Cependant de nombreuses augmentations de leur concentration correspondent à des augmentations de concentration en BNT comme cela est visible sur la Figure 48 pour le 24 novembre 2013, le 1^{er} janvier 2014 ou encore le 15 février 2014. Cette forte coévolution indique ainsi pour ces jours un apport majoritaire d'HAP par l'industrie du carbone.

Cette espèce présente des niveaux de concentrations très différents suivant les sites de la vallée de l'Arve, pointant vers une source locale à Passy, où les concentrations atteignent 8 ng.m⁻³ tandis qu'à Marnaz et Chamonix ces concentrations sont dix fois plus faibles (Figure 48).

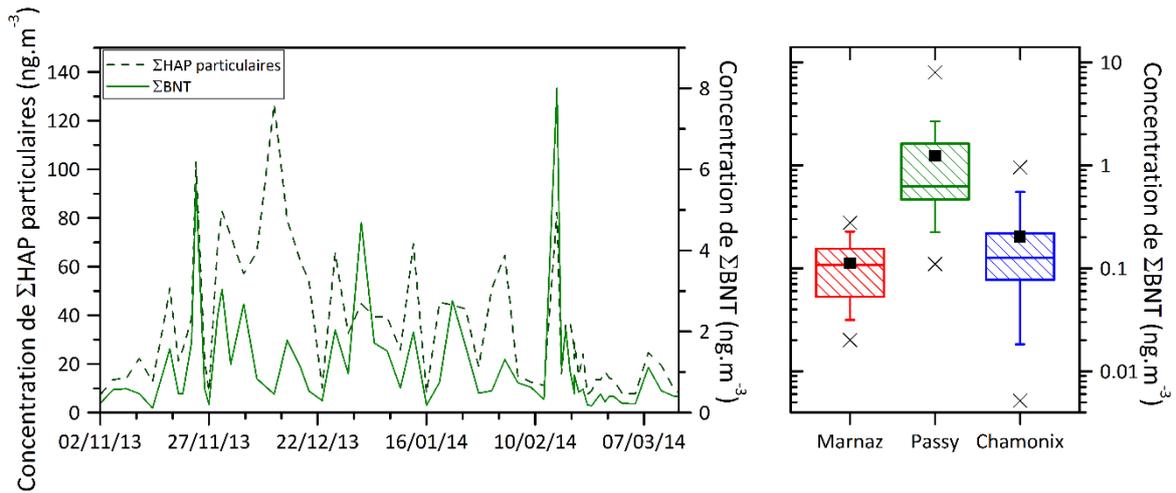


Figure 48 : Évolution temporelle de la somme des BNT et des HAP particulaires à Passy et représentation en boxplot des concentrations hivernales (nov., déc., janv., fév.) 2013/2014 de la somme des BNT pour les trois sites d'étude

2.4. Approche qualitative d'estimation des sources de combustion

L'approche ratio-ratio permet d'évaluer qualitativement l'influence des différents types de combustion émetteurs de particules. Ce type d'approche est basé sur une méthode de comparaison de différents composés organiques normalisés par le carbone élémentaire. L'EC est utilisé pour sa présence systématique dans la composition chimique des PM et pour sa stabilité dans l'atmosphère. Cette normalisation permet de s'affranchir des évolutions de concentrations liées aux conditions météorologiques influençant les processus de dispersion des polluants. Deux types de représentation sont ici utilisés pour estimer l'influence des sources de combustion : une première approche utilisant deux HAP présents principalement en phase particulaire (Figure 49a) et une seconde approche utilisant les hopanes pour déterminer l'influence d'une source spécifique (Figure 49b).

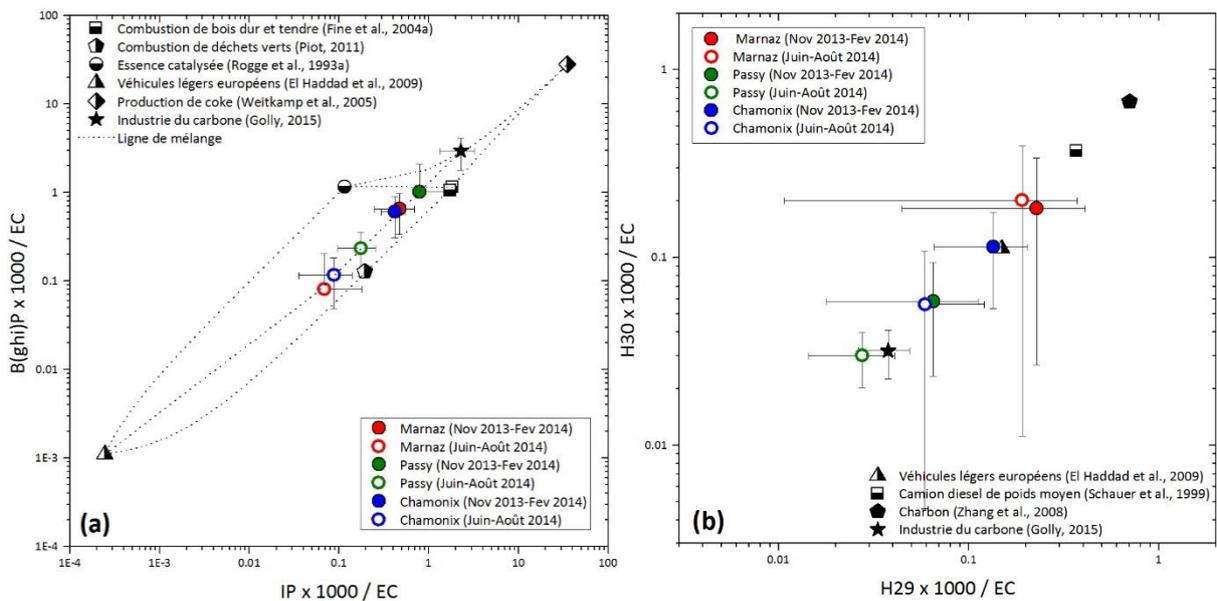


Figure 49 : Approche ratio-ratio (a) $B(ghi)P/EC$ vs IP/EC et (b) $H30/EC$ vs $H29/EC$ pour les trois sites d'étude et différents profils d'émissions issus de la littérature

La première approche utilise deux HAP particulaires : le benzo(ghi)pérylène (B(ghi)P) et l'indéno(1,2,3-cd)pyrène (IP) normalisés par l'EC. Les points « sources » indiqués sur la Figure 49a ont été définis dans la littérature, ils représentent : les émissions de combustion de bois dur et tendre (Fine et al., 2004a), les émissions de combustion de déchets verts (Piot, 2011), les émissions de moteurs à essence catalysés (Rogge et al., 1993a), les émissions véhiculaires du parc automobile français mesurées en tunnel (El Haddad et al., 2009), les émissions de cokerie (Weitkamp et al., 2005) et les émissions de l'industrie du carbone (Golly et al., 2015). Les points moyens des trois sites de mesure ont été représentés pour la période hivernale (novembre 2013 à février 2014) et la période estivale (juin à août 2014). Les ratios observés en air ambiant sur ces sites se trouvent situés sur la courbe de mélange entre les émissions de l'industrie du carbone et les émissions véhiculaires en tunnel, illustrant une influence du secteur industriel. Les points moyens de Passy s'étendent davantage vers le point source d'émission industrielle et d'émission de la combustion de bois par rapport à Marnaz et Chamonix, illustrant des influences plus importantes sur ce site de mesure. De plus, les points en période estivale s'étendent vers le point source d'émissions véhiculaires renseignant de la diminution de l'influence de la combustion de la biomasse en cette saison.

Il est également possible d'évaluer de la même façon l'influence des émissions de combustion de carburants grâce à l'utilisation des hopanes, considérés comme traceurs de ces émissions. De plus, leur ratio par rapport à l'EC est différent suivant le carburant ou le type de motorisation. L'approche ratio-ratio utilisée reporte le ratio $17\alpha(H),21\beta(H)\text{-Hopane} / EC$ ($H30 \times 1000 / EC$) en fonction du ratio $17\alpha(H),21\beta(H)\text{-Norhopane} / EC$ ($H29 \times 1000 / EC$) (Figure 49b). Pour cette approche, les points sources utilisés représentent : les émissions véhiculaires en tunnel (El Haddad et al., 2009), les émissions de camions à moteur diesel (Schauer et al., 1999), les émissions du charbon (Zhang et al., 2008) et les émissions de l'industrie du carbone (Golly et al., 2015). Les points du site de Passy présentent des valeurs s'étendant vers le point source de l'industrie du carbone. Une confusion est ainsi possible, à Passy, entre les sources véhiculaire et industrielle. En effet, les hopanes, considérés dans la littérature comme des traceurs univoques des émissions véhiculaires, sont également émis par l'industrie du carbone de manière importante. Cette première approche qualitative de détermination des sources permet de mettre en évidence la potentielle influence de l'activité industrielle à Passy sur les émissions de ces traceurs.

C. Conclusion

Une étude géochimique des particules a été réalisée dans ce chapitre afin de faire ressortir les diverses sources et processus agissant sur les concentrations en particules mesurées dans la vallée de l'Arve. Cette analyse a permis de mettre en évidence des processus estivaux pouvant être régionaux et des processus hivernaux gouvernés par les sources locales.

La multitude de composés chimiques utilisés pour l'étude de la composition globale et de la spéciation organique des PM_{10} émis dans la vallée de l'Arve est dominée, en période hivernale, par la matière organique constituée essentiellement de traceurs de la combustion de la biomasse, à savoir les monosaccharides anhydres et les méthoxyphénols. En période estivale, les sulfates représentent une part également importante des PM et la matière organique n'est plus dominée par ces mêmes traceurs, mais des marqueurs d'activités biogéniques et d'aérosols secondaires : les polyols et l'oxalate. Cette étude a ainsi montré qu'en période estivale, les trois

sites de la vallée présentaient des influences d'apports extérieurs à la vallée. La présence de sulfates, indicateurs d'aérosols vieillis ayant subis un transport, et d'ion calcium, de fer ou de manganèse, marqueurs de poussières crustales, indique l'origine régionale voire internationale des masses d'air davantage marquée sur le site le plus ouvert de la vallée de l'Arve, Marnaz. Une origine biogénique des aérosols est également mise en évidence au sein de cette vallée par la présence de polyols, d'alcane lourds à chaînes carbonées impaires et de MSA.

En période hivernale, la vallée fonctionne en grande partie en système fermé du fait de sa dynamique atmosphérique caractérisée par de fréquentes inversions de température ayant une influence sur les concentrations des particules mais également sur leur composition chimique, notamment à Passy et Chamonix, marquée par une plus forte contribution des traceurs de la combustion de la biomasse qui représente une source importante en cette période de l'année. L'importance de cette source de combustion a été soulignée par un ratio EC/OC proche de 0,2 et une approche ratio-ratio indiquant l'influence de cette source mais ses traceurs seront détaillés dans le chapitre suivant. D'autres sources locales ont été mises en évidence, c'est le cas de la source véhiculaire identifiée par la présence des hopanes mais également de l'industrie du carbone à Passy, identifiée par la présence d'HAP soufrés dans la composition chimique des particules. Grâce à une approche qualitative d'estimation des sources, il a été montré que cette source industrielle pouvait avoir des effets de confusion à l'égard de certains traceurs : les HAP et les hopanes émis également par ce type d'industrie.

Ainsi, ces caractéristiques pourront être utilisées pour l'étude de la quantification des sources d'émission en air ambiant et donnent une première estimation du nombre de sources émettant des PM₁₀ dans la vallée de l'Arve. Les facteurs de confusion pour la quantification des sources que sont certains traceurs et la dynamique atmosphérique seront discutés dans les chapitres suivants.

CHAPITRE 4 : IMPACT DU CHAUFFAGE AU BOIS SUR LA QUALITÉ DE L'AIR

A. CARACTERISATION CHIMIQUE DE L'AEROSOL ISSU DE LA COMBUSTION DE LA BIOMASSE	92
1. TRACEURS SPECIFIQUES	92
1.1. Les monosaccharides anhydres	92
1.2. Les méthoxyphénols.....	96
1.3. Les méthyl-nitrocatechols	98
1.4. Le potassium	100
1.5. Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) particuliers	101
1.6. Les HUmic Like Substances (HULIS).....	103
2. VERS UNE DECONVOLUTION DE LA CONTRIBUTION DE LA COMBUSTION DE LA BIOMASSE :	
ELEMENTS DE CONFUSION	104
2.1. Dynamique atmosphérique.....	104
2.2. Confusion de sources du chlorure	105
B. ESTIMATION DE LA CONTRIBUTION DE LA COMBUSTION DE BIOMASSE.....	106
1. MODELE AETHALOMETRE	106
1.1. Évolution de la part issue de la combustion de la biomasse	107
1.1.1. Évolution saisonnière	107
1.1.2. Évolution journalière	108
1.2. Confrontation des données issues du modèle Aethalomètre avec les données chimiques	110
2. MESURE DU RADIOCARBONE.....	112
C. CONCLUSION.....	113

La problématique majeure concernant la qualité de l'air dans la vallée de l'Arve repose dans la part prédominante des émissions des dispositifs de chauffage au bois des particuliers (PPA de la Vallée de l'Arve, 2012). Ce chapitre est donc consacré à l'étude des émissions dues à la combustion de la biomasse afin de valider les outils utilisés pour l'évaluation de la contribution de ce type de combustion sur la qualité de l'air en vallée de l'Arve.

La première partie de ce chapitre est dédiée à l'étude de la composition chimique des aérosols issus de combustion de bois et plus particulièrement les traceurs spécifiques de ce type de combustion. Au cours des trois hivers du projet, des prélèvements sur filtres ont été effectués afin de suivre l'évolution de ces composés en fonction des changements de poêles à bois menés en parallèle. De plus, les profils chimiques de certaines familles de composés organiques permettent de renseigner les combustibles utilisés dans la combustion de la biomasse. Ainsi, les différences dans ces profils et dans les divers ratios entre traceurs au cours des trois hivers du projet peuvent donner une indication de l'évolution des types de sources de combustion de la biomasse et être mis en relation avec les changements de poêles à bois. L'influence de la météo locale sur les concentrations sera également discutée.

Cette vallée étant un environnement complexe de par sa météorologie et ses sources de pollution, les méthodologies de déconvolution directe des sources de combustion nécessitent une confrontation avec les données chimiques afin de valider leur utilisation en routine. Les données de caractérisation chimique seront alors confrontées aux données issues de deux méthodologies de déconvolution des sources de l'aérosol carboné : le modèle Aethalomètre et la mesure du radiocarbone.

A. Caractérisation chimique de l'aérosol issu de la combustion de la biomasse

1. Traceurs spécifiques

1.1. Les monosaccharides anhydres

Les prélèvements effectués sur filtres chaque hiver du projet ont fait apparaître la présence de traceurs spécifiques de la combustion de la biomasse dont les plus abondants sont les monosaccharides anhydres représentant jusqu'à 56 % de la matière organique caractérisée en moyenne hivernale (de novembre à février). Les concentrations de ces composés observées sur les trois sites de mesure au cours de chaque hiver du projet sont indiquées dans le Tableau 14. Parmi ces traceurs organiques, le lévoglucosan se trouve être le plus abondant avec des concentrations hivernales s'étendant de 208,1 à 8484,4 ng.m⁻³ et pouvant atteindre plus de 300 mg.g⁻¹_{OC}. Les deux isomères du lévoglucosan, le mannosan et le galactosan, présentent des concentrations bien plus faibles sur l'ensemble des sites allant respectivement de 20,5 à 978,3 ng.m⁻³ et de 2,1 à 366,6 ng.m⁻³. Cette différence de concentration est due aux facteurs d'émission systématiquement plus faibles pour les isomères du lévoglucosan et ce quel que soit le type de bois brûlé (Fine et al., 2002 ; Fine et al., 2004a ; Fine et al., 2004b ; Pissot, 2011).

		Lévoglucosan	Mannosan	Galactosan
Marnaz	Hiver 2013/2014	1351,2 (422,2 - 4988,6)	158,1 (38,9 - 596,5)	55,8 (15,4 - 200,3)
	Hiver 2014/2015	902,5 (320,2 - 2575,3)	97,3 (38,0 - 301,2)	39,0 (15,9 - 101,2)
	Hiver 2015/2016	794,9 (208,1 - 2137,4)	120,3 (20,5 - 336,7)	27,7 (2,1 - 85,0)
Passy	Hiver 2013/2014	2704,9 (418,6 - 8484,4)	309,6 (25,1 - 978,3)	115,7 (11,2 - 366,6)
	Hiver 2014/2015	2291,4 (397,4 - 6549,4)	273,8 (46,4 - 775,7)	102,3 (16,4 - 326,4)
	Hiver 2015/2016	2005,0 (667,2 - 5894,6)	273,6 (85,8 - 792,6)	91,0 (28,0 - 297,2)
Chamonix	Hiver 2013/2014	1719,7 (299,6 - 4209,2)	224,6 (32,7 - 577,4)	78,2 (13,3 - 208,2)

Tableau 14 : Concentrations moyennes en lévoglucosan, mannosan et galactosan (ng.m^{-3}) observées sur chaque site au cours des trois hivers du projet (moyenne (min - max))

De plus le ratio lévoglucosan/mannosan est utilisé dans la littérature comme indicateur d'essence de bois brûlés et des conditions de combustion. Les valeurs de ce ratio rapportées par la littérature sont comprises entre 4 pour les émissions de bois tendres et 14 à 28 pour les émissions de bois durs (Fine et al., 2002 ; Gonçalves et al., 2010 ; Piot, 2011 ; Schmidl et al., 2008b) et peuvent atteindre 53 pour des émissions de chaudières à granulés (Piot, 2011). Dans la vallée de l'Arve, ce ratio est compris entre 8 et 9 pour les deux premiers hivers du projet et diminue à environ 7 lors de l'hiver 2015/2016 (Tableau 15). Ces valeurs peuvent indiquer l'utilisation d'essences variées et non d'un type de bois en particulier avec une utilisation accrue de bois tendres lors du dernier hiver.

Lévoglucosan/Mannosan	Marnaz	Passy	Chamonix
Hiver 2013/2014	9,15 (6,39 - 12,45)	9,21 (7,32 - 16,71)	8,14 (5,95 - 11,04)
Hiver 2014/2015	9,71 (6,28 - 13,43)	8,78 (6,65 - 14,19)	-
Hiver 2015/2016	6,94 (5,61 - 10,14)	7,42 (5,56 - 10,60)	-

Tableau 15 : Ratios entre les concentrations de lévoglucosan et de mannosan pour les trois sites d'étude au cours des trois hivers du projet (moyenne (min - max))

Le lévoglucosan est le plus largement utilisé comme traceur de la combustion de biomasse (Favez et al., 2010 ; Puxbaum et al., 2007 ; Yttri et al., 2009). Cette espèce présente les plus fortes concentrations en période hivernale et Passy se distingue des autres sites de la vallée de l'Arve avec des concentrations extrêmement élevées comparables à ce qui a pu être observé sur le site de Lanslebourg en vallée de la Maurienne (Besombes et al., 2014), site fortement impacté par la combustion du bois (Figure 50). Le site de Marnaz présente des concentrations plus faibles et comparables à celles d'un site fortement urbanisé tel que Grenoble (mesures réalisées dans le cadre des programmes CARA et FORMES (Jaffrezo and Marchand, 2010)) et plus élevées qu'un site rural tel que Peyrusse-Vieille (programme EMEP). Les concentrations moyennes mesurées à Chamonix sont intermédiaires entre celles des deux autres sites d'étude. Les concentrations en lévoglucosan obtenues lors de cette étude peuvent également être comparées à d'autres mesures réalisées en Europe ou aux États-Unis où le chauffage au bois résidentiel contribue de manière importante à la pollution particulaire. Très peu de sites européens présentent des concentrations comparables à celles de Passy, mais plutôt de l'ordre des concentrations moyennes mesurées à Marnaz : entre 800 et 1000 ng.m^{-3} en période hivernale (Bari et al., 2010 ; Hedberg et al., 2006 ; Puxbaum et al., 2007). C'est aux États-Unis

qu'ont été mesurées les plus fortes concentrations en moyenne hivernale : 3040 ng.m⁻³ à Libby dans le Montana (Bergauff et al., 2008) et 2390 - 2980 ng.m⁻³ en Californie (Nolte et al., 2001).

Une tendance entre les différents hivers du projet est clairement visible. En effet, les deux sites (Marnaz et Passy) qui ont été suivis chaque hiver montrent une constante diminution des concentrations en lévoglucosan. Les conditions météorologiques des deux premiers hivers (2013/2014 et 2014/2015) n'ont présenté aucune différence majeure avec des températures d'environ 2 °C en moyenne, de novembre à février, et des précipitations de l'ordre de 400 mm pour ces quatre mois. En revanche, l'hiver 2015/2016 a été plus doux et plus arrosé que les hivers précédents, marqué par une température moyenne d'environ 4 °C et 500 mm de précipitations au cours de ces mois d'hiver suggérant des conditions instables plus fréquentes lors de ce dernier hiver, favorisant ainsi la dispersion des polluants. Ces conditions météorologiques se ressentent dans les évolutions des concentrations en PM₁₀ (cf. Chapitre 3, partie A.1.2) où une diminution plus marquée est observable à Passy et Chamonix (diminution respective de 23 et 14 % de la masse des PM entre les hivers 2014/2015 et 2015/2016) tandis que le site de Marnaz ne présente aucune baisse. Alors qu'une diminution très faible des concentrations en PM₁₀ est enregistrée à Marnaz entre les hivers 2013/2014 et 2015/2016, les concentrations en lévoglucosan diminuent de plus de 40 %. Non seulement, les concentrations en lévoglucosan diminuent, mais les contributions de ce composé à la masse des PM₁₀ et de l'OC diminuent également pour les deux sites suivis chaque hiver (Tableau 16). Cette diminution peut suggérer une influence du programme de renouvellement des anciens dispositifs de chauffage au bois.

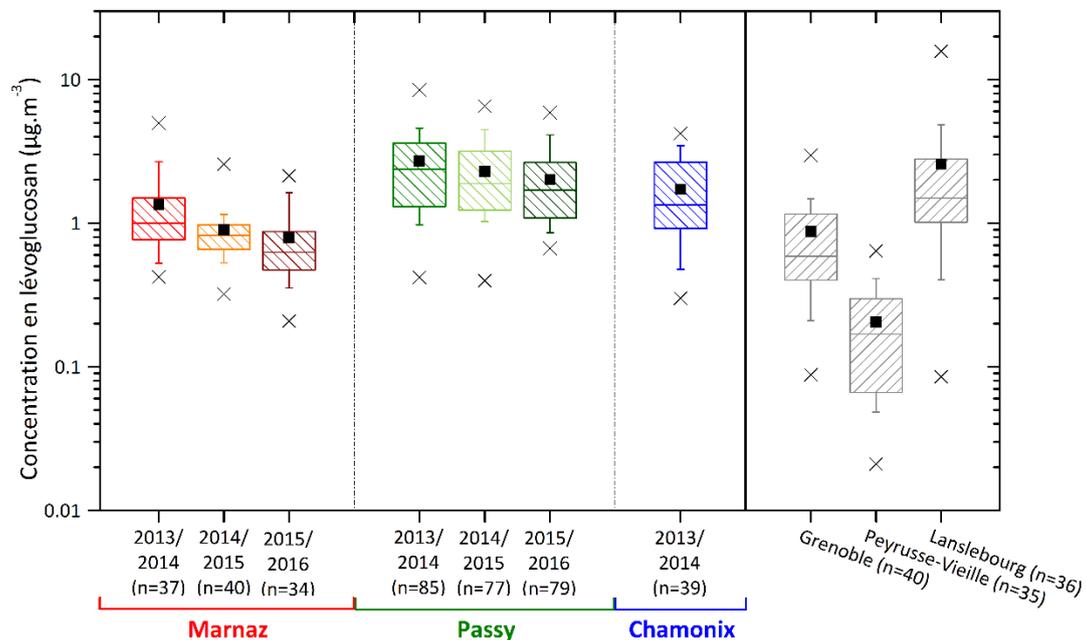


Figure 50 : Concentrations en lévoglucosan mesurées lors des différents hivers du projet (hiver : de novembre à février)

		Lévoglucosan/PM ₁₀ (%)	Lévoglucosan/OC (%)
Marnaz	Hiver 2013/2014	6,0 (2,8 - 9,1)	14,7 (10,7 - 19,1)
	Hiver 2014/2015	4,9 (1,7 - 9,6)	13,9 (7,2 - 17,8)
	Hiver 2015/2016	3,9 (1,9 - 6,3)	12,3 (8,3 - 15,7)
Passy	Hiver 2013/2014	6,0 (3,0 - 11,4)	17,5 (6,7 - 26,8)
	Hiver 2014/2015	5,0 (1,3 - 17,6)	16,7 (9,1 - 25,8)
	Hiver 2015/2016	5,6 (1,3 - 11,1)	15,4 (4,4 - 33,7)
Chamonix	Hiver 2013/2014	6,2 (1,4 - 17,7)	16,4 (12,8 - 20,0)

Tableau 16 : Contributions du lévoglucosan à la masse des PM₁₀ et de l'OC lors des trois hivers du projet (moyenne (min - max))

Le ratio OC/lévoglucosan est un paramètre permettant d'estimer les contributions de la combustion de la biomasse. Dans la littérature, le ratio moyen à l'émission OC/lévoglucosan de 7,35 correspondant à la combustion de bois durs, mis en évidence par Fine et al. (2002), est très largement utilisé car représentatif des émissions de bois brûlés majoritairement en Europe (Puxbaum et al., 2007). En atmosphère ambiante, une étude menée sur divers sites alpins a mesuré des ratios attribuables à la combustion de la biomasse OC_{wb}/lévoglucosan variant entre 5,3 pour un site de fond urbain et 10 pour un site rural (Herich et al., 2014). La Figure 51 montre de très bonnes corrélations entre l'OC et le lévoglucosan pour les trois sites de mesure au cours des trois hivers 2013/2014, 2014/2015 et 2015/2016. Ces observations illustrent l'influence importante de la combustion de la biomasse sur la matière organique particulaire. Les ratios mesurés dans cette étude, compris entre 5,2 et 6,8, sont comparables à ceux obtenus à Lanslebourg (Besombes et al., 2014) et Grenoble (Favez et al., 2010).

Peu d'évolution au cours des trois hivers est visible à travers ce ratio pour le site de Passy. Cependant le site de Marnaz présente une augmentation du ratio OC/lévoglucosan mesuré durant l'hiver 2015/2016, qui peut être reliée à une diminution du lévoglucosan.

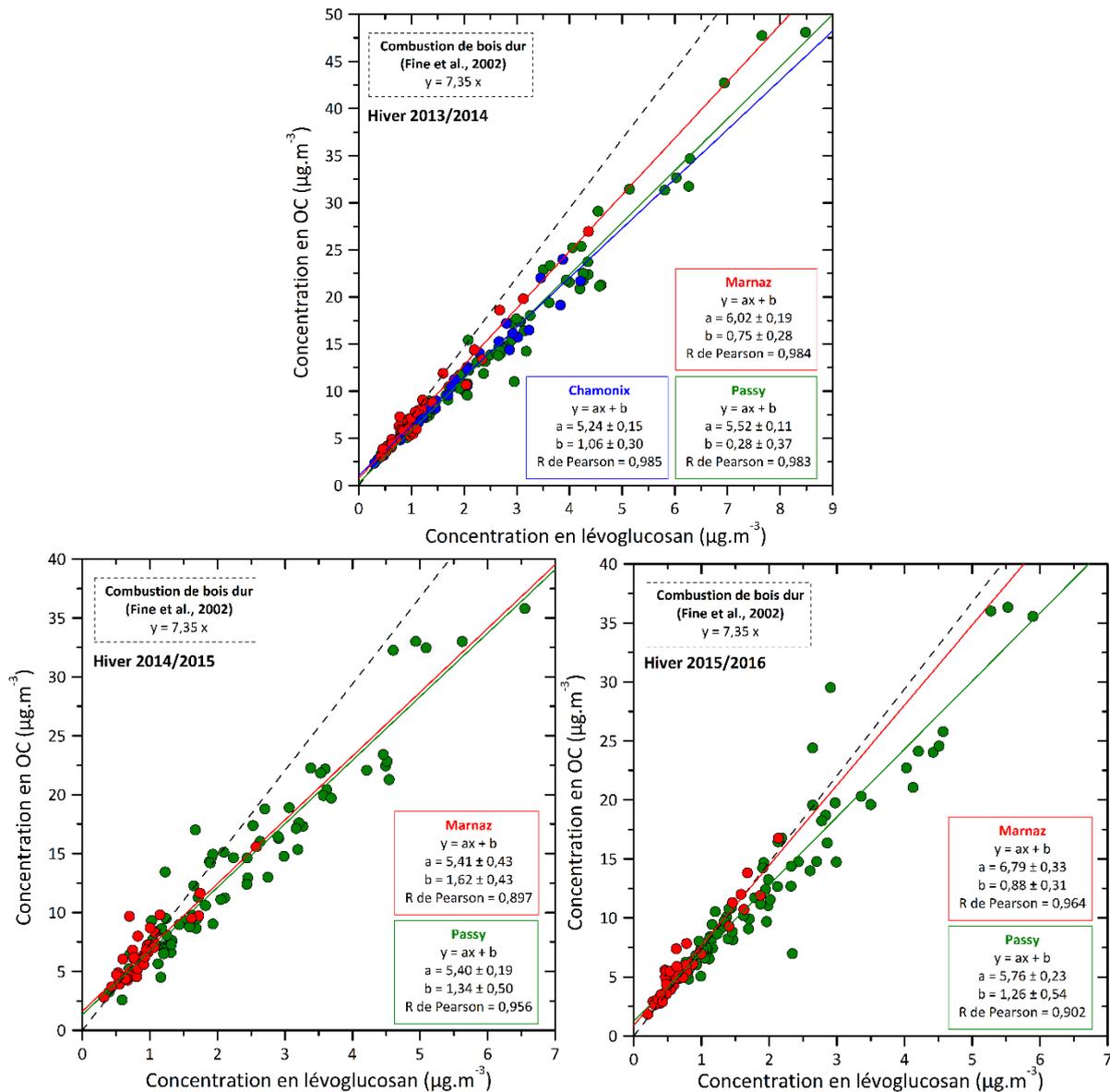


Figure 51 : Corrélations entre lévoglucosan et OC à Marnaz, Passy et Chamonix lors des hivers 2013/2014, 2014/2015 et 2015/2016 (de novembre à février)

1.2. Les méthoxyphénols

Même si les méthoxyphénols ne contribuent que très peu à la masse du carbone organique (entre 0,6 et 2,5 % de l'OC) (Tableau 17), ils sont également considérés comme traceurs de la combustion de biomasse. La très bonne corrélation entre la concentration de la somme des méthoxyphénols analysés et le lévoglucosan (R de Pearson de 0,90 à Marnaz, 0,91 à Passy et 0,95 à Chamonix) confirme leur utilité en tant que traceur de ce type de combustion. Tout comme le lévoglucosan, les concentrations de ces composés mesurées sur les trois sites sont très élevées, notamment au cours de l'hiver 2013/2014 où elles ont atteint 1227 ng.m^{-3} à Passy. Une étude menée en Allemagne sur un site fortement impacté a enregistré des concentrations maximales en méthoxyphénols ne dépassant pas les 410 ng.m^{-3} (Bari et al., 2009).

Par ailleurs, une nette évolution de ces composés est visible entre le premier hiver du projet et le troisième : non seulement les concentrations absolues diminuent de manière beaucoup plus

importante que pour le lévoglucosan mais leur contribution au carbone organique diminue également de façon importante (d'environ 65 % à Marnaz et 50 % à Passy). Des travaux réalisés dans le cadre de la thèse d'A. Bertrand sur un poêle à bois antérieur à 2002, un poêle à bois postérieur à 2010 et un poêle à granulés postérieur à 2010 ont montré des évolutions dans la composition de la matière organique (Bertrand et al., 2016). En effet, malgré une diminution de la matière organique particulaire, les émissions du poêle à bois postérieur à 2010 ne présentent aucune évolution majeure de la contribution des composés à la matière organique par rapport au poêle ancien, avec les monosaccharides anhydres et les méthoxyphénols comme composés majoritaires. Cependant, les émissions du poêle à granulés présentent des contributions à l'OM en méthoxyphénols beaucoup plus faibles, tandis que les contributions en lévoglucosan augmentent. Un grand nombre de remplacements d'anciens poêles à bois par des poêles à granulés dans la vallée de l'Arve pourrait alors expliquer ces fortes variations dans les concentrations et les contributions des méthoxyphénols.

		Σ Méthoxyphénols (ng.m ⁻³)	Σ Méthoxyphénols/OC (%)	GuAc/Sin
Marnaz	Hiver 2013/2014	155,4 (32,8 - 567,7)	1,8 (0,8 - 3,3)	0,12 (0,01 - 0,30)
	Hiver 2015/2016	38,8 (1,4 - 178,8)	0,6 (0,2 - 1,5)	0,33 (0,09 - 0,88)
Passy	Hiver 2013/2014	402,7 (22,8 - 1226,8)	2,5 (0,7 - 4,9)	0,06 (0,00 - 0,17)
	Hiver 2015/2016	163,3 (38,5 - 516,2)	1,3 (0,37 - 2,83)	0,17 (0,00 - 0,50)
Chamonix	Hiver 2013/2014	252,0 (28,9 - 713,6)	2,3 (0,9 - 3,9)	0,10 (0,01 - 0,47)

Tableau 17 : Concentrations en méthoxyphénols, contributions des méthoxyphénols à la masse de l'OC et ratio entre les concentrations de guaïacyl acétone et de sinapyl aldéhyde pour les trois sites d'étude (moyenne (min - max))

Les méthoxyphénols donnent des informations concernant les caractéristiques des essences de bois brûlés. Le rapport entre deux méthoxyphénols, le guaïacyl acétone et le sinapyl aldéhyde, est caractéristique de bois durs s'il est inférieur à 1 et de bois tendres s'il est de l'ordre de 34 (Fine et al., 2004a ; Piot, 2011). Ce ratio a été calculé pour les trois sites d'étude lors du premier et du troisième hiver du projet (Tableau 17). Les valeurs largement inférieures à 1 indiquent la prédominance de combustion de bois durs. Cependant une augmentation de ce ratio est visible lors de l'hiver 2015/2016 où il est possible que davantage de bois tendres soient brûlés.

La Figure 52 représente les profils en méthoxyphénols observés au cours des hivers 2013/2014 et 2015/2016 sur les trois sites de mesure. Ces profils sont confrontés à ceux de la littérature proposés par Fine et al. (2004a) pour les combustions de bois durs et tendres. Les profils obtenus pour la combustion de bois tendres sont marqués par une prédominance de monométhoxyphénols (guaïacyl) tandis que la combustion de bois durs est caractérisée par la présence de monométhoxyphénols mais également de diméthoxyphénols (syringyl). Les profils obtenus à Marnaz, Passy et Chamonix au cours de l'hiver 2013/2014 montrent une présence de guaïacyl, avec comme composé majoritaire le coniféryraldéhyde, et de syringyl, dominés par la présence de syringyl acétone et de sinapyl aldéhyde, qui indique une combustion majoritaire de bois durs comme l'indique le calcul du ratio GuAc/Sin. Le profil obtenu au cours de l'hiver 2015/2016 présente des différences malgré une présence de guaïacyl et de syringyl comme pour le premier hiver. En effet, dans les guaïacyl, une diminution de la concentration relative en coniféryraldéhyde est visible tandis que celle de l'acide vanillique est augmentée. Il en est de

même avec les concentrations relatives des syringyl où une augmentation de l'acétosyringone et de l'acide syringique est marquée alors que le synapyl aldéhyde diminue. Même s'il existe des variations dans le profil chimique des méthoxyphénols, leur distribution laisse toujours penser à une combustion majoritaire de bois durs.

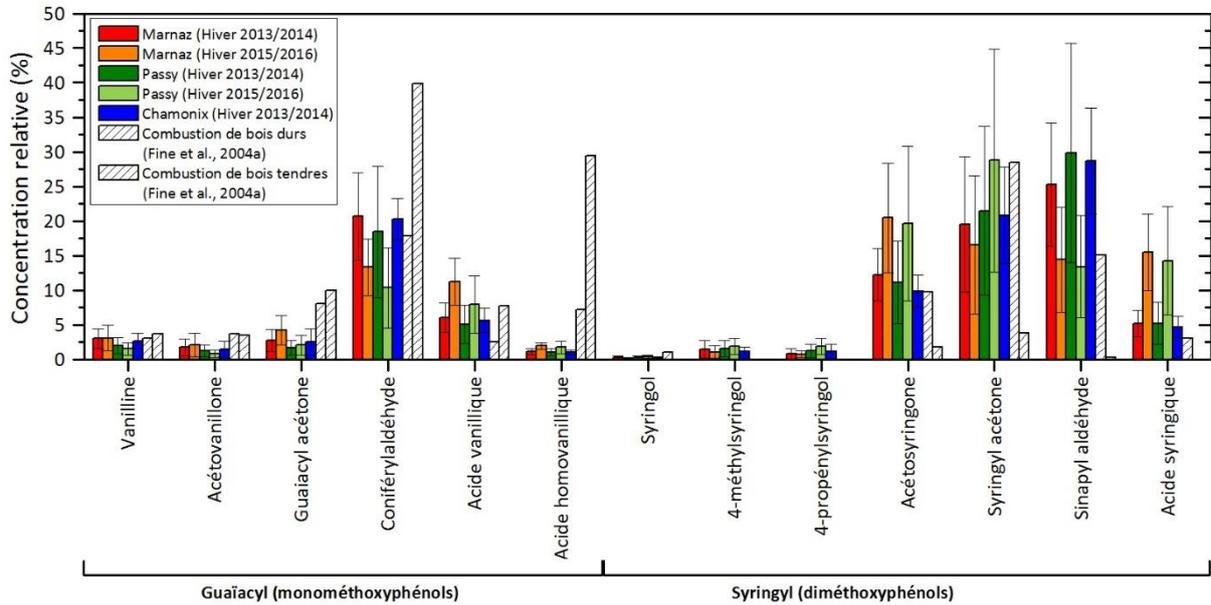


Figure 52 : Profils en méthoxyphénols obtenus sur les trois sites d'étude lors des hivers 2013/2014 et 2015/2016 et issus de la littérature

1.3. Les méthyl-nitrocatechols

La combustion de la biomasse émet des composés primaires tels que le lévoglucosan ou les méthoxyphénols, mais est également à l'origine de la formation de composés secondaires : les méthyl-nitrocatechols (Inuma et al., 2010). Trois méthyl-nitrocatechols ont été quantifiés : le 3-méthyl-6-nitrocatechol, le 4-méthyl-5-nitrocatechol et le 3-méthyl-5-nitrocatechol qui est le composé majoritaire de cette famille dans la vallée de l'Arve. Le Tableau 18 reporte les concentrations moyennes hivernales de la somme des trois méthyl-nitrocatechols : Chamonix présente les valeurs les plus élevées lors de la première année de mesures.

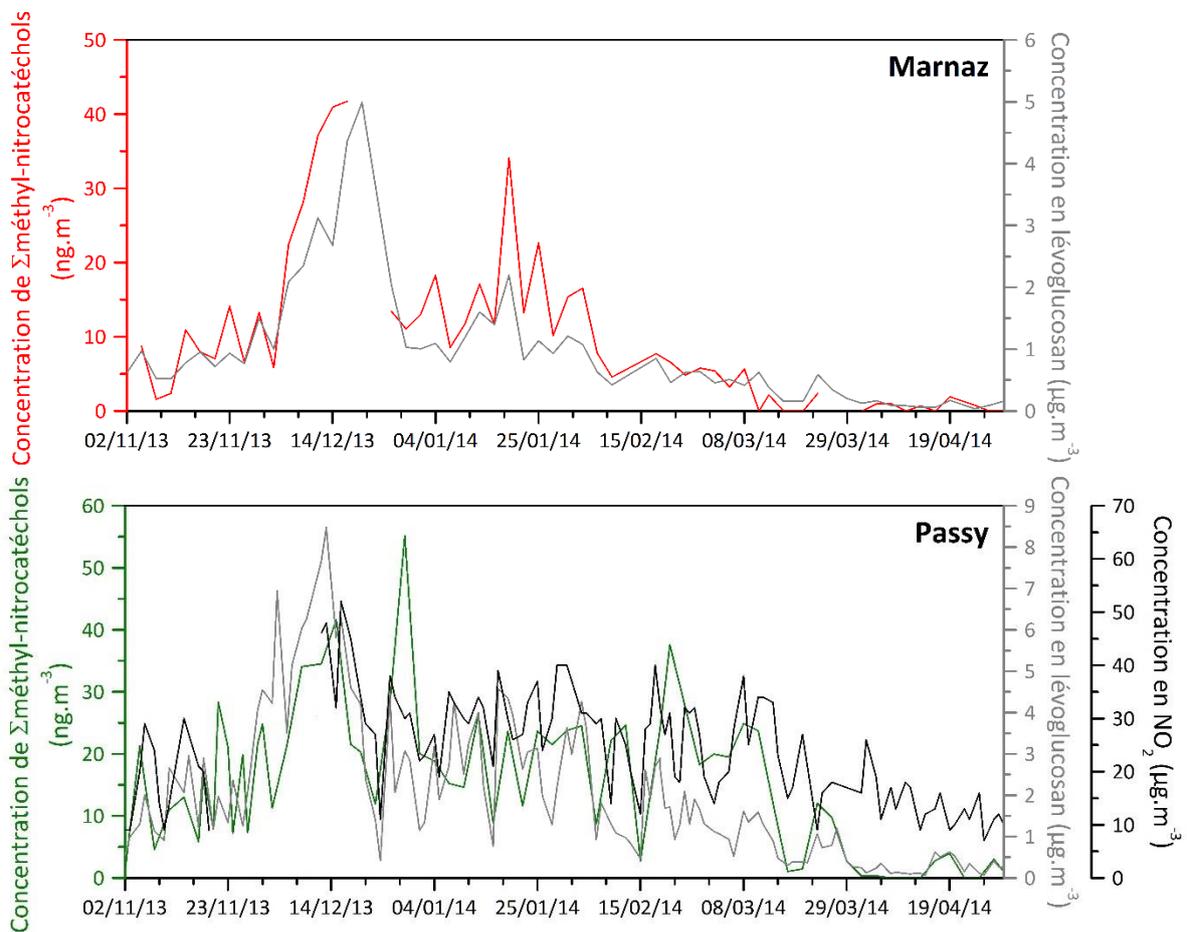
Σ Méthyl-nitrocatechols ($ng.m^{-3}$)	Marnaz	Passy	Chamonix
Hiver 2013/2014	14,4 (1,6 - 41,7)	19,6 (1,1 - 55,2)	20,6 (2,2 - 52,6)
Hiver 2015/2016	17,7 (1,4 - 68,2)	21,8 (6,0 - 76,3)	-

Tableau 18 : Concentrations moyennes de la somme de méthyl-nitrocatechols ($ng.m^{-3}$) observées sur chaque site au cours des hivers du projet (moyenne (min - max))

La Figure 53 montre les évolutions temporelles de la somme des méthyl-nitrocatechols. Les concentrations de ces composés suivent étroitement les évolutions de celles du lévoglucosan, notamment pour les sites de Marnaz et de Chamonix (R de Pearson de 0,91 à Marnaz et 0,82 à Chamonix), indiquant que ces composés sont très probablement issus de la combustion de la biomasse. Cependant, sur le site de Passy, la corrélation entre les

concentrations de ces deux traceurs de la combustion de la biomasse est très faible (R de Pearson de 0,55) laissant supposer que les méthyl-nitrocatechols peuvent provenir de sources différentes sur ce site.

Ces composés sont formés par des réactions de nitration en phase particulaire, cependant une plus faible corrélation a été calculée entre les concentrations des méthyl-nitrocatechols et celles du dioxyde d'azote (R de Pearson de 0,60 à Passy et 0,71 à Chamonix ; les NO_x n'ont pas été mesurés à Marnaz). La formation des méthyl-nitrocatechols étant conditionnée par la présence de NO_x dans l'atmosphère, des taux plus élevés de NO₂ peuvent entraîner des concentrations plus fortes en méthyl-nitrocatechols. Ceci pourrait expliquer les concentrations plus élevées de ces composés observées à Chamonix où, du fait de la localisation de la station par rapport à la route, les concentrations en NO_x émis par le trafic sont plus élevées que sur les autres sites.



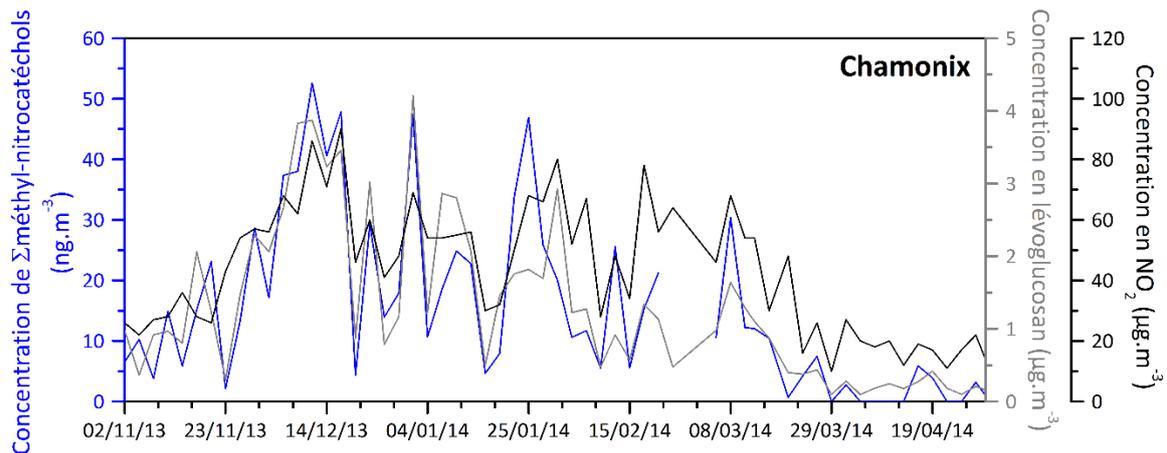


Figure 53 : Évolutions temporelles des concentrations en méthyl-nitrocatechols, lévoglucosan et NO_2 entre le 2 novembre 2013 et le 30 avril 2014 pour les trois sites d'étude

Ces résultats constituent une première approche de l'étude des méthyl-nitrocatechols réalisée suite à la mise au point récente de la technique d'analyse au LCME.

1.4. Le potassium

Le ratio entre les concentrations de potassium (K^+) et celles de lévoglucosan est régulièrement utilisé pour l'identification qualitative de la combustion de la biomasse (Pio et al., 2007 ; Puxbaum et al., 2007). Il est très variable entre les saisons et permet de donner une indication sur les types de combustion de la biomasse (combustibles, feux agricoles, feux de forêt) ou les apports de K^+ provenant d'autres sources (combustion de charbon, particules d'origine biogénique, poussières minérales, etc.). Dans la vallée de l'Arve, ce ratio moyen est compris entre 0,12 et 0,22 en hiver et entre 0,42 et 1,44 au printemps et en automne. En été, ce ratio a des moyennes plus élevées (entre 1,08 et 4,54) avec une plus grande variabilité (Tableau 19). Les valeurs obtenues dans la vallée de l'Arve peuvent être comparées à une étude menée en Europe par Puxbaum et al. (2007), sur des sites impactés par la combustion de la biomasse, où il a été observé des ratios compris entre 0,2 et 2,1 en hiver. De même, le site de Libby, dans le Montana, extrêmement impacté par le chauffage au bois résidentiel présente un ratio de 0,05 (Ward et al., 2006a). De plus, des études menées à l'émission ont montré qu'un ratio K^+ /lévoglucosan inférieur à 0,2 était indicateur d'une prédominance du chauffage au bois résidentiel (Fine et al., 2001 ; Fine et al., 2002 ; Fine et al., 2004a ; Fine et al., 2004b ; Schmidl et al., 2008b) tandis qu'un ratio d'environ 0,5 était indicateur de feu ouvert ou de combustion de débris végétaux, feuilles ou paille (Schauer et al., 2001 ; Schmidl et al., 2008a ; Sheesley et al., 2003). En vallée de l'Arve, les valeurs élevées observées en été indiquent que le potassium provient probablement majoritairement de sources autres que la combustion de la biomasse. En hiver, les ratios K^+ /lévoglucosan mesurés pourraient être indicateurs d'une contribution importante du chauffage au bois résidentiel. De plus, les valeurs de ce ratio plus élevées sur le site de Marnaz révèlent un impact moindre de la combustion de la biomasse à ce niveau de la vallée. Les très bonnes corrélations du potassium avec le lévoglucosan en période hivernale (R de Pearson de 0,89 en moyenne à Marnaz, 0,94 à Passy et 0,97 à Chamonix) confirment que le potassium peut être utilisé comme bon indicateur de la combustion de biomasse en cette période de l'année.

K⁺/Lévoglucosan	Marnaz	Passy	Chamonix
Hiver 2013/2014	0,15 (0,09 - 0,26)	0,12 (0,07 - 0,49)	0,12 (0,08 - 0,71)
Printemps 2014	0,84 (0,08 - 5,34)	0,44 (0,08 - 5,68)	0,42 (0,09 - 3,13)
Été 2014	4,54 (0,41 - 43,33)	1,90 (0,25 - 11,77)	1,08 (0,14 - 4,64)
Automne 2014	1,44 (0,19 - 6,24)	0,94 (0,11 - 4,34)	0,46 (0,11 - 1,11)
Hiver 2014/2015	0,20 (0,11 - 0,46)	0,15 (0,10 - 0,31)	-
Hiver 2015/2016	0,22 (0,09 - 0,71)	0,18 (0,11 - 0,50)	-

Tableau 19 : Ratios entre les concentrations de K⁺ et de lévoglucosan pour les trois sites d'étude en fonction des saisons (hiver (nov., déc., janv., fév.), printemps (mars, avr., mai), été (juin, juil., août), automne (sept., oct.)) (moyenne (min - max))

En outre, les augmentations du ratio K⁺/lévoglucosan observées sur les trois hivers du projet correspondent à une diminution des concentrations en lévoglucosan mise en évidence dans la partie A.1.1 mais également à une augmentation du potassium sur le site de Passy et une diminution sur le site de Marnaz (Tableau 20). Les différences de concentrations observées peuvent être liées à la nature du combustible et aux conditions de combustion. En effet, des études ont montré l'influence de l'essence de bois brûlés sur les proportions relatives des espèces ioniques dont K⁺, l'espèce dominante, qui est plus importante dans les émissions de bois durs que de bois tendres (McDonald et al., 2000 ; Schmidl et al., 2008b). De plus, Piot (2011) a montré que le type de combustion pouvait influencer les contributions de matière organique et de potassium à la masse des aérosols. L'amélioration des conditions de combustion entraîne une diminution de la matière organique émise car elle est mieux oxydée et une augmentation de la part inorganique où le potassium peut contribuer jusqu'à 58 % de la masse des particules émises par des chaudières à granulés et mesurées à l'émission. Ainsi, l'augmentation des concentrations observées à Passy peut être liée au renouvellement des appareils de chauffage au bois anciens par de plus performants. Cet aspect n'est pas visible à Marnaz.

		K⁺ (ng.m⁻³)	K⁺/PM₁₀ (%)
Marnaz	Hiver 2013/2014	200,0 (25,5 - 752,0)	0,88 (0,42 - 1,63)
	Hiver 2014/2015	173,2 (58,7 - 454,6)	0,88 (0,51 - 1,81)
	Hiver 2015/2016	154,7 (40,1 - 479,2)	0,80 (0,28 - 1,13)
Passy	Hiver 2013/2014	319,1 (47,3 - 1047,1)	0,68 (0,34 - 2,26)
	Hiver 2014/2015	329,0 (82,6 - 961,6)	0,72 (0,15 - 2,99)
	Hiver 2015/2016	364,2 (112,9 - 1075,7)	0,98 (0,38 - 2,29)
Chamonix	Hiver 2013/2014	175,7 (35,2 - 372,8)	0,66 (0,17 - 2,01)

Tableau 20 : Concentrations en K⁺ et contributions du K⁺ à la masse des PM₁₀ lors des trois hivers du projet (moyenne (min - max))

1.5. Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) particuliers

La combustion de la biomasse constitue également une source importante d'émission d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP). Les concentrations en moyenne annuelle de Benzo(a)Pyrène (B(a)P) sont relativement élevées pour les sites de Passy et Chamonix,

respectivement 1,79 et 0,88 ng.m⁻³ contre 0,54 ng.m⁻³ à Marnaz (année 2013/2014). Elles dépassent même la valeur cible de 1 ng.m⁻³ en moyenne annuelle sur le site de Passy, avec des maxima atteignant presque 15 ng.m⁻³ en moyenne journalière l'hiver 2013/2014. Ces valeurs ont déjà été rencontrées sur d'autres sites fortement impactés par la combustion de biomasse, tels que le site de Lanslebourg présentant des concentrations dépassant 10 ng.m⁻³ le même hiver (Golly, 2014). Le site de Passy présente des concentrations comparables à ce qui a pu être rencontré sur des sites fortement industrialisés ou des villes fortement urbanisées (Besombes et al., 2011 ; Ohura et al., 2016). Le site de Marnaz présente, quant à lui, des valeurs de l'ordre de grandeur des concentrations habituellement rencontrées en milieu urbain (Lee et al., 2001 ; Menichini et al., 2007). Le Tableau 21 regroupe les concentrations moyennes mesurées du B(a)P et de la somme des dix HAP particuliers étudiés (B(a)A, Chr, B(e)P, B(b)F, B(k)F, B(a)P, B(g,h,i)P, DB(a,h)A, IP et Cor) au cours des hivers 2013/2014 et 2015/2016. Une nette diminution est observable entre le premier et le troisième hiver du projet comparable aux variations observées pour le lévoglucosan qui semblaient non seulement liées à une douceur du dernier hiver mais également au renouvellement des poêles à bois. En effet, à Marnaz, la concentration en PM₁₀ ne diminue que de 5 % entre les hivers 2013/2014 et 2015/2016 (cf. Chapitre 3, partie A.1.2) alors que les concentrations en HAP_p diminuent de plus de 45 %.

		B(a)P	ΣHAP _p
Marnaz	Hiver 2013/2014	1,52 (0,27 - 7,58)	12,72 (2,39 - 59,64)
	Hiver 2015/2016	0,73 (0,02 - 2,60)	6,67 (1,26 - 22,26)
Passy	Hiver 2013/2014	3,82 (0,60 - 14,85)	36,92 (7,37 - 126,76)
	Hiver 2015/2016	3,00 (0,61 - 10,86)	27,75 (6,24 - 98,08)
Chamonix	Hiver 2013/2014	2,28 (0,33 - 7,29)	18,88 (3,40 - 43,55)

Tableau 21 : Concentrations en B(a)P et HAP_{particulaires} (ng.m⁻³) observées sur chaque site au cours du premier et du troisième hiver du projet (moyenne (min - max))

Les profils chimiques des HAP particuliers présentent peu de différences entre les sites étudiés mais plus de différences suivant les saisons (Figure 54). En période hivernale, le B(e)P, le Chr, le B(b)F et le B(a)A contribuent majoritairement aux HAP particuliers, tandis qu'en période estivale ce sont le B(b)F, le B(e)P, le Chr et le B(g,h,i)P qui dominent. De plus, ces différences de profils en air ambiant mettent en évidence les impacts de sources distinctes suivant les saisons : en hiver, les HAP particuliers semblent provenir majoritairement de la combustion de la biomasse avec une prédominance d'HAP à plus faible poids moléculaire comme l'indique l'étude menée par Piot (2011). En été, la forte prédominance du B(b)F, notamment à Passy, du B(e)P et du B(g,h,i)P indique l'influence d'une source industrielle non négligeable sur l'émission des HAP à Passy (Golly, 2014). La source véhiculaire semble également contribuer à l'émission des HAP particuliers que ce soit en hiver ou en été, tout comme la source industrielle, où l'on voit, d'après les profils à l'émission, une contribution importante du B(b)F, du B(g,h,i)P et du B(a)P.

Les profils chimiques varient très peu entre le premier et le troisième hiver du projet : une variation maximale de 2 % est observée. Certains composés tels que le B(e)P ou le B(a)A augmentent tandis que d'autres diminuent (exemple du Chr et du B(b)F). Ces très faibles changements, de même que le peu de variation observé dans une approche ratio-ratio

(notamment utilisant le B(ghi)P et l'IP normalisés par l'EC), ne permettent pas de conclure à une évolution des taux d'émissions de HAP particuliers des différentes sources.

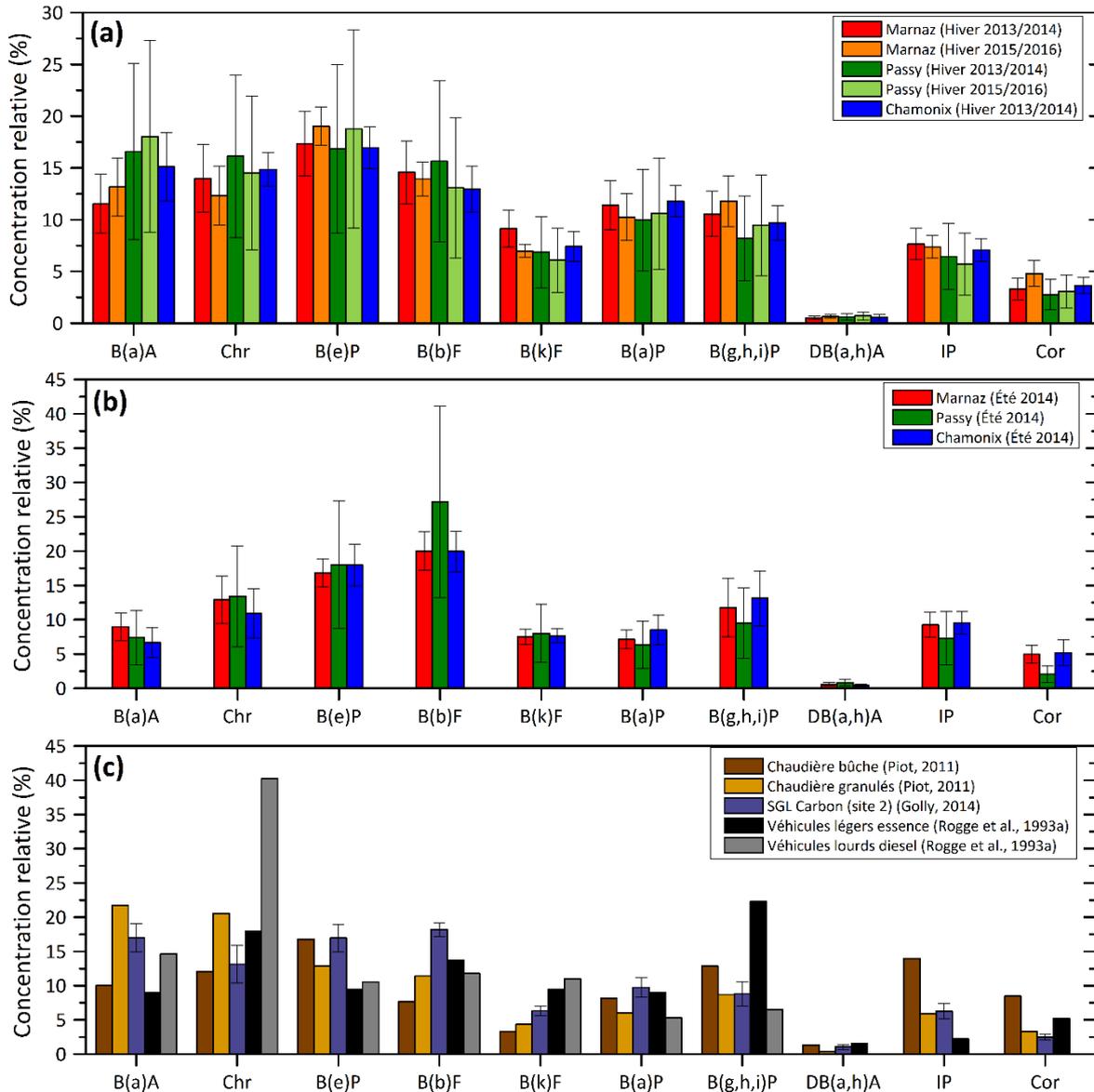


Figure 54 : Profils chimiques saisonniers des HAP particuliers en concentration relative pour les trois sites d'étude ((a) hiver et (b) été) et (c) profils d'émissions issus de la littérature

1.6. Les HUMIC Like Substances (HULIS)

Les concentrations des HULIS dans l'atmosphère sont très variables et dépendent des sites de mesure et des saisons. Dans la vallée de l'Arve, l'évolution saisonnière pour les trois sites d'étude présente de fortes concentrations en HULIS en période hivernale et de plus faibles en période estivale (Tableau 22). Des études de sites continentaux en milieu urbain mettent en évidence la même saisonnalité (Baduel et al., 2010 ; Krivácsy et al., 2008). Les valeurs les plus basses correspondent, selon la littérature, à des environnements propres de hautes altitudes ou marins (Feczko et al., 2007 ; Krivácsy et al., 2008) tandis que les valeurs les plus élevées correspondent à des sites urbains (Baduel et al., 2010 ; Krivácsy et al., 2008) et à des épisodes

de feux de biomasse (Mayol-Bracero et al., 2002). En hiver, la combustion de la biomasse a été mise en évidence comme la source majoritaire des HULIS (Feczko et al., 2007) tandis qu'en période estivale, les HULIS sembleraient être des constituants des aérosols organiques secondaires (AOS) (Gelencsér et al., 2002). Les corrélations observées sur les trois sites d'étude de la vallée de l'Arve semblent confirmer ces sources (Tableau 22). En effet, en hiver, les très bonnes corrélations entre les concentrations des HULIS et celles du lévoglucosan (entre 0,92 et 0,96) permettent de confirmer l'importance de la combustion de la biomasse dans l'émission des HULIS. En été aucune corrélation n'est visible entre ces deux composés (entre -0,16 et 0,30) tandis que la corrélation entre les concentrations des HULIS et celles d'un composé indicateur d'AOS qu'est l'oxalate permet d'indiquer l'importance de la source secondaire des HULIS pouvant provenir de précurseurs biogéniques ou anthropiques (R de Pearson compris entre 0,76 et 0,91).

De plus, même si les trois sites d'étude ne présentent que très peu de différences quant aux concentrations des HULIS, en hiver des concentrations plus élevées sont visibles à Passy suggérant une importance plus marquée de la combustion de biomasse. En été, les concentrations les plus élevées sont observées sur le site de Marnaz et les plus faibles à Passy et Chamonix suggérant une circulation des masses d'air à plus large échelle.

	Concentration en HULIS _{ws} (µg.m ⁻³)		R Lévo-glucosan		R Oxalate	
	Hiver	Été	Hiver	Été	Hiver	Été
Marnaz	1,11 (0,38 - 2,73)	0,41 (0,01 - 1,03)	0,932	-0,155	0,631	0,912
Passy	1,89 (0,45 - 5,04)	0,35 (0,10 - 0,79)	0,924	-0,104	0,401	0,764
Chamonix	1,11 (0,25 - 2,36)	0,40 (0,15 - 0,75)	0,959	0,302	0,426	0,810

Tableau 22 : Concentrations moyennes des HULIS_{ws} observées sur chaque site au cours de l'hiver 2013/2014 (novembre à février) et de l'été 2014 (juin à août) (moyenne (min - max)) et coefficients de corrélation de Pearson R entre les concentrations en HULIS et celles en lévoglucosan et en oxalate

2. Vers une déconvolution de la contribution de la combustion de la biomasse : éléments de confusion

2.1. Dynamique atmosphérique

Dans la vallée de l'Arve, les traceurs de la combustion de la biomasse présentent des concentrations très élevées mais variant suivant les saisons et les années. En hiver, les concentrations mesurées au sol semblent fortement gouvernées par la stabilité atmosphérique de la vallée. La Figure 55, représentant les évolutions temporelles du gradient thermique et des concentrations en traceurs de la combustion de la biomasse et en traceurs des émissions véhiculaires (les hopanes), montre la relation directe qu'il existe entre les inversions de température et la composition chimique des particules. En effet, l'exemple de l'inversion très forte identifiée entre le 2 et le 20 décembre 2013 est marquant. Cet épisode est non seulement caractérisé par une forte augmentation des concentrations en lévoglucosan et méthoxyphénols mais également des concentrations en hopanes qui sont émis par une source totalement différente. Une coévolution importante entre ces composés est mise en évidence régulièrement au cours de la période hivernale du fait de nombreuses inversions de température causant une

accumulation des divers polluants émis en cette période de l'année, que ce soit par la combustion du bois, par les véhicules ou par les rejets industriels.

Ce phénomène météorologique d'inversions thermiques a non seulement été visible à Passy de manière très prononcée mais il a également été présent sur les deux autres sites étudiés tout au long de l'hiver (Chapitre 3, partie A.1.3). Cette coévolution des concentrations des diverses espèces chimiques présentes dans la vallée de l'Arve en période hivernale pourra entraîner une confusion dans l'attribution de facteur de source par la méthode statistique « Positive Matrix Factorization » (PMF) basée sur l'évolution conjointe des composés pour la séparation des sources.

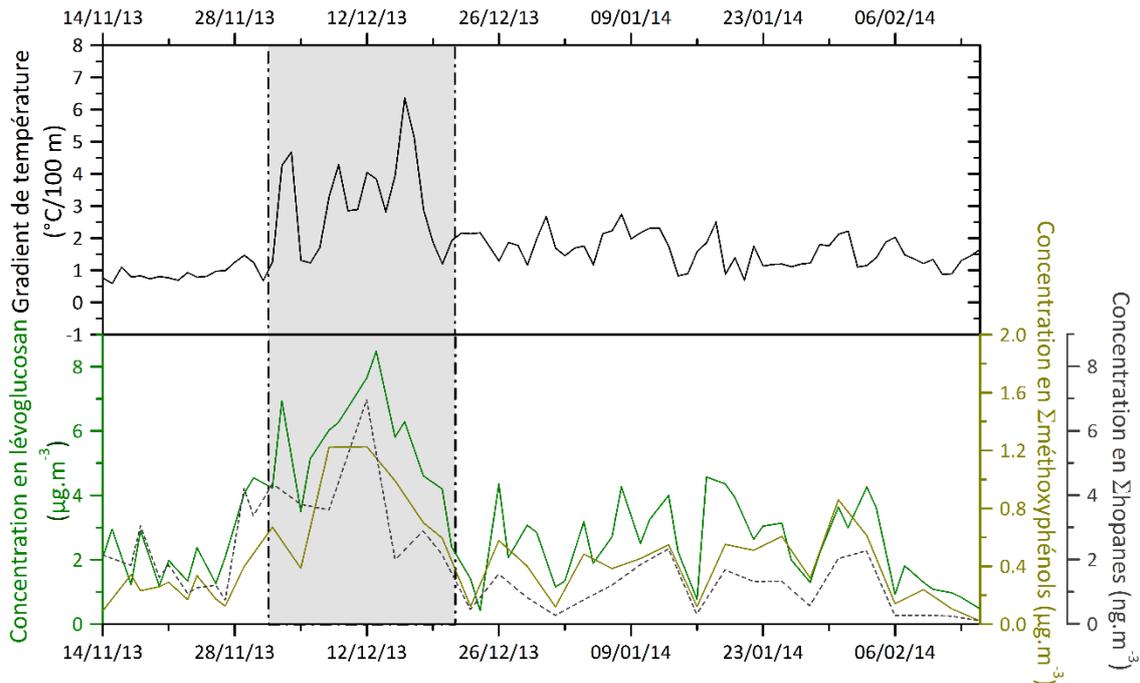


Figure 55 : Évolution temporelle du gradient thermique mesuré entre 583 m et 684 m et des concentrations en traceurs de la combustion de la biomasse et en hopanes mesurés à Passy au cours de l'hiver 2013/2014

2.2. Confusion de sources du chlorure

Lors de l'épisode de forte inversion thermique de décembre 2013, le chlorure a été parmi les composés à voir leur concentration largement augmentée et a vu ses concentrations multipliées par sept à Passy atteignant $2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et par six à Marnaz dépassant $600 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$. À Chamonix, les concentrations en chlorure n'ont pas été influencées par ce phénomène. Cette différence entre la basse (Marnaz et Passy) et la haute vallée de l'Arve (Chamonix) permet d'émettre l'hypothèse que le chlorure présent sur ces trois sites est émis dans l'atmosphère par différentes sources ou processus.

Le chlorure peut provenir de différentes sources telles que les sels marins, les activités industrielles ou encore la combustion de la biomasse (Amato et al., 2009 ; Cao et al., 2015). Du fait de son évolution saisonnière très marquée, notamment à Passy où les concentrations varient de $315 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ en moyenne hivernale à $8 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ en moyenne estivale, et de sa bonne corrélation avec le lévoglucosan en hiver pour les sites de Marnaz (R de Pearson de 0,68) et de Passy (R de Pearson de 0,83), ce composé est probablement émis majoritairement par la combustion de

la biomasse en cette période de l'année. En effet, il constitue un des éléments inorganiques les plus émis lors de la combustion de la biomasse avec le potassium et le soufre dont leurs proportions dépendent du combustible (Johansson et al., 2003 ; Pagels et al., 2003). La fraction inorganique fine des aérosols de combustion de biomasse est essentiellement constituée de sels alcalins formés par une conversion gaz-particule suivie d'un processus de coagulation (Boman et al., 2004 ; Sippula, 2010). La plupart des composés inorganiques sont alors identifiés sous la forme KCl (chlorure de potassium), $K_3Na(SO_4)_2$ (aphthitalite) et parfois K_2SO_4 (sulfate de potassium) (Boman et al., 2004 ; Obernberger et al., 2007). De plus, il a été montré que les chaudières et les poêles à granulés émettaient davantage de Cl^- que les poêles à bois (Ozgen et al., 2015 ; Piot, 2011).

Au contraire, les concentrations de Cl^- mesurées à Chamonix ne présentent qu'une faible corrélation avec le lévoglucosan mais une forte avec Na^+ (R de Pearson de 0,81), ce qui semblerait indiquer une source marine du chlorure, et plus particulièrement provenant d'un épandage de sel sur les routes. Même si le Cl^- présent à Passy présente une forte corrélation avec le lévoglucosan, il existe également une concordance importante entre les concentrations de Cl^- et celles de Na^+ (R de Person de 0,89). Ainsi, ce composé, émis par plusieurs sources, est susceptible d'entraîner des confusions dans l'attribution des contributions des sources par le modèle PMF, notamment à Passy où il semble être émis par deux sources différentes lors de la même période de l'année.

B. Estimation de la contribution de la combustion de biomasse

1. Modèle Aethalomètre

Dans le cadre du projet DECOMBIO, un suivi continu de la mesure du carbone suie (Black Carbon ou BC) a été mis en place afin de suivre l'évolution de la contribution de la combustion de la biomasse tout au long du projet. Des Aethalomètres installés sur chaque site d'étude depuis le début du projet (octobre 2013) ont permis la mesure, à différentes longueurs d'onde, du BC. Le modèle Aethalomètre permet de déconvoluer deux sources de carbone suie par mesure optique grâce à l'utilisation des caractéristiques d'absorption de ces sources de combustion : la combustion de la biomasse (wb) et les sources de combustion de fuels fossiles (ff), toutes deux émettrices de BC (Sandradewi et al., 2008a).

Le principe de cet appareil est détaillé au Chapitre 1, partie B.2.3. La fraction du BC issu de la combustion de la biomasse (BB) est alors calculée grâce aux coefficients d'absorption à 950 nm :

$$BB (\%) = \frac{b_{abs}(950 \text{ nm})_{wb}}{b_{abs}(950 \text{ nm})}$$

ce qui permet d'en déduire les concentrations en BC issu de la combustion de la biomasse (wb) et du trafic routier (ff) :

$$BC_{wb} = BB \times BC$$

$$BC_{ff} = (1 - BB) \times BC$$

avec BC le BC total mesuré à 880 nm.

Différentes valeurs de l'exposant Ångström α , permettant de déterminer le coefficient d'absorption b_{abs} ($b_{abs} = k \times \lambda^{-\alpha}$), ont été testées par Aerosol d.o.o. au cours de l'année 2013/2014 qui a finalement estimé que $\alpha_{ff} = 1$ et $\alpha_{wb} = 2$ étaient de bonnes valeurs pour l'estimation des concentrations des sources dans la vallée de l'Arve. Lors de panaches ponctuels de combustion de biomasse, l'exposant Ångström peut atteindre des valeurs élevées mais aucune correction n'a été effectuée sur ces données car l'utilisation de données moyennées rend ces panaches très peu visibles.

1.1. Évolution de la part issue de la combustion de la biomasse

1.1.1. Évolution saisonnière

La Figure 56 représente l'évolution temporelle des moyennes journalières de la déconvolution du BC obtenues pour les trois sites d'étude de la vallée de l'Arve. En période hivernale, une large augmentation des concentrations en BC est visible sur chaque site avec un maximum à Passy dépassant les $14 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en moyenne journalière (maximum à Marnaz : $8,51 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et maximum à Chamonix : $11,03 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

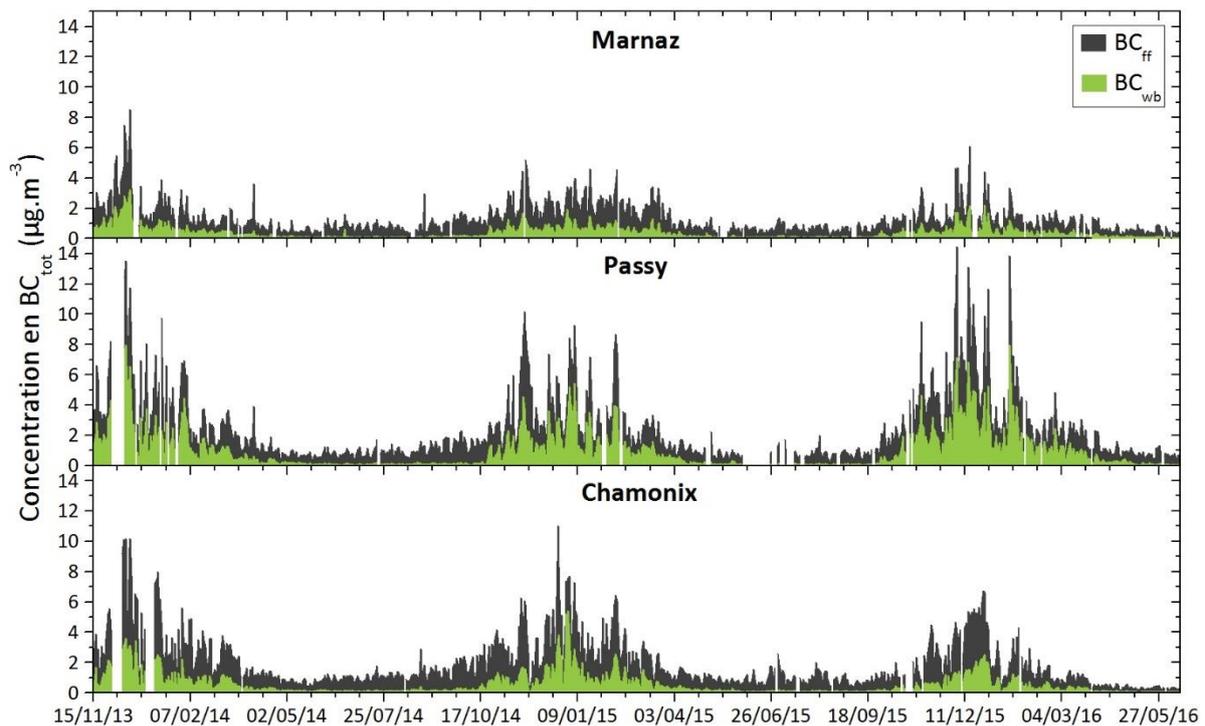


Figure 56 : Évolution temporelle des concentrations en moyenne journalière de $BC_{wood\ burning}$ et $BC_{fossil\ fuel}$ pour les trois sites du projet

Les résultats de la déconvolution du BC par les Aethalomètres pour les périodes hivernales et estivales sont indiqués dans le Tableau 23. Le site de Passy présente les contributions de la combustion de la biomasse les plus fortes atteignant presque 50 % du BC total au cours de l'hiver 2015/2016 (environ 47 % les autres hivers), tandis que cette contribution est comprise entre 37 et 42 % à Marnaz et entre 34 et 36 % à Chamonix. Ainsi, non seulement la combustion

de la biomasse représente une fraction importante de la matière organique (contribution importante du lévoglucosan et autres traceurs de ce type de combustion), mais c'est également une source très fortement contributrice pour le carbone suie (BC) en hiver, avec des contributions beaucoup plus faibles en été (10,5 - 13,3 %) (Tableau 23). Les concentrations plus faibles en été s'expliquent non seulement par des taux d'émission plus faibles mais également par des hauteurs de couches de mélange plus élevées qu'en hiver.

	Marnaz		Passy		Chamonix	
	BC ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	BB (%)	BC ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	BB (%)	BC ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	BB (%)
Hiver 2013/2014	2,16	41,7	4,28	47,6	3,72	34,0
Été 2014	0,77	11,8	0,84	10,9	1,04	12,8
Hiver 2014/2015	2,27	36,8	3,65	47,3	3,32	36,2
Été 2015	0,63	13,3	1,21	10,5	0,97	11,6
Hiver 2015/2016	1,58	39,6	4,61	49,3	2,55	33,8

Tableau 23 : Concentrations moyennes de BC_{total} et contributions moyennes de la combustion de la biomasse (BB) au BC_{total} sur les trois sites d'étude (hiver : novembre à février, été : juin à août)

1.1.2. Évolution journalière

L'évolution journalière des concentrations en BC et des contributions de la combustion de la biomasse au BC en hiver montre des différences entre les sites (Figure 57). En effet, même si chaque site présente deux pics de concentrations (vers 9h30 et 19h30 en heure locale (UTC+01:00)) en accord avec l'augmentation du trafic en ces périodes de la journée, le site de Passy fait apparaître des augmentations très marquées avec une très forte diminution en milieu de journée (Figure 57a). Au contraire, le site de Chamonix, et dans une moindre mesure le site de Marnaz, présentent des différences de concentrations beaucoup moins marquées suggérant une influence du trafic tout au long de la journée mais également un impact météorologique moins marqué. Le tracé journalier de la contribution de la combustion de la biomasse à la concentration de BC montre un profil typique pour les villes alpines, où le bois est très largement utilisé pour le chauffage résidentiel (Besombes et al., 2014 ; Favez et al., 2010). Les contributions maximales se rencontrent la nuit avec des moyennes atteignant 75 % à Passy, 65 % à Chamonix et ne dépassant pas les 50 % à Marnaz (Figure 57b).

Au vu des contributions de la combustion de la biomasse en hiver, le trafic routier est la source la plus dominante de BC lors du pic de concentration du matin et dans le début du pic de l'après-midi, tandis qu'après 19h (heure locale), la combustion du bois devient majoritaire.

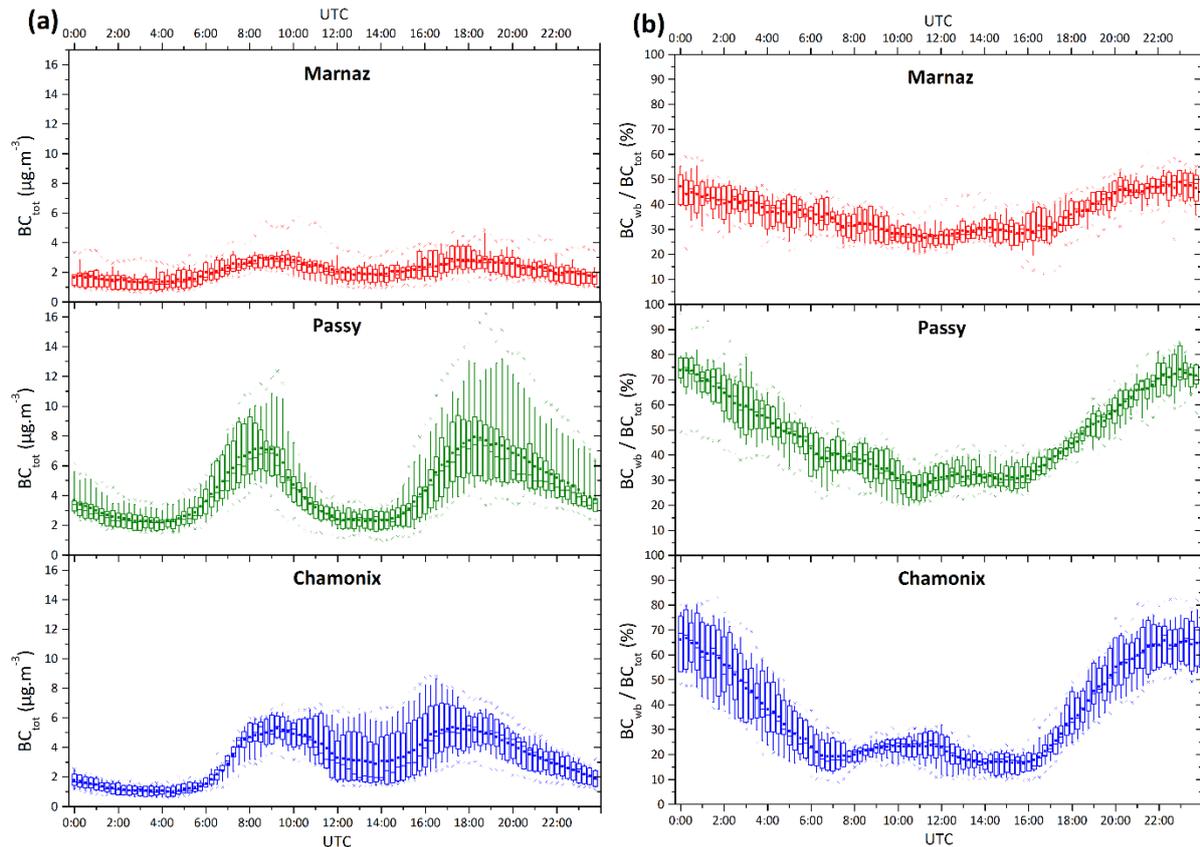


Figure 57 : Profils journaliers (a) des concentrations en BC_{total} et (b) de la contribution de la combustion de la biomasse au BC pour les trois sites d'étude. Représentations de type boxplot en moyenne quart-horaire des données obtenues les jours de semaines lors des trois hivers du projet (novembre à février)

La variabilité journalière des concentrations en BC est non seulement gouvernée par les contributions des différentes sources émettrices de matière carbonée mais également par les conditions météorologiques de la vallée de l'Arve. La baisse des concentrations en BC du midi est très probablement causée par le mélange vertical induit thermiquement permettant une dispersion des polluants comme l'indique la Figure 58, montrant une rupture de l'inversion en milieu de journée.

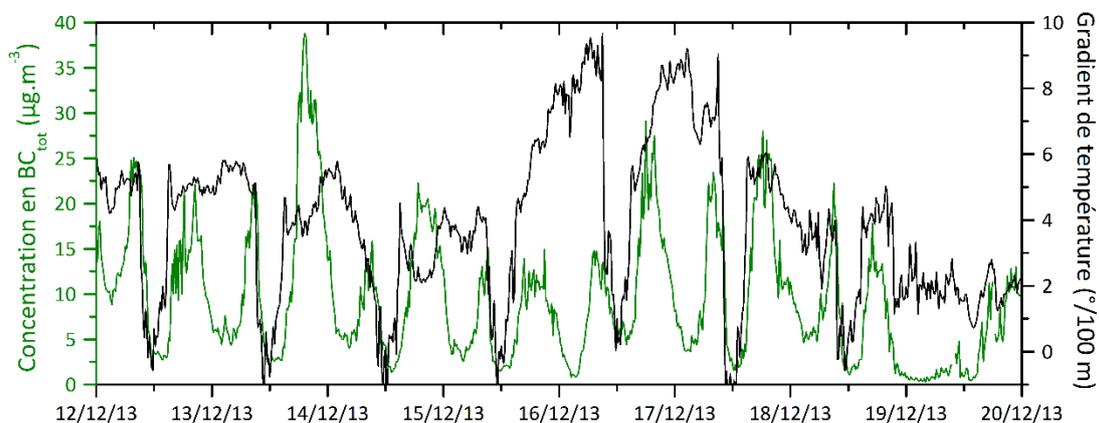


Figure 58 : Évolution temporelle de la concentration en BC et du gradient de température entre 583 et 684 m à Passy en moyenne quart-horaire du 12 au 20 décembre 2013

1.2. Confrontation des données issues du modèle Aethalomètre avec les données chimiques

Le terme de Black Carbon résulte de la technique d'analyse, cette fraction étant mesurée par méthode optique de l'absorption lumineuse de l'aérosol. Elle est très majoritairement constituée de carbone élémentaire, ce qui permet de la comparer à l'EC mesuré par méthode thermo-optique à partir de prélèvements sur filtres. Dans le but d'évaluer les données de déconvolution du modèle Aethalomètre, il est possible de comparer les deux mesures. La Figure 59 permet de montrer la très bonne concordance entre ces deux types de mesures basées sur des principes très différents. En effet, les coefficients de Pearson R sont compris entre 0,91 et 0,97 pour les séries aux trois sites de mesure et pour les trois hivers du projet. De plus, les ratios BC/EC sont très proches de 1 (pentes de droite entre 1,01 et 1,24, ordonnées à l'origine entre -0,01 et 0,48 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) à l'exception de l'hiver 2015/2016 à Passy (pente de 1,63) où le BC semble surestimé. À Marnaz, la pente de droite varie très peu au cours des hivers (1,03 ; 1,10 puis 1,01) tandis qu'à Passy elle augmente pour chaque hiver (1,02 en 2013/2014, 1,24 en 2014/2015 et 1,63 en 2015/2016).

Lors de l'hiver 2015/2016 à Passy, une forte augmentation des ratios BC/EC et $\text{BC}_{\text{wb}}/\text{lévo-glucosan}$ a été observée suggérant une surestimation du BC et de sa fraction BC_{wb} . Même si le ratio $\text{BC}_{\text{wb}}/\text{lévo-glucosan}$ reste dans des gammes de valeurs proposées par la littérature (Herich et al., 2014), les fortes valeurs de BC_{tot} (relativement à EC) suggèrent soit une modification dans la chimie des particules, soit dans l'absorbance de cette fraction, ou encore des problèmes techniques dans les analyses chimiques ou dans les mesures de l'Aethalomètre de Passy. Les mesures chimiques ont été vérifiées, permettant d'écarter l'hypothèse d'une erreur dans cette partie du travail. Une intercomparaison avec un Aethalomètre de référence apporté par Aerosol d.o.o. a été menée au cours du mois de juillet 2016 où il a été suggéré qu'un problème de débit de l'appareil (différence allant de 20 % pour une mesure à 1 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ à 1 % pour 5 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$) pouvait être à l'origine de ces fortes concentrations malgré une calibration de ce débit au début de l'hiver 2015/2016.

Les données de l'hiver concerné ont été écartées pour l'instant. Les résultats de confrontation des données EC et BC qui seront obtenus au cours de l'hiver 2016/2017 permettront soit de confirmer le problème technique survenu au cours de l'hiver 2015/2016 et de définir un facteur correctifs pour ces valeurs, soit de suggérer un changement pouvant être lié à la chimie ou l'absorbance des particules atmosphériques. Des investigations dans cette direction pourront être conduites, par exemple en mesurant les HULIS et leur absorbance dans l'UV / proche UV.

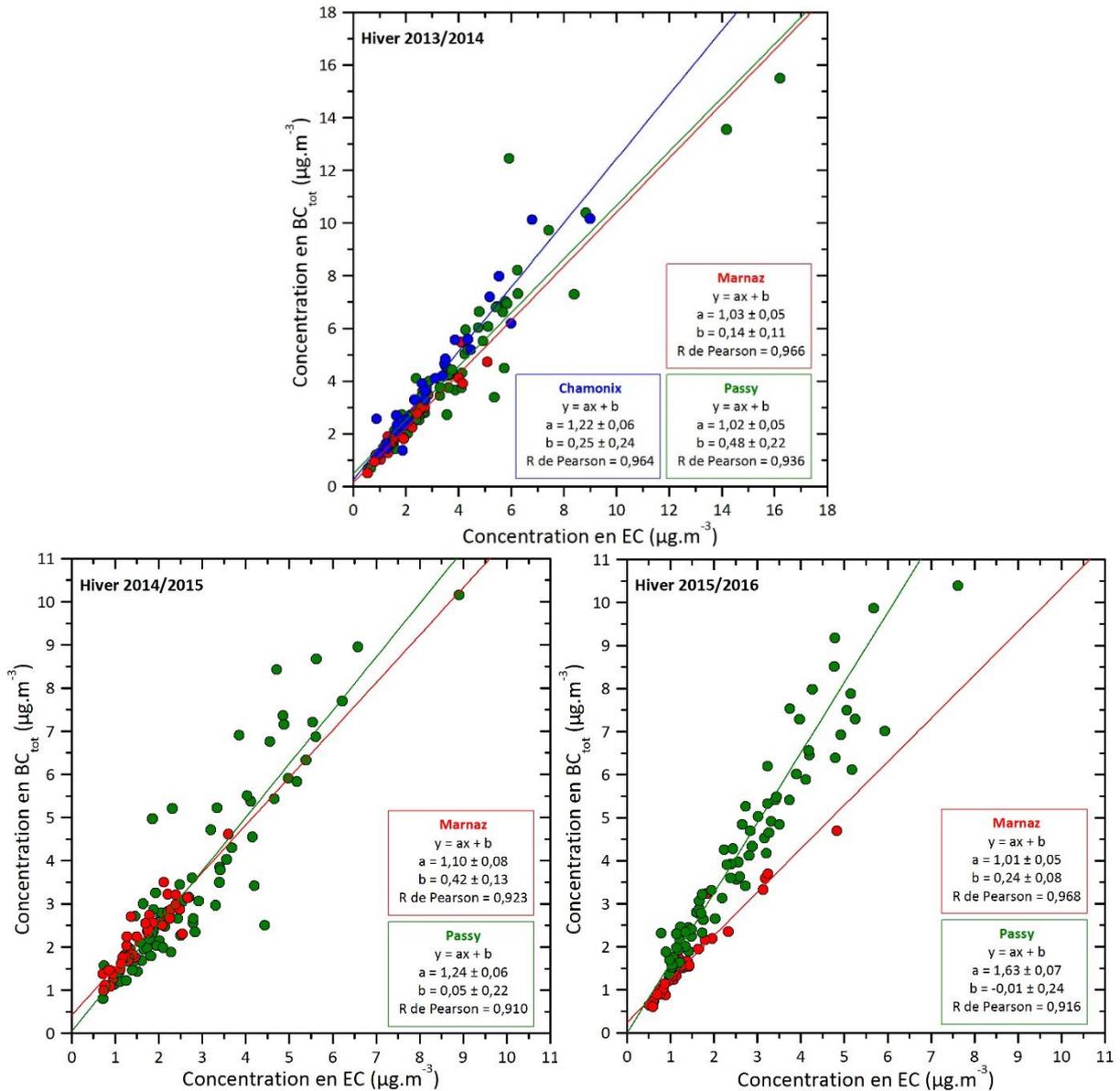


Figure 59 : Corrélation entre EC et BC_{total} à Marnaz, Passy et Chamonix lors des hivers 2013/2014, 2014/2015 et 2015/2016 (novembre à février)

La Figure 60 représente une comparaison des concentrations de deux traceurs de la combustion de la biomasse obtenues là encore par deux méthodes très différentes : celle du lévoglucosan, traceur direct de ce type de combustion (mesurées grâce aux prélèvements sur filtres) et celle de la part de BC issue de la combustion de biomasse (BC_{wb} , déterminée par le modèle Aethalomètre). Pour chaque site, la corrélation entre les concentrations de ces deux traceurs est excellente (R de Pearson entre 0,90 et 0,97), permettant de montrer que les estimations de BC_{wb} au sein de l'environnement complexe qu'est la vallée de l'Arve ne subissent pas d'artéfact majeur. Ces mesures de BC peuvent ainsi être utilisées dans ce contexte de vallées alpines pour une détermination rapide de la contribution de la combustion de la biomasse sur la masse des PM_{10} . Cependant, les pentes des droites de corrélation entre les deux traceurs varient entre les trois sites de mesure et les hivers (entre 0,70 et 1,17), cela pourrait être lié à la stabilité atmosphérique du lévoglucosan mais également aux différents types d'émission.

De plus, les concentrations en BC_{wb} semblent surestimées de la même manière que les concentrations en BC_{total} .

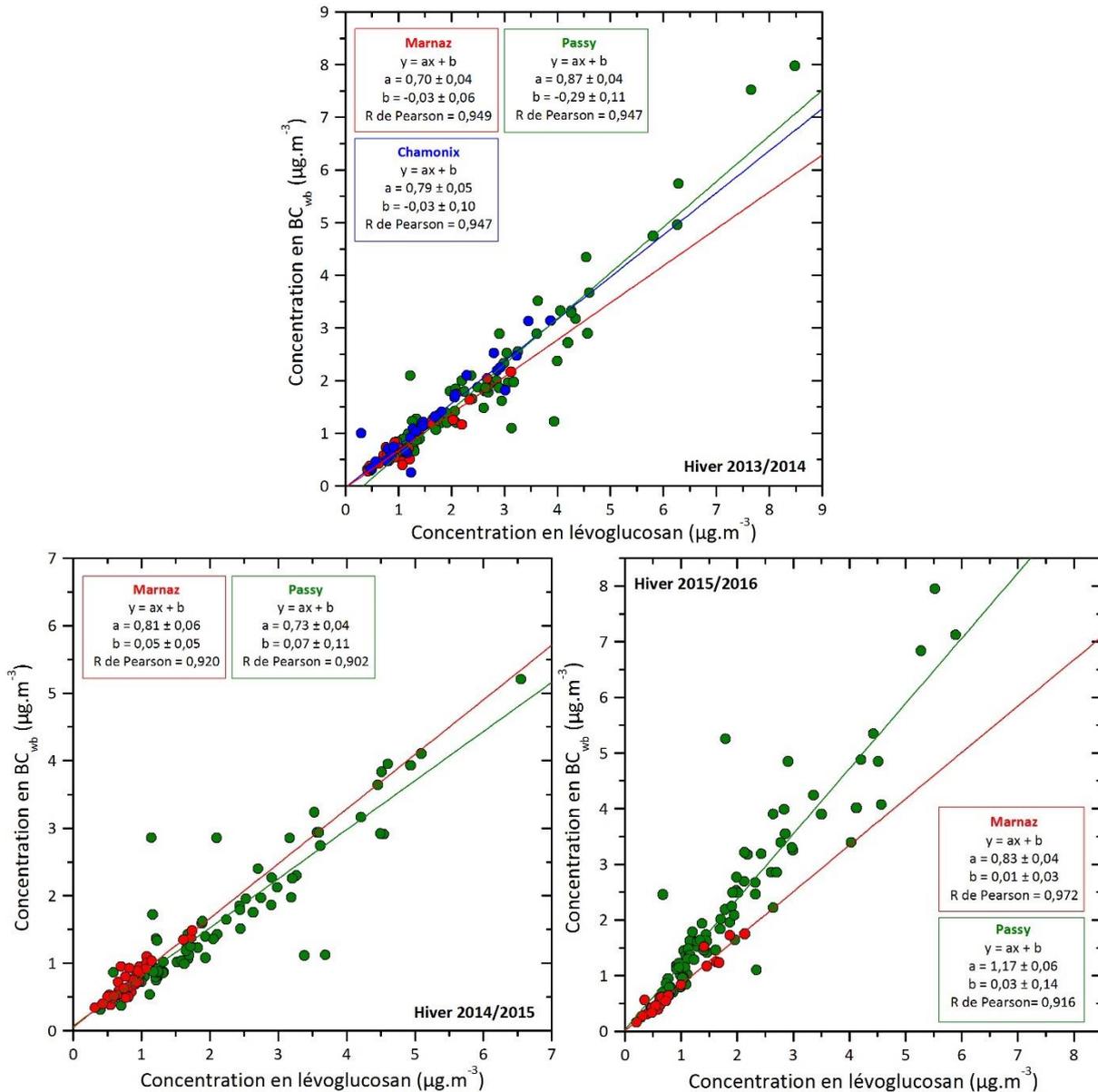


Figure 60 : Corrélation entre lévoglucosan et $BC_{wood\ burning}$ à Marnaz, Passy et Chamonix lors des hivers 2013/2014, 2014/2015 et 2015/2016 (novembre à février)

2. Mesure du radiocarbone

Le carbone total est constitué d'une fraction moderne et d'une fraction fossile. Dans le cadre du projet DECOMBIO, des mesures de radiocarbone ont été effectuées par le CEREGE (Université Aix-Marseille) et permettent de quantifier les contributions de ces deux fractions au carbone total. Ces analyses ont été réalisées sur une petite quantité d'échantillons de Passy et de Chamonix. Les résultats de ces mesures sont à l'origine de la publication de Bonvalot et al. (2016) (cf. Annexe 11) et montrent, en période hivernale de très fortes contributions de la fraction non-fossile du carbone total (f_{NF}) : 89 % à Passy et 84 % à Chamonix du carbone total.

La Figure 61a montre une très bonne corrélation entre les concentrations en carbone total provenant de sources non-fossiles (TC_{NF}), basé sur des mesures du ratio $^{14}C/^{12}C$, et celles d'un traceur de la combustion de la biomasse qu'est le lévoglucosan (R de Pearson de 0,995 à Passy et 0,989 à Chamonix), mesuré grâce aux prélèvements sur filtres. Les polyols, autres composés provenant de l'émission de sources de TC_{NF} , présentent quant à eux une mauvaise corrélation en période hivernale avec le TC_{NF} (Figure 61b). De plus, les droites de corrélation entre TC_{NF} et le lévoglucosan, presque identiques pour les deux sites de la vallée de l'Arve, ont des ordonnées à l'origine peu différentes de zéro indiquant qu'en période hivernale la quasi-totalité du TC_{NF} provient de la combustion du bois par le chauffage résidentiel.

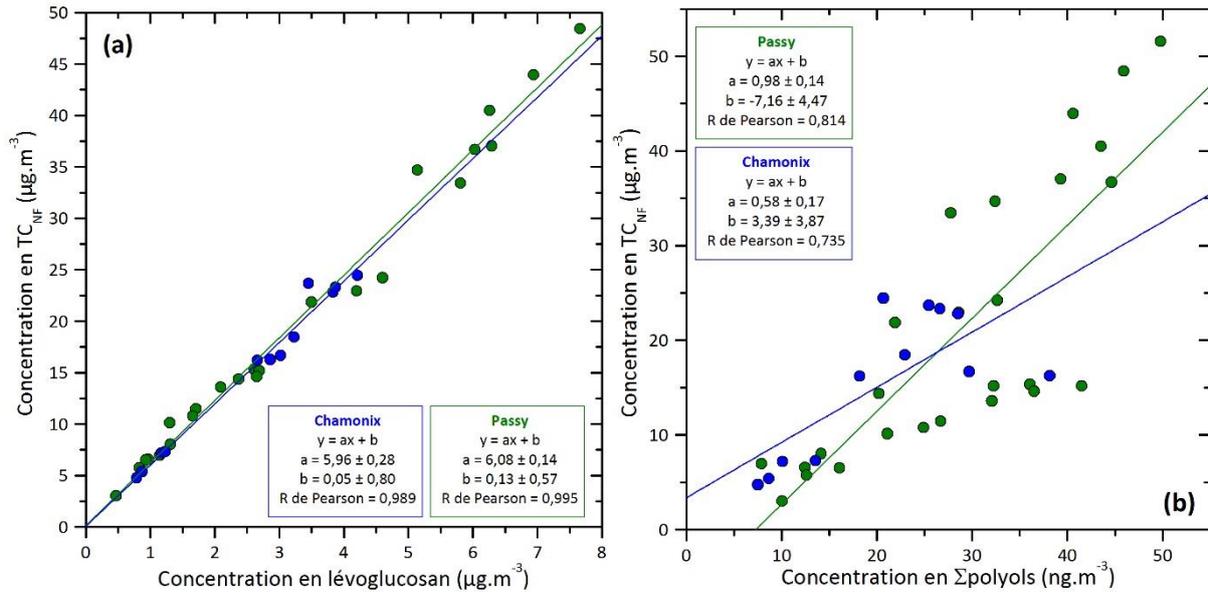


Figure 61 : Comparaison des concentrations du $TC_{Non-Fossile}$ avec celles (a) du lévoglucosan et (b) des polyols lors de l'hiver 2013/2014 pour les sites de Passy et Chamonix

C. Conclusion

Ce chapitre a permis de mettre en évidence l'impact avéré de la combustion de la biomasse, et plus particulièrement du chauffage au bois résidentiel, sur la qualité de l'air en vallée de l'Arve. L'étude de la composition chimique des PM_{10} , notamment de la spéciation organique, a permis de mettre en évidence les caractéristiques chimiques spécifiques à la combustion du bois. Ces caractéristiques, confrontées à des méthodologies d'estimation de la contribution de cette source sur l'aérosol carboné, permettent de valider ces méthodes utilisées en routine.

La combustion de la biomasse émet de grandes quantités de particules dans l'atmosphère, caractérisées par la présence de composés spécifiques. En période hivernale, les aérosols organiques de la vallée de l'Arve sont dominés par ces composés pouvant représenter la quasi-totalité de la matière organique identifiée (cf. Chapitre 3, partie A.2). Cette vallée est marquée par des niveaux de concentrations très élevés rarement atteints dans la littérature. Parmi les composés identifiés, se trouvent les monosaccharides anhydres dominés par le lévoglucosan et les méthoxyphénols, traceurs primaires univoques de la combustion de la biomasse, mais également les méthyl-nitrocatechols proposés comme étant des traceurs de productions secondaires de ce type de combustion. Le potassium peut également être considéré comme

traceur de la combustion de la biomasse du fait de sa concordance avec le lévoglucosan en hiver. De plus, d'autres constituants de la matière organique émis par différents types de sources ont pu être identifiés comme provenant principalement de la combustion de la biomasse. C'est le cas des HULIS où leur forte présence en hiver et leur corrélation avec le lévoglucosan ont permis de les attribuer à la combustion du bois. L'examen des profils des HAP particulières, espèces à fort impact sanitaire, en partie réglementées et émises par tout type de combustion, a montré l'influence de la combustion du bois sur la pollution particulaire.

Malgré une présence marquée de ces composés dans l'ensemble de la vallée de l'Arve, des différences notables existent entre les différents compartiments de cette vallée. Quel que soit les composés étudiés, les concentrations observées sont systématiquement plus élevées à Passy, site fermé où il existe un nombre de sources de particules atmosphériques important, et plus faibles à Marnaz, localisé dans un espace très ouvert de la vallée. Si l'émission par les sources joue beaucoup sur les concentrations, ce n'est pas le seul facteur influençant les concentrations observées. En effet, les inversions thermiques jouent un rôle majeur en hiver sur les niveaux de particules dans la vallée, et plus particulièrement à Passy où les inversions très basses entraînent de fortes concentrations en composés traceurs de la combustion de la biomasse.

En complément des informations qualitatives données par les prélèvements sur filtres, il est possible d'évaluer quantitativement et directement l'impact du chauffage au bois. Les mesures du radiocarbone ont permis, d'une part, d'estimer la contribution de la combustion de la biomasse au carbone total à plus de 80 % en hiver, correspondant à une contribution de plus de 65 % des PM₁₀. D'autre part, le modèle Aethalomètre a permis d'estimer cette contribution au BC en période hivernale à près de 50 % à Passy, 40 % à Marnaz et 35 % à Chamonix. Là aussi, la météo joue un rôle important sur les variations saisonnières mais également journalières des concentrations. L'utilisation du modèle Aethalomètre est susceptible d'être généralisée à des sites de typologies différentes à travers la France. Une confrontation des données issues de ce modèle avec les données chimiques a ainsi été réalisée en vallée de l'Arve, qui représente un environnement complexe, permettant de valider l'utilisation de ce modèle grâce aux très bonnes corrélations obtenues pour les trois sites.

En outre, les concentrations, les différents ratios et profils chimiques caractéristiques observés lors des trois hivers étudiés montrent quelques évolutions qui pourraient être liées à une variation des conditions météorologiques de la vallée, à des changements de dispositifs de poêles à bois les plus anciens, ou encore à une évolution du type de combustible utilisé. L'observation de ces évolutions devra être poursuivie sur le dernier hiver du programme DECOMBIO (hiver 2016/2017).

Ainsi, ces caractéristiques, définissant finement la combustion de la biomasse, peuvent être utilisées pour l'étude et la quantification des sources d'émissions de particules dans la vallée de l'Arve. La définition plus précise de la contribution à la combustion de la biomasse grâce aux différents traceurs (lévoglucosan, potassium, méthoxyphénols, etc.) dont on connaît maintenant les comportements sur les sites de la vallée de l'Arve et leur pertinence vis-à-vis de l'identification de leur source dans le cadre d'un modèle statistique de type « Positive Matrix Factorization » (PMF), permettra de proposer des facteurs de conversion BC_{wb}/PM_{wb} exploitable dans le cadre d'un suivi dans le temps. C'est l'objet du dernier chapitre de ce travail.

CHAPITRE 5 : DÉVELOPPEMENT D'UNE MÉTHODE D'ESTIMATION DES SOURCES

A. LA METHODOLOGIE PMF	116
1. LE MODELE RECEPTEUR.....	116
2. SELECTION DES VARIABLES D'ENTREE DU MODELE.....	117
2.1. Choix des espèces chimiques	117
2.2. Estimation des incertitudes.....	118
2.3. Nombre de facteurs	119
B. OPTIMISATION DU MODELE.....	119
1. PMF « CLASSIQUE »	120
1.1. Les émissions secondaires de sulfates et de nitrates.....	121
1.2. Les émissions biogéniques primaires et secondaires.....	122
1.3. Les poussières crustales	123
1.4. Les émissions de sels marins et sel de route.....	124
1.5. Les émissions véhiculaires	124
1.6. Les émissions industrielles.....	125
1.7. Les émissions de la combustion de la biomasse.....	126
2. PMF « ETENDUE »	128
2.1. Choix des variables d'entrée	128
2.2. Attribution des sources.....	129
3. PMF AVEC CONTRAINTES.....	131
3.1. Choix des contraintes	131
3.2. Profils des sources d'émission	132
4. PMF UTILISANT LES DONNEES DU MODELE AETHALOMETRE ET DE L'ANALYSE DU RADIOCARBONE.....	133
5. CONTRIBUTIONS DES SOURCES DE PM ₁₀	137
5.1. Période hivernale.....	137
5.2. Période estivale	139
5.3. Confrontation du profil du facteur « combustion de la biomasse » avec les profils de SPECIEUROPE	141
5.4. Impact des sources lors d'épisodes de fortes concentrations en PM ₁₀	143
C. CONTRIBUTION DES EMISSIONS DE LA COMBUSTION DE LA BIOMASSE AUX PM₁₀.....	144
1. COMPARAISON CHIMIE/PMF DES TRACEURS DE LA COMBUSTION DE LA BIOMASSE	145
2. DETERMINATION DE COEFFICIENTS DE CONVERSION PM _{wb} /TRACEURS.....	146
3. ESTIMATION DES CONTRIBUTIONS DE LA COMBUSTION DE LA BIOMASSE SUR LA MASSE DES PM ₁₀	148
D. CONCLUSION.....	151

À partir de la caractérisation chimique fine des aérosols atmosphériques, il est possible d'estimer leurs sources grâce à l'utilisation de modèles récepteurs. Dans cette étude, le modèle Positive Matrix Factorization (PMF) a été choisi car il ne nécessite que très peu de connaissances préalables des profils des sources d'émission et permet de déterminer le nombre de sources influençant les concentrations en PM₁₀ sur les sites d'étude, leur composition chimique et leur contribution à la masse des PM. Pour ce faire, une longue série de données, incluant un nombre important de composés chimiques caractéristiques des PM, est nécessaire.

Une étude PMF a alors été réalisée sur chacun des trois sites d'étude de la vallée de l'Arve qui présentent des disparités observées par l'étude de la composition chimique des particules. Cette étude a été réalisée à partir des données de la caractérisation chimique détaillée obtenue tout au long de la première année du projet, à savoir du 2 novembre 2013 au 31 octobre 2014. Cherchant à optimiser l'identification et l'estimation des contributions des sources de PM₁₀ en vallée de l'Arve, le modèle PMF « classique » a été développé, mettant en jeu des composés organiques représentatifs des sources présentes dans cette vallée.

Ainsi, l'objectif de ce chapitre est de mettre en lumière les différentes sources entrant en jeu dans la pollution particulaire dans un contexte de vallée alpine représentant un environnement complexe ainsi que d'améliorer l'identification et la robustesse du facteur source « combustion de la biomasse ». Finalement, une partie de ce chapitre est consacrée à l'utilisation de ces résultats PMF pour la détermination d'un facteur permettant d'estimer la contribution de la combustion de la biomasse aux PM₁₀ à partir des données issues du modèle Aethalomètre, évaluant la part des sources de combustion de biomasse et de fuels fossiles sur le BC sur un pas de temps de la minute.

A. La méthodologie PMF

1. Le modèle récepteur

Le principe du modèle PMF est décrit en détail dans le Chapitre 1 (partie B.2.2.2). Brièvement, ce modèle réalise une analyse factorielle des données d'une longue série temporelle de composés chimiques spécifiques des PM en permettant la résolution de l'équation :

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} \cdot f_{kj} + e_{ij}$$

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 (résidu).

Cette expression s'exprime également sous la forme matricielle : $X = G \cdot F + E$. Ce modèle est basé sur la méthode des moindres carrés et permet de prendre en compte les valeurs manquantes et celles en dessous des limites de détection grâce à l'utilisation des incertitudes de mesure des données. De plus, cette méthode ne donne pas une solution unique mais une infinité de solutions. Le principe consiste à minimiser les éléments constitutifs de la matrice E en explorant l'infinité de solutions.

Ce modèle a été développé pour l'étude de sources en air ambiant, il est basé sur des espèces chimiques telles que les métaux, les espèces ioniques majeures ou des traceurs organiques spécifiques. Dans un même facteur, définissant une source de PM, sont regroupées les fractions d'espèces chimiques, définies comme variables d'entrée, qui évoluent conjointement.

Afin de s'assurer de la bonne stabilité du modèle et d'aboutir à la solution la plus robuste et pertinente, divers paramètres ont été étudiés suivant les recommandations du JRC (Belis et al., 2014). Ces tests, détaillés dans le Chapitre 1 (partie B.2.2.2), comprennent la vérification :

- de la bonne reconstruction des concentrations des espèces chimiques par le modèle,
- de la réalité géochimique des facteurs,
- des performances statistiques de ce modèle.

La stabilité des solutions obtenues par le modèle est vérifiée par :

- le coefficient de corrélation entre les concentrations des espèces mesurées et modélisées,
- le rapport $Q_{\text{true}}/Q_{\text{robust}}$, avec Q le rapport du résidu sur l'incertitude, permettant d'estimer la bonne cohérence dans la modélisation des données (il doit être inférieur à 1,5),
- la méthode du bootstrap permettant, par méthode de Monte Carlo, de tester la variabilité du modèle (il doit être supérieur à 75 % pour indiquer une bonne stabilité).

Les performances statistiques obtenues pour chaque approche PMF sont regroupées dans l'Annexe 5.

2. Sélection des variables d'entrée du modèle

Les variables d'entrée du modèle PMF comprennent les concentrations des espèces chimiques et leurs incertitudes. Le choix de ces deux paramètres est alors primordial pour obtenir des facteurs solutions stables qui présentent une réalité physique. L'étude géochimique réalisée dans les chapitres précédents a permis d'identifier les composés traceurs, notamment organiques, des émissions des différentes sources de PM présentes au sein de la vallée de l'Arve.

2.1. Choix des espèces chimiques

Les espèces utilisées dans le modèle PMF ont d'abord été sélectionnées pour leur représentativité d'une source, pour leur présence dans l'ensemble des échantillons mais également pour leur importance par rapport à la reconstruction massique des PM_{10} . La sélection des données a été faite en deux étapes : une première sélection après évaluation de la base de données, puis une seconde basée sur les valeurs du rapport signal sur bruit (S/N) représentant le rapport entre les concentrations et les incertitudes (Paatero and Hopke, 2003).

À partir de la base de données initiale, la sélection des espèces a tout d'abord été faite en fonction de leur présence dans l'ensemble des échantillons, pour cela les composés présentant plus de 60 % de valeurs en dessous de la limite de détection (LD) ont été écartés. Ceci concerne certains métaux et éléments traces, parfois très peu voire pas du tout détectés. En outre, leur degré de détection variant suivant les sites, les espèces prises en compte dans le modèle n'ont pas pu être identiques d'un site à l'autre. Pour les espèces sélectionnées, les concentrations

inférieures aux LD ont été remplacées par une valeur égale à LD/2 (Polissar et al., 1998). La dernière étape de la sélection des espèces à partir de la base de données a concerné la détection des « outliers », c'est-à-dire des échantillons présentant des concentrations anormalement élevées ou faibles. Pour ce faire, l'observation des évolutions temporelles a été réalisée pour chaque espèce chimique ainsi que l'observation de ratios caractéristiques. En effet, ces échantillons peuvent conduire à une mauvaise reconstruction des espèces, à une perturbation des facteurs solutions ou à une mauvaise stabilité du modèle. De plus, des valeurs trop élevées du rapport $Q_{\text{true}}/Q_{\text{robust}}$ (supérieures à 1,5) indiquent la présence de valeurs aberrantes que le modèle ne parvient pas à reconstruire.

Suite à cette première sélection des espèces, celles-ci sont introduites dans le modèle puis une seconde sélection est effectuée. Les espèces ont été définies comme « fortes » ou « faibles », voire même « mauvaises », en fonction de leur rapport signal sur bruit. Ainsi, selon Paatero et Hopke (2003), les espèces ayant un rapport signal sur bruit inférieur à 0,2 ont été définies comme « mauvaises » et sont donc exclues de l'analyse. Les variables où le rapport se situe entre 0,2 et 2,0 ont été définies comme « faibles » et sont appropriés pour l'analyse, mais leur incertitude est augmentée. Pour chaque site, les concentrations en PM₁₀, dont la masse a été reconstruite suivant l'expression donnée dans le Chapitre 3 partie A.2, sont définies comme variable totale et automatiquement classées comme « faibles » afin de minimiser leur influence sur la solution. Grâce à l'utilisation de cette variable totale, le modèle cherche à réaliser la fermeture chimique de la masse des particules à partir des composés sélectionnés. C'est pourquoi le choix d'utiliser des concentrations en PM₁₀ calculées à partir de leurs caractéristiques chimiques a été favorisé par rapport aux concentrations mesurées grâce aux TEOM-FDMS. Ces dernières concentrations sont en effet susceptibles de perturber les résultats du modèle en raison de la fraction semi-volatile prise en compte dans cette mesure, qui ne l'est pas pour les mesures sur filtre. De plus, des premiers tests PMF effectués en utilisant les concentrations en PM₁₀ mesurées par TEOM-FDMS ont montré des incohérences dans les résultats posant la question de la réalité physique des contributions des sources émettrices de PM₁₀ obtenues et notamment sur le site de Passy où les émissions biogéniques primaires étaient identifiées mais ne contribuaient pas à la masse des particules.

De plus, afin d'augmenter la robustesse de la solution et la stabilité du modèle, les espèces présentant une mauvaise reconstruction par le modèle (R^2 faible) suite à des premiers essais ont été définies comme « faibles » ou « mauvaises » dans des tests itératifs.

2.2. Estimation des incertitudes

Le calcul des incertitudes pour chaque espèce est un paramètre important car le modèle PMF utilise ces variables comme paramètres d'entrée. Les incertitudes de mesure des espèces ont été calculées suivant la méthodologie proposée par Gianini et al. (2012a) détaillée au Chapitre 1, partie B.2.2.2. Cependant, pour certaines espèces telles que l'OC, les PM₁₀, les métaux et éléments traces, et certaines espèces organiques, une incertitude élargie a été utilisée afin de mieux prendre en compte l'erreur liée au prélèvement et l'erreur analytique. Ainsi, l'incertitude est de 10 % pour l'OC (Lim et al., 2003), 15 % pour l'EC (Cavalli et al., 2010 ; Schmid et al., 2001), 15 % pour le lévoglucosan, les polyols et le MSA (Iinuma et al., 2009 ;

Piot et al., 2012) et 20 % pour les PM₁₀. Les incertitudes des ions et des autres espèces organiques ont été calculées par la méthode de Gianini et al. (2012a) (Waked et al., 2014).

2.3. Nombre de facteurs

Pour chaque site d'étude de la vallée de l'Arve, plusieurs tests ont été réalisés afin de déterminer un nombre de facteurs optimal. En effet, un nombre de facteurs trop faible engendre un mélange de plusieurs sources tandis qu'un nombre trop important peut entraîner la scission d'une source en plusieurs sans réalité géochimique. Le choix du nombre de facteurs a ainsi été basé sur la variabilité des solutions du modèle (bootstrap) ainsi que sur la réalité géochimique des profils des facteurs solutions.

B. Optimisation du modèle

Dans cette étude, le modèle PMF est optimisé afin de contourner les problèmes de colinéarités liés à la dynamique atmosphérique particulière de la vallée de l'Arve et d'obtenir une attribution des sources la plus fiable possible. Pour ce faire, le modèle classiquement utilisé, employant les composés majeurs des PM (OC, EC, espèces ioniques, métaux et éléments traces), a été amélioré, (i) dans un premier temps en ajoutant des composés d'intérêt géochimique (en particulier des espèces organiques assez peu quantifiées dans la littérature) dans les paramètres d'entrée, (ii) dans un second temps, en utilisant la fonction ME-2 du PMF 5.0 afin de forcer un ou plusieurs facteur(s) et enfin, (iii) par ajout de composés issus d'une première déconvolution des sources par le modèle Aethalomètre ou par l'analyse du radiocarbone (Figure 62).

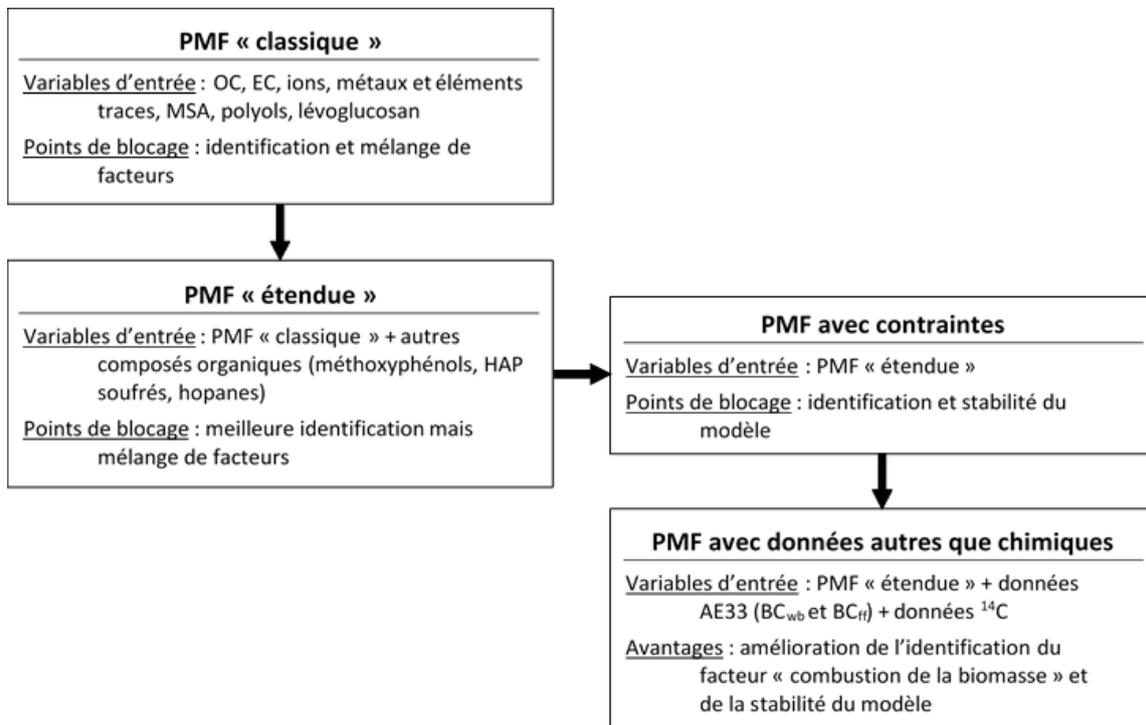


Figure 62 : Schéma des étapes d'optimisation du modèle PMF

1. PMF « classique »

L'analyse PMF la plus largement utilisée dans la littérature est le modèle PMF dit « classique ». Celui-ci est basé essentiellement sur la composante inorganique de l'aérosol, c'est-à-dire les métaux et éléments traces et les espèces ioniques (Anttila et al., 1995 ; Kim et al., 2003 ; Polissar et al., 2001 ; Yuan et al., 2006). Les espèces sélectionnées pour cette analyse PMF serviront de base pour l'optimisation ultérieure du modèle et comprennent déjà quelques espèces organiques permettant d'identifier des facteurs mis en évidence dans les Chapitres 3 et 4, et difficilement identifiables sans ces composés. Les espèces retenues sont donc :

- le carbone organique OC* : OC* correspond à la concentration en OC à laquelle sont retranchées les concentrations des espèces organiques utilisées dans le modèle PMF exprimées en eqC (concentration multipliée par un facteur = $\frac{\text{nombre de C} \times \text{masse molaire du carbone}}{\text{masse molaire du composé}}$),
- le carbone élémentaire,
- les ions Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺ et Ca²⁺,
- un panel de métaux et éléments traces variant suivant les sites,
- trois composés organiques : le lévoglucosan, la somme des polyols (arabitol, mannitol et sorbitol) et le MSA.

Le Tableau 24 présente les espèces chimiques sélectionnées, leur incertitude, le nombre d'échantillons utilisés pour l'analyse PMF « classique » ainsi que le nombre optimal de facteurs obtenus pour cette première analyse.

Site	Marnaz	Chamonix	Passy
Nombre d'échantillons	105	115	113
Variable totale	PM ₁₀	PM ₁₀	PM ₁₀
Espèces carbonées	OC*, EC	OC*, EC	OC*, EC
Espèces ioniques	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ et Ca ²⁺	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺
Espèces organiques	Σpolyols, lévoglucosan et MSA	Σpolyols, lévoglucosan et MSA	Σpolyols, lévoglucosan et MSA
Métaux et éléments traces	As, Ba, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sr, Ti, Zn et Zr	As, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Ti, V, Zn et Zr	Ba, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Rb, Sb, V, Zn et Zr
Incertitudes	10 % OC ; 15 % EC, MSA, polyols et lévoglucosan ; Gianini pour les ions ; incertitude élargie pour les métaux ; 20 % PM ₁₀	10 % OC ; 15 % EC, MSA, polyols et lévoglucosan ; Gianini pour les ions ; incertitude élargie pour les métaux ; 20 % PM ₁₀	10 % OC ; 15 % EC, MSA, polyols et lévoglucosan ; Gianini pour les ions ; incertitude élargie pour les métaux ; 20 % PM ₁₀
Nombre de facteurs	8	8	9

Tableau 24 : Paramètres d'entrée utilisés pour l'analyse PMF « classique » (en bleu sont présentées les espèces définies comme « faibles » et en noir les espèces définies comme « fortes »)

Cette première approche PMF a permis d'identifier huit ou neuf facteurs (suivant le site) influençant les concentrations en PM_{10} de la vallée de l'Arve, qui sont représentés en Annexe 6. Ces facteurs ont pu être identifiés grâce aux espèces chimiques les caractérisant et à leur évolution temporelle. Les caractéristiques chimiques de ces facteurs « initiaux » sont décrites dans la section suivante.

1.1. Les émissions secondaires de sulfates et de nitrates

Les émissions secondaires de sulfates et de nitrates ont été identifiées sur les trois sites de la vallée de l'Arve et contribuent respectivement pour 15 à 19 % et 4 à 7 % de la masse des PM_{10} en moyenne annuelle. Elles sont caractérisées par des proportions majoritaires en SO_4^{2-} (entre 55 et 62 % de la masse totale de l'espèce) et NH_4^+ (45 - 52 %) pour le facteur nommé « sulfate-rich » (Figure 63a) et en NO_3^- (72 - 76 %) et NH_4^+ (36 - 38 %) pour le facteur « nitrate-rich » (Figure 63b). D'autres espèces pouvant indiquer la présence de sources industrielles ou véhiculaires (par exemple Pb et Zn) sont également présentes mais ne contribuent pas à plus de 10 % de leur masse.

Le sulfate, le nitrate et l'ammonium sont des traceurs de processus secondaires, d'aérosols vieillissés et de formations à l'échelle régionale (Viana et al., 2008). De plus, les rapports SO_4^{2-}/NH_4^+ dans le facteur « sulfate-rich » (2,62 à Marnaz, 2,65 à Chamonix et 2,47 à Passy) et NO_3^-/NH_4^+ dans le facteur « nitrate-rich » (3,50 à Marnaz, 3,77 à Chamonix et 4,09 à Passy) sont en accord avec les rapports théoriques de 2,66 attendu pour $(NH_4)_2SO_4$ et de 3,44 pour NH_4NO_3 . Ceci suggère que les sulfates et les nitrates se trouvent, en grande partie, respectivement sous les formes $(NH_4)_2SO_4$ et NH_4NO_3 .

Les profils temporels de ces facteurs présentent des évolutions semblables entre les sites (cf. Annexe 6) indiquant des influences de sources à large échelle et des processus de formation communs. La formation du nitrate d'ammonium, fortement liée aux conditions météorologiques comme discuté au Chapitre 3 (partie B.1.1), permet d'expliquer les concentrations élevées en hiver et au printemps, et très faibles en été. En effet, le nitrate d'ammonium peut se volatiliser du fait des fortes températures estivales. Ainsi, la contribution de ce facteur peut être sous-estimée en période estivale.

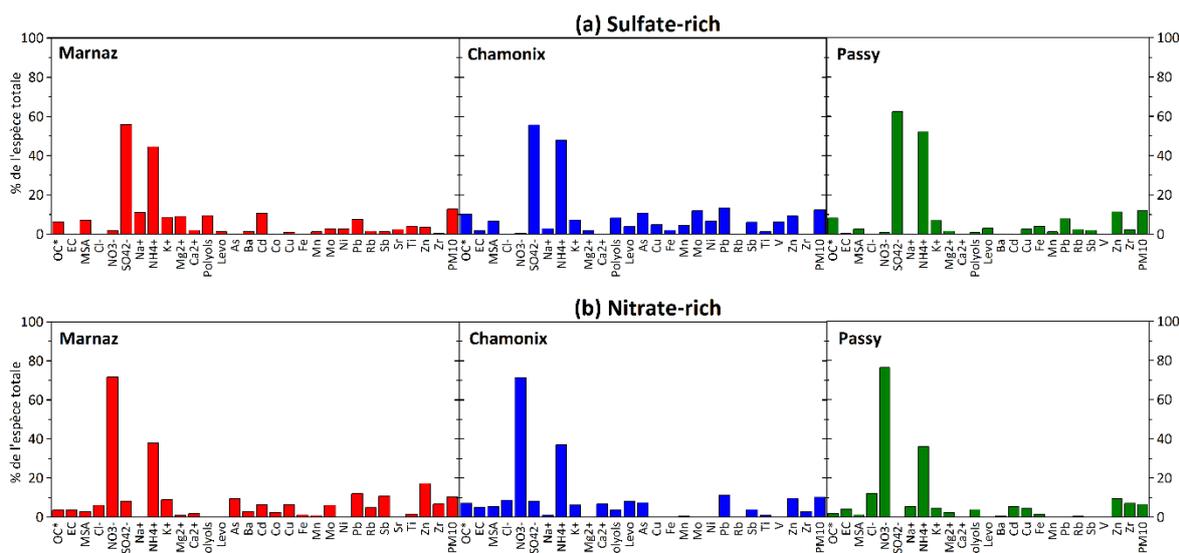


Figure 63 : Profils (a) « sulfate-rich » et (b) « nitrate-rich » identifiés sur les trois sites d'étude avec l'approche PMF « classique »

1.2. Les émissions biogéniques primaires et secondaires

Grâce à l'utilisation de composés organiques que sont les polyols et le MSA, le modèle PMF fait ressortir deux facteurs identifiés comme provenant des émissions biogéniques.

Un de ces facteurs est caractérisé par la prédominance du MSA (entre 79 et 81 % de sa masse) (Figure 64a). Ce composé est un produit de l'oxydation du DMS et est largement connu dans la littérature comme provenant des algues marines (Saltzman et al., 1983 ; Zhang et al., 2014). Cependant certaines études ont montré que le DMS pouvait également être émis par la végétation et l'activité microbologique des sols (Jardine et al., 2015 ; Yonemura et al., 2005). Des modèles ont estimé la source marine de DMS à environ 85 % et la source terrestre à environ 7 % (Kettle and Andreae, 2000 ; Watts, 2000). La présence de ce facteur dans la vallée de l'Arve, et dans des proportions comparables sur les trois sites d'étude (entre 9 et 13 % de la masse des PM₁₀ en période estivale), suggère la source terrestre du DMS et donc l'influence non négligeable des émissions biogéniques terrestres secondaires du MSA.

Le deuxième facteur issu d'émissions biogéniques a été identifié par de fortes proportions en polyols (entre 74 et 80 % de leurs masses) (Figure 64b). Les polyols sont des composés primaires marquant l'activité biogénique, et notamment fongique, des sols (Bauer et al., 2008) et peuvent également provenir de débris végétaux (Yttri et al., 2007). Leur présence dans ce facteur permet d'identifier celui-ci comme issu d'émissions biogéniques primaires des sols. La présence de métaux tels que Fe, Sb, V ou Zr provenant de l'usure de pièces mécaniques des véhicules peut indiquer une mise en suspension de débris végétaux pouvant être entraînés par les aérosols issus du trafic routier.

De plus, les évolutions temporelles de ces facteurs présentent des maxima en été où l'activité biologique est intensifiée et où les concentrations en polyols et en MSA sont maximales (cf. Chapitre 3, partie B.1.3), ce qui confirme l'identification de ces facteurs comme provenant d'émissions biogéniques.

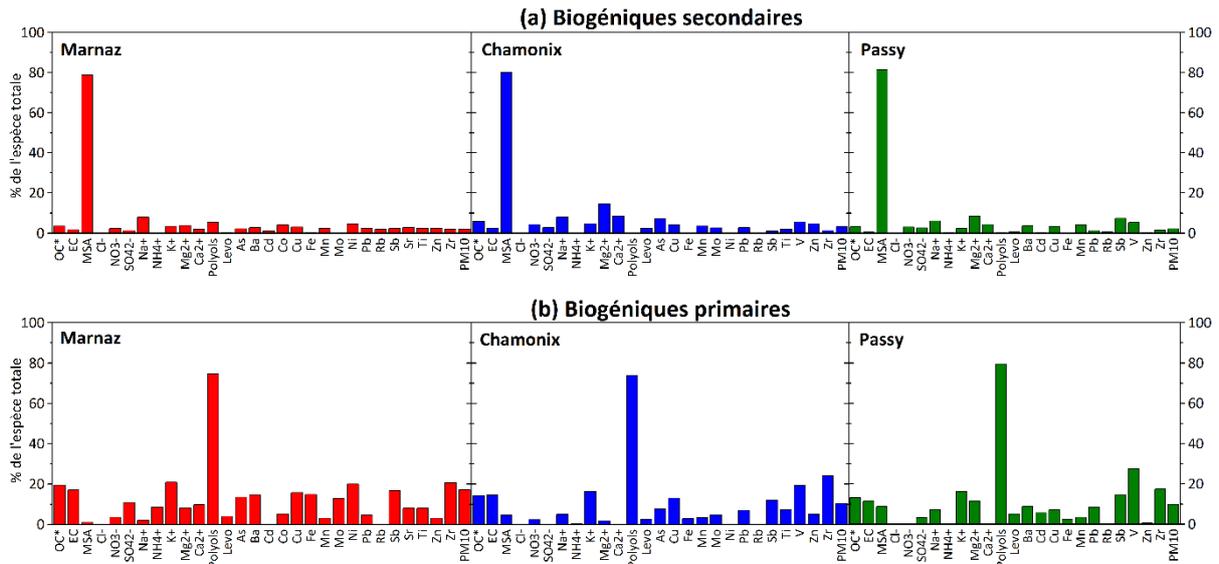


Figure 64 : Profils (a) « biogéniques secondaires » et (b) « biogéniques primaires » identifiés sur les trois sites d'étude avec l'approche PMF « classique »

1.3. Les poussières crustales

La prédominance de Mg^{2+} , Ca^{2+} , Co, Fe, Mn, Sr et Ti, éléments constitutifs de la croûte terrestre, dans ce facteur fait qu'il est possible de l'identifier comme provenant de la remise en suspension des poussières du sol ou des roches (Almeida et al., 2005 ; Dall'Osto et al., 2013 ; Moreno et al., 2011 ; Putaud et al., 2004b) (Figure 65). L'évolution temporelle de ce facteur présente des maxima au printemps pouvant être liés à des épisodes de poussières désertiques venant d'Afrique, notamment en avril et en mai, comme montré au Chapitre 3 (partie B.1.2.), mais également à des activités industrielles telles que les cimenteries, les travaux publics ou encore les carrières. Ces poussières présentent le même cortège d'éléments que ceux identifiés dans ce facteur (Jaafar et al., 2014 ; Marconi et al., 2014). La présence de ces espèces dans ce facteur indique une origine crustale mais celle des espèces métalliques peut également indiquer une usure des pièces mécaniques des véhicules. En effet, l'usure des freins peut, par exemple, être à l'origine de Fe, Sr ou encore Ba dans l'atmosphère (Garg et al., 2000 ; Sanders et al., 2003 ; Sternbeck et al., 2002). Le profil de Marnaz, présentant une quantité de métaux plus importante que sur les deux autres sites de la vallée, peut être influencé de manière plus prononcée par des activités industrielles émettant des métaux telles que le décolletage ou les sociétés de transport routier.

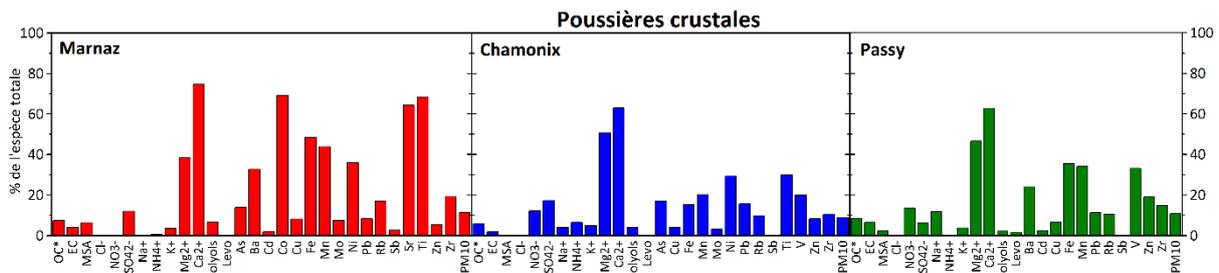


Figure 65 : Profils « poussières crustales » identifiés sur les trois sites d'étude avec l'approche PMF « classique »

1.4. Les émissions de sels marins et sel de route

Les facteurs identifiés comme source de sels marins et de sel de route présentent des profils chimiques différents pour les trois sites d'étude de la vallée de l'Arve. Marnaz et Passy présentent des profils dominés par la présence de Na^+ (78 % de sa masse à Marnaz et 67 % à Passy), Cl^- (44 - 30 %) et Mg^{2+} (38 - 30 %) tandis qu'à Chamonix, le profil n'est gouverné que par la présence de Na^+ (72 % de sa masse) et Cl^- (60 %), la proportion de Mg^{2+} n'étant que de 17 % de sa masse totale car il est en grande majorité présent dans le facteur « poussières crustales » et également dans les facteurs « combustion de la biomasse » et « biogéniques secondaires » (Figure 66). Les ions Cl^- , Na^+ et Mg^{2+} sont des traceurs des sels de mer (Belis et al., 2013 ; Pio et al., 1996) mais peuvent également être liés à l'épandage de sel sur les routes, en particulier dans les zones froides hivernales (Air Rhône-Alpes, 2012).

Les ratios Cl^-/Na^+ obtenus sont beaucoup plus faibles que celui du sel de mer (1,8 pour le sel de mer mais 0,20 à Marnaz, 0,64 à Chamonix et 0,33 à Passy) et peuvent donc correspondre à des sels marins vieillissés (Alleman et al., 2010 ; Crespi et al., 2016 ; Pey et al., 2013). En effet, la volatilisation du chlorure marin qui se produit en présence de HNO_3 et des aérosols d' H_2SO_4 secondaires entraîne un appauvrissement de chlorure dans les aérosols marins (Pio et al., 1996). De plus, la présence de métaux tels que Fe, Mn, Ni, Ti ou encore V dans le profil chimique de Chamonix montre qu'il est probablement lié au sel de route. Le ratio V/Ni obtenu à Chamonix est de 0,99 indiquant une source d'acier inoxydable pouvant provenir des véhicules (Pandolfi et al., 2011). Le fer, le manganèse et le titane sont quant à eux observés lors de l'usure de certaines pièces mécaniques des véhicules (Allen et al., 2001 ; Garg et al., 2000 ; Sanders et al., 2003 ; Sternbeck et al., 2002). De plus, les évolutions temporelles des profils obtenus sur les trois sites, et en particulier Passy et Chamonix, présentent des maxima en hiver suggérant une source essentiellement hivernale de sel.

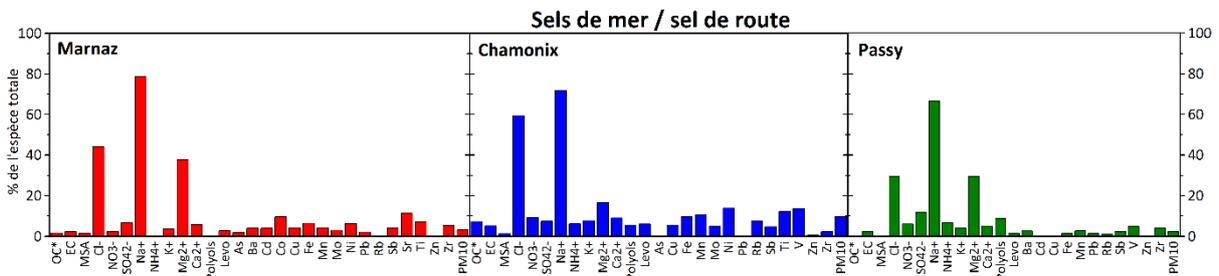


Figure 66 : Profils « sels de mer / sel de route » identifiés sur les trois sites d'étude avec l'approche PMF « classique »

1.5. Les émissions véhiculaires

Les profils identifiés comme « émissions véhiculaires » sont constitués quasi-exclusivement de métaux. Le profil de Marnaz est gouverné par la présence de As, Cu, Mo, Pb, Sb et Zn, celui de Chamonix par la présence de Fe, Mn, Mo, Sb et Ti et celui de Passy par la présence de Ba, Cu, Fe, Mn, Sb et Zr ainsi qu'une proportion non négligeable de Ca^{2+} (24 %) (Figure 67). Parmi ces métaux, un certain nombre provient d'émissions hors échappement. C'est le cas du baryum, du cuivre, du fer, de l'antimoine ou encore du zirconium qui sont connus pour provenir de l'usure des freins (Bukowiecki et al., 2010 ; Harrison et al., 2012 ; Harrison et al., 2003 ; Kam et al., 2012 ; Sanders et al., 2003 ; Sternbeck et al., 2002). L'ion Ca^{2+} constitue

également un composé important de la remise en suspension de poussières par le trafic routier (Amato et al., 2009). D'autres composés présents dans les profils de cette source peuvent être aussi bien émis par des émissions hors échappement qu'à l'échappement : Mn et Zn peuvent être émis par l'usure de certaines pièces mécaniques, des pneus ou des freins et peuvent également être émis par addition dans le carburant ou par combustion des huiles de graissage (Allen et al., 2001 ; Hu et al., 2009 ; Viana et al., 2008).

Ces profils sont également caractérisés par des ratios EC/OC* différents suivant les sites : il est de 0,25 à Marnaz, de 0,79 à Chamonix et de 2,17 à Passy. Seul le ratio supérieur à 1 estimé à Passy permet de confirmer les émissions véhiculaires directes sur ce site. Malgré les faibles ratios EC/OC* sur les sites de Marnaz et Chamonix, les profils chimiques semblent indiquer un mélange des émissions véhiculaires à l'échappement et hors échappement mais également des émissions d'activités industrielles liées aux métaux. Cette approche « classique » ne permet alors pas d'identifier de façon convenable cette source d'émission de particules. Aussi, l'ajout de composés organiques spécifiques à cette source semble indispensable.

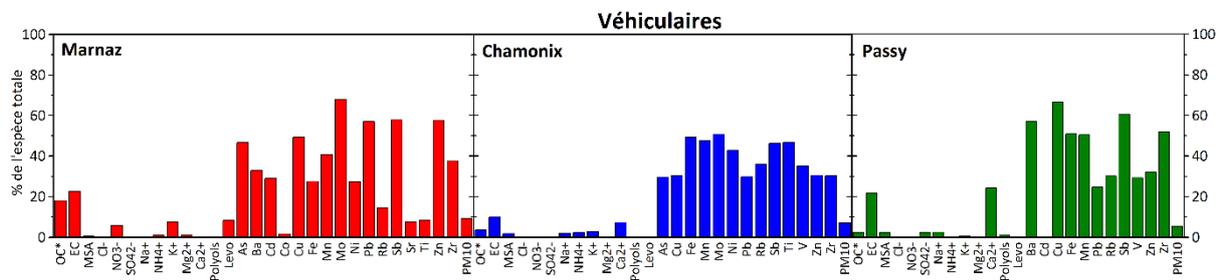


Figure 67 : Profils « véhiculaires » identifiés sur les trois sites d'étude avec l'approche PMF « classique »

1.6. Les émissions industrielles

Seul le site de Passy présente un facteur pouvant être assimilé à des émissions industrielles. Ce facteur est caractérisé par de fortes proportions en Cd (86 % de sa masse) et Pb (40 % de sa masse) et de plus faibles en SO_4^{2-} et Zn (6 % de leur masse totale) (Figure 68). Le cadmium, le plomb et le zinc sont trois éléments pouvant être émis par la production de coke ou des usines métallurgiques (Alleman et al., 2010). Golly (2014) a également mis en évidence la présence de ces trois composés dans les émissions des industries du carbone mais en des proportions moindres. Ce facteur sera à confirmer par la suite par l'ajout de composés organiques.

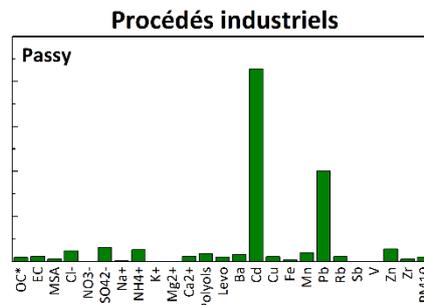


Figure 68 : Profils « procédés industriels » identifiés à Passy avec l'approche PMF « classique »

1.7. Les émissions de la combustion de la biomasse

L'analyse PMF a permis d'identifier un profil caractérisant la source « combustion de biomasse » qui, d'après l'analyse chimique des traceurs de ce type de combustion, représente une source de PM₁₀ importante en hiver dans la vallée de l'Arve.

Même s'il existe des dissemblances dans les profils chimiques entre les différents sites, ils sont caractérisés par de fortes proportions en lévoglucosan (entre 77 et 86 % de sa masse), potassium (43 - 62 % de sa masse) et rubidium (47 - 60 % de sa masse) caractérisant les émissions de la combustion de la biomasse (Godoy et al., 2005 ; Jordan et al., 2006a ; Nava et al., 2015 ; Puxbaum et al., 2007). Les évolutions saisonnières de ces facteurs mettent en évidence la source hivernale qu'est la combustion du bois avec des concentrations maximales très marquées en hiver, pouvant dépasser les 70 µg.m⁻³ à Passy, et minimales en été (Figure 69). De plus le ratio EC/OC* < 1 estimé sur les trois sites au sein de ce facteur est aussi en cohérence avec cette source.

Le profil chimique identifié comme issu de la combustion de la biomasse de chaque site de la vallée de l'Arve met en évidence la présence notable de chlorure, peu identifié dans la littérature comme provenant de ce type de combustion. En effet, Cl⁻ est présent à 32 % de sa masse à Chamonix, 50 % à Marnaz et 62 % à Passy. Ce composé est reconnu pour être émis par certains procédés industriels (Amato et al., 2009 ; Dall'Osto et al., 2013) mais peu d'études ont montré sa forte présence dans des facteurs identifiés comme source de combustion de la biomasse par analyse PMF (Crespi et al., 2016). Les émissions de combustion de la biomasse sont caractérisées par la présence de sels de potassium (KCl, K₂SO₄ et KNO₃). Ainsi, la présence de Cl⁻ dans ce facteur peut être attribué au chlorure de potassium. En outre, les ratios K⁺/Cl⁻ estimés par analyse PMF (3,2 à Marnaz, 2,2 à Chamonix et 2,3 à Passy) s'apparentent à ceux déterminés par Schmidl et al. (2008b) montrant que la combustion de bois peut être caractérisée par un ratio allant de 1,0 à 2,92 suivant le type de bois brûlé.

La présence de métaux dans ces facteurs, notamment à Marnaz (47 % de la masse totale de Cd) et à Chamonix (de nombreux métaux dont le Cu et le Zn à plus de 30 % de leur masse totale), pourrait être liée à un mélange de sources montrant la difficulté du modèle PMF à séparer les sources, particulièrement en période hivernale.

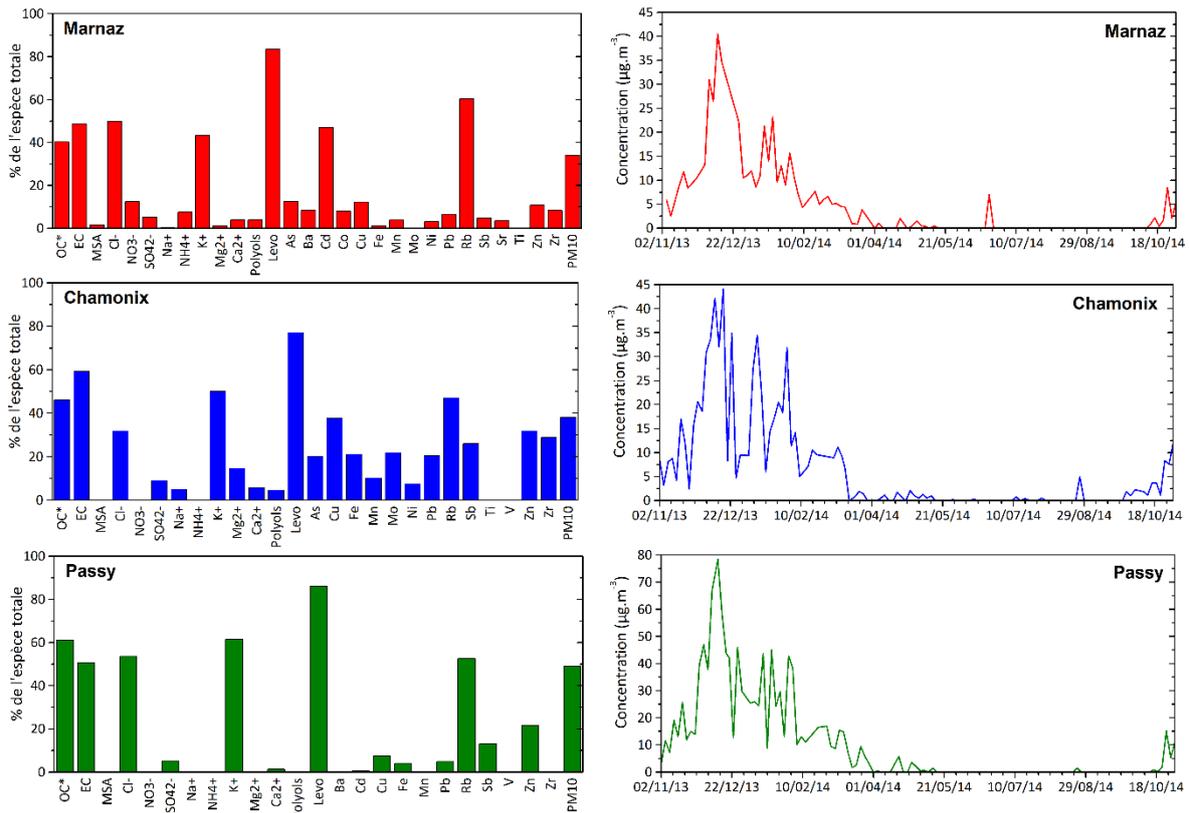


Figure 69 : Profils et évolutions temporelles du facteur « combustion de biomasse » par l'approche PMF « classique »

Ce nombre de facteurs optimal sur chaque site pour cette approche « PMF classique » a été déterminé en définissant la variable d'entrée Cl^- comme « faible », c'est-à-dire que son incertitude a été élargie par le modèle. Des analyses PMF ont également été réalisées en la définissant comme « forte » mais ces analyses présentaient alors des résultats statistiques légèrement moins bons. À Chamonix, l'un ou l'autre choix d'incertitude n'influence en rien les profils chimiques des facteurs solutions, ni leurs contributions. Cependant, avec une définition comme variable « forte », les solutions à Marnaz et Passy donnent un facteur supplémentaire avec la présence quasi-exclusive du Cl^- (85 % de sa masse totale). À Passy, le profil chimique de ce facteur « chlorure » comprend également des traceurs de la combustion de la biomasse (K^+ , lévoglucosan et Rb) à raison d'environ 20 % de leur masse totale. Dans ce cas, seuls les facteurs identifiés comme provenant des émissions de la combustion de la biomasse et des sels de mer / sel de route voient leur profil chimique modifié. Si à Marnaz la contribution de ce facteur « chlorure » ne représente que 6 % de la masse totale moyenne hivernale des PM_{10} , à Passy ce facteur contribue à presque 20 % de la masse des PM_{10} en hiver, réduisant d'autant la contribution des émissions de la combustion de la biomasse. De plus, ce facteur « chlorure » présente des évolutions temporelles très similaires à celles du facteur « combustion de la biomasse ». Ainsi, ces indices laissent penser à une composante de la combustion de la biomasse. De plus, une source spécifique de Cl^- est difficilement imaginable et son identification par l'analyse PMF semble fortement gouvernée par les fortes concentrations hivernales dues en grande partie aux inversions thermiques. L'augmentation de son incertitude a semblé être le meilleur choix permettant d'obtenir des facteurs solutions plus réalistes.

Les facteurs solutions obtenus par cette approche « classique » présentent des limitations dues à l'utilisation d'un nombre d'espèces restreint (matière carbonée, fractions ionique et métallique, lévoglucosan, polyols et MSA). Ces limitations concernent l'identification et la séparation des facteurs comme c'est le cas des facteurs véhiculaires et industriels qui ne sont, par conséquent, pas validés avec ce seul jeu de données. Il apparaît alors nécessaire de développer le modèle PMF par l'ajout de composés.

2. PMF « étendue »

2.1. Choix des variables d'entrée

Afin d'améliorer l'identification des facteurs par leur signature chimique et la contribution de ces différentes sources, plusieurs composés organiques ont été introduits dans le modèle PMF. Ces composés ont été choisis car ils sont marqueurs de sources d'émission. Ils ont été mis en évidence dans les Chapitres 3 et 4 et sont considérés comme stables dans l'atmosphère. Seuls les composés présents principalement en phase particulaire ont alors été sélectionnés. Ainsi, les composés organiques ajoutés aux variables d'entrée utilisées dans l'approche PMF « classique » sont :

- les HAP soufrés (somme des trois isomères du Benzo(b)naphtho(d)-thiophène (BNT(1,2), BNT(2,1), BNT(2,3))) mis en évidence comme traceurs des émissions de l'industrie du carbone présente à Passy (Golly et al., 2015),
- les hopanes (somme des dix hopanes quantifiés) considérés comme traceurs de la combustion des huiles moteur et donc des émissions véhiculaires,
- les méthoxyphénols particuliers (somme de huit composés : coniféraldéhyde, guaiacylacétone, acide homovanillique, 4-propénylsyringol, acétosyringone, acide syringique, sinapylaldéhyde, syringyl acétone) utilisés comme traceurs supplémentaires de la combustion de biomasse.

Les incertitudes associées à ces nouvelles espèces organiques utilisées ont été calculées suivant la méthodologie de Gianini et al. (2012), telle que déjà utilisée dans l'approche PMF « classique ». Ces composés organiques définis comme variables d'entrée dans le modèle PMF étant rassemblés par famille de composés du fait de leur état de trace dans les particules atmosphériques, les incertitudes de ces composés pris individuellement ont également été sommées pour définir l'incertitude de la famille de composés organiques ajoutée dans le modèle PMF.

D'autres composés organiques ont été testés (les HAP particuliers, les alcanes et l'oxalate) mais n'ont pas été conservés dans le jeu de données permettant de conduire aux solutions présentées car, suite à de nombreux tests, ces composés ne permettaient pas de caractériser un facteur en particulier et perturbaient la stabilité du modèle. L'apport de ces composés dans le modèle PMF sur ces sites de vallée est étonnement plus problématique que sur d'autres sites étudiés (Golly, 2014 ; Salameh, 2015 ; Wang et al., 2015). Les possibles problèmes de réactivité liés à ce contexte de vallée alpine peuvent être à l'origine de la dégradation de la stabilité du modèle.

2.2. Attribution des sources

Les profils de sources obtenus par cette approche PMF « étendue » sont représentés en Annexe 7. L'attribution des facteurs a été confirmée grâce aux composés organiques ajoutés. Ainsi, certains facteurs tels que les émissions biogéniques primaires et secondaires, les poussières crustales ou encore les émissions secondaires de sulfate présentent des profils chimiques quasi-identiques à ceux obtenus par l'approche PMF « classique », ces facteurs n'étant pas influencés par la présence des composés organiques supplémentaires. Les facteurs les plus touchés par l'apport de ces nouveaux composés organiques sont les émissions de la combustion de la biomasse, les émissions véhiculaires et les émissions industrielles. Les facteurs identifiés comme provenant des émissions de sels de mer ou de route et des émissions secondaires de nitrate ont également vu leurs profils chimiques légèrement modifiés.

L'ajout des hopanes dans le modèle PMF a pour conséquence directe de confirmer l'identification du facteur lié aux émissions véhiculaires. En effet, les hopanes sont des composés reconnus comme traceurs des émissions véhiculaires directes (Subramanian et al., 2006) et ce sont notamment des marqueurs de la combustion des huiles lubrifiantes imbrûlées présentes dans les huiles de moteurs (El Haddad et al., 2009 ; Schauer et al., 2002). À Chamonix et Passy, cette famille de composés organiques est présente respectivement à 31 % et 27 % de sa masse totale dans ce facteur identifié précédemment par l'approche « classique ». Cependant, à Marnaz, l'ajout de ce composé a entraîné l'apparition d'un nouveau facteur dominé par la présence des hopanes, à 68 % de leur masse totale, et identifié comme issu des émissions de la combustion d'huile (Figure 70). Des études PMF faisant ressortir un facteur essentiellement constitué d'hopanes ont attribué un tel facteur aux émissions directes du trafic routier (Shrivastava et al., 2007 ; Wang et al., 2015). De plus, le ratio EC/OC* de 1,04 à Marnaz est en accord avec une source véhiculaire de ce facteur. Ainsi, le facteur identifié à Marnaz par l'approche PMF « classique » grâce aux métaux et supposé provenir des émissions véhiculaires est remis en question du fait de l'absence des hopanes et de la présence des HAP soufrés à raison de 9 % de leur masse totale. Ainsi, ce facteur présente des composés caractéristiques des émissions véhiculaires indirectes (Cu, Fe, Zn, etc.) mais également marqueurs de procédés industriels tels que le plomb ou encore le zinc. Ce facteur peut alors être considéré comme un mélange des sources industrielles et véhiculaires (Figure 70).

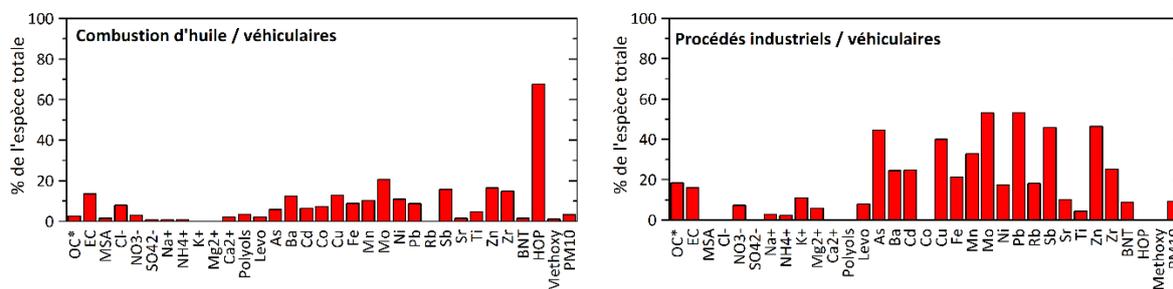


Figure 70 : Profils « véhiculaires/industriels » identifiés à Marnaz avec l'approche PMF « étendue »

Les hopanes se retrouvent également, en de plus faibles proportions, dans les profils des émissions d'aérosols de sels marins et de nitrate secondaire. La présence de ces composés dans ces profils permet de confirmer l'origine anthropique des aérosols de sels marins mais également des aérosols enrichis en nitrate. Il est également possible que leur présence soit

également due à la problématique de mélange, où l'ajout de composés spécifiques ne suffit pas à séparer totalement les facteurs. Les émissions secondaires de nitrate mises en évidence semblent alors issues en grande partie de la conversion gaz-particules des produits de l'oxydation des NO_x principalement émis par les gaz d'échappement des véhicules (Özsoy et al., 2000). L'étude géochimique des particules menée dans le Chapitre 3, a mis en évidence l'influence des sources locales plus marquée en période hivernale qu'en période estivale. Une comparaison des concentrations en PM₁₀ estimées par le modèle dans le facteur « nitrate-rich » avec les concentrations mesurées d'hopanes, traceurs primaires, indique des corrélations plus élevées en hiver (R de Pearson entre 0,39 et 0,62) qu'en été (entre -0,03 et 0,21), pouvant indiquer une source plus locale des émissions de nitrates en hiver et plus régionale en été.

La présence des HAP soufrés (BNT) étant principalement marquée sur le site de Passy, leur ajout dans le modèle PMF permet de confirmer le profil industriel identifié sur ce site du fait de leur présence à 35 % de leur masse totale dans ce facteur. De plus, ces composés sont présents de manière importante, tout comme les hopanes, dans le profil des émissions de la combustion de la biomasse (Figure 71). Ceci peut s'expliquer par la très forte colinéarité qu'il existe entre les évolutions de ces composés et des composés traceurs de la combustion de la biomasse (lévoglucosan, K⁺ et méthoxyphénols, ces derniers étant présents en quasi-totalité dans ce facteur (89 - 91 % de leur masse totale)). Ainsi, il est mis en évidence les difficultés du modèle PMF à bien séparer les sources locales en raison de l'impact important de la météorologie à fine échelle.

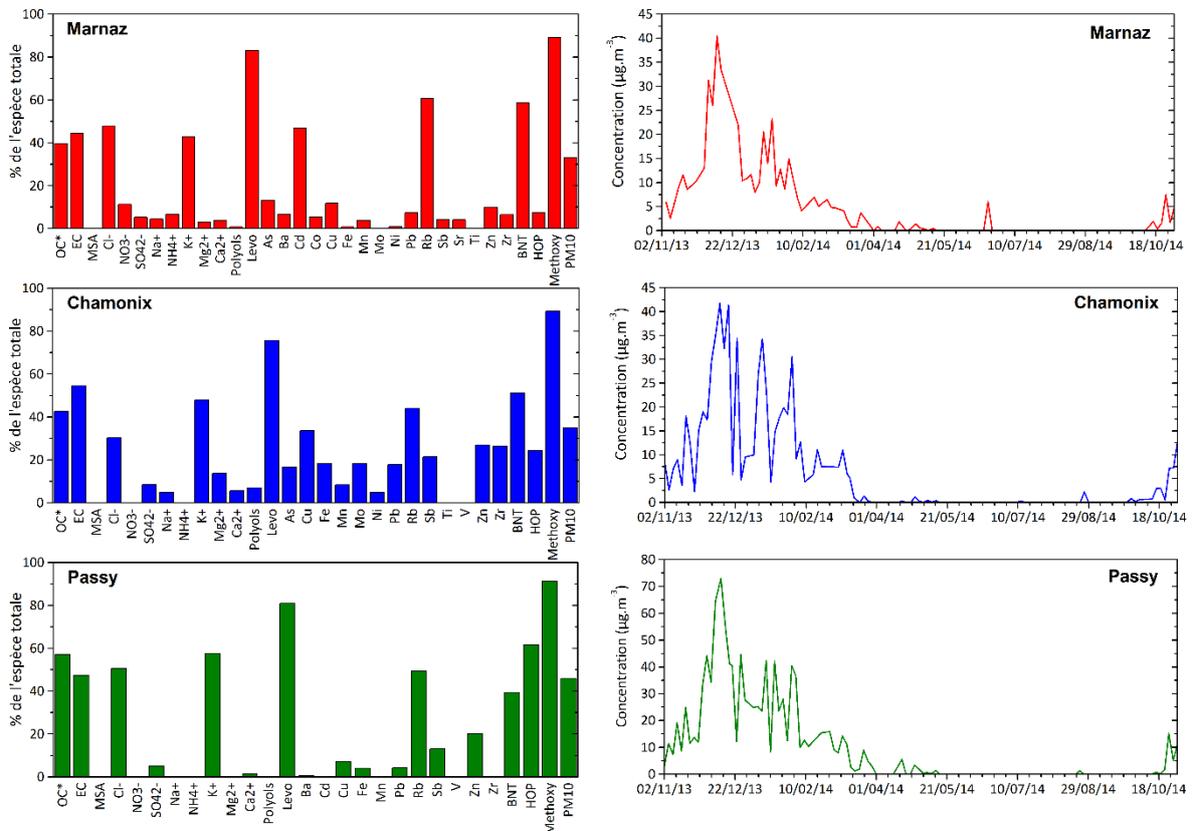


Figure 71 : Profils et évolutions temporelles du facteur « combustion de biomasse » par l'approche PMF « étendue »

Afin de s'affranchir de ces limites liées aux coévolutions des concentrations en raison des influences météorologiques locales, particulièrement en hiver, une solution consisterait à effectuer une analyse PMF découpée par saison, mais elle nécessiterait un nombre d'échantillons beaucoup plus important. Des tests ont également été effectués en retirant les jours de forte inversion thermique influençant les concentrations de nombreuses espèces chimiques, mais ils n'ont entraîné aucun changement dans l'amélioration des profils et des paramètres statistiques. Une autre solution a été possible grâce à l'utilisation de la version 5.0 du modèle PMF permettant d'ajouter des contraintes dans les solutions obtenues à l'aide de la fonctionnalité ME-2.

3. PMF avec contraintes

Dans le but d'améliorer la séparation des sources d'émission de PM₁₀ identifiées par le modèle PMF et d'augmenter la robustesse et la fiabilité du modèle, des contraintes ont été appliquées aux solutions obtenues avec l'approche PMF « étendue ». Ces contraintes peuvent être données par des expressions (ratio, bilan de masse ou équation personnalisée) ou introduites sur les contributions des composés (cf. Chapitre 1, partie B.2.2.3).

3.1. Choix des contraintes

Les contraintes menant à un résultat fiable et robuste ont été appliquées sur les espèces caractérisant les profils chimiques (matrice F) des facteurs identifiés par l'approche PMF « étendue ». Le choix des contraintes s'est porté sur les espèces chimiques dont la présence dans un facteur n'avait aucune réalité géochimique, ou sur les espèces chimiques dont la présence pouvait améliorer l'identification du facteur. Ainsi, les contraintes choisies menant au résultat le plus robuste ont été appliquées au profil des émissions de la combustion de la biomasse :

- les contributions des traceurs des émissions de la combustion de la biomasse, c'est-à-dire l'ion potassium, le lévoglucosan et les méthoxyphénols, ont été augmentées au maximum compte tenu d'une limite de variation de la valeur de Q,
- les contributions des composés n'étant pas directement liés à la combustion de la biomasse mais présents dans ce profil du fait d'une saisonnalité semblable et d'une forte colinéarité des évolutions ont été fixées à zéro. C'est le cas des HAP soufrés et des hopanes, traceurs respectifs d'émissions industrielles et véhiculaires, dont la présence dans les émissions de la combustion du bois n'a pas été rapportée dans la littérature.

Il a été choisi de minimiser le nombre de contraintes utilisées afin de ne pas changer de manière importante les profils des différents facteurs identifiés par les approches PMF « classique » et « étendue » et d'obtenir de bonnes performances statistiques, ces performances étant dégradées si l'ajout de contraintes est trop important. C'est pourquoi, le choix s'est essentiellement porté sur ces quelques composés chimiques du profil des émissions de la combustion de la biomasse. Malgré la présence de métaux dans ces profils, et notamment à Chamonix, aucune condition de contrainte ne leur a été appliquée, à l'exception du cadmium dans le profil de Marnaz (fixé à zéro), afin de garantir la plus forte stabilité du modèle.

3.2. Profils des sources d'émission

Les profils chimiques et les évolutions temporelles des facteurs obtenus par l'approche PMF/ME-2 sont représentés en Annexe 8. Les profils des émissions secondaires de sulfate, des émissions biogéniques primaires et secondaires et des poussières crustales ne sont pas influencés par les contraintes appliquées au profil des émissions de la combustion de la biomasse. En revanche, les émissions de la combustion de la biomasse, véhiculaires et industrielles ont vu leurs profils chimiques modifiés ainsi que, dans une moindre mesure, celles des émissions de sel de salage et le facteur de nitrate secondaire.

Grâce aux contraintes appliquées aux profils des émissions de la combustion de la biomasse, représentés en Figure 72, ceux-ci sont alors plus caractéristiques de ce qui est habituellement trouvé dans la littérature, bien que le profil obtenu pour Chamonix reste encore relativement mélangé. Les composés issus exclusivement de ce type de combustion sont alors représentés en très forte proportion voire presque totalement compris dans ce facteur : les proportions du lévoglucosan sont comprises entre 83 et 93 % de sa masse totale et celles des méthoxyphénols entre 99 et 100 %. Par ailleurs, les trois sites présentent un ratio EC/OC* < 1 en accord avec les ratios obtenus en air ambiant pour la combustion du bois. Le site de Chamonix, où le mélange des sources est plus important, est caractérisé par un ratio légèrement plus élevé que sur les deux autres sites (0,34 contre 0,22 à Marnaz et 0,20 à Passy). De plus, les HAP soufrés et les hopanes présents initialement dans ce facteur sont répartis dans les profils des facteurs plus en accord avec leurs origines. En effet, ces deux composés ont été majoritairement redistribués dans le facteur véhiculaire (ou combustion d'huile lubrifiante à Marnaz) pour les hopanes et le facteur industriel pour les BNT (ou véhiculaire à Chamonix, site où l'influence des procédés industriels n'est peu voire pas présente). Néanmoins, d'autres facteurs sont également influencés par la redistribution de ces composés organiques. C'est le cas de la source secondaire de nitrate mais également des émissions d'aérosols de sel de salage sur le site de Passy. À Marnaz et Chamonix, les proportions en BNT et hopanes atteignent respectivement 42 - 47 % et 13 - 19 % de leur masse totale dans le facteur « nitrate-rich », tandis qu'à Passy, les BNT, majoritairement redistribués dans le facteur industriel, se retrouvent à 19 % de leur masse totale et les hopanes à 26 % dans ce facteur « nitrate-rich ». La présence de ces composés dans le profil chimique de ce facteur met en évidence des liens avec des sources industrielles et/ou véhiculaires mais également l'impact de masses d'air pouvant avoir subi un vieillissement atmosphérique, ce qui peut indiquer soit une stagnation des masses d'air, soit une source plus éloignée du lieu de mesure. À Passy, la présence des BNT et des hopanes dans le profil des émissions d'aérosols de sels marins confirme l'identification du facteur comme étant une source d'aérosols de sels marins vieillis et anthropisés.

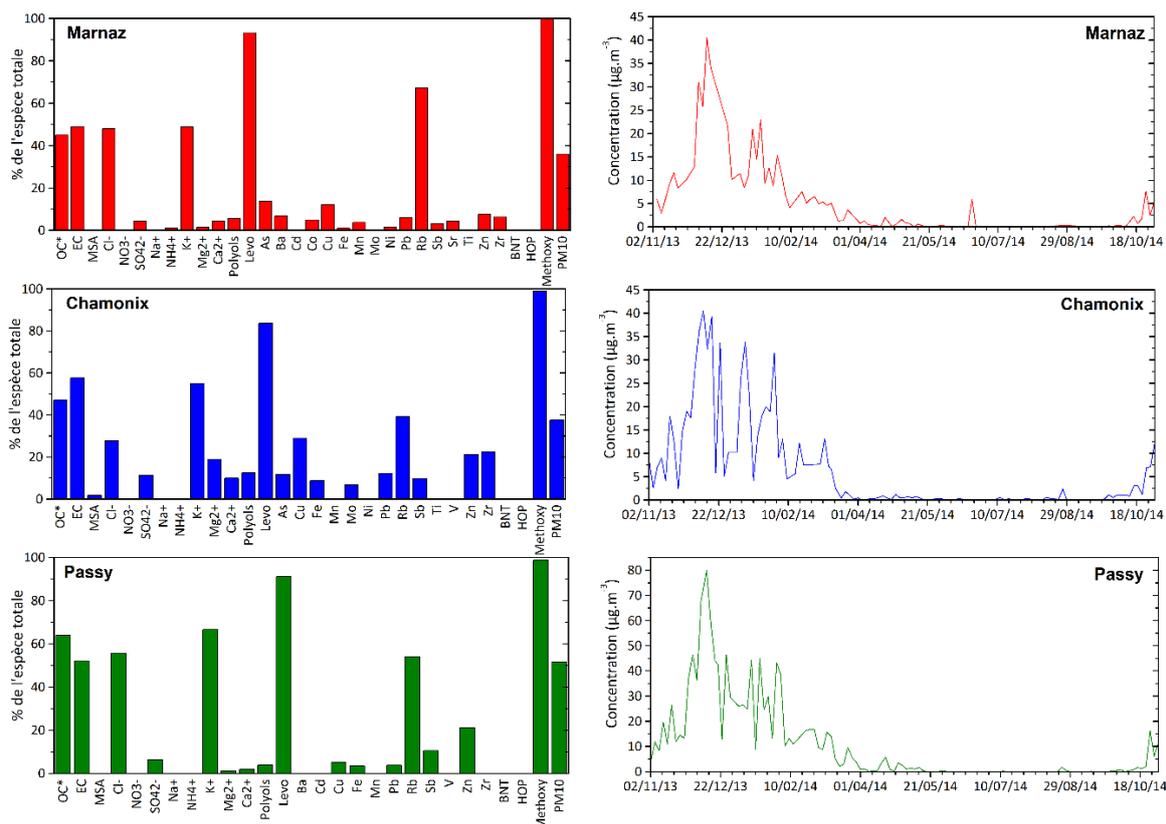


Figure 72 : Profils et évolutions temporelles du facteur « combustion de biomasse » par l'approche PMF/ME-2

Finalement, l'ajout de composés organiques traceurs de sources spécifiques a permis de confirmer l'identification de sources difficilement identifiables avec l'approche « classique » (émissions véhiculaires et industrielles) et a également permis de séparer deux sources qui n'étaient pas différenciables par l'approche PMF « classique ». Cependant, l'ajout de ces composés organiques a fait ressortir les problèmes de colinéarité des espèces déjà visibles par l'approche « classique ». Ainsi, l'approche PMF/ME-2, utilisée afin d'introduire des contraintes dans les facteurs solutions des précédentes approches, a donné lieu à une réduction du mélange de sources.

4. PMF utilisant les données du modèle Aethalomètre et de l'analyse du radiocarbone

Il est également possible d'aller encore plus loin dans la définition des différentes sources d'émission de PM_{10} dans la vallée de l'Arve grâce à l'utilisation de données de déconvolution de l'aérosol carboné. En effet, afin d'affiner la contribution des émissions de la combustion de la biomasse, les données issues du modèle Aethalomètre et permettant de déconvoluer deux sources de Black Carbon (BC) sont d'une grande utilité. L'analyse du radiocarbone a également aidé à l'attribution et à la répartition des sources. La méthode employée permettant l'ajout de ces données comme variables d'entrée sera expliquée par la suite. Les profils de chaque facteur obtenus, d'une part, en ajoutant les données de BC et, d'autre part, en ajoutant à ces données les données de l'analyse du radiocarbone, sont représentés en Annexes 9 et 10.

Les données BC_{wb} et BC_{ff} (moyennées par jour) ont tout d'abord été ajoutées dans le modèle PMF comme variables d'entrée. À ce jour, aucune étude PMF basée sur des données de prélèvements sur filtres et utilisant la déconvolution du BC comme variable d'entrée n'est connue. C'est dans le cadre d'une approche ACSM/PMF en ayant recours à une double analyse PMF (PMF²) que Petit (2014) a utilisé ces données. Simultanément, les données de carbone élémentaire ont été retirées du modèle afin d'éviter un doublon de ces concentrations car correspondent à la même « espèce chimique ». Une incertitude relative de 15 % a été appliquée aux concentrations de BC_{wb} et BC_{ff} . Certaines données provenant de la déconvolution par le modèle Aethalomètre étant manquantes par rapport aux données de la caractérisation chimique sur filtre, un nombre d'échantillons légèrement plus faible a été utilisé : 102 à Marnaz, 107 à Chamonix, et 104 à Passy. La démarche et les contraintes appliquées pour les trois sites d'étude ont été les mêmes qu'avec l'approche PMF/ME-2 auxquelles ont été ajoutées quelques contraintes nécessaires à une bonne stabilité du modèle :

- dans le profil des émissions de la combustion de la biomasse : les contributions en BC_{wb} ont été augmentées au maximum tandis que celles du BC_{ff} ont été fixées à zéro,
- dans les profils des émissions véhiculaires de Passy et de Chamonix : les contributions en BC_{ff} ont été augmentées au maximum.

De plus, à Chamonix, les HAP soufrés ont été retirés des variables d'entrée du modèle car ils étaient très mal reconstruits ($R^2 < 0,3$) et perturbaient significativement le modèle (bootstrap du facteur « véhiculaire » $< 30\%$). Les concentrations très faibles mesurées sur ce site (divisées par un facteur 10 par rapport à Passy) justifient cette démarche.

L'ajout du BC_{wb} et du BC_{ff} dans le modèle PMF a permis d'améliorer nettement la robustesse du modèle à Marnaz en ne modifiant que très peu le profil de chaque facteur : le BC_{wb} est majoritaire dans le facteur « combustion de la biomasse » (77 % de sa masse totale) et le BC_{ff} est réparti dans les facteurs « combustion d'huile lubrifiante » (22 %), « industrielles/véhiculaires » (28 %), « biogéniques primaires » (26 %) et « nitrate-rich » (13 %). La présence du BC_{ff} dans le profil des émissions de nitrate confirme ce qui a été vu précédemment avec une influence anthropique et vieillie des masses d'air où une part de ce composé pourrait provenir de l'extérieur de la ville de Marnaz. De plus, la présence de ce composé ainsi que celle de quelques métaux (Ni, Zr, etc.) dans le profil des émissions biogéniques primaires peut indiquer une remise en suspension des poussières de routes pouvant entraîner des débris végétaux et autres bioaérosols.

Pour les sites de Chamonix et Passy, BC_{wb} et BC_{ff} se sont, comme pour Marnaz, répartis principalement dans les facteurs « combustion de la biomasse » pour le BC_{wb} (72 % à Chamonix et 83 % à Passy) et « véhiculaires » et « industrielles » pour le BC_{ff} (56 % à Chamonix et 38 % à Passy pour les émissions véhiculaires et 41 % pour les émissions industrielles à Passy). Cependant, même s'il existe une part de BC_{ff} dans le facteur « nitrate-rich », une part non négligeable est également présente dans le profil des émissions biogéniques primaires (25 % à Chamonix et 23 % à Passy), pouvant provenir, tout comme sur le site de Marnaz, d'une remise en suspension des poussières de routes. En outre, l'ajout de ces variables n'a pas permis d'améliorer la robustesse du modèle (les valeurs des bootstraps) pour le site de Chamonix.

Afin d'améliorer la séparation des sources sur les sites de mesure de Chamonix et Passy, et d'améliorer la robustesse du modèle PMF, les données issues de l'analyse du radiocarbone (Bonvalot et al., 2016) ont été utilisées car elles permettent d'affiner les sources des émissions de la combustion de la biomasse et des émissions biogéniques. Le nombre d'échantillons sur lesquels ont été faites les analyses de radiocarbone étant trop faible pour que le carbone total

fossile et moderne soit directement ajouté comme variable d'entrée dans le modèle PMF, une part d'OC attribuable à la combustion de la biomasse a été calculée. Une relation directe a été soulignée dans le Chapitre 4 (partie B.2) entre la concentration en $TC_{\text{Non-Fossile}}$ et la concentration en lévoglucosan. Basée sur l'hypothèse que la quasi-totalité du TC_{NF} provient de la combustion de la biomasse en hiver, une concentration en OC_{wb} a pu être calculée :

$$\begin{aligned} [TC_{\text{wb}}] &= a \times [\text{lévoglucosan}] + b = [OC_{\text{wb}}] + [BC_{\text{wb}}] \\ \text{donc } [OC_{\text{wb}}] &= (a \times [\text{lévoglucosan}] + [b]) - [BC_{\text{wb}}] \\ \text{et } [OC_{\text{autres}}] &= [OC] - [OC_{\text{wb}}] \end{aligned}$$

avec $[TC_{\text{wb}}]$: concentration en carbone total issu de la combustion de la biomasse mesurée par analyse du radiocarbone

$[OC_{\text{wb}}]$: concentration en carbone organique issu de la combustion de la biomasse

$[BC_{\text{wb}}]$: concentration en Black Carbon issu de la combustion de la biomasse mesurée par le modèle Aethalomètre

$[OC]$: concentration en carbone organique mesurée grâce à un analyseur EC/OC Sunset Lab

$[OC_{\text{autres}}]$: concentration en carbone organique provenant de toutes les sources émettrices de cette composante de l'aérosol autres que la combustion de la biomasse

a : pente de la droite de régression entre les concentrations en TC_{NF} et lévoglucosan (a = 5,96 à Chamonix et 6,08 à Passy)

b : ordonnée à l'origine de cette même droite (b = 0,05 à Chamonix et 0,13 à Passy).

Les variables d'entrée ainsi injectées dans le modèle PMF correspondent à OC_{wb}^* et OC_{autres}^* calculées de manière similaire aux approches précédentes, c'est-à-dire en retranchant aux concentrations d' OC_{wb} et OC_{autres} les concentrations des espèces organiques utilisées dans le modèle PMF en eqC (lévoglucosan et méthoxyphénols retranchés à OC_{wb} et polyols, MSA, HAP soufrés et hopanes retranchés à OC_{autres}). Deux contraintes ont alors été ajoutées au profil des émissions de la combustion de la biomasse : la contribution de l' OC_{wb}^* a été augmentée au maximum et celle de l' OC_{autres}^* a été fixée à zéro.

L'ajout de ces variables a ainsi permis, d'une part, d'affiner les profils des sources d'émission de PM_{10} et d'augmenter la robustesse du modèle. En effet, l' OC_{wb}^* est en quasi-totalité présent dans le profil des émissions de la combustion de la biomasse (83 % de sa masse totale à Chamonix et 93 % à Passy) et l' OC_{autres}^* est présent dans les profils des émissions biogéniques primaires (majoritairement) et secondaires ainsi que dans les émissions des poussières crustales qui peuvent entraîner la dispersion de débris végétaux lors de leur remise en suspension dans l'air. À Chamonix, le profil des émissions secondaires de sulfate est également caractérisé par la présence d' OC_{autres}^* . Ceci met en évidence une source de sulfate qui pourrait être d'origine biogénique. En effet, le sulfate d'ammonium provient de réactions entre NH_4^+ et l'acide sulfurique qui provient de l'oxydation du SO_2 . Ce dernier peut être formé par oxydation du DMS (Seinfeld and Pandis, 1998) qui, comme pour la formation du MSA, peut être émis par la végétation et l'activité microbiologique des sols (cf. partie B.1.2). En outre, l'ajout de ces fractions du carbone organique a entraîné une légère diminution du BC_{ff} dans le facteur « biogéniques primaires » des deux sites limitant le phénomène de mélange des sources.

Aussi, au regard des résultats obtenus avec cette dernière méthodologie, augmentant la robustesse du modèle, permettant une meilleure identification des facteurs et limitant les

phénomènes de mélange, il a été considéré que ceux-ci représentaient les solutions les plus fiables et les plus réalistes. Au vu de la qualité de ces derniers résultats obtenus sur les sites de Passy et Chamonix, il a été décidé d'appliquer la méthodologie utilisant les données issues de l'analyse du radiocarbone pour le site de Marnaz où ces analyses n'ont pas été réalisées. Les équations de droite obtenues pour Passy et Chamonix étant très proches, avec des coefficients de corrélation très élevés (cf. Chapitre 4, partie B.2), ceci suggère des comportements similaires sur les trois sites. Ainsi, l'équation pour le site de Marnaz permettant de calculer une concentration en OC_{wb} a été obtenue en effectuant une corrélation entre les concentrations hivernales de TC_{NF} et du lévoglucosan des échantillons regroupés de Passy et de Chamonix. L'équation alors obtenue pour le site de Marnaz est : $TC_{wb} = 6,09 \times [\text{lévoglucosan}] - 0,01$. L'ajout d' OC_{wb}^* et de OC_{autres}^* dans le modèle PMF effectué sur le site de Marnaz n'a pas causé de forte modification des profils des facteurs. L' OC_{wb}^* est présent à 97 % dans le profil du facteur « combustion de la biomasse » et OC_{autres}^* majoritairement présent dans le facteur « biogéniques primaires » (50 %).

Les profils des émissions de la combustion de la biomasse obtenus avec ces derniers résultats, c'est-à-dire les données issues du modèle Aethalomètres et celles issues de l'analyse du radiocarbone, sont représentés sur la Figure 73.

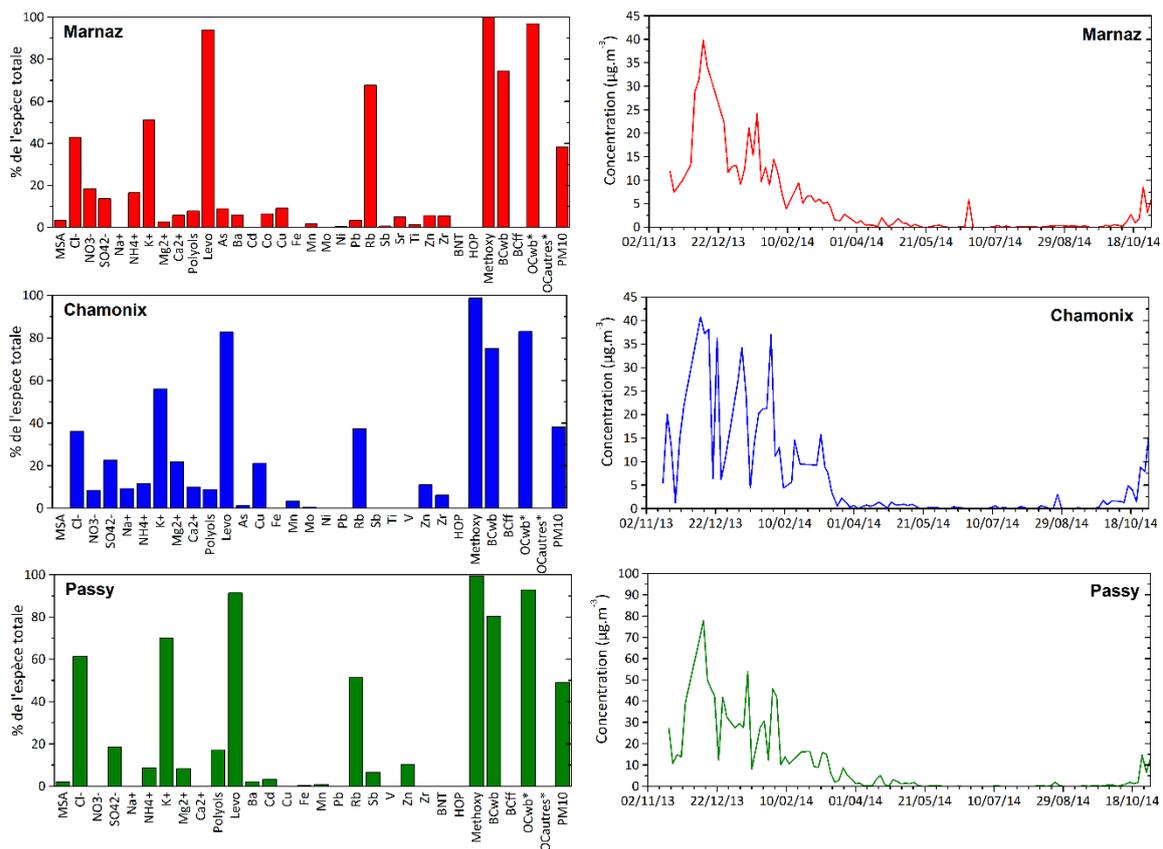


Figure 73 : Profils et évolutions temporelles du facteur « combustion de biomasse » par l'approche PMF/ME-2 avec les données issues du modèle Aethalomètre et celles de l'analyse du radiocarbone

5. Contributions des sources de PM₁₀

Les contributions des sources de PM₁₀ identifiées à travers les différentes approches PMF sont représentées sur la Figure 74 en moyennes hivernales et la Figure 76 en moyennes estivales. Suivant la saison, une source principale est mise en évidence : en hiver la combustion de la biomasse est largement majoritaire avec une contribution dépassant les 60 % de la masse des PM₁₀ et en été les émissions biogéniques primaires dominent la masse des PM avec des contributions de l'ordre de 30 - 40 %.

La comparaison des contributions obtenues par les différentes approches permet de souligner des facteurs dont les contributions n'évoluent que très peu tels que les émissions secondaires de nitrates qui présentent une variation maximale de 3 % ou encore les poussières crustales variant seulement de 2 %. Le facteur le plus stable correspond aux émissions issues de procédés industriels à Passy représentant 2 % de la masse des PM, et ce, quel que soit la saison et l'approche utilisée. En effet, l'ajout de composés organiques, et en particulier les HAP soufrés définissant cette source, n'a en rien influencé sa contribution dans la mesure où ce facteur semblait déjà bien défini par l'approche PMF « classique ».

5.1. Période hivernale

En période hivernale, où les sources primaires anthropiques gouvernent la masse des PM₁₀, les contributions des sources naturelles et secondaires (émissions biogéniques primaires et secondaires, poussières crustales, nitrate-rich et sulfate-rich) ne varient que très peu suivant les différentes approches PMF utilisées, tandis que les contributions des sources anthropiques (émissions de la combustion de la biomasse, émissions véhiculaires) varient parfois de manière importante (Figure 74).

À Marnaz, l'ajout de composés caractéristiques des émissions véhiculaires et industrielles a permis de différencier les émissions véhiculaires directes d'un facteur présentant un mélange entre émissions véhiculaires indirectes et émissions provenant de procédés industriels. À Chamonix, l'ajout des hopanes n'a pas entraîné de variation de la contribution de la source véhiculaire. Cependant, l'ajout du BC_{ff}, caractérisant la source véhiculaire, a conduit à une nette augmentation des contributions de cette source (de 9 %). En effet, le BC_{ff} est émis par combustion de fuel fossile et particulièrement par la source véhiculaire (Herich et al., 2011 ; Sandradewi et al., 2008a ; Sandradewi et al., 2008b). Toutefois d'autres sources telles que le chauffage résidentiel au fuel ou encore des activités industrielles peuvent émettre ce type de composé mais sont ici mélangés à d'autres sources.

Concernant les émissions majoritaires en hiver, c'est-à-dire celles relatives à la combustion de la biomasse, le site de Marnaz présente les contributions les plus stables avec une variation de 2 % maximum suite à l'ajout de composés organiques et des données du modèle Aethalomètre. Cependant une augmentation de 4 % de la contribution de la combustion de la biomasse aux PM₁₀ est visible après le fractionnement d'OC (OC_{wb}* et OC_{autres}*). À Chamonix, une légère diminution de la contribution de la combustion du bois a été observée suite à l'ajout de BC_{wb} et BC_{ff}. Les variations les plus importantes ont été rencontrées à Passy après que les profils aient été complétés par des composés organiques (diminution de 4 %) causant un mélange de sources au sein du profil des émissions de la combustion de la biomasse. L'ajout de contraintes au sein de ce profil a permis de rétablir une réalité géochimique à cette source et les contributions obtenues lors de l'approche PMF « classique ». L'ajout des données issues du

modèle Aethalomètre, permettant d'affiner cette source, a causé une augmentation de la contribution aux PM (4 %) mais a engendré la modification de certains profils de source.

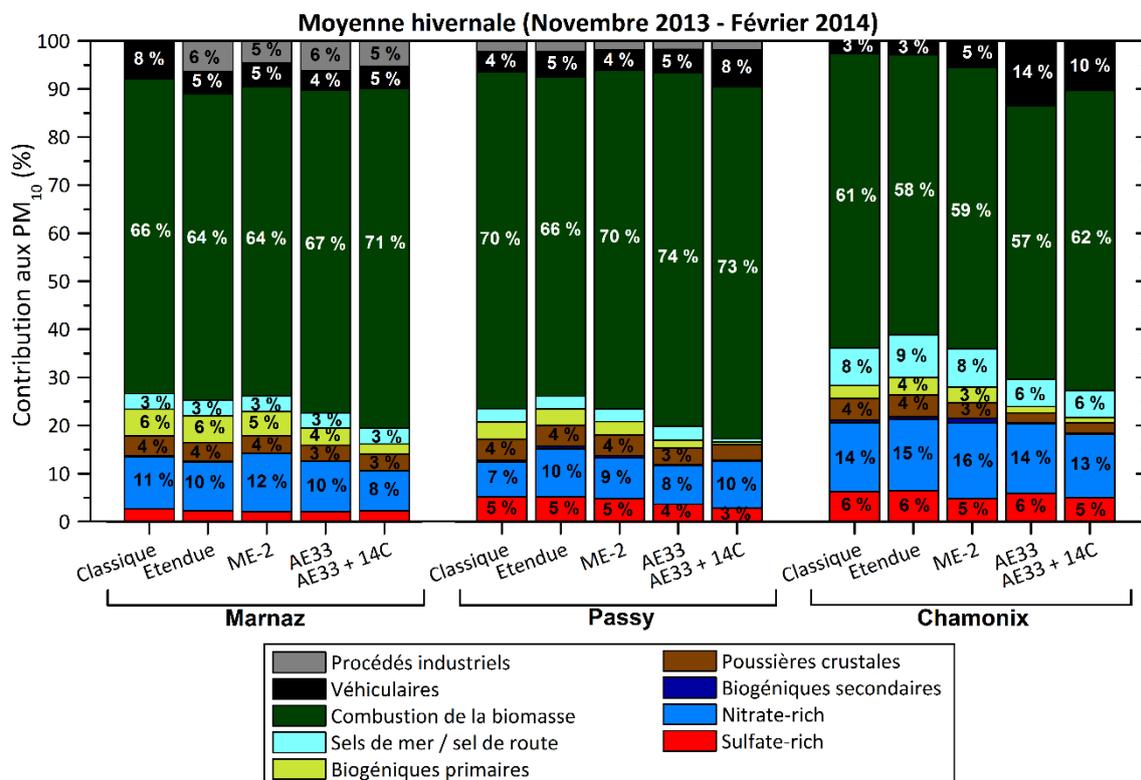


Figure 74 : Contributions relatives en moyennes hivernales des sources de PM₁₀ identifiées par les différentes approches PMF

Ainsi, afin de pallier au problème de stabilité du modèle rencontré notamment à Chamonix lors de l'ajout des données de Black Carbon, le carbone organique a été divisé en deux fractions grâce aux données issues de l'analyse du radiocarbone : l'une liée à la combustion de la biomasse et l'autre issue de toute autre source biogénique de carbone. Bonvalot et al. (2016) ont montré, grâce à l'étude du ¹⁴C, qu'en période hivernale, 89 % du carbone total à Passy et 84 % à Chamonix étaient en moyenne issus des émissions de la combustion de la biomasse. Le calcul des contributions au carbone total (TC) des différentes sources de PM₁₀ identifiées par le modèle PMF (approche étendue avec contraintes et approche avec données Aethalomètre et ¹⁴C) a permis de mettre en évidence les similitudes entre les résultats PMF et les résultats de l'analyse du radiocarbone (Figure 75). En effet, même si les contributions au TC semblaient être en bon accord avec les mesures du radiocarbone avec l'approche « étendue » (86 % du TC issus des émissions de la combustion de la biomasse à Passy et 78 % à Chamonix), les résultats obtenus par l'approche avec le fractionnement de l'OC, et considérés comme les plus fiables, coïncident très bien avec les résultats de l'analyse du radiocarbone, notamment à Passy (87 % issus de la combustion de la biomasse). À Chamonix, cette dernière approche a eu pour effet d'augmenter la contribution des sources fossiles qui est estimée à 16 % du TC par l'analyse du radiocarbone et à 9 % par l'analyse PMF. Ainsi, en hiver, la masse de carbone moderne est issue essentiellement des émissions de la combustion du bois et la masse de carbone fossile provient des autres types d'émission de particules atmosphériques.

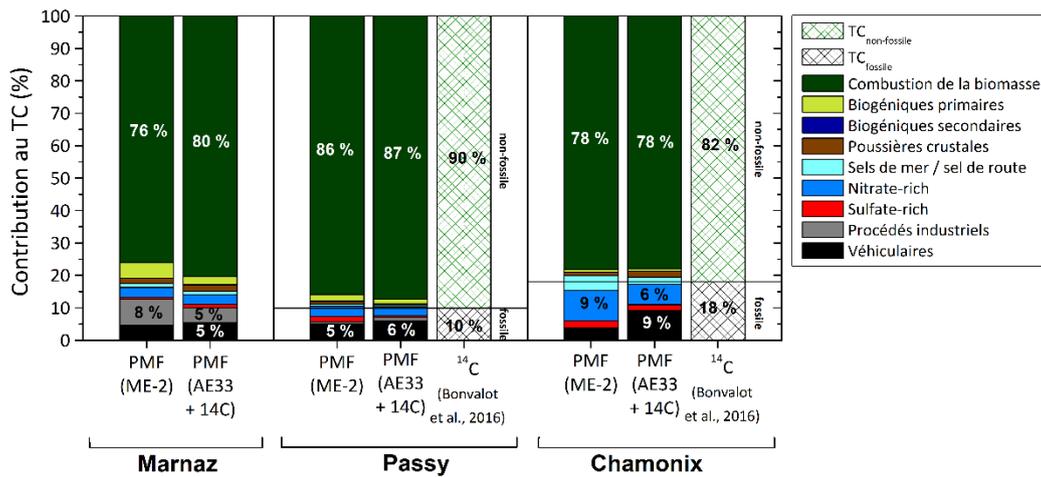


Figure 75 : Contributions relatives au carbone total en moyennes hivernales des sources de PM_{10} identifiées par les différentes approches PMF et contributions des parts fossile et non-fossile obtenues par l'analyse du radiocarbone (Bonvalot et al., 2016)

5.2. Période estivale

En période estivale, les contributions des sources d'émission de PM_{10} sont quant à elles dominées par les émissions des sources naturelles et secondaires (Figure 76). Les contributions des émissions de la combustion de la biomasse, de sel de route et de nitrate, très faibles, ne varient que très peu. De même, les poussières crustales représentant entre 8 et 16 % de la masse des PM_{10} n'évoluent que de 2 % maximum voire pas du tout. Ce sont les émissions biogéniques primaires et secondaires, ainsi que les émissions de sulfate et véhiculaires qui varient le plus. Les analyses pour le site de Marnaz sont les plus stables des trois sites d'étude, car suite à l'ajout de composés organiques induisant la séparation des émissions véhiculaires directes et véhiculaires/industrielles, uniquement de très faibles variations, inférieures à 4 %, sont observables pour les facteurs « sulfate-rich », « biogéniques secondaires » et « industrielles/véhiculaires ».

Les profils de Chamonix et Passy, plus influencés par l'ajout de nouveaux composés organiques, présentent des variations de contributions plus importantes, notamment en ce qui concerne les émissions biogéniques et de sulfate. Comme évoqué dans la partie B.4, les facteurs « sulfate-rich » et « biogéniques secondaires » peuvent être liés, non seulement par leur processus de formation secondaire, mais également par leur source du fait de la présence d'une part non négligeable de matière organique.

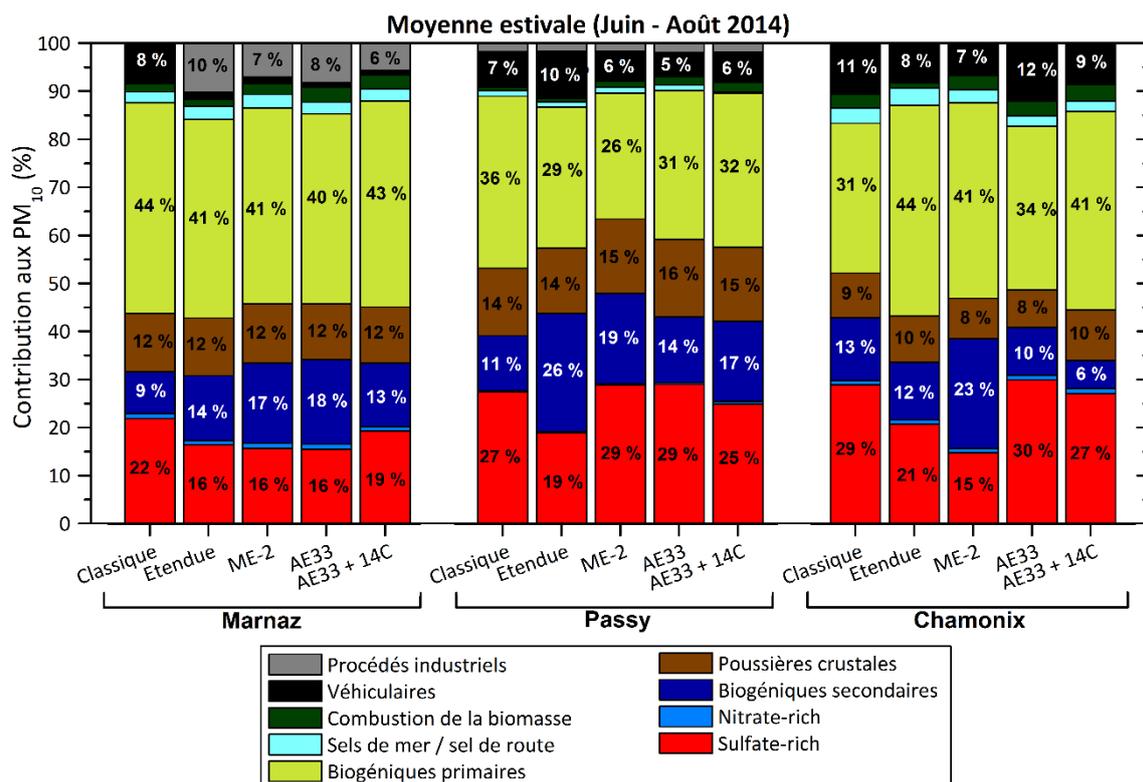


Figure 76 : Contributions relatives en moyennes estivales des sources de PM₁₀ identifiées par les différentes approches PMF

À Passy, peu de variations des contributions aux PM₁₀ des émissions biogéniques primaires sont visibles avec l'ajout des données issues de l'analyse du radiocarbone. Ces analyses, effectuées en période estivale seulement à Passy, indiquent une contribution de 75 % de carbone total liée au carbone moderne. Le résultat obtenu suite à l'intégration dans le modèle PMF de OC_{wb} et OC_{autres} conduit, pour le site de Passy, à une forte évolution des contributions au TC puisque la fraction biogénique primaire augmente nettement tandis que la fraction biogénique secondaire diminue (Figure 77). En été, il est plus difficile de trancher quant à la répartition de carbone total fossile et non-fossile du fait de la présence de carbone dans les facteurs liés à des processus de formation secondaires. En effet, le carbone organique particulaire peut avoir une origine secondaire provenant de la conversion gaz-particule de COV émis soit par des sources fossiles, soit par des sources non fossiles, et être mélangé dans les facteurs PMF secondaires de nitrate et de sulfate. De plus, le carbone total du facteur « biogéniques primaires » contient aussi du carbone élémentaire qui peut être également émis avec les poussières du sol, pouvant par exemple provenir d'un dépôt de EC véhiculaire.

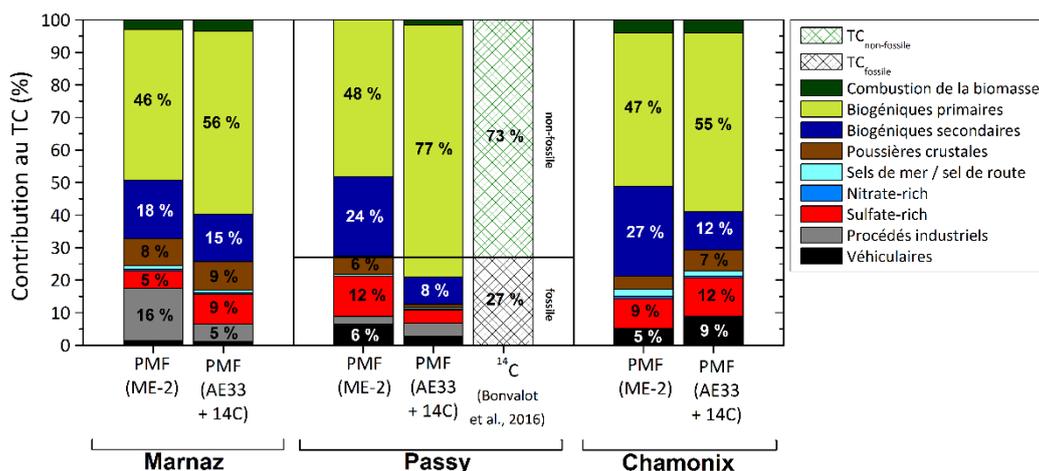


Figure 77 : Contributions relatives au carbone total en moyennes estivales des sources de PM_{10} identifiées par les différentes approches PMF et contributions des parts fossile et non-fossile obtenues par l'analyse du radiocarbone (Bonvalot et al., 2016)

Même s'il peut y avoir peu de variation des contributions aux PM_{10} pour certains facteurs entre l'approche « classique » du modèle PMF et une approche utilisant des données supplémentaires (BC et ^{14}C), une augmentation de la stabilité du modèle est à noter (Annexe 5). En effet, l'approche « classique » présente les moins bons résultats statistiques (bootstraps minimums entre 86 et 89 %) tandis que l'approche utilisant les données issues du modèle Aethalomètre et de l'analyse du radiocarbone présente de bien meilleurs résultats (bootstraps minimums entre 95 et 98 %). Une amélioration de la robustesse du modèle est visible au fur et à mesure du développement du modèle PMF à l'exception de Passy où l'ajout des données de BC a créé une instabilité du modèle (bootstrap minimum de 73 %) corrigée par la suite avec les données de fractionnement de l'OC (bootstrap minimum de 96 %).

5.3. Confrontation du profil du facteur « combustion de la biomasse » avec les profils de SPECIEUROPE

Récemment, la Commission européenne a mis en ligne une base de données de profils atmosphériques de sources d'émission de particules en Europe (SPECIEUROPE) développée dans le cadre du Forum pour la modélisation de la qualité de l'air en Europe (FAIRMODE). Cette base de données contient la composition chimique des sources d'émission des particules, issue soit de mesures à l'émission, soit d'études de quantification des sources. Il est alors possible de comparer les profils chimiques obtenus dans le cadre de cette étude, et notamment le profil des émissions de la combustion de la biomasse, avec ceux recensés dans SPECIEUROPE. Cependant, rares sont les études regroupant à la fois la matière carbonée, les fractions métallique et ionique et les marqueurs organiques.

Dans cette étude, l'approche PMF utilisant les données issues de l'Aethalomètre et de la mesure du radiocarbone, étant considérée comme la plus fiable notamment pour la combustion de la biomasse, est utilisée pour comparer les résultats obtenus avec ceux de la littérature. Deux profils de la base de données européenne ont été choisis car ils incluent des éléments métalliques, ioniques et organiques en plus de l'OC et l'EC (Bernardoni et al., 2011 ; Larsen et al., 2012). Le profil obtenu par Bernardoni et al. (2011) est basé sur une étude PMF de PM_{10} collectées en été et en hiver à Milan, en site de fond urbain. Le profil de Larsen et al. (2012) est

une moyenne de quatre profils sources reconstitués avec leurs données de PM et utilisés pour l'application du CMB dans la vallée de la Valteline, en Italie.

La comparaison des différents profils permet de mettre en évidence qu'environ 90 % de la masse des PM₁₀ issues du facteur « combustion de la biomasse » est composée de matière carbonée, essentiellement organique (Figure 78a), sur les trois sites de la vallée de l'Arve mais également dans la littérature. De plus, la Figure 78b montre la bonne cohérence qui existe pour les contributions à l'OC des différents marqueurs organiques présents dans les profils de la combustion du bois issus du modèle PMF. Les composés autres que carbonés, représentant environ 10 % de la masse des PM₁₀, présentent plus de variabilité pour les trois sites de cette étude et les autres études. Le potassium présente notamment une contribution minimale dans la vallée de l'Arve par rapport aux études européennes. Le nitrate est également variable et plus important au niveau des sites de cette vallée. Cette variabilité peut être attribuée à la façon dont le modèle répartit ces différentes espèces dans les facteurs où un effet de mélange peut entrer en jeu. L'utilisation de composés organiques est donc indispensable pour affiner la contribution des émissions de la combustion de la biomasse aux PM₁₀.

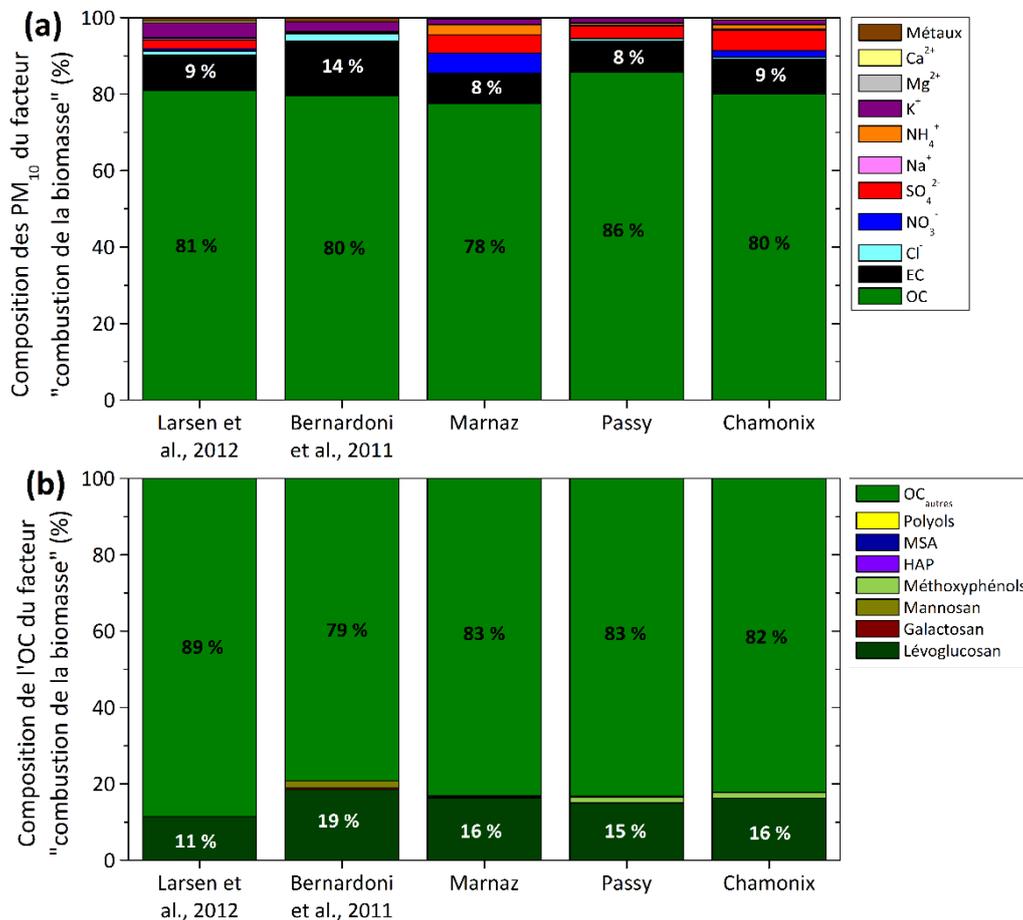


Figure 78 : Composition (a) des PM₁₀ et (b) de l'OC du facteur « combustion de la biomasse » obtenu dans cette étude et issu des profils de la base de données SPECIEUROPE (Bernardoni et al., 2011; Larsen et al., 2012)

5.4. Impact des sources lors d'épisodes de fortes concentrations en PM₁₀

La Figure 79 représente l'évolution temporelle, pour les trois sites de la vallée de l'Arve, des concentrations des différentes sources identifiées par l'approche PMF/ME-2 estimée comme étant la plus fiable, c'est-à-dire l'approche utilisant les données issues du modèle Aethalomètre et celles issues de l'analyse du radiocarbone. Cette représentation met en évidence la diversité des contributions des sources de l'aérosol atmosphérique suivant les saisons : les émissions de combustion de la biomasse sont majoritaires en hiver, et les concentrations peuvent atteindre 77,8 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ à Passy. Au printemps, les poussières crustales sont très contributrices de PM₁₀ (jusqu'à 18,5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ à Passy), alors qu'en période estivale, les émissions biogéniques primaires dominent la masse des PM (jusqu'à 5,8 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ à Marnaz et Chamonix).

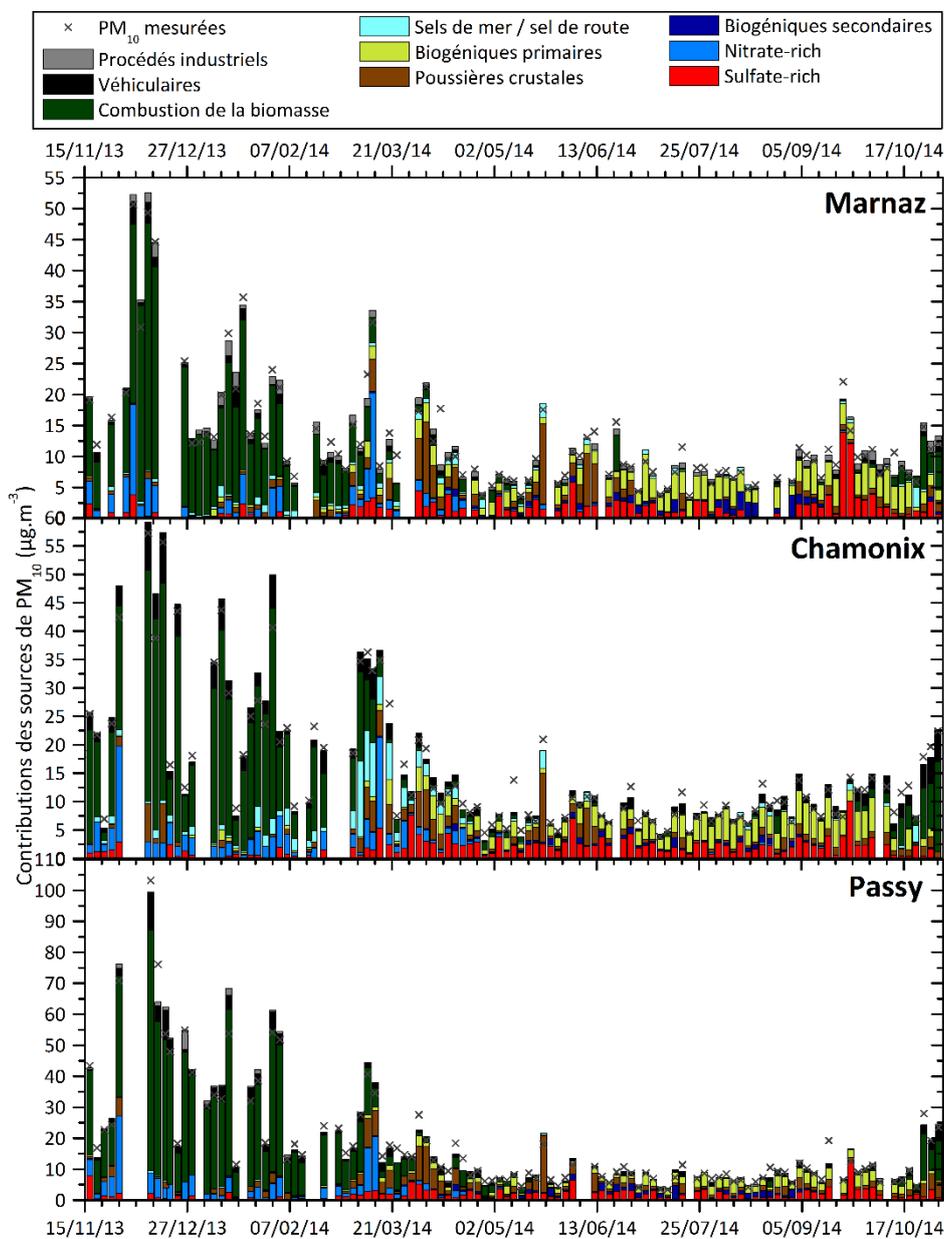


Figure 79 : Contributions des sources estimées par l'approche PMF/ME-2 avec les données issues du modèle Aethalomètre et les données issues de l'analyse du radiocarbone pour l'année 2013/2014 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

Lors des épisodes de pollution régulièrement rencontrés en hiver dans la vallée de l'Arve, il est important de connaître les sources à l'origine des dépassements des normes européennes fixées à $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en moyenne journalière à ne pas dépasser plus de 35 jours dans l'année. Pour les échantillons utilisés (collectés 1 jour sur 3), 2 jours à Marnaz, 2 jours à Chamonix et 9 jours à Passy ont des concentrations dépassant $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, lors de la même période. La Figure 80 montre que lors de ces dépassements les comportements sont différents suivant les sites. Les sites de Chamonix et Passy présentent une forte augmentation de la contribution des émissions de la combustion de la biomasse (de + 6 %) tandis qu'à Marnaz cette contribution diminue (de - 6 %). Alors que les émissions de la combustion de la biomasse représentent la seule source susceptible de causer les événements de forte pollution à Passy (seul facteur à voir sa contribution augmenter), à Marnaz et Chamonix, les émissions véhiculaires, de nitrate et les poussières crustales entrent également en jeu. Lors des 2 jours de dépassement enregistrés à Marnaz, une forte augmentation de la contribution des émissions de nitrate est observée (13 %) alors qu'à Chamonix, ce sont les contributions des poussières crustales (10 %) et des émissions véhiculaires (5 %) qui croissent. Les profils chimiques de ces sources ont montré un lien fort avec la source véhiculaire du fait de la présence de métaux caractérisant l'usure de pièces mécaniques, des hopanes ou de BC_{ff} . Ainsi, les épisodes de forte pollution atmosphérique enregistrés à Marnaz seraient davantage liés aux émissions véhiculaires, de même qu'à Chamonix où les émissions de combustion de la biomasse sont aussi très importantes lors de ces épisodes. Cependant, cette analyse ne porte que sur quelques-uns des épisodes de dépassement des normes européennes, ceux qui ont pu être échantillonnés.

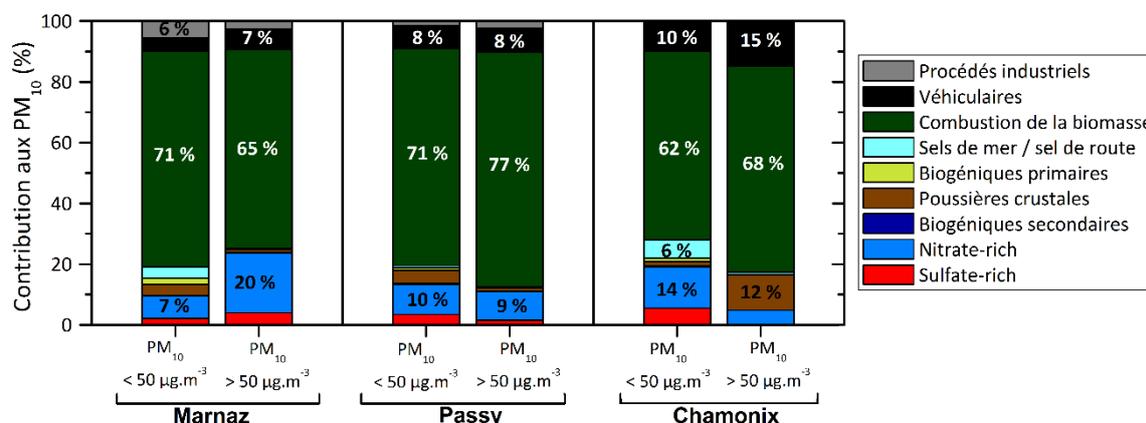


Figure 80 : Contributions des sources estimées par l'approche PMF/ME-2 avec les données issues du modèle Aethalomètre et les données issues de l'analyse du radiocarbone en moyenne hivernale (hiver 2013/2014) hors épisodes de pollution ($PM_{10} < 50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) et lors d'épisodes de pollution ($PM_{10} > 50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

C. Contribution des émissions de la combustion de la biomasse aux PM_{10}

Cette dernière méthodologie PMF, utilisant les données issues de la déconvolution du BC par le modèle Aethalomètre et menant aux résultats les plus fiables et robustes, permet de déterminer des rapports spécifiques entre les concentrations de traceurs chimiques d'une source et celles des PM_{10} provenant de cette même source. Cette étude de coefficients caractéristiques pour la déconvolution des particules a été menée sur les émissions de la combustion de la biomasse, représentant la source majoritaire d'émission de PM dans la vallée de l'Arve.

1. Comparaison chimie/PMF des traceurs de la combustion de la biomasse

Dans le but de déterminer un facteur menant à une concentration de la part des PM_{10} issues de la combustion de la biomasse (PM_{wb}), il est nécessaire d'utiliser des traceurs exclusifs de la combustion de la biomasse. Deux traceurs répondant à ce critère peuvent être utilisés : le lévoglucosan dont les concentrations ont été mesurées sur les filtres de prélèvement et le BC_{wb} dont les concentrations ont été calculées par le modèle Aethalomètre. Afin de parvenir à un moyen de déconvolution des PM rapide et à faible coût, le BC_{wb} est le traceur le plus approprié car ne nécessite que l'utilisation d'un Aethalomètre. Dans cette étude, le lévoglucosan, dont l'analyse nécessite un temps et un coût élevés, et étant très utilisé dans la littérature lors de l'approche mono-traceur, sera également utilisé comme moyen de comparaison et de validation des résultats obtenus avec le BC_{wb} .

Pour parvenir à une déconvolution des PM_{10} issues de la combustion de la biomasse, un coefficient $PM_{wb}/\text{traceur}$ sera déterminé par la suite en utilisant les concentrations en PM_{10} estimées au sein du facteur « combustion de la biomasse » du modèle PMF (notées PM_{wb}) et les concentrations des traceurs mesurées. Cependant, il convient tout d'abord de valider les résultats du modèle PMF obtenus par l'approche utilisant les données de BC et de ^{14}C où les contributions des traceurs de la combustion de la biomasse dans le facteur identifié comme source de ce type d'émission ont été augmentées au maximum.

La Figure 81 représente une comparaison des concentrations en lévoglucosan et BC_{wb} obtenues par analyse chimique et Aethalomètre (notées chimie ou AE33) et estimées par le modèle PMF dans le facteur « combustion de la biomasse » (notées PMF/wb). L'étude des concentrations en lévoglucosan indique la très bonne estimation du modèle PMF pour ce traceur dans les émissions de la combustion de la biomasse. En effet, les trois sites présentent non seulement des coefficients de corrélation très bons (R de Pearson de 0,99) mais également des pentes de droite très proches de 1 (0,91 pour Marnaz, 0,92 pour Chamonix et 0,98 pour Passy). Néanmoins, plus de différences existent entre les concentrations en BC_{wb} . Si une bonne corrélation existe pour les sites de Marnaz et Chamonix avec des pentes de droite avoisinant 1 voire égale à 1, la situation est différente à Passy où les concentrations en BC_{wb} estimées par le modèle PMF dans le facteur « combustion de la biomasse » semblent sous-estimées par rapport aux mesures de l'Aethalomètre. Les phénomènes de mélange des sources mis en évidence dans la partie B pourraient être à l'origine de cette sous-estimation par le modèle PMF sur le site de Passy.

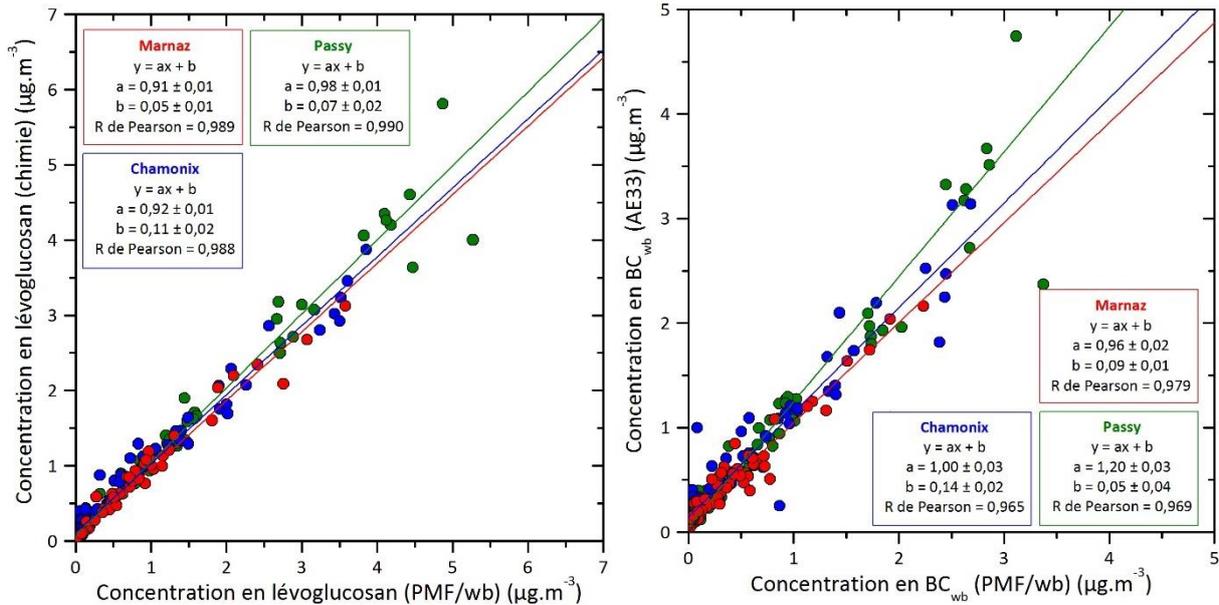


Figure 81 : Comparaison des concentrations en lévoglucosan et BC_{wb} estimées dans le facteur « combustion de la biomasse » du modèle PMF et déterminées par l'analyse chimie des PM_{10} ou par Aethalomètre pour les trois sites d'étude

Les concentrations, mesurées en air ambiant, du lévoglucosan et du BC_{wb} , traceurs primaires et univoques de la combustion de la biomasse en période hivernale, peuvent être utilisées pour le calcul de la part des PM_{10} attribuable à ce type de combustion. Ainsi, cette méthodologie peut être appliquée, au vu des résultats de comparaison chimie/PMF où les principaux traceurs de la combustion de la biomasse influençant les concentrations en PM_{10} semblent être bien reconstruits par le modèle PMF dans le facteur source correspondant.

2. Détermination de coefficients de conversion PM_{wb} /traceurs

Grâce aux concentrations estimées par le modèle PMF dans le facteur « combustion de la biomasse » (PM_{wb}) et aux concentrations mesurées (lévoglucosan et BC_{wb}), il est possible d'estimer un facteur permettant un calcul direct des concentrations en PM_{10} provenant des émissions de la combustion de la biomasse. Le Tableau 25 regroupe les ratios PM_{wb} /traceur calculés pour différentes périodes de l'année.

		Marnaz	Passy	Chamonix
PM_{wb}/lévoglucosan	Hiver	11,7 ± 1,2	10,2 ± 1,1	9,9 ± 1,2
	Été	5,3 ± 3,0	4,7 ± 2,6	3,6 ± 2,3
	Saisons intermédiaires	7,4 ± 3,5	6,6 ± 3,3	4,9 ± 3,2
PM_{wb}/BC_{wb}	Hiver	18,1 ± 3,9	14,2 ± 3,7	14,5 ± 8,1
	Été	2,7 ± 1,2	3,7 ± 2,3	2,6 ± 2,0
	Saisons intermédiaires	5,4 ± 3,8	8,2 ± 5,3	4,9 ± 3,8

Tableau 25 : Ratios PM_{wb} /traceur déterminés grâce aux concentrations en lévoglucosan et BC_{wb} mesurées (moyenne ± écart-type) (hiver : nov., déc., janv., fév. ; été : juin, juil., août ; saisons intermédiaires : mars, avr., mai, sept., oct.)

Les valeurs rencontrées dans la littérature pour ces mêmes coefficients sont reportées dans le Tableau 26 et correspondent principalement à des études menées en périodes hivernales. Lors de ces périodes, les valeurs les plus élevées du ratio $PM_{wb}/\text{lévoglucosan}$ sont généralement rencontrées dans des sites ruraux ou de fond régional. En hiver, le site de Marnaz présente un coefficient proche de ce qui a pu être observé sur des sites de fond urbain de vallée tandis que les sites de Passy et Chamonix semblent quant à eux plus proches d'une valeur d'un ratio à l'émission, ce qui peut indiquer une source plus proche de la station de mesure pour ces deux sites.

À notre connaissance, très peu d'études ont utilisé les données du modèle Aethalomètre dans le modèle PMF (Petit et al., 2014). Petit (2014) a estimé un ratio PM_{wb}/BC_{wb} d'environ 12,4 pour un site de fond urbain parisien où les contributions de la combustion de la biomasse aux PM_1 ont été estimées à environ 15 % de février à mars 2012 grâce à une méthode ACSM/PMF. Les coefficients PM_{wb}/BC_{wb} estimés ici sont nettement supérieurs à celui de Petit (2014) pour des sites fortement influencés par la combustion de la biomasse et présentent des valeurs différentes suivant les sites d'étude de la vallée de l'Arve. Le site de Marnaz présente les coefficients les plus élevés, que ce soit celui basé sur les concentrations en lévoglucosan ou celui basé sur les concentrations en BC_{wb} . Ce site est caractérisé par les concentrations en lévoglucosan et BC_{wb} les plus faibles de la vallée de l'Arve mais présente des contributions de la combustion de la biomasse aussi importantes que les deux autres sites d'étude (cf. Chapitre 4, partie B.1.1.1). Ceci peut expliquer les coefficients plus élevés obtenus à Marnaz. De plus, le ratio PM_{wb}/BC_{wb} faible à Chamonix correspond à ce qui a été obtenu par le modèle Aethalomètre avec une contribution de la combustion de la biomasse au BC plus faible sur ce site.

Type	Méthode	Saison	$PM_{wb}/\text{lévoglucosan}$	PM_{wb}/BC_{wb}	Réf.
urbain	PMF	année	24,9		a
fond urbain	PMF	année	23,3		a
rural	PMF	année	14,5 - 25,2		a
vallée - fond urbain	CMB	déc. - janv.	12,6 - 12,8		b
vallée - rural	CMB	janvier	13,4		b
vallée - urbain spécifique	CMB	février	11,2		b
urbain	mono-traceur	hiver	11		c
fond régional	mono-traceur	hiver	13		c
vallée - fond urbain	mono-traceur	hiver	12		c
émission			10,7	8	d
fond urbain	PMF	année		12,4	e
fond urbain	^{14}C	janv./fév.		15,2	f
fond urbain	mono-traceur	hiver		8,6 - 16	g
vallée - fond urbain	PMF	hiver	9,9 - 11,7	14,2 - 18,1	h

Tableau 26 : Résumé des rapports déterminés dans la littérature : a) Gianini et al. (2012a) ; b) Piot (2011) ; c) Larsen et al. (2012) ; d) Schmidl et al. (2008b) ; e) Petit (2014) ; f) Szidat et al. (2007) ; g) Favez et al. (2015) ; h) cette étude

Les valeurs des ratios $PM_{wb}/\text{traceur}$ calculées dans cette étude présentent de fortes variations suivant les saisons, notamment en période estivale où ces valeurs peuvent diminuer

d'un facteur allant de 2 à 7 (Tableau 25). Ces ratios, basés sur la combustion du bois, sont difficilement applicables pour les saisons ne présentant pas de réel impact de ce type de combustion. En effet, cette forte diminution des rapports lors de périodes plus chaudes peut s'expliquer par le fait que les concentrations en BC_{wb} et lévoglucosan étant très faibles, le modèle PMF a peut-être des difficultés à estimer la contribution de la combustion de la biomasse au cours de ces périodes. De plus, le modèle Aethalomètre estime que tout le Brown Carbon, absorbant dans l'UV, provient des émissions du chauffage au bois, or, même si ces émissions sont supposées être une source majoritaire en hiver (Kocbach et al., 2006), il est possible que ce composé soit produit par d'autres sources que la combustion de la biomasse, notamment en été. Le nombre d'échantillons présentant des concentrations en PM_{wb} étant également limité en été, l'incertitude sur ces ratios est relativement élevée et rend les valeurs de ces ratios inutilisables.

Par ailleurs, les résultats présentés au Chapitre 4 n'ont pas montré d'évolution majeure des caractéristiques chimiques, notamment en ce qui concerne les deux traceurs de la combustion de la biomasse utilisés ici pour la déconvolution des PM_{10} . Ainsi, les coefficients déduits de l'étude PMF sur l'année 2013/2014 peuvent être utilisés pour les hivers suivants. En effet, malgré de faibles variations observées pour les caractéristiques de certains composés chimiques au cours des hivers (par exemple les méthoxyphénols) et pouvant être associées aux changements de dispositifs de chauffage au bois, le lévoglucosan et le BC_{wb} ne semblent pas influencés par ces changements. De plus, il a été montré que les mesures du BC_{wb} pouvaient être utilisées au même titre que les mesures chimiques du fait de leur très bonne corrélation avec le lévoglucosan et l'EC et de la stabilité de ces corrélations au cours des hivers (cf. Chapitre 4, partie B.1.2). De faibles variations des ratios entre les mesures Aethalomètre et chimiques ont été décelées (inférieures à 15 %) à l'exception de l'hiver 2015/2016 à Passy où les concentrations en BC_{wb} (et BC_{tot}) ont présentées un fort changement dans les ratios, ces valeurs ont alors été pour le moment écartées en attente des résultats de l'hiver 2016/2017.

3. Estimation des contributions de la combustion de la biomasse sur la masse des PM_{10}

Les coefficients PM_{wb} /traceur déterminés précédemment permettent de calculer des concentrations en PM_{10} attribuables à la combustion de la biomasse. Le Tableau 27 regroupe les contributions en PM_{wb} aux PM_{10} calculées grâce aux différents coefficients (BC_{wb} et lévoglucosan). Les concentrations en PM_{10} données correspondent aux concentrations de la part non-volatile des PM_{10} mesurées grâce aux TEOM-FDMS. Ces valeurs correspondent aux concentrations en moyennes journalières établies sur les périodes hivernales (novembre à février) et estivales (juin à août). Les contributions ont été calculées à partir de ces concentrations.

		PM ₁₀ (µg.m ⁻³)	PM _{wb} (coef. BC _{wb}) (%)	PM _{wb} (coef. lévoglucosan) (%)
Marnaz	Hiver 2013/2014	17,27	86,56	86,40
	Été 2014	10,40	2,19	1,96
	Hiver 2014/2015	15,33	86,07	69,11
	Été 2015	15,11	1,52	-
	Hiver 2015/2016	15,60	71,39	64,60
Passy	Hiver 2013/2014	38,16	72,12	72,68
	Été 2014	15,43	2,20	1,67
	Hiver 2014/2015	39,36	60,60	61,54
	Été 2015	15,62	2,19	-
	Hiver 2015/2016	29,34	-	67,43
Chamonix	Hiver 2013/2014	21,49	78,68	77,82
	Été 2014	12,09	3,00	2,66
	Hiver 2014/2015	21,51	75,48	-
	Été 2015	14,39	1,93	-
	Hiver 2015/2016	20,95	52,40	-

Tableau 27 : Contributions des PM_{wb} aux PM₁₀ calculées à partir des ratios PM_{wb}/BC_{wb} ou PM_{wb}/lévoglucosan estimés lors de cette étude

La méthode d'estimation des PM_{wb} utilisant le ratio PM_{wb}/lévoglucosan est considérée comme étant la plus fiable en période hivernale. L'oxydation du lévoglucosan avec les radicaux OH· pouvant être importante en été, mais présente tout au long de l'année (Hennigan et al., 2010), il est fortement probable que les concentrations en PM_{wb} calculées par le ratio PM_{wb}/lévoglucosan soient légèrement sous-estimées en été mais également lors de périodes de fort ensoleillement.

Les trois sites d'étude de la vallée de l'Arve présentent des contributions en PM_{wb} très similaires pour les deux coefficients estimés dans cette étude au cours de l'hiver 2013/2014 et également l'hiver 2014/2015 à Passy, avec un ratio PM_{wb}(coef. lévo)/PM_{wb}(coef. BC_{wb}) de 0,99 pour Marnaz, 1,01 et 1,03 pour Passy et 0,95 pour Chamonix en moyenne hivernale. Le lévoglucosan n'étant mesuré qu'un jour sur trois grâce aux prélèvements sur filtres, cette comparaison PM_{wb}(coef. lévo)/PM_{wb}(coef. BC_{wb}) n'a été effectuée que lors de ces jours. Les concentrations en PM_{wb} calculées lors des hivers 2014/2015 et 2015/2016 à Marnaz sont plus élevées avec la méthode utilisant les données BC_{wb}. Aucun calcul de contributions n'a pour l'instant été effectué par la méthode utilisant le coefficient PM_{wb}/BC_{wb} pour l'hiver 2015/2016 à Passy car les données de cet hiver ont été écartées.

Bien que la méthode de calcul de PM_{wb} utilisant les concentrations en lévoglucosan semble très fiable, la méthode utilisant les données Aethalomètre permet une reconstruction en continu et à moindre coût (Figure 82). Les mesures du lévoglucosan ne permettent que d'effectuer des estimations sur les différents hivers pour les sites de la vallée de l'Arve suivis chimiquement lors de chaque hiver et un jour sur trois. Une large contribution des émissions de la combustion de la biomasse sur les concentrations en PM₁₀ est alors visible sur chacun des trois sites de mesure en hiver où elle peut atteindre jusqu'à 87 % en moyenne hivernale à Marnaz lors de

l'hiver 2013/2014. Les contributions calculées avec le facteur PM_{wb}/BC_{wb} ou $PM_{wb}/\text{lévo-glucosan}$ sont en désaccord avec les résultats PMF montrant une plus faible contribution aux PM_{10} du facteur « combustion de la biomasse » pour le site de Marnaz. Sur ce site, ce facteur est caractérisé par une part importante de composés secondaires comme le nitrate (cf. Figure 78). Ceci met en évidence soit un phénomène de mélange de facteurs, soit une influence plus importante d'aérosols vieillis sur ce site par rapport à Passy et Chamonix. Cet ajout d'une part de combustion de biomasse secondaire peut être à l'origine d'une fraction plus élevée de PM_{10} dans le facteur « combustion de la biomasse » et ainsi de coefficients $PM_{wb}/\text{traceurs}$ plus grands qui sont observés sur ce site. La part des émissions de la combustion de la biomasse aux PM_{10} calculée à partir de ces coefficients peut alors être surestimée.

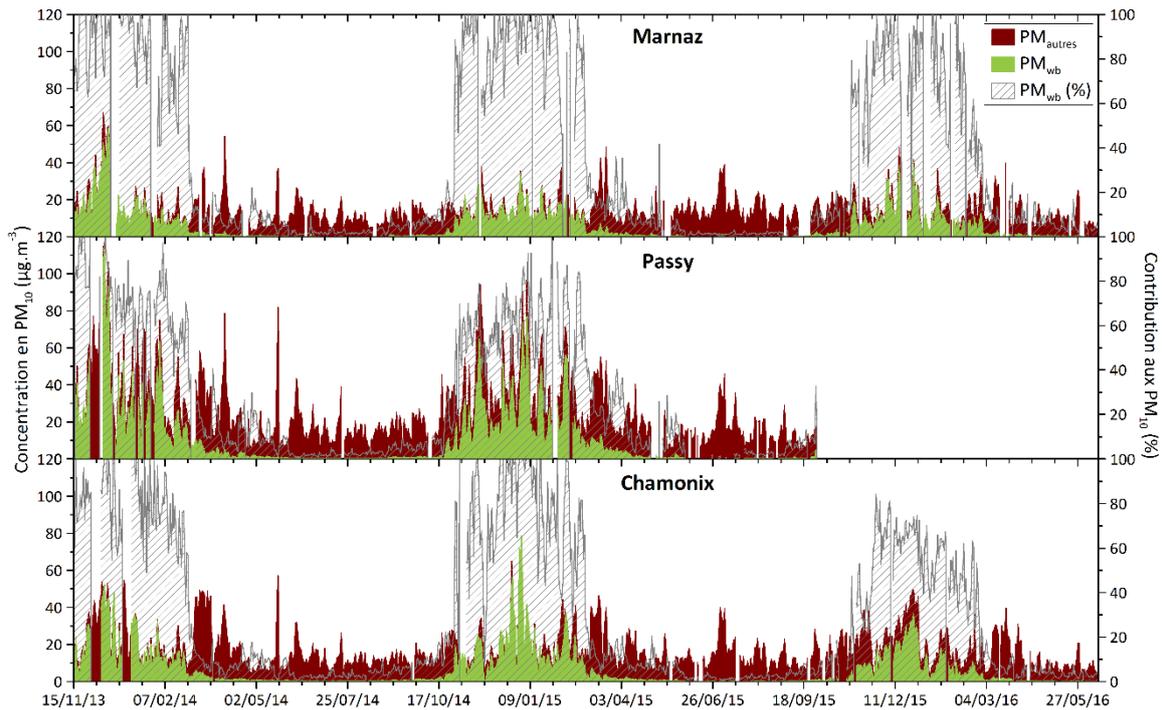


Figure 82 : Évolution temporelle des concentrations en moyenne journalière des PM_{10} et des $PM_{wood\ burning}$ ainsi que de la contribution de $PM_{wood\ burning}$ aux PM_{10} pour les trois sites du projet (coefficient utilisé : PM_{wb}/BC_{wb})

Lors des épisodes de fortes concentrations en PM_{10} dans la vallée de l'Arve, les résultats du modèle PMF ont montré une contribution moins importante de la combustion de la biomasse sur le site de Marnaz et plus importante sur les sites de Chamonix et Passy lors de l'hiver 2013/2014 (cf. partie B.5). Les résultats du calcul de PM_{wb} obtenus grâce au coefficient PM_{wb}/BC_{wb} sont cohérents avec ceux du modèle PMF car ils présentent des augmentations similaires lors de ces épisodes de pollution (Figure 83). Le calcul de cette fraction des PM_{10} au cours des autres hivers étudiés (2014/2015 et 2015/2016) permet de mettre en évidence cette augmentation toujours visible lors des épisodes de forte pollution par les particules et également à Marnaz où l'élévation de la contribution de la combustion de la biomasse n'était pas présente. Chamonix est le plus touché par l'accroissement de cette contribution car présente des augmentations de plus de 15 % chaque hiver tandis qu'à Passy cette élévation ne dépasse pas les 7 %. Les jours indiqués dans la Figure 83 représentent les jours où les concentrations en PM_{10} ont dépassées $50 \mu g \cdot m^{-3}$ et où il a été possible de calculer PM_{wb} à partir des données de BC_{wb} .

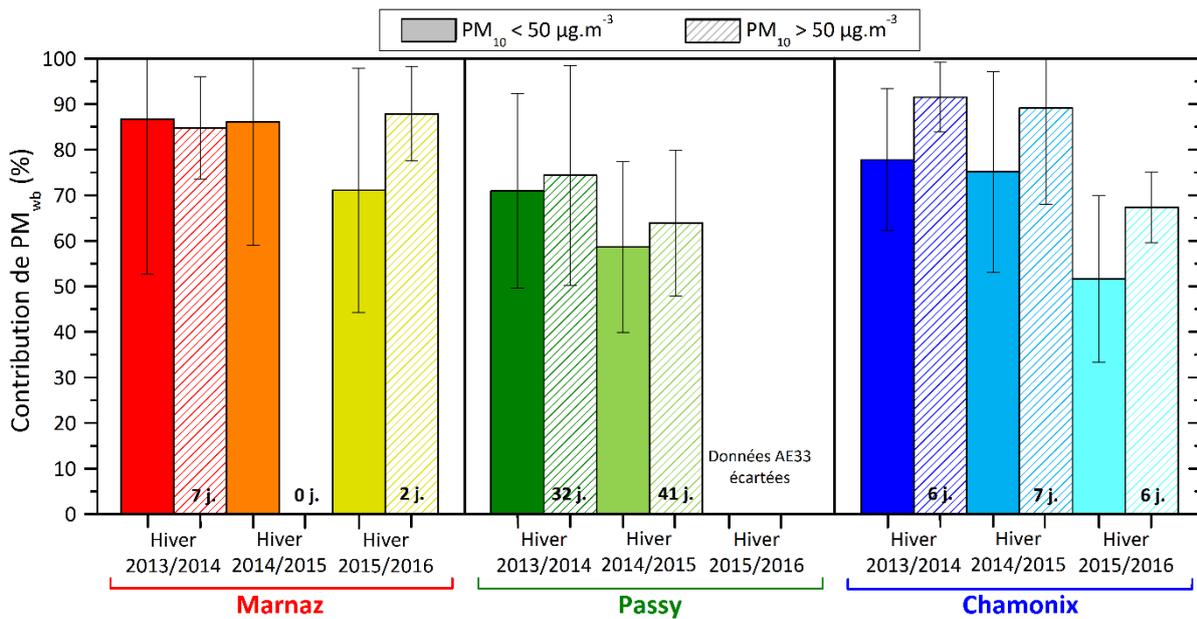


Figure 83 : Fraction de PM_{wb} sur chacun des trois sites d'étude et pour les trois hivers du projet (Novembre - Février) selon les concentrations de PM_{10} totales inférieures à $50 \mu\text{g.m}^{-3}$ (remplissage uni) ou supérieures à $50 \mu\text{g.m}^{-3}$ (hachuré) (coefficient utilisé : PM_{wb}/BC_{wb})

Ainsi, l'estimation de coefficients de déconvolution des PM_{10} , à partir de concentrations en lévoglucosan et BC_{wb} , a permis de mettre en évidence qu'une seule valeur de $PM_{wb}/\text{lévoglucosan}$ ou PM_{wb}/BC_{wb} ne pouvait être appliquée pour chacun des trois sites et pour les différentes saisons, malgré des valeurs peu éloignées pour les sites de Passy et Chamonix en hiver, mais doit être réadaptée en fonction du type de site. L'utilisation du coefficient PM_{wb}/BC_{wb} a montré la forte influence de la combustion de la biomasse sur les trois hivers du projet où les contributions sont augmentées lors des jours de forte pollution par les particules. De plus, comme constaté par l'analyse des traceurs chimiques, une diminution des contributions moyennes de la combustion de la biomasse aux PM_{10} est visible au fil des hivers. Ces coefficients permettent alors de quantifier ce qui a précédemment été constaté par l'analyse de la composition chimique des particules.

D. Conclusion

Dans ce chapitre, la méthodologie de déconvolution des sources de PM_{10} par le modèle PMF a été utilisée et développée afin d'identifier et d'améliorer la quantification des sources entrant en jeu dans les émissions de PM_{10} dans la vallée de l'Arve. Ce modèle, utilisant un nombre important d'échantillons collectés au cours de la première année du projet (2013/2014) a permis d'identifier plusieurs sources, à savoir une source des émissions de la combustion de la biomasse, une voire deux source(s) des émissions véhiculaires directes et indirectes, une source des émissions de procédés industriels à Passy, une source provenant du sel de route plus ou moins vieilli, des sources secondaires liées aux processus de formation des nitrates et des sulfates, des sources liées aux émissions biogéniques primaires et secondaires et une source liée à la remise en suspension de poussières crustales.

L'identification des sources s'est faite dans un premier temps par une approche classique utilisant les composés majeurs des particules, soit la matière carbonée, les ions, les éléments traces métalliques et quelques composés organiques (lévoglucosan, polyols et MSA). L'introduction de composés organiques utilisés comme traceurs des émissions de la combustion de la biomasse, des émissions véhiculaires et des émissions industrielles a permis non seulement d'affiner les profils des émissions de la combustion de la biomasse et de confirmer le facteur industriel identifié à Passy mais également de séparer le facteur véhiculaire identifié à Marnaz en distinguant les émissions à l'échappement des émissions hors échappement. Ces composés organiques ont mis en évidence un mélange de sources important que le modèle PMF ne parvenait pas à distinguer du fait d'une forte colinéarité des espèces liée à la dynamique atmosphérique de la vallée. Ce mélange de sources a pu être résolu grâce à l'ajout d'un jeu de contraintes minimal dans les profils des sources, menant à une amélioration de leur identification. Afin d'optimiser au maximum la déconvolution des sources de PM_{10} , et en particulier les émissions de la combustion de la biomasse, des composés jamais utilisés jusqu'à lors dans le modèle PMF ont ici été définis comme variables d'entrée et ont permis d'améliorer la stabilité du modèle : les données issues de la déconvolution du BC par le modèle Aethalomètre, BC_{wb} et BC_{ff} , ainsi que des concentrations en OC_{wb} calculées à partir de l'analyse du radiocarbone.

Les résultats obtenus par ces différentes méthodologies semblent cohérents pour les différentes sources identifiées. Ils ont mis en évidence et quantifié ce qui avait été souligné par l'analyse de la composition chimique des particules : l'importance des émissions de la combustion de la biomasse sur la masse des PM_{10} en période hivernale. Celles-ci contribuent à plus de 60 % en moyenne hivernale des concentrations de PM_{10} mesurées dans la vallée de l'Arve.

L'un des apports principaux de cette étude a été la détermination de coefficients permettant une estimation de la fraction des PM_{10} issue des émissions de la combustion du bois à partir de concentrations mesurées en traceurs de la combustion de la biomasse (lévoglucosan et BC_{wb}). Souvent utilisé et calculé dans la littérature, le coefficient $PM_{wb}/\text{lévoglucosan}$ permet une estimation de la part des PM issue de la combustion de la biomasse. Cependant, ce coefficient est difficilement applicable pour une déconvolution en continu et presque instantanément des concentrations en PM_{10} . Pour ce faire, l'utilisation des concentrations en BC_{wb} mesurées par l'Aethalomètre apparaît nécessaire. Néanmoins, très peu d'études ont été réalisées permettant le calcul d'un coefficient PM_{wb}/BC_{wb} , et notamment grâce à l'utilisation d'une déconvolution des PM par le modèle PMF. Les coefficients calculés dans le cadre de cette étude ont l'avantage d'estimer la contribution de la combustion de la biomasse dans la vallée de l'Arve sans devoir utiliser le modèle statistique PMF chaque hiver, nécessitant de longues séries temporelles d'échantillons, donc très coûteux. Même si des valeurs de ce coefficient restent encore à comprendre, comme c'est le cas à Marnaz présentant un coefficient très élevé (18,1), d'autres valeurs semblent cohérentes et peuvent être appliquées pour un site de vallée alpine (Passy et Chamonix présentent des valeurs semblables d'environ 14,4). L'utilisation de ces coefficients a permis de quantifier l'évolution des contributions de la combustion de la biomasse au cours des trois hivers du programme. Ainsi, une diminution de plus de 15 % a pu être observée entre la première et la troisième année du projet. Cependant, cette diminution est actuellement difficilement attribuable à l'efficacité du programme de renouvellement des dispositifs de chauffage au bois mis en place depuis 2013, mais peut également être fortement liée aux conditions météorologiques.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

La vallée de l'Arve est actuellement au cœur des préoccupations du fait d'une pollution de l'air importante chaque hiver. La topographie (vallée encaissée entourée de hauts sommets), la concentration des émissions de polluants (trafic routier, industries, chauffage résidentiel) et la dynamique atmosphérique locale (fréquentes inversions de température) sont à l'origine de cette dégradation de la qualité de l'air. Ces travaux de thèse ont été menés dans le but d'améliorer la quantification des sources de particules et en particulier la source la plus émettrice de PM dans cette vallée : le chauffage au bois résidentiel. L'objectif majeur était de développer une méthodologie permettant une quantification rapide de la contribution de la combustion de la biomasse aux PM₁₀. Un second objectif a été d'évaluer les éventuels changements dans la chimie des particules occasionnés par les renouvellements des dispositifs de chauffage au bois pilotés par les pouvoirs publics depuis le début du projet de thèse.

Un suivi en continu du carbone suie sur toute la durée du projet et un suivi annuel de prélèvements sur filtres, qui a conduit à l'établissement d'une base de données de la caractérisation chimique fine des particules (fractions carbonée, ionique, métallique et organique), ont permis la quantification des sources de particules grâce au modèle PMF, couramment utilisé dans la littérature, et la déconvolution de la contribution de la combustion de la biomasse. De plus, une caractérisation globale des PM effectuée tous les hivers a permis de suivre l'évolution des marqueurs d'émissions de chauffage au bois au fur et à mesure des changements de poêles à bois.

L'étude de la composition chimique des particules a mis en évidence la diversité de leurs sources d'émission dans la vallée de l'Arve. Si la matière organique reste la fraction la plus importante de la masse des PM₁₀ tout au long de l'année, sa composition est très variable au cours des saisons. Caractérisé par une forte présence de sulfates, de polyols, de MSA et d'oxalate en période estivale, l'aérosol atmosphérique présent dans cette vallée semble non seulement être issu d'émissions biogéniques des sols dont l'activité biologique des plantes est intensifiée en cette période de l'année mais également de masses d'air vieilles. En période hivernale, la dynamique atmosphérique de la vallée fait que celle-ci fonctionne majoritairement en système fermé, c'est-à-dire que les aérosols émis au sein de cette vallée restent piégés et s'accumulent du fait des fréquentes et fortes inversions thermiques observées en hiver. Plusieurs sources locales influençant les concentrations en PM₁₀ mesurées au sol ont été dégagées. C'est le cas des émissions véhiculaires, des émissions de processus industriels mises en évidence à Passy et des émissions de chauffage au bois résidentiel. Ces dernières représentent une part très importante de la matière organique, avec des marqueurs (monosaccharides anhydres et méthoxyphénols) représentant plus de 60 % de la matière organique identifiée.

La combustion de la biomasse, identifiée comme principale source de PM en hiver, est caractérisée par de nombreux marqueurs mis en lumière dans cette étude. Le lévoglucosan, traceur univoque et dominant de ce type de combustion, a été observé à des concentrations très élevées, rarement mentionnées dans la littérature (2,7 µg.m⁻³ en moyenne au cours de l'hiver 2013/2014 à Passy et pouvant atteindre 8,5 µg.m⁻³ en moyenne journalière pour ce même site). Grâce à la spéciation organique très détaillée réalisée au cours de l'année 2013/2014, d'autres composés ont été dégagés comme pouvant être utilisés en tant que traceurs des émissions de la combustion du bois. Ainsi, les méthoxyphénols, traceurs univoques des émissions primaires de

ce type de combustion, les HAP, le potassium ou encore les HULIS ont été identifiés comme majoritairement issus des émissions de la combustion de bois en hiver, dans la vallée de l'Arve. Dans un souci de mettre en place un suivi régulier d'indicateurs de la combustion de la biomasse, cette estimation qualitative de l'importance de cette source dans la vallée de l'Arve à partir de marqueurs chimiques spécifiques a été complétée par une estimation quantitative utilisant des mesures optiques d'une composante de l'aérosol, des mesures de Black Carbon déconvoluées par le modèle Aethalomètre. Ces observations, issues de deux techniques de mesures différentes, ont été confrontées et ont révélé des contributions très étroites entre le BC_{wb} et le traceur organique qu'est le lévoglucosan, permettant de valider l'utilisation d'Aethalomètres dans l'environnement que représente cette vallée. Cette dernière méthodologie a permis d'estimer une contribution des émissions de la combustion de la biomasse pouvant atteindre 50 % des concentrations en carbone suie en période hivernale. Cependant, cet outil seul ne permet pas d'effectuer la quantification de la contribution des émissions du chauffage au bois résidentiel à la masse des PM_{10} . Une méthodologie d'identification et de quantification des sources d'émissions a alors été développée.

Le modèle récepteur « Positive Matrix Factorization » (PMF) a ainsi été utilisé pour l'estimation des sources d'émission des PM. Grâce à l'utilisation d'un nombre important d'échantillons et de composés, y compris des composés organiques dont l'importance dans certaines sources a été identifiée par l'analyse géochimique des particules, plusieurs sources ont été identifiées. En période hivernale, ces sources sont majoritairement primaires (plus de 80 % de la masse des PM_{10}) (combustion de la biomasse, émissions véhiculaires directes et indirectes, émissions de procédés industriels à Passy et sel de route), tandis qu'en période estivale elles sont à la fois primaires à raison d'environ 50 % de la masse des PM_{10} (émissions biogéniques primaires, remise en suspension de poussières crustales) et secondaires à 30 - 40 % (émissions biogéniques secondaires, processus de formation des nitrates et des sulfates). L'ajout de composés organiques ainsi que de certaines contraintes sur les espèces chimiques dont la présence n'était pas réaliste d'un point de vue géochimique dans le profil de certains facteurs, a permis d'identifier plus finement les différents facteurs et d'améliorer la stabilité du modèle. Cette approche a notamment conduit à la séparation des émissions à l'échappement des émissions hors échappement à Marnaz. Enfin, des composés issus de déconvolution de l'aérosol carboné (données issues du modèle Aethalomètre et de l'analyse du radiocarbone) ont donné lieu à une optimisation du modèle PMF permettant d'estimer la contribution de la combustion de la biomasse à plus de 60 % des PM_{10} en moyenne hivernale. Ces travaux de thèse font partie des premiers travaux en France de développement et de mise au point d'une méthodologie d'attribution et de quantification des sources de particules par approche PMF grâce à l'ajout de traceurs organiques spécifiques, de contraintes particulières appliquées à ce modèle et de données de déconvolution du BC.

Finalement, les travaux d'amélioration de l'identification des sources par le modèle PMF ont permis de déterminer un coefficient de conversion des concentrations en lévoglucosan ou BC_{wb} , tous deux traceurs primaires de la combustion de la biomasse, permettant d'obtenir des concentrations en PM_{10} issues de ce type de combustion (PM_{wb}). Cette étude a montré qu'un coefficient unique ne pouvait être utilisé mais qu'il était nécessaire d'appliquer un coefficient spécifique en fonction du site. Le ratio PM_{wb}/BC_{wb} , nécessitant uniquement l'utilisation d'un Aethalomètre, permet une reconstruction en continu et à moindre coût de PM_{wb} . L'utilisation de ce ratio, variant de 18,1 pour Marnaz, un site ouvert, à environ 14,4 pour Passy et Chamonix, sites beaucoup plus fermés aux apports exogènes, a permis de calculer les contributions des

émissions de la combustion de la biomasse à la masse des PM_{10} au cours des trois premiers hivers du projet DECOMBIO.

L'ensemble de ces travaux, à ce stade, ne permet finalement pas de conclure sur un effet marquant des changements de dispositifs de chauffage au bois les plus anciens sur les concentrations en particules et sur leur composition chimique. En effet, même si une diminution des concentrations des particules et de certains de leurs constituants est visible au cours des hivers, la météo joue un rôle également déterminant dans ces évolutions de concentrations, qu'il est nécessaire de prendre en compte.

L'étude de la météorologie locale constitue un sujet d'étude important pour comprendre les évolutions des concentrations au sein de la vallée de l'Arve. L'influence des inversions de température sur les concentrations, rapidement évoquée au sein de cette thèse, constitue un des objets de la thèse de J. Allard débutée en octobre 2015 (LGGE / LCME, financement ADEME). En effet, le fait d'affiner nos connaissances sur les mécanismes entrant en jeu lors des épisodes de pollution dans la vallée de l'Arve permettra une meilleure prévision et anticipation de ces épisodes.

Les outils mis en place au cours de ces travaux de thèse, réalisés lors des premières années du projet DECOMBIO, seront utilisés comme aide pour permettre d'évaluer l'efficacité de la politique de rénovation des appareils domestiques de chauffage au bois sur la qualité de l'air dans la vallée de l'Arve, une évaluation fiable ne pouvant être réalisée qu'en confrontant les données issues des mesures de polluants, les estimations des émissions dans un cadastre local et les conditions météorologiques.

Il pourra aussi être retenu que le jeu de données important acquis au cours des premières années du projet DECOMBIO pourra permettre l'étude approfondie de sources mises en évidence durant cette thèse, mais dont l'étude ne constituait pas le sujet du projet, telles que les sources biogéniques ou encore crustales. De nombreuses observations intéressantes ont été faites, sans être développées ici.

Un point important est que l'approche utilisée dans ces travaux de thèse pour l'identification et la contribution des sources au sein d'un environnement complexe que représente la vallée de l'Arve est basée sur l'utilisation de composés organiques variés et de composés provenant d'une spéciation poussée de la matière carbonée. Cette méthodologie constitue un outil pouvant encore être développé par l'ajout d'autres composés organiques, tels que les méthyl-nitrocatechols, composés secondaires de la combustion de la biomasse, et étendue sur d'autres sites afin d'affiner l'identification des sources d'émission de PM_{10} .

Finalement, dans le but d'estimer simplement et rapidement la contribution de la combustion de la biomasse, il serait intéressant de déterminer les ratios spécifiques PM_{wb}/BC_{wb} sur un grand nombre de sites pouvant alors conduire à une estimation d'une valeur moyenne de ce coefficient selon les différentes typologies de ces sites. Ainsi, ces coefficients pourraient être utilisés en vue d'une utilisation sur le long terme par les AASQA dans la perspective du déploiement des mesures par Aethalomètres. Des outils efficaces seraient ainsi à disposition pour l'évaluation des actions menées dans le but de diminuer les émissions par le chauffage au bois résidentiel (par exemple dans le cadre du PPA de Grenoble).

TABLE DES FIGURES

Figure 1 : Représentation schématique des effets radiatifs direct, semi-direct et indirects (Source : IPCC, 2007)	7
Figure 2 : Estimation du forçage radiatif en 2011 par rapport à 1750 (Source : IPCC, 2013)...	7
Figure 3 : Distribution en nombre et en volume des particules atmosphériques en fonction du diamètre (Seinfeld and Pandis, 2006)	11
Figure 4 : Distribution en taille de plusieurs types d'aérosols à Claremont, CA (Wall et al., 1988).....	12
Figure 5 : Échelles spatiale et temporelle de composés atmosphériques (Seinfeld and Pandis, 1998)	13
Figure 6 : Schémas des mouvements verticaux et horizontaux des masses d'air (Delmas et al., 2005 ; Météo France).....	14
Figure 7 : Cycle atmosphérique des aérosols (Pöschl, 2005).....	15
Figure 8 : Composition chimique des PM ₁₀ pour des sites alpins de différentes typologies (Gianini et al., 2012b).....	15
Figure 9 : Contributions relatives des facteurs PMF à des espèces chimiques sur des sites suisses de typologies différentes (Basel, Bern et Zürich) (Gianini et al., 2012a).....	17
Figure 10 : Approche ratio-ratio B(ghi)P/EC vs IP/EC pour visualiser les différentes sources d'émission de PM en air ambiant (Robinson et al., 2006).....	22
Figure 11 : Méthodologies d'estimation des contributions des sources de particules basées sur des modèles récepteurs (Viana et al., 2008) (PCA : Principal Components Analysis - PMF : Positive Matrix Factorization - ME-2 : Multilinear Engine 2 - COPREM : CONstrained Physical REceptor Model - CMB : Chemical Mass Balance)	26
Figure 12 : Exemple de résultats d'identification de facteurs sources par le modèle PMF à partir de données de métaux et d'espèces ioniques caractérisant l'aérosol (OM = 1,6 × OC) (Yuan et al., 2006)	29
Figure 13 : Dépendance spectrale du coefficient d'absorption au cours de campagnes d'hiver et d'été à Roveredo et lors d'un feu de bois réalisé en laboratoire - Les lignes pleines correspondent aux exposants Ångström adaptés à chaque longueur d'onde (370 - 950 nm) (Sandradewi et al., 2008b)	31
Figure 14 : Contributions moyennes des sources aux PM ₁₀ mesurées en Toscane (Italie) au cours des différentes périodes d'échantillonnage et les jours de dépassement du seuil européen de 50 µg.m ⁻³ (Nava et al., 2015)	33
Figure 15 : Estimation des sources d'émission de PM _{2,5} au cours de l'hiver 2003/2004 (Novembre 2003 - Février 2004) (Ward et al., 2006b).....	35
Figure 16 : Moyennes hivernales des concentrations (a) de PM _{2,5} et (b) de HAP (somme de 14 HAP) mesurées à Libby, Montana, sur les quatre hivers du programme (Ward et al., 2009)	36
Figure 17 : Moyennes hivernales des concentrations en lévoglucosan et des fractions de PM _{2,5} mesurées à Libby, Montana (Bergauff et al., 2009)	36
Figure 18 : Contributions moyennes des sources de PM ₁₀ à Lanslebourg Mont-Cenis (Besombes et al., 2014)	37

Figure 19 : Brises de pente et brises de vallée (Delmas et al., 2005).....	38
Figure 20 : Schéma explicatif d'une inversion de température (Source : Airparif).....	39
Figure 21 : Couche d'inversion thermique dans la vallée de l'Arve en décembre 2014 (Source : Air Rhône-Alpes).....	39
Figure 22 : Émissions annuelles globales de PM ₁₀ en 2010 en région Rhône-Alpes, Savoie et Vallée de l'Arve (PPA de la Vallée de l'Arve, 2012).....	40
Figure 23 : Cartographie régionale et de la vallée de l'Arve du nombre de jours de dépassement du seuil de PM ₁₀ autorisé et concentration moyenne annuelle en PM ₁₀ en vallée de l'Arve pour l'année 2013 (Source : Air Rhône-Alpes).....	41
Figure 24 : Localisation des sites de mesure (Source : Géoportail).....	47
Figure 25 : Vue globale et schéma du principe de fonctionnement d'un préleveur Digitel DA-80 (Source : Digitel).....	48
Figure 26 : Principe de fonctionnement de l'instrument TEOM-FDMS (TEOM 1400ab et FDMS 8500c) (Source : ECOMESURE).....	50
Figure 27 : Photo d'un Aethalomètre modèle AE33.....	51
Figure 28 : Illustration de la technologie « Dual Spot ».....	51
Figure 29 : Évolution de la TKE mesurée sur le site de Kennecott situé à South Jordan (Utah, USA) (1585 m d'altitude). Les zones grisées représentent deux épisodes d'inversion persistants (Holmes et al., 2015).....	52
Figure 30 : Photo du Lidar vent installé à Passy.....	53
Figure 31 : Photo d'un TinyTag et de l'installation sur site.....	53
Figure 32 : Schéma représentant les fractions de filtre utilisées pour chaque analyse.....	54
Figure 33 : Schéma de principe de l'analyseur EC/OC (Birch and Cary, 1996).....	55
Figure 34 : Bilan des mesures réalisées sur les trois sites du projet.....	65
Figure 35 : Comparaison des concentrations journalières des PM ₁₀ sur les trois sites d'étude et d'autres sites français et représentation des jours de dépassement du seuil de 50 µg.m ⁻³ en moyenne journalière (Représentation de type Boxplot avec indication de la valeur moyenne (carré noir), de la médiane (barre horizontale), des valeurs max et min (croix) - 50 % des valeurs se situent dans l'amplitude délimitée par la boîte et 80 % des valeurs dans l'amplitude des barres verticales).....	69
Figure 36 : Concentrations journalières des PM ₁₀ sur les trois sites du projet (H : hiver (déc., janv., fév.), P : printemps (mars, avr., mai), E : été (juin, juil., août), A : automne (sept., oct., nov.)).....	70
Figure 37 : Évolutions temporelles des concentrations en PM ₁₀ et des gradients de température en moyennes horaires du 1 ^{er} décembre 2013 au 31 janvier 2014.....	71
Figure 38 : Bilans de masse moyens des PM ₁₀ pour les trois sites d'étude de la vallée de l'Arve durant l'hiver 2013/2014 (novembre 2013 à février 2014).....	74
Figure 39 : Bilans de masse moyens des PM ₁₀ pour les trois sites d'étude de la vallée de l'Arve lors des jours sans inversion thermique et avec la présence d'une inversion, au cours de l'hiver 2013/2014.....	75
Figure 40 : Bilans de masse moyens des PM ₁₀ pour les trois sites d'étude de la vallée de l'Arve durant l'été 2014 (juin à août 2014).....	77

Figure 41 : Contribution relative aux PM ₁₀ de chaque ion majoritaire pour les trois sites d'études et un site en région Rhône-Alpes (Grenoble) pour les quatre saisons de l'année 2013/2014	78
Figure 42 : Ratio NO ₃ ⁻ /nssSO ₄ ²⁻ pour chaque saison de l'année 2013/2014.....	80
Figure 43 : Évolution temporelle des concentrations (a) en Ca ²⁺ et (b) des métaux Fe et Mn pour les trois sites d'étude et Grenoble	81
Figure 44 : Évolution temporelle de la composition chimique des PM ₁₀ (les contributions en nssSO ₄ ²⁻ , sel de mer et poussières crustales sont calculées suivant les équations données en partie A.2 ; à Chamonix et Marnaz, les acides organiques n'ont pas été analysés, sauf quelques échantillons à Marnaz) (1 : épisode de pollution intensifié par les activités agricoles, 2 et 3 : épisodes de poussières sahariennes).....	83
Figure 45 : Profil chimique des n-alcanes pour les trois sites d'étude en période estivale (juin à août 2014)	83
Figure 46 : Évolution saisonnière du ratio EC/OC pour les trois sites d'étude au cours de l'année 2013/2014	85
Figure 47 : Évolution saisonnière des contributions des hopanes à la matière organique au cours de l'année 2013/2014 (H : hiver (déc., janv., fév.), P : printemps (mars, avr., mai), E : été (juin, juil., août), A : automne (sept., oct., nov.))	86
Figure 48 : Évolution temporelle de la somme des BNT et des HAP particulières à Passy et représentation en boxplot des concentrations hivernales (nov., déc., janv., fév.) 2013/2014 de la somme des BNT pour les trois sites d'étude.....	87
Figure 49 : Approche ratio-ratio (a) B(ghi)P/EC vs IP/EC et (b) H30/EC vs H29/EC pour les trois sites d'étude et différents profils d'émissions issus de la littérature	87
Figure 50 : Concentrations en lévoglucosan mesurées lors des différents hivers du projet (hiver : de novembre à février).....	94
Figure 51 : Corrélations entre lévoglucosan et OC à Marnaz, Passy et Chamonix lors des hivers 2013/2014, 2014/2015 et 2015/2016 (de novembre à février)	96
Figure 52 : Profils en méthoxyphénols obtenus sur les trois sites d'étude lors des hivers 2013/2014 et 2015/2016 et issus de la littérature	98
Figure 53 : Évolutions temporelles des concentrations en méthyl-nitrocatechols, lévoglucosan et NO ₂ entre le 2 novembre 2013 et le 30 avril 2014 pour les trois sites d'étude	100
Figure 54 : Profils chimiques saisonniers des HAP particulières en concentration relative pour les trois sites d'étude ((a) hiver et (b) été) et (c) profils d'émissions issus de la littérature	103
Figure 55 : Évolution temporelle du gradient thermique mesuré entre 583 m et 684 m et des concentrations en traceurs de la combustion de la biomasse et en hopanes mesurés à Passy au cours de l'hiver 2013/2014	105
Figure 56 : Évolution temporelle des concentrations en moyenne journalière de BC _{wood burning} et BC _{fossil fuel} pour les trois sites du projet	107
Figure 57 : Profils journaliers (a) des concentrations en BC _{total} et (b) de la contribution de la combustion de la biomasse au BC pour les trois sites d'étude. Représentations de type boxplot en moyenne quart-horaire des données obtenues les jours de semaines lors des trois hivers du projet (novembre à février)	109

Figure 58 : Évolution temporelle de la concentration en BC et du gradient de température entre 583 et 684 m à Passy en moyenne quart-horaire du 12 au 20 décembre 2013.....	109
Figure 59 : Corrélation entre EC et BC _{total} à Marnaz, Passy et Chamonix lors des hivers 2013/2014, 2014/2015 et 2015/2016 (novembre à février)	111
Figure 60 : Corrélation entre lévoglucosan et BC _{wood burning} à Marnaz, Passy et Chamonix lors des hivers 2013/2014, 2014/2015 et 2015/2016 (novembre à février).....	112
Figure 61 : Comparaison des concentrations du TC _{Non-Fossile} avec celles (a) du lévoglucosan et (b) des polyols lors de l'hiver 2013/2014 pour les sites de Passy et Chamonix.....	113
Figure 62 : Schéma des étapes d'optimisation du modèle PMF	119
Figure 63 : Profils (a) « sulfate-rich » et (b) « nitrate-rich » identifiés sur les trois sites d'étude avec l'approche PMF « classique ».....	122
Figure 64 : Profils (a) « biogéniques secondaires » et (b) « biogéniques primaires » identifiés sur les trois sites d'étude avec l'approche PMF « classique »	123
Figure 65 : Profils « poussières crustales » identifiés sur les trois sites d'étude avec l'approche PMF « classique ».....	123
Figure 66 : Profils « sels de mer / sel de route » identifiés sur les trois sites d'étude avec l'approche PMF « classique »	124
Figure 67 : Profils « véhiculaires » identifiés sur les trois sites d'étude avec l'approche PMF « classique ».....	125
Figure 68 : Profils « procédés industriels » identifiés à Passy avec l'approche PMF « classique »	125
Figure 69 : Profils et évolutions temporelles du facteur « combustion de biomasse » par l'approche PMF « classique »	127
Figure 70 : Profils « véhiculaires/industriels » identifiés à Marnaz avec l'approche PMF « étendue ».....	129
Figure 71 : Profils et évolutions temporelles du facteur « combustion de biomasse » par l'approche PMF « étendue »	130
Figure 72 : Profils et évolutions temporelles du facteur « combustion de biomasse » par l'approche PMF/ME-2	133
Figure 73 : Profils et évolutions temporelles du facteur « combustion de biomasse » par l'approche PMF/ME-2 avec les données issues du modèle Aethalomètre et celles de l'analyse du radiocarbone	136
Figure 74 : Contributions relatives en moyennes hivernales des sources de PM ₁₀ identifiées par les différentes approches PMF.....	138
Figure 75 : Contributions relatives au carbone total en moyennes hivernales des sources de PM ₁₀ identifiées par les différentes approches PMF et contributions des parts fossile et non-fossile obtenues par l'analyse du radiocarbone (Bonvalot et al., 2016).....	139
Figure 76 : Contributions relatives en moyennes estivales des sources de PM ₁₀ identifiées par les différentes approches PMF.....	140
Figure 77 : Contributions relatives au carbone total en moyennes estivales des sources de PM ₁₀ identifiées par les différentes approches PMF et contributions des parts fossile et non-fossile obtenues par l'analyse du radiocarbone (Bonvalot et al., 2016)	141

Figure 78 : Composition (a) des PM_{10} et (b) de l'OC du facteur « combustion de la biomasse » obtenu dans cette étude et issu des profils de la base de données SPECIEUROPE (Bernardoni et al., 2011; Larsen et al., 2012)	142
Figure 79 : Contributions des sources estimées par l'approche PMF/ME-2 avec les données issues du modèle Aethalomètre et les données issues de l'analyse du radiocarbone pour l'année 2013/2014 ($\mu g.m^{-3}$)	143
Figure 80 : Contributions des sources estimées par l'approche PMF/ME-2 avec les données issues du modèle Aethalomètre et les données issues de l'analyse du radiocarbone en moyenne hivernale (hiver 2013/2014) hors épisodes de pollution ($PM_{10} < 50 \mu g.m^{-3}$) et lors d'épisodes de pollution ($PM_{10} > 50 \mu g.m^{-3}$)	144
Figure 81 : Comparaison des concentrations en lévoglucosan et BC_{wb} estimées dans le facteur « combustion de la biomasse » du modèle PMF et déterminées par l'analyse chimique des PM_{10} ou par Aethalomètre pour les trois sites d'étude	146
Figure 82 : Évolution temporelle des concentrations en moyenne journalière des PM_{10} et des $PM_{wood\ burning}$ ainsi que de la contribution de $PM_{wood\ burning}$ aux PM_{10} pour les trois sites du projet (coefficient utilisé : PM_{wb}/BC_{wb}).....	150
Figure 83 : Fraction de PM_{wb} sur chacun des trois sites d'étude et pour les trois hivers du projet (Novembre - Février) selon les concentrations de PM_{10} totales inférieures à $50 \mu g.m^{-3}$ (remplissage uni) ou supérieures à $50 \mu g.m^{-3}$ (hachuré) (coefficient utilisé : PM_{wb}/BC_{wb})	151
Figure 84 : Photos des différentes stations de mesure de la vallée de l'Arve utilisées pour le projet.....	190
Figure 85 : Localisation des capteurs de température et d'humidité relative (Source : Google Earth)	191
Figure 86 : Profils altimétriques des capteurs de température et d'humidité relative installés dans la vallée de l'Arve (Source : Géoportail)	192
Figure 87 : Chromatogramme d'analyse des HAP en HPLC-Fluo.....	193
Figure 88 : Chromatogramme d'analyse des HAP méthylés et soufrés en GC-MS (chromatogramme d'un étalon en bas et d'un échantillon en haut).....	193
Figure 89 : Chromatogramme d'analyse des alcanes en GC-MS (chromatogramme d'un étalon en vert et d'un échantillon en violet)	194
Figure 90 : Chromatogramme d'analyse des méthoxyphénols et stérol en GC-MS (chromatogramme d'un étalon en rouge et d'un échantillon en vert).....	194
Figure 91 : Limites de détection analytiques, coefficients de variation, limites de quantification et rendements d'extraction moyens pour chaque composé analysé	198
Figure 92 : Performances statistiques obtenues par l'approche PMF/ME-2 avec les données Aethalomètre.....	199
Figure 93 : Profils chimiques et temporels de chaque facteur identifié à Marnaz avec l'approche PMF « classique ».....	201
Figure 94 : Profils chimiques et temporels de chaque facteur identifié à Chamonix avec l'approche PMF « classique »	202
Figure 95 : Profils chimiques et temporels de chaque facteur identifié à Passy avec l'approche PMF « classique ».....	203

Figure 96 : Profils chimiques et temporels de chaque facteur identifié à Marnaz avec l'approche PMF « étendue »	204
Figure 97 : Profils chimiques et temporels de chaque facteur identifié à Chamonix avec l'approche PMF « étendue »	205
Figure 98 : Profils chimiques et temporels de chaque facteur identifié à Passy avec l'approche PMF « étendue »	206
Figure 99 : Profils chimiques et temporels de chaque facteur identifié à Marnaz avec l'approche PMF/ME-2	207
Figure 100 : Profils chimiques et temporels de chaque facteur identifié à Chamonix avec l'approche PMF/ME-2	208
Figure 101 : Profils chimiques et temporels de chaque facteur identifié à Passy avec l'approche PMF/ME-2	209
Figure 102 : Profils chimiques et temporels de chaque facteur identifié à Marnaz avec l'approche PMF/ME-2 utilisant les données du modèle Aethalomètre	210
Figure 103 : Profils chimiques et temporels de chaque facteur identifié à Chamonix avec l'approche PMF/ME-2 utilisant les données du modèle Aethalomètre	211
Figure 104 : Profils chimiques et temporels de chaque facteur identifié à Passy avec l'approche PMF/ME-2 utilisant les données du modèle Aethalomètre	212
Figure 105 : Profils chimiques et temporels de chaque facteur identifié à Marnaz avec l'approche PMF/ME-2 utilisant les données du modèle Aethalomètre et celles de l'analyse du radiocarbone	213
Figure 106 : Profils chimiques et temporels de chaque facteur identifié à Chamonix avec l'approche PMF/ME-2 utilisant les données du modèle Aethalomètre et celles de l'analyse du radiocarbone	214
Figure 107 : Profils chimiques et temporels de chaque facteur identifié à Passy avec l'approche PMF/ME-2 utilisant les données du modèle Aethalomètre et celles de l'analyse du radiocarbone	215

TABLE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Valeurs limites et valeurs cibles des polluants surveillés définies par le Code de l'environnement - Article R221-1 (PPA de la Vallée de l'Arve, 2012)	9
Tableau 2 : Caractéristiques des sites de mesure	47
Tableau 3 : Programmes de température utilisés pour l'analyse de l'OC et de l'EC.....	55
Tableau 4 : Paramètres utilisés pour l'extraction (Flush volume : quantité de solvant utilisée pour rincer la cellule (en % du volume de la cellule) - Cycle : nombre de cycles phase statique + rinçage).....	56
Tableau 5 : Programmes d'élution et du détecteur pour l'analyse de 16 HAP en HPLC-Fluo.	57
Tableau 6 : Paramètres d'analyse des GC-MS	58
Tableau 7 : Composés organiques (apolaires et polaires) analysés en GC-MS.....	59
Tableau 8 : Limites de détection moyennes, minimales et maximales pour les différentes familles de composés analysés	61
Tableau 9 : Coefficients de variation moyens, minimaux et maximaux pour les différentes familles de composés analysés	62
Tableau 10 : Limites de quantification moyennes, minimales et maximales pour les différentes familles de composés analysés	63
Tableau 11 : Rendements d'extraction moyens, minimaux et maximaux pour les différentes familles de composés analysés	64
Tableau 12 : Taux de succès des prélèvements sur filtres sur l'ensemble des campagnes des trois ans du projet et taux de fonctionnement des trois Aethalomètres depuis leur mise en service.....	65
Tableau 13 : Synthèse des prélèvements en vallée de l'Arve (* : échantillons supplémentaires obtenus depuis le 22/07/2013 dans le cadre du programme Part'Aera).....	66
Tableau 14 : Concentrations moyennes en lévoglucosan, mannosan et galactosan (ng.m^{-3}) observées sur chaque site au cours des trois hivers du projet (moyenne (min - max))	93
Tableau 15 : Ratios entre les concentrations de lévoglucosan et de mannosan pour les trois sites d'étude au cours des trois hivers du projet (moyenne (min - max)).....	93
Tableau 16 : Contributions du lévoglucosan à la masse des PM_{10} et de l'OC lors des trois hivers du projet (moyenne (min - max)).....	95
Tableau 17 : Concentrations en méthoxyphénols, contributions des méthoxyphénols à la masse de l'OC et ratio entre les concentrations de guaïacyl acétone et de sinapyl aldéhyde pour les trois sites d'étude (moyenne (min - max))	97
Tableau 18 : Concentrations moyennes de la somme de méthyl-nitrocatéchols (ng.m^{-3}) observées sur chaque site au cours des hivers du projet (moyenne (min - max))	98
Tableau 19 : Ratios entre les concentrations de K^+ et de lévoglucosan pour les trois sites d'étude en fonction des saisons (hiver (nov., déc., janv., fév.), printemps (mars, avr., mai), été (juin, juil., août), automne (sept., oct.)) (moyenne (min - max))	101
Tableau 20 : Concentrations en K^+ et contributions du K^+ à la masse des PM_{10} lors des trois hivers du projet (moyenne (min - max)).....	101
Tableau 21 : Concentrations en B(a)P et HAP _{particulaires} (ng.m^{-3}) observées sur chaque site au cours du premier et du troisième hiver du projet (moyenne (min - max))	102

Tableau 22 : Concentrations moyennes des HULIS _{ws} observées sur chaque site au cours de l'hiver 2013/2014 (novembre à février) et de l'été 2014 (juin à août) (moyenne (min - max)) et coefficients de corrélation de Pearson R entre les concentrations en HULIS et celles en lévoglucosan et en oxalate	104
Tableau 23 : Concentrations moyennes de BC _{total} et contributions moyennes de la combustion de la biomasse (BB) au BC _{total} sur les trois sites d'étude (hiver : novembre à février, été : juin à août)	108
Tableau 24 : Paramètres d'entrée utilisés pour l'analyse PMF « classique » (en bleu sont présentées les espèces définies comme « faibles » et en noir les espèces définies comme « fortes »).....	120
Tableau 25 : Ratios PM _{wb} /traceur déterminés grâce aux concentrations en lévoglucosan et BC _{wb} mesurées (moyenne ± écart-type) (hiver : nov., déc., janv., fév. ; été : juin, juil., août ; saisons intermédiaires : mars, avr., mai, sept., oct.)	146
Tableau 26 : Résumé des rapports déterminés dans la littérature : a) Gianini et al. (2012a) ; b) Piot (2011) ; c) Larsen et al. (2012) ; d) Schmidl et al. (2008b) ; e) Petit (2014) ; f) Szidat et al. (2007) ; g) Favez et al. (2015) ; h) cette étude.....	147
Tableau 27 : Contributions des PM _{wb} aux PM ₁₀ calculées à partir des ratios PM _{wb} /BC _{wb} ou PM _{wb} /lévoglucosan estimés lors de cette étude	149
Tableau 28 : Performances statistiques obtenues par l'approche PMF « classique ».....	199
Tableau 29 : Performances statistiques obtenues par l'approche PMF « étendue ».....	199
Tableau 30 : Performances statistiques obtenues par l'approche PMF/ME-2.....	199
Tableau 31 : Performances statistiques obtenues par l'approche PMF/ME-2 avec les données Aethalomètre et les données issues de l'analyse du radiocarbone	200

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Ackerman, A.S., Toon, O.B., Stevens, D.E., Heymsfield, A.J., Ramanathan, V., Welton, E.J., 2000. Reduction of Tropical Cloudiness by Soot. *Science*. 288, 1042-1047.
- 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.
- Air APS, 2011. Etat des lieux de la qualité de l'air et impact du brulage du bois sur la commune de Lanslebourg Mont-Cenis 44 p.
- Air Rhône-Alpes, 2011. Cadastre 2000-2008 des émissions atmosphériques en Rhône-Alpes – Méthodologie et résultats, 48 p.
- Air Rhône-Alpes, 2012. Influence des pratiques de viabilité hivernale sur les concentrations de PM10, 58 p.
- Airparif, Liens entre qualité de l'air et météo. <http://www.airparif.asso.fr/> (last access: Janvier 2016).
- Alastuey, A., Querol, X., Aas, W., Lucarelli, F., Perez, N., Moreno, T., Cavalli, F., Areskoug, H., Balan, V., Catrambone, M., Ceburnis, D., Cerro, J.C., Conil, S., Gevorgyan, L., Hueglin, C., Imre, K., Jafrezzo, J.L., Leeson, S.R., Mihalopoulos, N., Mitosinkova, M., Pey, J., Putaud, J.P., Riffault, V., Ripoll, A., Sciare, J., Sellegri, K., Spindler, G., Yttri, K.E., 2016. Geochemistry of PM10 over Europe during the EMEP intensive measurement periods in summer 2012 and winter 2013. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 2016, 1-37.
- Albrecht, B.A., 1989. Aerosols, Cloud Microphysics, and Fractional Cloudiness. *Science*. 245, 1227-1230.
- Alleman, L.Y., Lamaison, L., Perdrix, E., Robache, A., Galloo, J.-C., 2010. PM10 metal concentrations and source identification using positive matrix factorization and wind sectoring in a French industrial zone. *Atmospheric Research*. 96, 612-625.
- Allen, A.G., Nemitz, E., Shi, J.P., Harrison, R.M., Greenwood, J.C., 2001. Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom. *Atmospheric Environment*. 35, 4581-4591.
- Almeida, S.M., Pio, C.A., Freitas, M.C., Reis, M.A., Trancoso, M.A., 2005. Source apportionment of fine and coarse particulate matter in a sub-urban area at the Western European Coast. *Atmospheric Environment*. 39, 3127-3138.
- Altieri, K.E., Carlton, A.G., Lim, H.-J., Turpin, B.J., Seitzinger, S.P., 2006. Evidence for Oligomer Formation in Clouds: Reactions of Isoprene Oxidation Products. *Environmental Science & Technology*. 40, 4956-4960.
- Amann, M., Bertok, I., Cofala, J., Gyarmas, F., Heyes, C., Klimont, Z., Schöpp, W., Winiwarter, W., 2005. Baseline scenarios for the Clean Air For Europe (CAFE) programme. Final Report, 90 p.
- Amato, F., Alastuey, A., Karanasiou, A., Lucarelli, F., Nava, S., Calzolari, G., Severi, M., Becagli, S., Gianelle, V., Colombi, C., 2015. AIRUSE-LIFE+: a harmonized PM speciation and source apportionment in 5 Southern European cities. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*. 15, 23989-24039.
- Amato, F., Nava, S., Lucarelli, F., Querol, X., Alastuey, A., Baldasano, J.M., Pandolfi, M., 2010. A comprehensive assessment of PM emissions from paved roads: Real-world

- Emission Factors and intense street cleaning trials. *Science of The Total Environment*. 408, 4309-4318.
- Amato, F., Pandolfi, M., Escrig, A., Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Perez, N., Hopke, P.K., 2009. Quantifying road dust resuspension in urban environment by Multilinear Engine: A comparison with PMF2. *Atmospheric Environment*. 43, 2770-2780.
- Anastasio, C., Martin, S.T., 2001. Atmospheric nanoparticles. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 44, 293-349.
- Anttila, P., Paatero, P., Tapper, U., Järvinen, O., 1995. Source identification of bulk wet deposition in Finland by positive matrix factorization. *Atmospheric Environment*. 29, 1705-1718.
- Arimoto, R., Duce, R.A., Savoie, D.L., Prospero, J.M., Talbot, R., Cullen, J.D., Tomza, U., Lewis, N.F., Ray, B.J., 1996. Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during PEM-West A. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 101, 2011-2023.
- Arnold, S., Pierce, G., Kenniston, G.E., Osterburg, R.D., 1993. The Crested Butte Experiment: An air quality analysis scheme to identify particulate impacts associated with a woodstove replacement program. *Air & Waste Management Association Annual Meeting* 16, 91-130.134.
- Atmo France, 2016. La Loi sur l'Air. <http://www.atmo-france.org/fr/> (last access: Janvier 2016).
- 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. *Atmos. Chem. Phys.* 7, 661-675.
- Baduel, C., Voisin, D., Jaffrezo, J., 2009. Comparison of analytical methods for HULIS measurements in atmospheric particles. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*. 9, 6787-6825.
- Baduel, C., Voisin, D., Jaffrezo, J.L., 2010. Seasonal variations of concentrations and optical properties of water soluble HULIS collected in urban environments. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 4085-4095.
- Bard, E., Tuna, T., Fagault, Y., Bonvalot, L., Wacker, L., Fahrni, S., Synal, H.-A., 2015. AixMICADAS, the accelerator mass spectrometer dedicated to ¹⁴C recently installed in Aix-en-Provence, France. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 361, 80-86.
- Bari, M.A., Baumbach, G., Kuch, B., Scheffknecht, G., 2009. Wood smoke as a source of particle-phase organic compounds in residential areas. *Atmospheric Environment*. 43, 4722-4732.
- Bari, M.A., Baumbach, G., Kuch, B., Scheffknecht, G., 2010. Temporal variation and impact of wood smoke pollution on a residential area in southern Germany. *Atmospheric Environment*. 44, 3823-3832.
- Bauer, H., Schueller, E., Weinke, G., Berger, A., Hitzemberger, 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.
- Belis, C., Gianelle, V., De Stefani, G., Colombi, C., Magnani, T., 2008. The Influence Of Orography And Meteorology On The Spatial Distribution Of Pollutants In The Alpine City Of Sondrio (Northern Italy). *Chemical Engineering Transactions*. 16, 153-160.
- Belis, C.A., Cancelinha, J., Duane, M., Forcina, V., Pedroni, V., Passarella, R., Tanet, G., Douglas, K., Piazzalunga, A., Bolzacchini, E., Sangiorgi, G., Perrone, M.G., Ferrero, L., Fermo, P., Larsen, B.R., 2011. Sources for PM air pollution in the Po Plain, Italy: I. Critical comparison of methods for estimating biomass burning contributions to benzo(a)pyrene. *Atmospheric Environment*. 45, 7266-7275.

- Belis, C.A., Favez, O., Harrison, R.M., Larsen, B.R., Amato, F., El Haddad, I., Hopke, P.K., Nava, S., Paatero, P., Prévôt, A., 2014. European Guide on Air Pollution Source Apportionment with Receptor Models. Publications Office.
- Belis, C.A., Karagulian, F., Larsen, B.R., Hopke, P.K., 2013. Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe. *Atmospheric Environment*. 69, 94-108.
- Bergauff, M., Ward, T., Noonan, C., Palmer, C.P., 2008. Determination and evaluation of selected organic chemical tracers for wood smoke in airborne particulate matter. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 88, 473-486.
- Bergauff, M.A., Ward, T.J., Noonan, C.W., Palmer, C.P., 2009. The effect of a woodstove changeout on ambient levels of PM_{2.5} and chemical tracers for woodsmoke in Libby, Montana. *Atmospheric Environment*. 43, 2938-2943.
- Berico, M., Luciani, A., Formignani, M., 1997. Atmospheric aerosol in an urban area—measurements of TSP and PM₁₀ standards and pulmonary deposition assessments. *Atmospheric Environment*. 31, 3659-3665.
- Bernardoni, V., Vecchi, R., Valli, G., Piazzalunga, A., Fermo, P., 2011. PM₁₀ source apportionment in Milan (Italy) using time-resolved data. *Science of The Total Environment*. 409, 4788-4795.
- Berresheim, H., Wine, P., Davis, D., 1995. Sulfur in the atmosphere. *Composition, Chemistry, and Climate of the Atmosphere*, 251-307.
- Bertrand, A., Stefenelli, G., Bruns, E., Pieber, S., Temime-Roussel, B., Klein, F., Slowik, J., Prevot, A.S.H., El Haddad, I., H., W., Marchand, N., 2016. Chemical characterization by TAG-AMS of the Organic Aerosol of wood combustion emissions: comparison of pellet and logwood stoves. European Aerosol Conference. France.
- Besombes, J.-L., Carteret, M., Golly, B., Brulfert, G., Collet, S., Rogaume, C., Rogaume, Y., 2014. Evaluation des impacts sur la qualité de l'air des actions de modernisation du parc d'appareils de chauffage au bois à Lanslebourg – Rapport final. ADEME, 149 p.
- Besombes, J.L., Cozic, J., Duval, M., Hulin, A., Jaffrezo, J.L., Pakulic, C., Piot, C., Racher, A., 2011. Particul'Air : Etude inter-régionale de la pollution particulaire en zone rurale – Rapport final. ADEME, 168 p.
- Birch, M.E., Cary, R.A., 1996. Elemental Carbon-Based Method for Monitoring Occupational Exposures to Particulate Diesel Exhaust. *Aerosol Science and Technology*. 25, 221-241.
- Bodhaine, B.A., 1995. Aerosol absorption measurements at Barrow, Mauna Loa and the south pole. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 100, 8967-8975.
- Boman, C., Nordin, A., Boström, D., Öhman, M., 2004. Characterization of Inorganic Particulate Matter from Residential Combustion of Pelletized Biomass Fuels. *Energy & Fuels*. 18, 338-348.
- Bond, T.C., Doherty, S.J., Fahey, D., Forster, P., Berntsen, T., DeAngelo, B., Flanner, M., Ghan, S., Kärcher, B., Koch, D., 2013. Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 118, 5380-5552.
- Bonvalot, L., Tuna, T., Fagault, Y., Jaffrezo, J.-L., Jacob, V., Chevrier, F., Bard, E., 2016. Estimating contributions from biomass burning and fossil fuel combustion by means of radiocarbon analysis of carbonaceous aerosols: application to the Valley of Chamonix. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 1-39.
- Bukowiecki, N., Lienemann, P., Hill, M., Furger, M., Richard, A., Amato, F., Prévôt, A.S.H., Baltensperger, U., Buchmann, B., Gehrig, R., 2010. PM₁₀ emission factors for non-exhaust particles generated by road traffic in an urban street canyon and along a freeway in Switzerland. *Atmospheric Environment*. 44, 2330-2340.
- Buseck, P.R., Adachi, K., 2008. Nanoparticles in the atmosphere. *Elements*. 4, 389-394.

- Callén, M.S., de la Cruz, M.T., López, J.M., Navarro, M.V., Mastral, A.M., 2009. Comparison of receptor models for source apportionment of the PM₁₀ in Zaragoza (Spain). *Chemosphere*. 76, 1120-1129.
- Callén, M.S., Iturmendi, A., López, J.M., 2014. Source apportionment of atmospheric PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons by a PMF receptor model. Assessment of potential risk for human health. *Environmental Pollution*. 195, 167-177.
- Canonaco, F., Crippa, M., Slowik, J.G., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., 2013. SoFi, an IGOR-based interface for the efficient use of the generalized multilinear engine (ME-2) for the source apportionment: ME-2 application to aerosol mass spectrometer data. *Atmos. Meas. Tech*. 6, 3649-3661.
- Cao, F., Zhang, S.-C., Kawamura, K., Zhang, Y.-L., 2015. Inorganic markers, carbonaceous components and stable carbon isotope from biomass burning aerosols in Northeast China. *Science of The Total Environment*.
- 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., 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. *Atmos. Meas. Tech*. 3, 79-89.
- Cazier, F., Dewaele, D., Delbende, A., Nouali, H., Garçon, G., Verdin, A., Courcot, D., Bouhsina, S., Shirali, P., 2011. Sampling analysis and characterization of particles in the atmosphere of rural, urban and industrial areas. *Procedia Environmental Sciences*. 4, 218-227.
- Cesari, D., Donato, A., Conte, M., Merico, E., Giangreco, A., Giangreco, F., Contini, D., 2016. An inter-comparison of PM_{2.5} at urban and urban background sites: Chemical characterization and source apportionment. *Atmospheric Research*. 174-175, 106-119.
- Chan, T.W., Huang, L., Leitch, 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. *Atmos. Chem. Phys*. 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.
- Changez d'Air, 2014. Programme de retrait et de remplacement des vieux appareils de chauffage au bois. <http://www.changezdair.org/> (last access: Mars 2016).
- Charron, A., Degrendele, C., Laongsri, B., Harrison, R.M., 2013. Receptor modelling of secondary and carbonaceous particulate matter at a southern UK site. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 13, 1879-1894.
- Choi, J.-k., Heo, J.-B., Ban, S.-J., Yi, S.-M., Zoh, K.-D., 2013. Source apportionment of PM_{2.5} at the coastal area in Korea. *Science of The Total Environment*. 447, 370-380.
- Chung, S.H., Seinfeld, J.H., 2002. Global distribution and climate forcing of carbonaceous aerosols. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 107, AAC 14-11-AAC 14-33.
- Claes, M., Gysels, K., van Grieken, R., Harrison, R., 1998. Inorganic composition of atmospheric aerosols. *Atmospheric particles*. 5, 95.
- Collet, S., 2002. Emissions liées à la combustion du bois par les foyers domestiques. Rapport INERIS.
- Crespi, A., Bernardoni, V., Calzolari, G., Lucarelli, F., Nava, S., Valli, G., Vecchi, R., 2016. Implementing constrained multi-time approach with bootstrap analysis in ME-2: An application to PM_{2.5} data from Florence (Italy). *Science of The Total Environment*. 541, 502-511.

- Currie, L., 1992. Source apportionment of atmospheric particles. *Environmental Particles*. 1, 3-74.
- 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.
- Dall'Osto, M., Querol, X., Amato, F., Karanasiou, A., Lucarelli, F., Nava, S., Calzolari, G., Chiari, M., 2013. Hourly elemental concentrations in PM_{2.5} aerosols sampled simultaneously at urban background and road site during SAPUSS – diurnal variations and PMF receptor modelling. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 4375-4392.
- Day, D.E., Hand, J.L., Carrico, C.M., Engling, G., Malm, W.C., 2006. Humidification factors from laboratory studies of fresh smoke from biomass fuels. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 111.
- de Oliveira Alves, N., Brito, J., Caumo, S., Arana, A., de Souza Hacon, S., Artaxo, P., Hillamo, R., Teinilä, K., Batistuzzo de Medeiros, S.R., de Castro Vasconcellos, P., 2015. Biomass burning in the Amazon region: Aerosol source apportionment and associated health risk assessment. *Atmospheric Environment*. 120, 277-285.
- Delfino, R.J., Sioutas, C., Malik, S., 2005. Potential Role of Ultrafine Particles in Associations between Airborne Particle Mass and Cardiovascular Health. *Environmental Health Perspectives*. 113, 934-946.
- Delmas, R., Mégie, G., Peuch, V.-H., 2005. *Physique et chimie de l'atmosphère*. Belin. Paris.
- Digitel, 2012. DIGITEL DHA-80 - High Volume Aerosol Sampler (HVS). <http://www.digitel-ag.com> (last access: Avril 2016).
- Dockery, D.W., Pope, C.A., 1994. Acute Respiratory Effects of Particulate Air Pollution. *Annual Review of Public Health*. 15, 107-132.
- Dockery, D.W., Pope, C.A., Xu, X., Spengler, J.D., Ware, J.H., Fay, M.E., Ferris, B.G., Speizer, F.E., 1993. An Association between Air Pollution and Mortality in Six U.S. Cities. *New England Journal of Medicine*. 329, 1753-1759.
- Donaldson, K., Stone, V., Seaton, A., MacNee, W., 2001. Ambient particle inhalation and the cardiovascular system: potential mechanisms. *Environmental Health Perspectives*. 109, 523-527.
- Drinovec, L., Močnik, G., Zotter, P., Prévôt, A.S.H., Ruckstuhl, C., Coz, E., Rupakheti, M., Sciare, J., Müller, T., Wiedensohler, A., Hansen, A.D.A., 2015. The "dual-spot" Aethalometer: an improved measurement of aerosol black carbon with real-time loading compensation. *Atmos. Meas. Tech.* 8, 1965-1979.
- Duce, R.A., Liss, P.S., Merrill, J.T., Atlas, E.L., Buat-Menard, P., Hicks, B.B., Miller, J.M., Prospero, J.M., Arimoto, R., Church, T.M., Ellis, W., Galloway, J.N., Hansen, L., Jickells, T.D., Knap, A.H., Reinhardt, K.H., Schneider, B., Soudine, A., Tokos, J.J., Tsunogai, S., Wollast, R., Zhou, M., 1991. The atmospheric input of trace species to the world ocean. *Global Biogeochemical Cycles*. 5, 193-259.
- Dutton, S.J., Vedal, S., Piedrahita, R., Milford, J.B., Miller, S.L., Hannigan, M.P., 2010. Source apportionment using positive matrix factorization on daily measurements of inorganic and organic speciated PM_{2.5}. *Atmospheric Environment*. 44, 2731-2741.
- Eagle, B., Houck, J., 2007. Final Report: Phase II of the Libby, Montana Woodstove Changeout Program. United States Environmental Protection Agency.
- ECOMESURE, 2014. Analyseur de poussières - TEOM FDMS. <http://www.ecomesure.com/fr> (last access: Avril 2016).
- Edwards, D.P., Emmons, L.K., Gille, J.C., Chu, A., Attié, J.L., Giglio, L., Wood, S.W., Haywood, J., Deeter, M.N., Massie, S.T., Ziskin, D.C., Drummond, J.R., 2006. Satellite-observed pollution from Southern Hemisphere biomass burning. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 111.

- El Haddad, I., 2011. Fractions primaire et secondaire de l'aérosol organique : Méthodologies et application à un environnement urbain méditerranéen, Marseille. Thèse. Université de Provence. 398 p.
- 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., Wortham, H., Piot, C., Besombes, J.L., Cozic, J., Chauvel, C., Armengaud, A., Robin, D., Jaffrezo, J.L., 2011. Primary sources of PM_{2.5} organic aerosol in an industrial Mediterranean city, Marseille. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 2039-2058.
- Eldering, A., Cass, G.R., 1996. Source-oriented model for air pollutant effects on visibility. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 101, 19343-19369.
- Elsasser, M., Crippa, M., Orasche, J., DeCarlo, P.F., Oster, M., Pitz, M., Cyrus, J., Gustafson, T.L., Pettersson, J.B.C., Schnelle-Kreis, J., Prévôt, A.S.H., Zimmermann, R., 2012. Organic molecular markers and signature from wood combustion particles in winter ambient aerosols: aerosol mass spectrometer (AMS) and high time-resolved GC-MS measurements in Augsburg, Germany. *Atmos. Chem. Phys.* 12, 6113-6128.
- EPA, 2015. Burn Wise. <http://www.epa.gov/burnwise> (last access: Février 2016).
- Escrig, A., Monfort, E., Celades, I., Querol, X., Amato, F., Minguillón, M.C., Hopke, P.K., 2009. Application of Optimally Scaled Target Factor Analysis for Assessing Source Contribution of Ambient PM₁₀. *Journal of the Air & Waste Management Association*. 59, 1296-1307.
- Favez, O., Albinet, A., Aujay, R., Jaffrezo, J.-L., Golly, B., Cohen, Y., 2015. Impact de la combustion de biomasse sur les concentrations de PM₁₀ dans 10 agglomérations du programme CARA au cours de l'hiver 2014-2015. INERIS. 24 p.
- 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., Piot, C., 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). *Atmos. Chem. Phys.* 10, 5295-5314.
- Feczko, T., Puxbaum, H., Kasper-Giebl, A., Handler, M., Limbeck, A., Gelencsér, A., Pio, C., Preunkert, S., Legrand, M., 2007. Determination of water and alkaline extractable atmospheric humic-like substances with the TU Vienna HULIS analyzer in samples from six background sites in Europe. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 112.
- Fine, P.M., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2001. Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from Fireplace Combustion of Woods Grown in the Northeastern United States. *Environmental Science & Technology*. 35, 2665-2675.
- 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., 2004a. 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.

- Fine, P.M., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2004b. Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from the Wood Stove Combustion of Prevalent United States Tree Species. *Environmental Engineering Science*. 21, 705-721.
- Forster, P., Ramaswamy, V., Artaxo, P., Berntsen, T., Betts, R., Fahey, D.W., Haywood, J., Lean, J., Lowe, D.C., Myhre, G., J. Nganga, R. Prinn, G. Raga, M.S., Dorland, R.V., 2007. Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing. *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Fraser, M.P., Lakshmanan, K., 2000. Using Levoglucosan as a Molecular Marker for the Long-Range Transport of Biomass Combustion Aerosols. *Environmental Science & Technology*. 34, 4560-4564.
- Garg, B.D., Cadle, S.H., Mulawa, P.A., Groblicki, P.J., Laroo, C., Parr, G.A., 2000. Brake Wear Particulate Matter Emissions. *Environmental Science & Technology*. 34, 4463-4469.
- Gehrig, R., Buchmann, B., 2003. Characterising seasonal variations and spatial distribution of ambient PM10 and PM2.5 concentrations based on long-term Swiss monitoring data. *Atmospheric Environment*. 37, 2571-2580.
- Gelencsér, A., Hoffer, A., Krivácsy, Z., Kiss, G., Molnár, A., Mészáros, E., 2002. On the possible origin of humic matter in fine continental aerosol. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 107, ACH 2-1-ACH 2-6.
- Gelencsér, A., May, B., Simpson, D., Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Puxbaum, H., Caseiro, A., Pio, C., Legrand, M., 2007. Source apportionment of PM2.5 organic aerosol over Europe: Primary/secondary, natural/anthropogenic, and fossil/biogenic origin. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 112.
- Gianini, M.F.D., Fischer, A., Gehrig, R., Ulrich, A., Wichser, A., Piot, C., Besombes, J.L., Hueglin, C., 2012a. Comparative source apportionment of PM10 in Switzerland for 2008/2009 and 1998/1999 by Positive Matrix Factorisation. *Atmospheric Environment*. 54, 149-158.
- Gianini, M.F.D., Gehrig, R., Fischer, A., Ulrich, A., Wichser, A., Hueglin, C., 2012b. Chemical composition of PM10 in Switzerland: An analysis for 2008/2009 and changes since 1998/1999. *Atmospheric Environment*. 54, 97-106.
- Godoy, M.L.D.P., Godoy, J.M., Artaxo, P., 2005. Aerosol source apportionment around a large coal fired power plant—Thermoelectric Complex Jorge Lacerda, Santa Catarina, Brazil. *Atmospheric Environment*. 39, 5307-5324.
- Golly, B., 2014. Étude des sources et de la dynamique atmosphérique de polluants organiques particulaires en vallées alpines : apport de nouveaux traceurs organiques aux modèles récepteurs. Thèse. Université de Grenoble. 303 p.
- Golly, B., Brulfert, G., Berlioux, G., Jaffrezo, J.L., Besombes, J.L., 2015. Large chemical characterisation of PM10 emitted from graphite material production: Application in source apportionment. *Science of The Total Environment*. 538, 634-643.
- Gonçalves, C., Alves, C., Evtyugina, M., Mirante, F., Pio, C., Caseiro, A., Schmidl, C., Bauer, H., Carvalho, F., 2010. Characterisation of PM10 emissions from woodstove combustion of common woods grown in Portugal. *Atmospheric Environment*. 44, 4474-4480.
- Gordon, G.E., 1988. Receptor models. *Environmental Science & Technology*. 22, 1132-1142.
- Graber, E.R., Rudich, Y., 2006. Atmospheric HULIS: How humic-like are they? A comprehensive and critical review. *Atmos. Chem. Phys*. 6, 729-753.
- Graham, B., Guyon, P., Taylor, P.E., Artaxo, P., Maenhaut, W., Glovsky, M.M., Flagan, R.C., Andreae, M.O., 2003. Organic compounds present in the natural Amazonian aerosol:

- characterization by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Geophysical Research*. 108, AAC6-AAC1-13.
- Grosjean, D., Van Cauwenberghe, K., Schmid, J.P., Kelley, P.E., Pitts Jr, J.N., 1978. Identification of C3-C10 aliphatic dicarboxylic acids in airborne particulate matter. *Environmental Science & Technology*. 12, 313-317.
- Handler, M., Puls, C., Zbiral, J., Marr, I., Puxbaum, H., Limbeck, A., 2008. Size and composition of particulate emissions from motor vehicles in the Kaisermühlen-Tunnel, Vienna. *Atmospheric Environment*. 42, 2173-2186.
- Hansen, A.D.A., Conway, T.J., Strele, L.P., Bodhaine, B.A., Thoning, K.W., Tans, P., Novakov, T., 1989. Correlations among combustion effluent species at Barrow, Alaska: Aerosol black carbon, carbon dioxide, and methane. *Journal of Atmospheric Chemistry*. 9, 283-299.
- Harrison, R.M., Jones, A.M., Gietl, J., Yin, J., Green, D.C., 2012. Estimation of the contributions of brake dust, tire wear, and resuspension to nonexhaust traffic particles derived from atmospheric measurements. *Environmental science & technology*. 46, 6523-6529.
- Harrison, R.M., Pio, C.A., 1983. Size-differentiated composition of inorganic atmospheric aerosols of both marine and polluted continental origin. *Atmospheric Environment*. 17, 1733-1738.
- Harrison, R.M., Tilling, R., Romero, M.a.S.C., Harrad, S., Jarvis, K., 2003. A study of trace metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in the roadside environment. *Atmospheric Environment*. 37, 2391-2402.
- Hawthorne, S.B., Miller, D.J., Langenfeld, J.J., Krieger, M.S., 1992. PM-10 high-volume collection and quantitation of semi-and nonvolatile phenols, methoxylated phenols, alkanes, and polycyclic aromatic hydrocarbons from winter urban air and their relationship to wood smoke emissions. *Environmental science & technology*. 26, 2251-2262.
- Heal, M.R., 2013. The application of carbon-14 analyses to the source apportionment of atmospheric carbonaceous particulate matter: a review. *Anal Bioanal Chem*. 406, 81-98.
- Hedberg, E., Johansson, C., Johansson, L., Swietlicki, E., Brorström-Lundén, E., 2006. Is Levoglucosan a Suitable Quantitative Tracer for Wood Burning? Comparison with Receptor Modeling on Trace Elements in Lycksele, Sweden. *Journal of the Air & Waste Management Association*. 56, 1669-1678.
- Heeb, N.V., Forss, A.-M., Brühlmann, S., Lüscher, R., Saxer, C.J., Hug, P., 2006. Three-way catalyst-induced formation of ammonia—velocity- and acceleration-dependent emission factors. *Atmospheric Environment*. 40, 5986-5997.
- Heintzenberg, J., 1989. Fine particles in the global troposphere A review. *Tellus B*. 41B, 149-160.
- Heintzenberg, J., Covert, D.C., Van Dingenen, R., 2000. Size distribution and chemical composition of marine aerosols: a compilation and review. *Tellus B*. 52, 1104-1122.
- Hennigan, C.J., Sullivan, A.P., Collett, J.L., Robinson, A.L., 2010. Levoglucosan stability in biomass burning particles exposed to hydroxyl radicals. *Geophysical Research Letters*. 37.
- Henry, R.C., Lewis, C.W., Hopke, P.K., Williamson, H.J., 1984. Review of receptor model fundamentals. *Atmospheric Environment (1967)*. 18, 1507-1515.
- Heo, J., Dulger, M., Olson, M.R., McGinnis, J.E., Shelton, B.R., Matsunaga, A., Sioutas, C., Schauer, J.J., 2013. Source apportionments of PM2.5 organic carbon using molecular marker Positive Matrix Factorization and comparison of results from different receptor models. *Atmospheric Environment*. 73, 51-61.

- Heo, J.B., Hopke, P.K., Yi, S.M., 2009. Source apportionment of PM_{2.5} in Seoul, Korea. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 4957-4971.
- Herich, H., Gianini, M.F.D., Piot, C., Močnik, G., Jaffrezo, J.L., Besombes, J.L., Prévôt, A.S.H., Hueglin, C., 2014. Overview of the impact of wood burning emissions on carbonaceous aerosols and PM in large parts of the Alpine region. *Atmospheric Environment*. 89, 64-75.
- Herich, H., Hueglin, C., Buchmann, B., 2011. A 2.5 year's source apportionment study of black carbon from wood burning and fossil fuel combustion at urban and rural sites in Switzerland. *Atmos. Meas. Tech.* 4, 1409-1420.
- Hoffer, A., Gelencsér, A., Guyon, P., Kiss, G., Schmid, O., Frank, G.P., Artaxo, P., Andreae, M.O., 2006. Optical properties of humic-like substances (HULIS) in biomass-burning aerosols. *Atmos. Chem. Phys.* 6, 3563-3570.
- Hoffmann, D., Tilgner, A., Iinuma, Y., Herrmann, H., 2010. Atmospheric Stability of Levoglucosan: A Detailed Laboratory and Modeling Study. *Environmental Science & Technology*. 44, 694-699.
- Holmes, H.A., Sriramasamudram, J.K., Pardyjak, E.R., Whiteman, C.D., 2015. Turbulent Fluxes and Pollutant Mixing during Wintertime Air Pollution Episodes in Complex Terrain. *Environmental Science & Technology*. 49, 13206-13214.
- Hopke, P.K., 1991. Receptor modeling for air quality management. Elsevier.
- Hovorka, J., Pokorná, P., Hopke, P.K., Křůmal, K., Mikuška, P., Pišová, M., 2015. Wood combustion, a dominant source of winter aerosol in residential district in proximity to a large automobile factory in Central Europe. *Atmospheric Environment*. 113, 98-107.
- HPBA, 2016. Wood Stove Changeout. <http://woodstovechangeout.org> (last access: Février 2016).
- Hu, S., Herner, J.D., Shafer, M., Robertson, W., Schauer, J.J., Dwyer, H., Collins, J., Huai, T., Ayala, A., 2009. Metals emitted from heavy-duty diesel vehicles equipped with advanced PM and NOX emission controls. *Atmospheric Environment*. 43, 2950-2959.
- Hua, Q., Barbetti, M., Rakowski, A.Z., 2013. Atmospheric radiocarbon for the period 1950–2010. *Radiocarbon*. 55, 2059-2072.
- Hwang, I., Hopke, P.K., 2006. Comparison of source apportionments of fine particulate matter at two San Jose Speciation Trends Network sites. *Journal of the Air & Waste Management Association*. 56, 1287-1300.
- Hwang, I., Hopke, P.K., 2007. Estimation of source apportionment and potential source locations of PM_{2.5} at a west coastal IMPROVE site. *Atmospheric Environment*. 41, 506-518.
- Iinuma, Y., Böge, O., Gräfe, R., Herrmann, H., 2010. Methyl-nitrocatechols: atmospheric tracer compounds for biomass burning secondary organic aerosols. *Environmental science & technology*. 44, 8453-8459.
- Iinuma, Y., Engling, G., Puxbaum, H., Herrmann, H., 2009. A highly resolved anion-exchange chromatographic method for determination of saccharidic tracers for biomass combustion and primary bio-particles in atmospheric aerosol. *Atmospheric Environment*. 43, 1367-1371.
- Jaafar, M., Baalbaki, R., Mrad, R., Daher, N., Shihadeh, A., Sioutas, C., Saliba, N.A., 2014. Dust episodes in Beirut and their effect on the chemical composition of coarse and fine particulate matter. *Science of The Total Environment*. 496, 75-83.
- Jaasma, D.R., Gundappa, M., Champion, M.R., Mccrillis, R.C., 1991. Field performance of woodburning stoves in crested butte, Colorado. *Environmental Monitoring and Assessment*. 24, 189-204.

- Jaekels, 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.
- Jaffrezo, J.-L., 1987. Etude du lessivage des aerosols atmospheriques par les precipitations. Université Paris VII. 183 p.
- Jaffrezo, J.-L., Chapuis, D., Jacob, V., Masclet, P., Besombes, J.-L., Leoz, E., Fréjafon, E., Chazette, P., Perros, P., Chollet, J.-P., Wortham, H., Greenwald, R., 2005a. POVA (Pollution des Vallées Alpines) – Rapport final. ADEME, 45 p.
- Jaffrezo, J.-L., Marchand, N., 2010. FORMES : Fraction organique des aérosols – Méthodologie d'estimation des sources – Rapport final. ADEME, 99 p.
- Jaffrezo, J.L., Aymoz, G., Cozic, J., 2005b. Size distribution of EC and OC in the aerosol of Alpine valleys during summer and winter. *Atmos. Chem. Phys.* 5, 2915-2925.
- Jardine, K., Abrell, L., Kurc, S.A., Huxman, T., Ortega, J., Guenther, A., 2010. Volatile organic compound emissions from *Larrea tridentata* (creosotebush). *Atmos. Chem. Phys.* 10, 12191-12206.
- Jardine, K., Yañez-Serrano, A.M., Williams, J., Kunert, N., Jardine, A., Taylor, T., Abrell, L., Artaxo, P., Guenther, A., Hewitt, C.N., House, E., Florentino, A.P., Manzi, A., Higuchi, N., Kesselmeier, J., Behrendt, T., Veres, P.R., Derstroff, B., Fuentes, J.D., Martin, S.T., Andreae, M.O., 2015. Dimethyl sulfide in the Amazon rain forest. *Global Biogeochemical Cycles*. 29, 19-32.
- Jia, Y., Bhat, S., Fraser, M.P., 2010. Characterization of saccharides and other organic compounds in fine particles and the use of saccharides to track primary biologically derived carbon sources. *Atmospheric Environment*. 44, 724-732.
- 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., 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.
- Johansson, L.S., Tullin, C., Leckner, B., Sjövall, P., 2003. Particle emissions from biomass combustion in small combustors. *Biomass and Bioenergy*. 25, 435-446.
- Johnston, F.H., Hanigan, I.C., Henderson, S.B., Morgan, G.G., 2013. Evaluation of interventions to reduce air pollution from biomass smoke on mortality in Launceston, Australia: retrospective analysis of daily mortality, 1994-2007. *BMJ*. 346.
- Jordan, T.B., Seen, A.J., Jacobsen, G.E., 2006a. Levoglucosan as an atmospheric tracer for woodsmoke. *Atmospheric Environment*. 40, 5316-5321.
- Jordan, T.B., Seen, A.J., Jacobsen, G.E., Gras, J.L., 2006b. Radiocarbon determination of woodsmoke contribution to air particulate matter in Launceston, Tasmania. *Atmospheric Environment*. 40, 2575-2582.
- Kam, W., Liacos, J.W., Schauer, J.J., Delfino, R.J., Sioutas, C., 2012. On-road emission factors of PM pollutants for light-duty vehicles (LDVs) based on urban street driving conditions. *Atmospheric environment*. 61, 378-386.
- 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. *Atmos. Chem. Phys.* 5, 1053-1123.
- Kanakidou, M., Tsigaridis, K., Dentener, F.J., Crutzen, P.J., 2000. Human-activity-enhanced formation of organic aerosols by biogenic hydrocarbon oxidation. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres.* 105, 9243-9354.
- Kawamura, K., Seméré, R., Imai, Y., Fujii, Y., Hayashi, M., 1996. Water soluble dicarboxylic acids and related compounds in Antarctic aerosols. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres.* 101, 18721-18728.
- Kesselmeier, J., Hubert, A., 2002. Exchange of reduced volatile sulfur compounds between leaf litter and the atmosphere. *Atmospheric Environment.* 36, 4679-4686.
- Kettle, A.J., Andreae, M.O., 2000. Flux of dimethylsulfide from the oceans: A comparison of updated data sets and flux models. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres.* 105, 26793-26808.
- Kiehl, J., Rodhe, H., 1995. Modeling geographical and seasonal forcing due to aerosols. *Aerosol forcing of climate*, 281-296.
- Kim, B.M., Cassmassi, J., Hogo, H., Zeldin, M.D., 2001. Positive organic carbon artifacts on filter medium during PM_{2.5} sampling in the South Coast Air Basin. *Aerosol Science & Technology.* 34, 35-41.
- Kim, E., Hopke, P.K., Edgerton, E.S., 2003. Source Identification of Atlanta Aerosol by Positive Matrix Factorization. *Journal of the Air & Waste Management Association.* 53, 731-739.
- Kim, E., Hopke, P.K., Larson, T.V., Maykut, N.N., Lewtas, J., 2004. Factor Analysis of Seattle Fine Particles. *Aerosol Science and Technology.* 38, 724-738.
- Kirchstetter, T.W., Novakov, T., Hobbs, P.V., 2004. Evidence that the spectral dependence of light absorption by aerosols is affected by organic carbon. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres.* 109.
- Kitanovski, Z., Grgić, I., Vermeylen, R., Claeys, M., Maenhaut, W., 2012a. Liquid chromatography tandem mass spectrometry method for characterization of monoaromatic nitro-compounds in atmospheric particulate matter. *Journal of Chromatography A.* 1268, 35-43.
- Kitanovski, Z., Grgić, I., Yasmeen, F., Claeys, M., Čusak, A., 2012b. Development of a liquid chromatographic method based on ultraviolet-visible and electrospray ionization mass spectrometric detection for the identification of nitrocatechols and related tracers in biomass burning atmospheric organic aerosol. *Rapid Communications in Mass Spectrometry.* 26, 793-804.
- Kocbach, A., Li, Y., Yttri, K.E., Cassee, F.R., Schwarze, P.E., Namork, E., 2006. Physicochemical characterisation of combustion particles from vehicle exhaust and residential wood smoke. *Particle and Fibre Toxicology.* 3, 1-10.
- Korhonen, P., Kulmala, M., Laaksonen, A., Viisanen, Y., McGraw, R., Seinfeld, J.H., 1999. Ternary nucleation of H₂SO₄, NH₃, and H₂O in the atmosphere. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres.* 104, 26349-26353.
- Krivácsy, Z., Kiss, G., Ceburnis, D., Jennings, G., Maenhaut, W., Salma, I., Shooter, D., 2008. Study of water-soluble atmospheric humic matter in urban and marine environments. *Atmospheric Research.* 87, 1-12.
- Kulmala, M., Vehkamäki, H., Petäjä, T., Dal Maso, M., Lauri, A., Kerminen, V.M., Birmili, W., McMurry, P.H., 2004. Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations. *Journal of Aerosol Science.* 35, 143-176.

- Lanz, V.A., Alfarra, M.R., Baltensperger, U., Buchmann, B., Hueglin, C., Prévôt, A.S.H., 2007. Source apportionment of submicron organic aerosols at an urban site by factor analytical modelling of aerosol mass spectra. *Atmos. Chem. Phys.* 7, 1503-1522.
- 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. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 10453-10471.
- Larsen, B.R., Gilardoni, S., Stenström, K., Niedzialek, J., Jimenez, J., Belis, C.A., 2012. Sources for PM air pollution in the Po Plain, Italy: II. Probabilistic uncertainty characterization and sensitivity analysis of secondary and primary sources. *Atmospheric Environment*. 50, 203-213.
- Larsen, R.K., Baker, J.E., 2003. Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Urban Atmosphere: A Comparison of Three Methods. *Environmental Science & Technology*. 37, 1873-1881.
- Lee, E., Chan, C.K., Paatero, P., 1999. Application of positive matrix factorization in source apportionment of particulate pollutants in Hong Kong. *Atmospheric Environment*. 33, 3201-3212.
- Lee, J.H., Hopke, P.K., Turner, J.R., 2006. Source identification of airborne PM_{2.5} at the St. Louis-Midwest Supersite. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 111.
- 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.
- Lelieveld, J., Berresheim, H., Borrmann, S., Crutzen, P.J., Dentener, F.J., Fischer, H., Feichter, J., Flatau, P.J., Heland, J., Holzinger, R., Kormann, R., Lawrence, M.G., Levin, Z., Markowicz, K.M., Mihalopoulos, N., Minikin, A., Ramanathan, V., de Reus, M., Roelofs, G.J., Scheeren, H.A., Sciare, J., Schlager, H., Schultz, M., Siegmund, P., Steil, B., Stephanou, E.G., Stier, P., Traub, M., Warneke, C., Williams, J., Ziereis, H., 2002. Global Air Pollution Crossroads over the Mediterranean. *Science*. 298, 794-799.
- Levin, I., Kromer, B., Hammer, S., 2013. Atmospheric $\Delta^{14}\text{CO}_2$ trend in Western European background air from 2000 to 2012. *Tellus B*. 65.
- Lewis, K., Arnott, W.P., Moosmüller, H., Wold, C.E., 2008. Strong spectral variation of biomass smoke light absorption and single scattering albedo observed with a novel dual-wavelength photoacoustic instrument. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 113.
- Lim, H.-J., Turpin, B.J., Edgerton, E., Hering, S.V., Allen, G., Maring, H., Solomon, P., 2003. Semicontinuous aerosol carbon measurements: Comparison of Atlanta Supersite measurements. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 108.
- Liu, D., Li, J., Zhang, Y., Xu, Y., Liu, X., Ding, P., Shen, C., Chen, Y., Tian, C., Zhang, G., 2013. The Use of Levoglucosan and Radiocarbon for Source Apportionment of PM_{2.5} Carbonaceous Aerosols at a Background Site in East China. *Environmental Science & Technology*. 47, 10454-10461.
- Locker, H.B., 1988. The use of levoglucosan to assess the environmental impact of residential wood-burning on air quality. Dartmouth Coll., Hanover, NH (USA).
- Logan, J.A., 1983. Nitrogen oxides in the troposphere: Global and regional budgets. *Journal of Geophysical Research: Oceans*. 88, 10785-10807.
- Maenhaut, W., Vermeylen, R., Claeys, M., Vercauteren, J., Matheussen, C., Roekens, E., 2012. Assessment of the contribution from wood burning to the PM₁₀ aerosol in Flanders, Belgium. *Science of The Total Environment*. 437, 226-236.
- Malardel, S., 2005. Fondamentaux de météorologie: à l'école du temps. Cepadues.

- 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. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 99, 1347-1370.
- Manousakas, M., Diapouli, E., Papaefthymiou, H., Migliori, A., Karydas, A.G., Padilla-Alvarez, R., Bogovac, M., Kaiser, R.B., Jaksic, M., Bogdanovic-Radovic, I., Eleftheriadis, K., 2015. Source apportionment by PMF on elemental concentrations obtained by PIXE analysis of PM10 samples collected at the vicinity of lignite power plants and mines in Megalopolis, Greece. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 349, 114-124.
- Marconi, M., Sferlazzo, D.M., Becagli, S., Bommarito, C., Calzolari, G., Chiari, M., di Sarra, A., Ghedini, C., Gómez-Amo, J.L., Lucarelli, F., Meloni, D., Monteleone, F., Nava, S., Pace, G., Piacentino, S., Rugi, F., Severi, M., Traversi, R., Udisti, R., 2014. Saharan dust aerosol over the central Mediterranean Sea: PM10 chemical composition and concentration versus optical columnar measurements. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 2039-2054.
- Mayol-Bracero, O.L., Guyon, P., Graham, B., Roberts, G., Andreae, M.O., Decesari, S., Facchini, M.C., Fuzzi, S., Artaxo, P., 2002. Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia 2. Apportionment of the chemical composition and importance of the polyacidic fraction. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 107, LBA 59-51-LBA 59-15.
- McDonald, J.D., Zielinska, B., Fujita, E.M., Sagebiel, J.C., Chow, J.C., Watson, J.G., 2000. Fine Particle and Gaseous Emission Rates from Residential Wood Combustion. *Environmental Science & Technology*. 34, 2080-2091.
- McFiggans, G., Artaxo, P., Baltensperger, U., Coe, H., Facchini, M.C., Feingold, G., Fuzzi, S., Gysel, M., Laaksonen, A., Lohmann, U., Mentel, T.F., Murphy, D.M., O'Dowd, C.D., Snider, J.R., Weingartner, E., 2006. The effect of physical and chemical aerosol properties on warm cloud droplet activation. *Atmos. Chem. Phys.* 6, 2593-2649.
- Melymuk, L., Bohlin-Nizzetto, P., Prokeš, R., Kukučka, P., Klánová, J., 2015. Sampling artifacts in active air sampling of semivolatile organic contaminants: Comparing theoretical and measured artifacts and evaluating implications for monitoring networks. *Environmental Pollution*.
- Menichini, E., 2009. On-filter degradation of particle-bound benzo[a]pyrene by ozone during air sampling: A review of the experimental evidence of an artefact. *Chemosphere*. 77, 1275-1284.
- Menichini, E., Iacovella, N., Monfredini, F., Turrio-Baldassarri, L., 2007. Atmospheric pollution by PAHs, PCDD/Fs and PCBs simultaneously collected at a regional background site in central Italy and at an urban site in Rome. *Chemosphere*. 69, 422-434.
- Météo France, Phénomènes météo. <http://www.meteofrance.fr/> (last access: Janvier 2016).
- Ministère de l'écologie du développement durable et de l'énergie, Air et pollution atmosphérique. <http://www.developpement-durable.gouv.fr/> (last access: Janvier 2016).
- Mohr, C., DeCarlo, P.F., Heringa, M.F., Chirico, R., Slowik, J.G., Richter, R., Reche, C., Alastuey, A., Querol, X., Seco, R., Peñuelas, J., Jiménez, J.L., Crippa, M., Zimmermann, R., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., 2012. Identification and quantification of organic aerosol from cooking and other sources in Barcelona using aerosol mass spectrometer data. *Atmos. Chem. Phys.* 12, 1649-1665.
- Moppert, C., 2006. Echanges dans la couche limite et la basse troposphère et conséquences sur la pollution dans la région de Fos-Berre-Marseille (Expérience ESCOMPTE). Université Paul Sabatier - Toulouse III. 170 p.

- Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Reche, C., Cusack, M., Amato, F., Pandolfi, M., Pey, J., Richard, A., Prévôt, A.S.H., Furger, M., Gibbons, W., 2011. Variations in time and space of trace metal aerosol concentrations in urban areas and their surroundings. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 9415-9430.
- Moreno, T., Querol, X., Castillo, S., Alastuey, A., Cuevas, E., Herrmann, L., Mounkaila, M., Elvira, J., Gibbons, W., 2006. Geochemical variations in aeolian mineral particles from the Sahara–Sahel Dust Corridor. *Chemosphere.* 65, 261-270.
- 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.
- Myhre, G., Shindell, D., Bréon, F.-M., Collins, W., Fuglestvedt, J., Huang, J., Koch, D., Lamarque, J.-F., Lee, D., B. Mendoza, Nakajima, T., Robock, A., Stephens, G., Takemura, T., Zhan, H., 2013. 2013: Anthropogenic and Natural Radiative Forcing. *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.* Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Nava, S., Lucarelli, F., Amato, F., Becagli, S., Calzolari, G., Chiari, M., Giannoni, M., Traversi, R., Udisti, R., 2015. Biomass burning contributions estimated by synergistic coupling of daily and hourly aerosol composition records. *Science of The Total Environment.* 511, 11-20.
- NCHPA, 2001. Great Wood Stove & Fireplace Changeout 2001 – Final Report.
- 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.
- Norris, G., Duvall, R., Brown, S., Bai, S., 2014. EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 fundamentals and user guide. Washington DC.
- Nozaki, Y., 1997. A fresh look at element distribution in the North Pacific Ocean. *EOS Transactions.* 78, 221-221.
- O'Dowd, C.D., de Leeuw, G., 2007. Marine aerosol production: a review of the current knowledge. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences.* 365, 1753-1774.
- Oberdörster, G., Oberdörster, E., Oberdörster, J., 2005. Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. *Environmental Health Perspectives.* 113, 823-839.
- Obernberger, I., Brunner, T., Bärnthaler, G., 2007. Fine particulate emissions from modern Austrian small-scale biomass combustion plants. 15th European Biomass Conference & Exhibition. Germany, 1546-1557.
- Ohura, T., Kamiya, Y., Ikemori, F., 2016. Local and seasonal variations in concentrations of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particles in a Japanese megacity. *Journal of Hazardous Materials.* 312, 254-261.
- Oros, D.R., Simoneit, B.R.T., 2000. Identification and emission rates of molecular tracers in coal smoke particulate matter. *Fuel.* 79, 515-536.
- Ozgen, S., Becagli, S., Bernardoni, V., Corbella, L., Crespi, A., Fermo, P., Gonzalez, R., Lonati, G., Signorini, S., Tardivo, R., Valli, G., Vecchi, R., Galli, L., 2015. Physical-chemical properties of ultrafine particle emissions from a domestic pellet stove. *European Aerosol Conference. Italy.*
- Özsoy, T., Saydam, C., Kubilay, N., Nalçacı, O.B., Salihoğlu, İ., 2000. Aerosol Nitrate and Non-Sea-Salt Sulfate Over the Eastern Mediterranean. in: Gryning, S.-E., Batchvarova, E. (Eds.). *Air Pollution Modeling and Its Application XIII.* Springer US. Boston, MA. pp. 743-744.

- Paatero, P., 1999. The Multilinear Engine—A Table-Driven, Least Squares Program for Solving Multilinear Problems, Including the n-Way Parallel Factor Analysis Model. *Journal of Computational and Graphical Statistics*. 8, 854-888.
- Paatero, P., Hopke, P.K., 2003. Discarding or downweighting high-noise variables in factor analytic models. *Analytica Chimica Acta*. 490, 277-289.
- Paatero, P., Hopke, P.K., 2009. Rotational tools for factor analytic models. *Journal of Chemometrics*. 23, 91-100.
- Paatero, P., Hopke, P.K., Song, X.-H., Ramadan, Z., 2002. Understanding and controlling rotations in factor analytic models. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. 60, 253-264.
- Paatero, P., Tapper, U., 1993. Analysis of different modes of factor analysis as least squares fit problems. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. 18, 183-194.
- Paatero, P., Tapper, U., 1994. Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics*. 5, 111-126.
- Pagels, J., Strand, M., Rissler, J., Szpila, A., Gudmundsson, A., Bohgard, M., Lillieblad, L., Sanati, M., Swietlicki, E., 2003. Characteristics of aerosol particles formed during grate combustion of moist forest residue. *Journal of Aerosol Science*. 34, 1043-1059.
- Pandolfi, M., Gonzalez-Castanedo, Y., Alastuey, A., de la Rosa, J.D., Mantilla, E., de la Campa, A.S., Querol, X., Pey, J., Amato, F., Moreno, T., 2011. Source apportionment of PM10 and PM2.5 at multiple sites in the strait of Gibraltar by PMF: impact of shipping emissions. *Environmental Science and Pollution Research*. 18, 260-269.
- 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.
- Penner, J.E., Hegg, D., Leaitch, R., 2001. Peer Reviewed: Unraveling the role of aerosols in climate change. *Environmental Science & Technology*. 35, 332A-340A.
- Pérez, N., Pey, J., Cusack, M., Reche, C., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., 2010. Variability of Particle Number, Black Carbon, and PM10, PM2.5, and PM1 Levels and Speciation: Influence of Road Traffic Emissions on Urban Air Quality. *Aerosol Science and Technology*. 44, 487-499.
- Perrone, M.G., Larsen, B.R., Ferrero, L., Sangiorgi, G., De Gennaro, G., Udisti, R., Zangrando, R., Gambaro, A., Bolzacchini, E., 2012. Sources of high PM2.5 concentrations in Milan, Northern Italy: Molecular marker data and CMB modelling. *Science of The Total Environment*. 414, 343-355.
- Petit, J.E., 2014. Compréhension des sources et des processus de formation de la pollution particulaire en région Ile-de-France. Thèse. Université de Versailles. 284 p.
- Petit, J.E., Favez, O., Sciare, J., Canonaco, F., Croteau, P., Močnik, G., Jayne, J., Worsnop, D., Leoz-Garziandia, E., 2014. Submicron aerosol source apportionment of wintertime pollution in Paris, France by double positive matrix factorization (PMF2) using an aerosol chemical speciation monitor (ACSM) and a multi-wavelength Aethalometer. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 13773-13787.
- Pey, J., Alastuey, A., Querol, X., 2013. PM10 and PM2.5 sources at an insular location in the western Mediterranean by using source apportionment techniques. *Science of The Total Environment*. 456-457, 267-277.
- Pierson, W.E., Koenig, J.Q., Bardana, E.J., 1989. Potential adverse health effects of wood smoke. *Western Journal of Medicine*. 151, 339-342.
- Pietrogrande, M.C., Bacco, D., Ferrari, S., Kaipainen, J., Ricciardelli, I., Riekkola, M.-L., Trentini, A., Visentin, M., 2015. Characterization of atmospheric aerosols in the Po valley during the supersito campaigns — Part 3: Contribution of wood combustion to

- wintertime atmospheric aerosols in Emilia Romagna region (Northern Italy). *Atmospheric Environment*. 122, 291-305.
- Pio, C.A., Castro, L.M., Cerqueira, M.A., Santos, I.M., Belchior, F., Salgueiro, M.L., 1996. Source assessment of particulate air pollutants measured at the southwest european coast. *Atmospheric Environment*. 30, 3309-3320.
- Pio, C.A., Legrand, M., Oliveira, T., Afonso, J., Santos, C., Caseiro, A., Fialho, P., Barata, F., Puxbaum, H., Sanchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Gelencsér, A., Preunkert, S., Schock, M., 2007. Climatology of aerosol composition (organic versus inorganic) at nonurban sites on a west-east transect across Europe. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 112.
- Piot, C., 2011. Polluants atmosphériques organiques particulières en Rhône-Alpes : caractérisation chimique et sources d'émissions. Thèse. Université de Grenoble. 294 p.
- Piot, C., Jaffrezo, J.L., Cozic, J., Pissot, N., El Haddad, I., Marchand, N., Besombes, J.L., 2012. Quantification of levoglucosan and its isomers by High Performance Liquid Chromatography – Electrospray Ionization tandem Mass Spectrometry and its applications to atmospheric and soil samples. *Atmos. Meas. Tech.* 5, 141-148.
- 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. Thèse. Université de Grenoble. 282 p.
- Polidori, A., Turpin, B.J., Davidson, C.I., Rodenburg, L.A., Maimone, F., 2008. Organic PM 2.5 : Fractionation by Polarity, FTIR Spectroscopy, and OM/OC Ratio for the Pittsburgh Aerosol. *Aerosol Science and Technology*. 42, 233-246.
- Polissar, A.V., Hopke, P.K., Paatero, P., Malm, W.C., Sisler, J.F., 1998. Atmospheric aerosol over Alaska: 2. Elemental composition and sources. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 103, 19045-19057.
- Polissar, A.V., Hopke, P.K., Poirot, R.L., 2001. Atmospheric Aerosol over Vermont: Chemical Composition and Sources. *Environmental Science & Technology*. 35, 4604-4621.
- Pöschl, U., 2005. Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects. *Angewandte Chemie International Edition*. 44, 7520-7540.
- PPA de la Vallée de l'Arve, 2012. Plan de Protection de l'Atmosphère (PPA) de la Vallée de l'Arve. 70 p.
- Prévôt, A.S.H., Dommen, J., Bäumle, M., Furger, M., 2000. Diurnal variations of volatile organic compounds and local circulation systems in an Alpine valley. *Atmospheric Environment*. 34, 1413-1423.
- Prospero, J.M., 1999. Long-term measurements of the transport of African mineral dust to the southeastern United States: Implications for regional air quality. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 104, 15917-15927.
- Putaud, J.-P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M.C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., Brink, H.t., Tørseth, K., Wiedensohler, A., 2004a. A European aerosol phenomenology—2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment*. 38, 2579-2595.
- Putaud, J.P., Van Dingenen, R., Alastuey, A., Bauer, H., Birmili, W., Cyrus, 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., 2004b. Size-segregated aerosol mass closure and chemical composition in Monte Cimone (I) during MINATROC. *Atmos. Chem. Phys.* 4, 889-902.
- 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. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 112.
- Puxbaum, H., Gomiscek, B., Kalina, M., Bauer, H., Salam, A., Stopper, S., Preining, O., Hauck, H., 2004. A dual site study of PM_{2.5} and PM₁₀ aerosol chemistry in the larger region of Vienna, Austria. *Atmospheric Environment*. 38, 3949-3958.
- Querol, X., Alastuey, A., de la Rosa, J., Sánchez-de-la-Campa, A., Plana, F., Ruiz, C.R., 2002. Source apportionment analysis of atmospheric particulates in an industrialised urban site in southwestern Spain. *Atmospheric Environment*. 36, 3113-3125.
- Querol, X., Alastuey, A., Rodriguez, S., Plana, F., Ruiz, C.R., Cots, N., Massagué, G., Puig, O., 2001. PM₁₀ and PM_{2.5} source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain. *Atmospheric Environment*. 35, 6407-6419.
- 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.
- Reimer, P.J., Brown, T.A., Reimer, R.W., 2004. Discussion: reporting and calibration of post-bomb ¹⁴C data. *Radiocarbon*. 46, 1299-1304.
- Robinson, A.L., Subramanian, R., Donahue, N.M., Rogge, W.F., 2006. Source Apportionment of Molecular Markers and Organic Aerosol. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Methodology for Data Visualization. *Environmental Science & Technology*. 40, 7803-7810.
- Rodhe, H., Crutzen, P., Vanderpol, A., 1981. Formation of sulfuric and nitric acid in the atmosphere during long-range transport. *Tellus*. 33, 132-141.
- Rodríguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Kallos, G., Kakaliagou, O., 2001. Saharan dust contributions to PM₁₀ and TSP levels in Southern and Eastern Spain. *Atmospheric Environment*. 35, 2433-2447.
- 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.

- Ruff, M., Szidat, S., Gäggeler, H.W., Suter, M., Synal, H.A., Wacker, L., 2010. Gaseous radiocarbon measurements of small samples. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 268, 790-794.
- Salameh, D., 2015. Impacts atmosphériques des activités portuaires et industrielles sur les particules fines (PM_{2.5}) à Marseille. Thèse. Université Aix Marseille. 290 p.
- Salazar, G., Zhang, Y.L., Agrios, K., Szidat, S., 2015. Development of a method for fast and automatic radiocarbon measurement of aerosol samples by online coupling of an elemental analyzer with a MICADAS AMS. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 361, 163-167.
- Salma, I., Chi, X., Maenhaut, W., 2004. Elemental and organic carbon in urban canyon and background environments in Budapest, Hungary. *Atmospheric Environment*. 38, 27-36.
- Saltzman, E.S., Savoie, D.L., Zika, R.G., Prospero, J.M., 1983. Methane sulfonic acid in the marine atmosphere. *Journal of Geophysical Research: Oceans*. 88, 10897-10902.
- Sanders, P.G., Xu, N., Dalka, T.M., Maricq, M.M., 2003. Airborne Brake Wear Debris: Size Distributions, Composition, and a Comparison of Dynamometer and Vehicle Tests. *Environmental Science & Technology*. 37, 4060-4069.
- Sandradewi, J., Prévôt, A.S.H., Szidat, S., Perron, N., Alfarra, M.R., Lanz, V.A., Weingartner, E., Baltensperger, U., 2008a. Using Aerosol Light Absorption Measurements for the Quantitative Determination of Wood Burning and Traffic Emission Contributions to Particulate Matter. *Environmental Science & Technology*. 42, 3316-3323.
- Sandradewi, J., Prévôt, A.S.H., Weingartner, E., Schmidhauser, R., Gysel, M., Baltensperger, U., 2008b. A study of wood burning and traffic aerosols in an Alpine valley using a multi-wavelength Aethalometer. *Atmospheric Environment*. 42, 101-112.
- Sandrini, S., Fuzzi, S., Piazzalunga, A., Prati, P., Bonasoni, P., Cavalli, F., Bove, M.C., Calvello, M., Cappelletti, D., Colombi, C., Contini, D., de Gennaro, G., Di Gilio, A., Fermo, P., Ferrero, L., Gianelle, V., Giugliano, M., Ielpo, P., Lonati, G., Marinoni, A., Massabò, D., Molteni, U., Moroni, B., Pavese, G., Perrino, C., Perrone, M.G., Perrone, M.R., Putaud, J.-P., Sargolini, T., Vecchi, R., Gilardoni, S., 2014. Spatial and seasonal variability of carbonaceous aerosol across Italy. *Atmospheric Environment*. 99, 587-598.
- Schaap, M., Spindler, G., Schulz, M., Acker, K., Maenhaut, W., Berner, A., Wieprecht, W., Streit, N., Müller, K., Brüggemann, E., Chi, X., Putaud, J.P., Hitznerberger, R., Puxbaum, H., Baltensperger, U., ten Brink, H., 2004. Artefacts in the sampling of nitrate studied in the "INTERCOMP" campaigns of EUROTRAC-AEROSOL. *Atmospheric Environment*. 38, 6487-6496.
- 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., 1999. 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., 2002. Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 5. C1-C32 Organic Compounds from Gasoline-Powered Motor Vehicles. *Environmental Science & Technology*. 36, 1169-1180.

- Schmid, H., Laskus, L., Jürgen Abraham, H., Baltensperger, U., Lavanchy, V., Bizjak, M., Burba, P., Cachier, H., Crow, D., Chow, J., Gnauk, T., Even, A., ten Brink, H.M., Giesen, K.-P., Hitzenberger, R., Hueglin, C., Maenhaut, W., Pio, C., Carvalho, A., Putaud, J.-P., Toom-Saunty, D., Puxbaum, H., 2001. Results of the “carbon conference” international aerosol carbon round robin test stage I. *Atmospheric Environment*. 35, 2111-2121.
- 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.
- Schnelle-Kreis, J., Abbaszade, G., Orasche, J., Kunde, R., Zimmermann, R., 2009. Impact of wood combustion on urban PM10 concentration. EGU General Assembly Conference Abstracts11, 2965.
- Sciare, J., Favez, O., Sarda-Estève, R., Oikonomou, K., Cachier, H., Kazan, V., 2009. Long-term observations of carbonaceous aerosols in the Austral Ocean atmosphere: Evidence of a biogenic marine organic source. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 114.
- Seaton, A., Godden, D., MacNee, W., Donaldson, K., 1995. Particulate air pollution and acute health effects. *The Lancet*. 345, 176-178.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics : From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons. New York.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 2006. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change, 2nd Edition*. John Wiley & Sons. New York.
- Shafizadeh, F., 1984. The chemistry of pyrolysis and combustion. *Advances in Chemistry Series*, 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., Chowdhury, Z., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2003. Characterization of organic aerosols emitted from the combustion of biomass indigenous to South Asia. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 108.
- Shrivastava, M.K., Subramanian, R., Rogge, W.F., Robinson, A.L., 2007. Sources of organic aerosol: Positive matrix factorization of molecular marker data and comparison of results from different source apportionment models. *Atmospheric Environment*. 41, 9353-9369.
- Simoneit, B.R., 1989. Organic matter of the troposphere—V: application of molecular marker analysis to biogenic emissions into the troposphere for source reconciliations. *Journal of Atmospheric Chemistry*. 8, 251-275.
- Simoneit, B.R., 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., 2002. Biomass burning — a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Applied Geochemistry*. 17, 129-162.
- 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.

- Simpson, C.D., Paulsen, M., Dills, R.L., Liu, L.J.S., Kalman, D.A., 2005. Determination of Methoxyphenols in Ambient Atmospheric Particulate Matter: Tracers for Wood Combustion. *Environmental Science & Technology*. 39, 631-637.
- Sippula, O., 2010. Fine particle formation and emissions in biomass combustion. University of Eastern Finland. 68 p.
- SM3A, 2016. Fonds Air Bois. <http://www.riviere-arve.org/> (last access: Avril 2016).
- Sofowote, U.M., Su, Y., Dabek-Zlotorzynska, E., Rastogi, A.K., Brook, J., Hopke, P.K., 2015. Constraining the factor analytical solutions obtained from multiple-year receptor modeling of ambient PM_{2.5} data from five speciation sites in Ontario, Canada. *Atmospheric Environment*. 108, 151-157.
- Sorooshian, A., Varutbangkul, V., Brechtel, F.J., Ervens, B., Feingold, G., Bahreini, R., Murphy, S.M., Holloway, J.S., Atlas, E.L., Buzorius, G., Jonsson, H., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2006. Oxalic acid in clear and cloudy atmospheres: Analysis of data from International Consortium for Atmospheric Research on Transport and Transformation 2004. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 111.
- Sternbeck, J., Sjödin, Å., Andréasson, K., 2002. Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension—results from two tunnel studies. *Atmospheric Environment*. 36, 4735-4744.
- Strader, R., Lurmann, F., Pandis, S.N., 1999. Evaluation of secondary organic aerosol formation in winter. *Atmospheric Environment*. 33, 4849-4863.
- Stuiver, M., 1983. International agreements and the use of the new oxalic acid standard. *Radiocarbon*. 25, 793-795.
- Subramanian, R., Donahue, N.M., Bernardo-Bricker, A., Rogge, W.F., Robinson, A.L., 2006. Contribution of motor vehicle emissions to organic carbon and fine particle mass in Pittsburgh, Pennsylvania: Effects of varying source profiles and seasonal trends in ambient marker concentrations. *Atmospheric Environment*. 40, 8002-8019.
- Sun, H., Biedermann, L., Bond, T.C., 2007. Color of brown carbon: A model for ultraviolet and visible light absorption by organic carbon aerosol. *Geophysical Research Letters*. 34.
- 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. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 111.
- Szidat, S., Prévôt, A.S.H., Sandradewi, J., Alfarra, M.R., Synal, H.-A., Wacker, L., Baltensperger, U., 2007. Dominant impact of residential wood burning on particulate matter in Alpine valleys during winter. *Geophysical Research Letters*. 34.
- Tan, J.-H., Duan, J.-C., Chen, D.-H., Wang, X.-H., Guo, S.-J., Bi, X.-H., Sheng, G.-Y., He, K.-B., Fu, J.-M., 2009. Chemical characteristics of haze during summer and winter in Guangzhou. *Atmospheric Research*. 94, 238-245.
- Thorpe, A., Harrison, R.M., 2008. Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: a review. *Science of the total environment*. 400, 270-282.
- Turpin, B.J., Lim, H.-J., 2001. Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass. *Aerosol Science & 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.
- Twomey, S., 1974. Pollution and the planetary albedo. *Atmospheric Environment (1967)*. 8, 1251-1256.
- Uematsu, M., Duce, R.A., Prospero, J.M., Chen, L., Merrill, J.T., McDonald, R.L., 1983. Transport of mineral aerosol from Asia Over the North Pacific Ocean. *Journal of Geophysical Research: Oceans*. 88, 5343-5352.

- Verlhac, S., Cabillic, J., 2014. Comparaison interlaboratoires sur l'analyse des HAP dans l'air ambiant. INERIS - LNE. 46 p.
- Verlhac, S., Favez, O., Albinet, A., 2013. Comparaison inter laboratoires organisée pour les laboratoires européens impliqués dans l'analyse du lévoglucosan et de ses isomères. INERIS. 45 p.
- 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., Hitenberger, R., 2008. Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. *Journal of Aerosol Science*. 39, 827-849.
- Viidanoja, J., Sillanpää, M., Laakia, J., Kerminen, V.-M., Hillamo, R., Aarnio, P., Koskentalo, T., 2002. Organic and black carbon in PM_{2.5} and PM₁₀: 1 year of data from an urban site in Helsinki, Finland. *Atmospheric Environment*. 36, 3183-3193.
- Virkkula, A., Mäkelä, T., Hillamo, R., Yli-Tuomi, T., Hirsikko, A., Hämeri, K., Koponen, I.K., 2007. A Simple Procedure for Correcting Loading Effects of Aethalometer Data. *Journal of the Air & Waste Management Association*. 57, 1214-1222.
- Wagener, S., Langner, M., Hansen, U., Moriske, H.-J., Endlicher, W.R., 2012. Source apportionment of organic compounds in Berlin using positive matrix factorization — Assessing the impact of biogenic aerosol and biomass burning on urban particulate matter. *Science of The Total Environment*. 435–436, 392-401.
- Wagstrom, K.M., Pandis, S.N., 2011. Contribution of long range transport to local fine particulate matter concerns. *Atmospheric Environment*. 45, 2730-2735.
- Waked, A., Favez, O., Alleman, L.Y., Piot, C., Petit, J.E., Delaunay, T., Verlinden, E., Golly, B., Besombes, J.L., Jaffrezo, J.L., Leoz-Garziandia, E., 2014. Source apportionment of PM₁₀ in a north-western Europe regional urban background site (Lens, France) using positive matrix factorization and including primary biogenic emissions. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 3325-3346.
- Wall, S.M., John, W., Ondo, J.L., 1988. Measurement of aerosol size distributions for nitrate and major ionic species. *Atmospheric Environment* (1967). 22, 1649-1656.
- Wang, Q.Q., Huang, X.H.H., Zhang, T., Zhang, Q., Feng, Y., Yuan, Z., Wu, D., Lau, A.K.H., Yu, J.Z., 2015. Organic tracer-based source analysis of PM_{2.5} organic and elemental carbon: A case study at Dongguan in the Pearl River Delta, China. *Atmospheric Environment*. 118, 164-175.
- Ward, T.J., 2009. Measurable Outcomes of a Woodstove Changeout on the Nez Perce Reservation – Final Report. EPA, 27 p.
- Ward, T.J., Hamilton Jr, R.F., Dixon, R.W., Paulsen, M., Simpson, C.D., 2006a. Characterization and evaluation of smoke tracers in PM: Results from the 2003 Montana wildfire season. *Atmospheric Environment*. 40, 7005-7017.
- Ward, T.J., Palmer, C.P., Bergauff, M., Jayanty, R.K.M., Noonan, C.W., 2011. Organic/elemental carbon and woodsmoke tracer concentrations following a community wide woodstove changeout program. *Atmospheric Environment*. 45, 5554-5560.
- Ward, T.J., Palmer, C.P., Houck, J.E., Navidi, W.C., Geinitz, S., Noonan, C.W., 2009. Community Woodstove Changeout and Impact on Ambient Concentrations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Phenolics. *Environmental Science & Technology*. 43, 5345-5350.
- Ward, T.J., Palmer, C.P., Noonan, C.W., 2010. Fine Particulate Matter Source Apportionment Following a Large Woodstove Changeout Program in Libby, Montana. *Journal of the Air & Waste Management Association*. 60, 688-693.

- Ward, T.J., Rinehart, L.R., Lange, T., 2006b. The 2003/2004 Libby, Montana PM_{2.5} Source Apportionment Research Study. *Aerosol Science and Technology*. 40, 166-177.
- Watson, J.G., 1984. Overview of Receptor Model Principles. *Journal of the Air Pollution Control Association*. 34, 619-623.
- Watson, J.G., Antony Chen, L.W., Chow, J.C., Doraiswamy, P., Lowenthal, D.H., 2008. Source Apportionment: Findings from the U.S. Supersites Program. *Journal of the Air & Waste Management Association*. 58, 265-288.
- Watts, S.F., 2000. The mass budgets of carbonyl sulfide, dimethyl sulfide, carbon disulfide and hydrogen sulfide. *Atmospheric Environment*. 34, 761-779.
- Weingartner, E., Saathoff, H., Schnaiter, M., Streit, N., Bitnar, B., Baltensperger, U., 2003. Absorption of light by soot particles: determination of the absorption coefficient by means of aethalometers. *Journal of Aerosol Science*. 34, 1445-1463.
- 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.
- Wigwam conseil, 2013. *Projet CABAIR – Chauffage au bois et gestion de la qualité de l’air : retour d’expériences internationales*. ADEME, 59 p.
- Wilkins, E.T., 1954. Air pollution aspects of the London fog of December 1952. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*. 80, 267.
- Wilson, W.E., Grover, B.D., Long, R.W., Eatough, N.L., Eatough, D.J., 2006. The Measurement of Fine Particulate Semivolatile Material in. *Journal of the Air & Waste Management Association*. 56, 384-397.
- Wu, C.Y., Cabrera-Rivera, O., Dettling, J., Asselmeier, D., McGeen, D., Ostrander, A., Lax, J., Mancilla, C., Velalis, T., Bates, J., 2007. An Assessment of Benzo(a)pyrene Air Emissions in the Great Lakes Region. EPA.
- Xie, M., Piedrahita, R., Dutton, S.J., Milford, J.B., Hemann, J.G., Peel, J.L., Miller, S.L., Kim, S.-Y., Vedal, S., Sheppard, L., Hannigan, M.P., 2013. Positive matrix factorization of a 32-month series of daily PM_{2.5} speciation data with incorporation of temperature stratification. *Atmospheric Environment*. 65, 11-20.
- Xing, L., Fu, T.M., Cao, J.J., Lee, S.C., Wang, G.H., Ho, K.F., Cheng, M.C., You, C.F., Wang, T.J., 2013. Seasonal and spatial variability of the OM/OC mass ratios and high regional correlation between oxalic acid and zinc in Chinese urban organic aerosols. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 4307-4318.
- Yao, L., Yang, L., Chen, J., Wang, X., Xue, L., Li, W., Sui, X., Wen, L., Chi, J., Zhu, Y., Zhang, J., Xu, C., Zhu, T., Wang, W., 2016. Characteristics of carbonaceous aerosols: Impact of biomass burning and secondary formation in summertime in a rural area of the North China Plain. *Science of The Total Environment*. 557–558, 520-530.
- Yonemura, S., Sandoval-Soto, L., Kesselmeier, J., Kuhn, U., Von Hobe, M., Yakir, D., Kawashima, S., 2005. Uptake of carbonyl sulfide (COS) and emission of dimethyl sulfide (DMS) by plants. *Phyton*. 45, 17-24.
- Yttri, K.E., Dye, C., Braathen, O.A., Simpson, D., Steinnes, E., 2009. Carbonaceous aerosols in Norwegian urban areas. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 2007-2020.
- Yttri, K.E., Dye, C., Kiss, G., 2007. Ambient aerosol concentrations of sugars and sugar-alcohols at four different sites in Norway. *Atmos. Chem. Phys.* 7, 4267-4279.
- Yu, J.Z., Huang, X.-F., Xu, J., Hu, M., 2005. When Aerosol Sulfate Goes Up, So Does Oxalate: Implication for the Formation Mechanisms of Oxalate. *Environmental Science & Technology*. 39, 128-133.

- Yuan, Z., Lau, A.K.H., Zhang, H., Yu, J.Z., Louie, P.K.K., Fung, J.C.H., 2006. Identification and spatiotemporal variations of dominant PM₁₀ sources over Hong Kong. *Atmospheric Environment*. 40, 1803-1815.
- Zdráhal, 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, Q., Jimenez, J., Canagaratna, M., Ulbrich, I., Ng, N., Worsnop, D., Sun, Y., 2011. Understanding atmospheric organic aerosols via factor analysis of aerosol mass spectrometry: a review. *Anal Bioanal Chem*. 401, 3045-3067.
- Zhang, Y., Schauer, J.J., Zhang, Y., Zeng, L., Wei, Y., Liu, Y., Shao, M., 2008. Characteristics of Particulate Carbon Emissions from Real-World Chinese Coal Combustion. *Environmental Science & Technology*. 42, 5068-5073.
- 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.
- Zhang, Y., Sheesley, R.J., Schauer, J.J., Lewandowski, M., Jaoui, M., Offenberg, J.H., Kleindienst, T.E., Edney, E.O., 2009. Source apportionment of primary and secondary organic aerosols using positive matrix factorization (PMF) of molecular markers. *Atmospheric Environment*. 43, 5567-5574.
- Zhang, Y., Wang, Y., Gray, B.A., Gu, D., Mauldin, L., Cantrell, C., Bandy, A., 2014. Surface and free tropospheric sources of methanesulfonic acid over the tropical Pacific Ocean. *Geophysical Research Letters*. 41, 5239-5245.
- Zhou, M., Qiao, L., Zhu, S., Li, L., Lou, S., Wang, H., Wang, Q., Tao, S., Huang, C., Chen, C., 2016. Chemical characteristics of fine particles and their impact on visibility impairment in Shanghai based on a 1-year period observation. *Journal of Environmental Sciences*.
- Zíková, N., Wang, Y., Yang, F., Li, X., Tian, M., Hopke, P.K., 2016. On the source contribution to Beijing PM_{2.5} concentrations. *Atmospheric Environment*.

ANNEXES

ANNEXE 1 : STATIONS DE MESURE FIXES ET MOBILE DANS LA VALLEE DE L'ARVE	190
ANNEXE 2 : LOCALISATION ET PROFILS ALTIMETRIQUES DES CAPTEURS DE TEMPERATURE ET D'HUMIDITE RELATIVE INSTALLES EN VALLEE DE L'ARVE .	191
ANNEXE 3 : CHROMATOGRAMMES D'ANALYSE DE COMPOSES ORGANIQUES.....	193
ANNEXE 4 : CARACTERISTIQUES ANALYTIQUES DES COMPOSES ANALYSES.....	195
ANNEXE 5 : PERFORMANCES STATISTIQUES DU MODELE PMF	199
ANNEXE 6 : FACTEURS IDENTIFIES PAR L'APPROCHE PMF « CLASSIQUE »	201
ANNEXE 7 : FACTEURS IDENTIFIES PAR L'APPROCHE PMF « ETENDUE ».....	204
ANNEXE 8 : FACTEURS IDENTIFIES PAR L'APPROCHE PMF/ME-2	207
ANNEXE 9 : FACTEURS IDENTIFIES PAR L'APPROCHE PMF/ME-2 UTILISANT LES DONNEES DU MODELE AETHALOMETRE.....	210
ANNEXE 10 : FACTEURS IDENTIFIES PAR L'APPROCHE PMF/ME-2 UTILISANT LES DONNEES DU MODELE AETHALOMETRE ET CELLES DE L'ANALYSE DU RADIOCARBONE.....	213
ANNEXE 11 : ESTIMATING CONTRIBUTIONS FROM BIOMASS BURNING AND FOSSIL FUEL COMBUSTION BY MEANS OF RADIOCARBON ANALYSIS OF CARBONACEOUS AEROSOLS: APPLICATION TO THE VALLEY OF CHAMONIX.....	216
ANNEXE 12 : LISTE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS.....	237

ANNEXE 1 : Stations de mesure fixes et mobile dans la vallée de l'Arve

Marnaz : station mobile mise en place en juillet 2013 pour le programme Part'Aera



Passy : station fixe assurant le suivi de la qualité de l'air depuis 2006



Chamonix : station fixe assurant le suivi de la qualité de l'air depuis 1997



Figure 84 : Photos des différentes stations de mesure de la vallée de l'Arve utilisées pour le projet

ANNEXE 2 : Localisation et profils altimétriques des capteurs de température et d'humidité relative installés en vallée de l'Arve

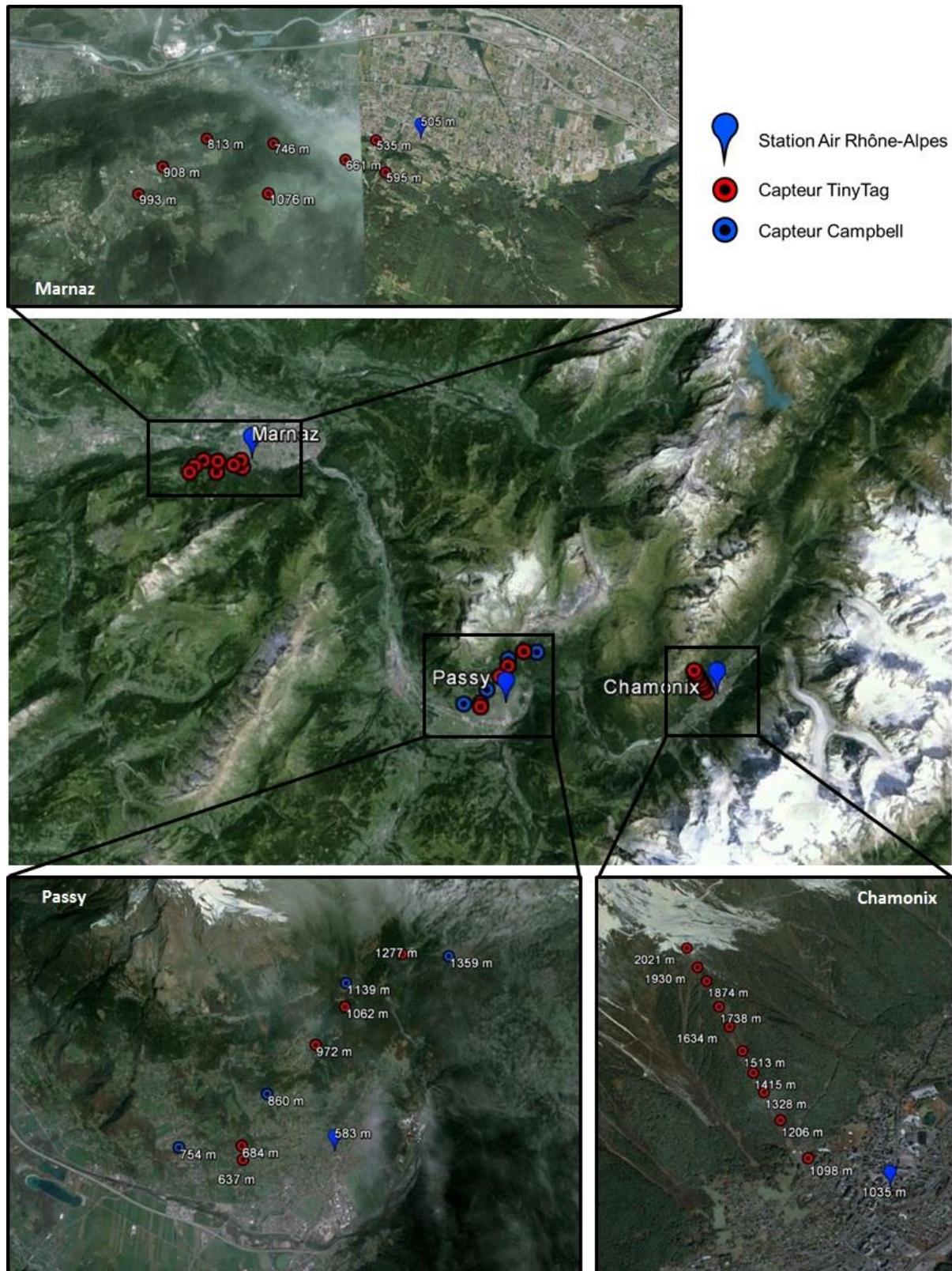


Figure 85 : Localisation des capteurs de température et d'humidité relative (Source : Google Earth)

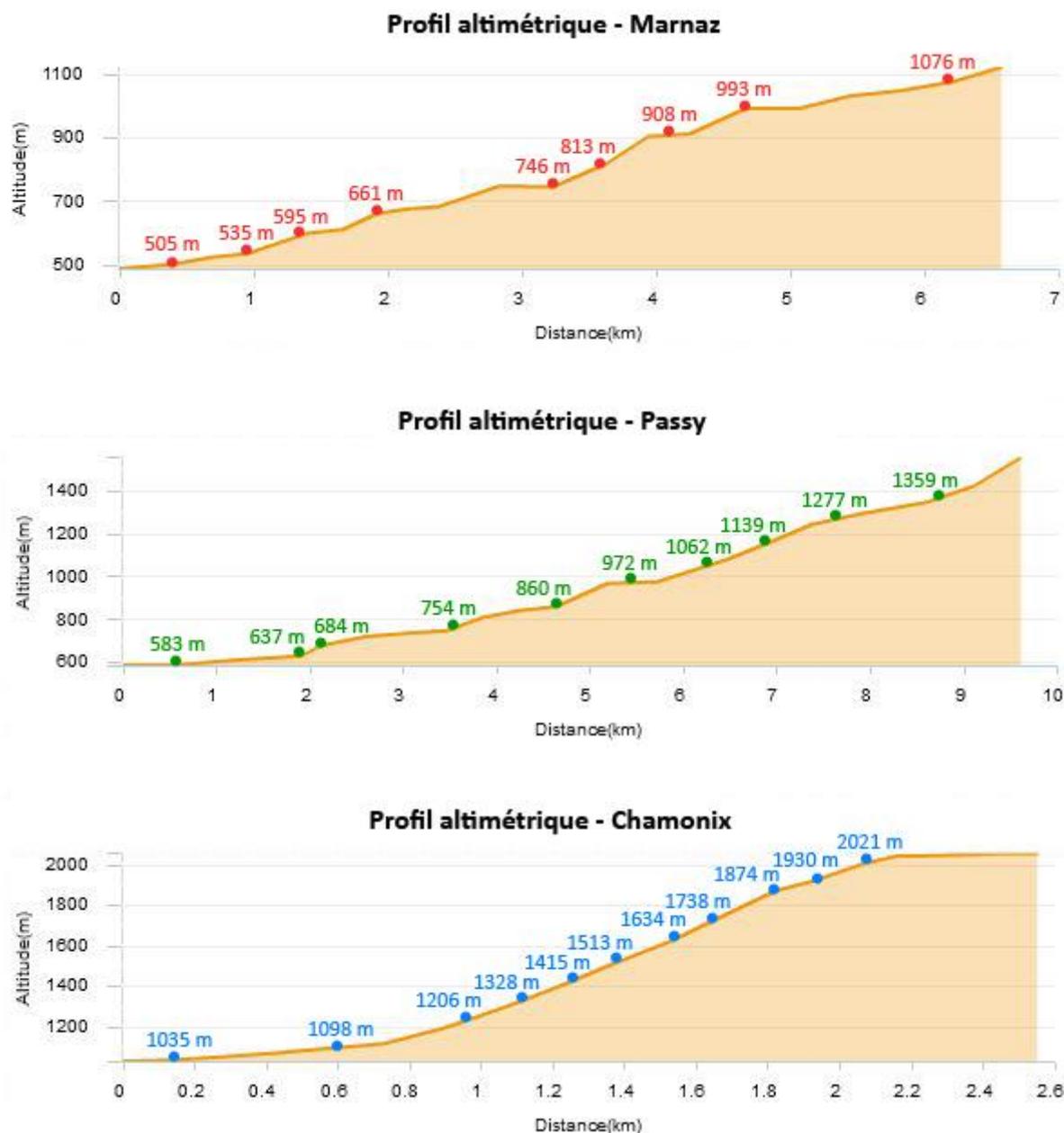


Figure 86 : Profils altimétriques des capteurs de température et d'humidité relative installés dans la vallée de l'Arve (Source : Géoportail)

ANNEXE 3 : Chromatogrammes d'analyse de composés organiques

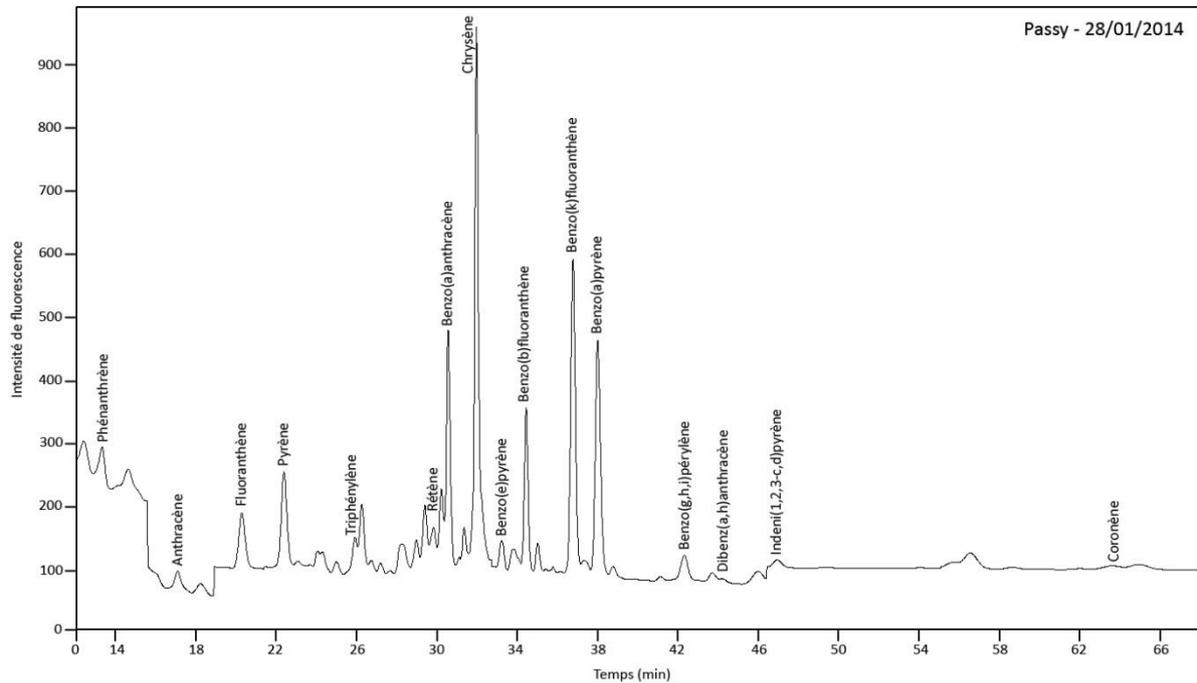


Figure 87 : Chromatogramme d'analyse des HAP en HPLC-Fluo

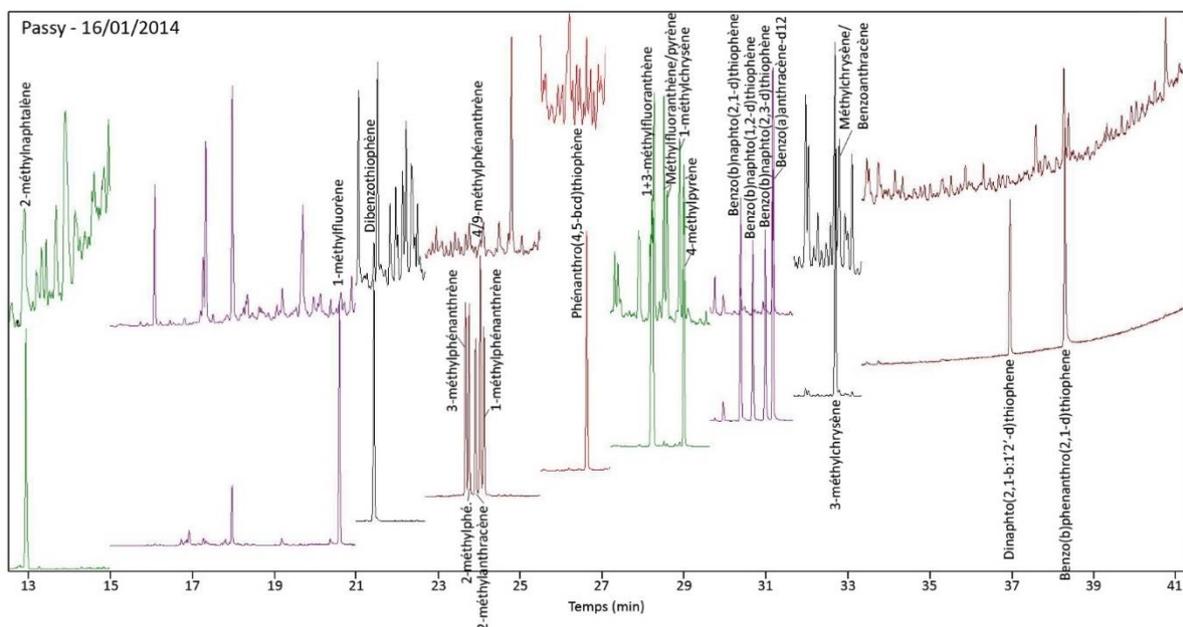


Figure 88 : Chromatogramme d'analyse des HAP méthylés et soufrés en GC-MS (chromatogramme d'un étalon en bas et d'un échantillon en haut)

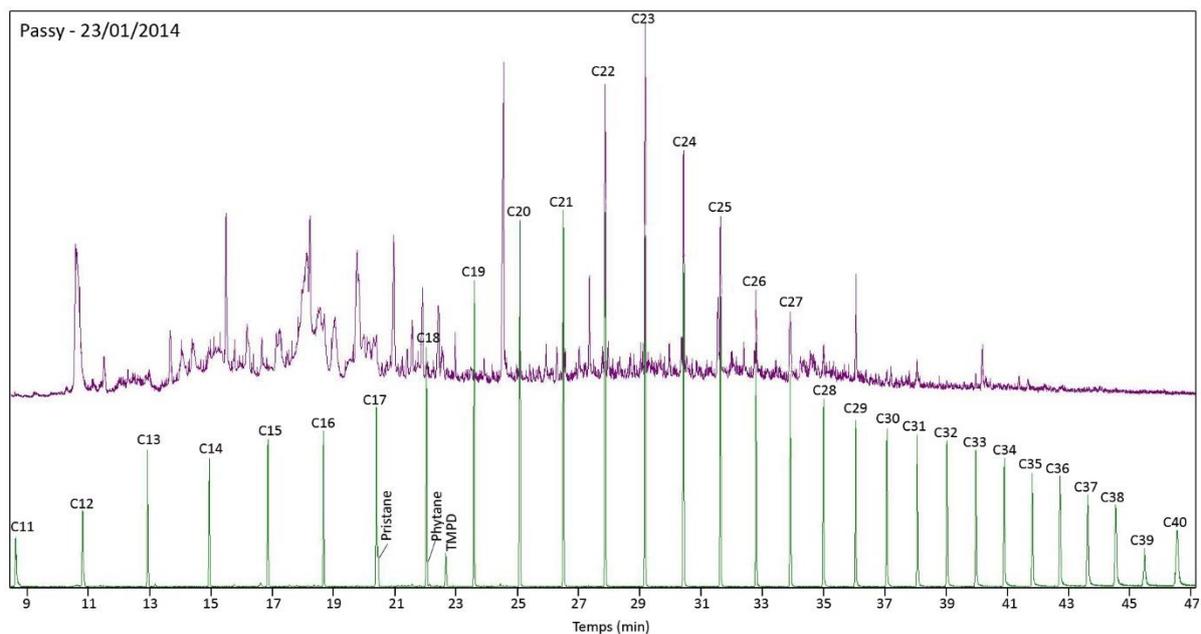


Figure 89 : Chromatogramme d'analyse des alcanes en GC-MS (chromatogramme d'un étalon en vert et d'un échantillon en violet)

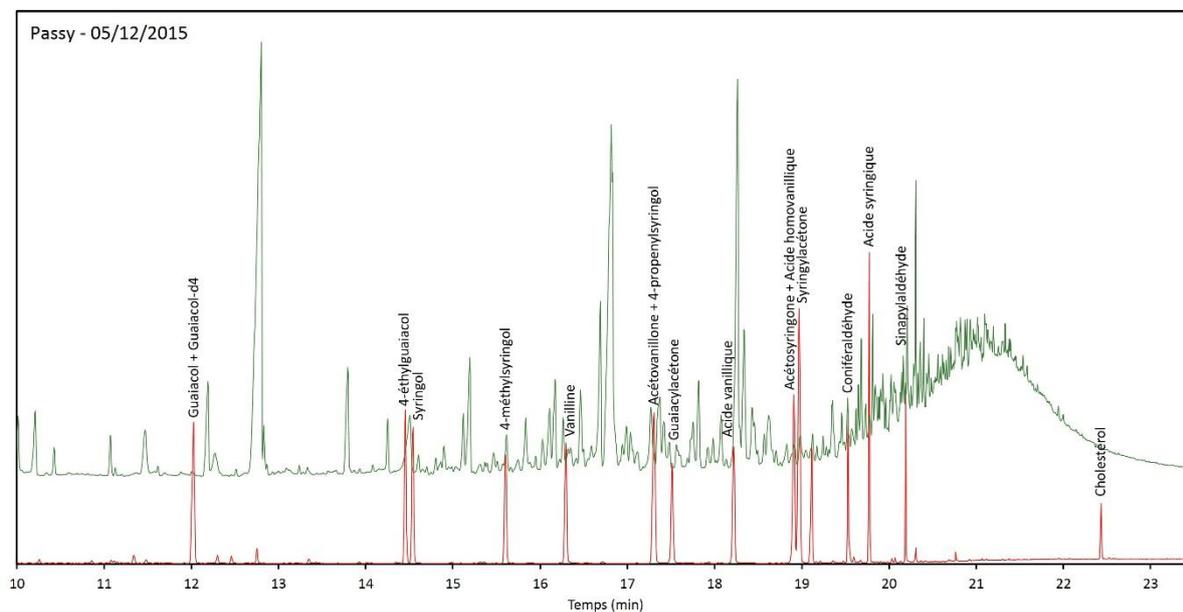


Figure 90 : Chromatogramme d'analyse des méthoxyphénols et stérol en GC-MS (chromatogramme d'un étalon en rouge et d'un échantillon en vert)

ANNEXE 4 : Caractéristiques analytiques des composés analysés

Famille de composés	LD (ng.m ⁻³)	CV (%)	LQ (ng.m ⁻³)	Rendement d'extraction (%)
Matière carbonée				
OC	8,00	2,5	144,28	
EC	3,00	2,5	4,47	
Fraction ionique				
MSA	0,03	26,0	0,13	
Cl ⁻	0,43	6,0	5,74	
NO ₃ ⁻	0,64	3,4	18,08	
SO ₄ ²⁻	0,63	11,1	3,73	
Ox	0,06	26,0	2,06	
Na ⁺	0,11	1,7	3,11	
NH ₄ ⁺	0,21	15,7	11,10	
K ⁺	0,04	7,5	1,31	
Mg ²⁺	0,02	11,0	0,20	
Ca ²⁺	0,08	24,7	9,11	
Polyols				
arabitol	0,95	4,5	< LD	
sorbitol	0,46	3,2	2,51	
mannitol	0,67	4,0	< LD	
Monosaccharides anhydres				
lévoglucosan	0,96	5,8	< LD	139,1
mannosan	0,12	3,4	< LD	95,6
galactosan	0,11	3,6	< LD	141,3
glucose	0,01	3,4	0,01	
Acides organiques				
glycolique	0,04	15,0	2,47	
glyoxylique	0,03	14,7	0,13	
tartarique	0,03	4,9	2,54	
malique	0,13	6,0	0,29	
lactique	0,59	21,1	12,58	
malonique	0,05	12,9	3,96	
succinique	0,07	5,0	2,84	
fumarique	0,08	4,6	< LD	
kétobutyrique	0,06	6,3	< LD	
maléïque	0,03	4,4	0,78	
glutarique	0,04	4,3	0,22	
adipique	0,03	3,7	0,11	
pimélique	0,05	4,1	< LD	
phtalique	0,07	2,4	0,43	
pinique	0,03	17,8	< LD	
isophtalique	0,12	5,0	< LD	

Famille de composés	LD (ng.m ⁻³)	CV (%)	LQ (ng.m ⁻³)	Rendement d'extraction (%)
subérique	0,02	6,4	0,05	
benzoïque	0,88	5,0	5,72	
azélaïque	0,01	4,2	0,09	
sébacique	0,01	4,1	0,10	
Métaux et éléments traces				
Al	4,021	10,0	91,45	
As	0,040	10,0	< LD	103
Ba	0,038	10,0	0,89	
Ca	4,021	10,0	1295,34	
Cd	0,040	10,0	< LD	104
Ce	0,040	10,0	< LD	
Co	0,040	10,0	< LD	
Cr	0,040	10,0	0,47	
Cs	0,040	10,0	< LD	
Cu	0,038	10,0	< LD	
Fe	4,021	10,0	53,43	
K	4,021	10,0	11,47	
La	0,040	10,0	< LD	
Li	0,040	10,0	< LD	
Mg	4,021	10,0	134,28	
Mn	0,038	10,0	0,26	
Mo	0,040	10,0	0,12	
Na	4,021	10,0	30,24	
Ni	0,040	10,0	0,20	103
Pb	0,038	10,0	0,08	105
Pd	0,040	10,0	< LD	
Pt	0,040	10,0	< LD	
Rb	0,040	10,0	0,05	
Sb	0,040	10,0	< LD	
Sc	0,040	10,0	0,11	
Se	0,040	10,0	< LD	
Sn	0,040	10,0	0,09	
Sr	0,040	10,0	1,34	
Ti	0,038	10,0	2,04	
Tl	0,040	10,0	< LD	
V	0,040	10,0	0,09	
Zn	0,038	10,0	0,75	
Zr	0,040	10,0	0,07	
HAP				
phénanthrène	0,00030	5,6	0,153	104,5 ± 1,6
anthracène	0,00005	3,2	0,012	87,5 ± 1,2
fluoranthène	0,00015	5,4	0,436	80,0 ± 0,7
pyrène	0,00026	3,2	0,370	84,6 ± 3,9

Famille de composés	LD (ng.m ⁻³)	CV (%)	LQ (ng.m ⁻³)	Rendement d'extraction (%)
triphénylène	0,00009	5,2	0,046	88,7 ± 2,8
rétène	0,00013	5,2	0,201	318,7 ± 11,0
benzo(a)anthracène	0,00004	5,2	0,132	119,7 ± 1,0
chrysène	0,00003	5,2	0,066	97,1 ± 3,3
benzo(e)pyrène	0,00033	5,2	0,025	103,4 ± 1,4
benzo(b)fluoranthène	0,00004	5,2	0,014	81,0 ± 0,5
benzo(k)fluoranthène	0,00001	5,3	0,007	88,6 ± 1,0
benzo(a)pyrène	0,00002	4,7	0,009	81,7 ± 0,8
benzo(g,h,i)pérylène	0,00005	5,4	0,009	87,9 ± 2,4
dibenzo(a,h)anthracène	0,00002	5,4	0,001	85,0 ± 2,0
indéno(1,2,3-cd)pyrène	0,00009	4,9	0,006	70,24 ± 0,7
coronène	0,00007	4,9	0,039	147,38 ± 5,8
Alcanes				
C ₂₀	0,070	11,6	0,19	126,4 ± 10,3
C ₂₂	0,070	12,6	0,46	91,0 ± 3,2
C ₂₃	0,070	13,0	0,57	83,8 ± 3,8
C ₂₄	0,070	12,9	0,48	86,1 ± 3,8
C ₂₅	0,070	12,7	0,41	94,8 ± 4,5
C ₂₆	0,070	13,1	0,28	97,4 ± 4,2
C ₂₇	0,070	13,0	0,36	123,4 ± 4,0
C ₂₈	0,070	12,5	0,16	85,8 ± 4,8
C ₂₉	0,070	12,8	0,24	114,9 ± 4,4
C ₃₀	0,070	12,3	0,11	67,3 ± 4,2
C ₃₁	0,070	12,6	0,19	77,6 ± 8,0
C ₃₂	0,070	13,3	0,09	73,1 ± 2,9
HAP méthylés				
3-méthylphénanthrène	0,014	12,2	0,03	116,2 ± 7,3
2-méthylphénanthrène	0,014	12,7	0,04	91,0 ± 3,5
4/9-méthylphénanthrène	0,014	11,9	0,02	69,5 ± 5,0
1-méthylphénanthrène	0,007	12,7	0,04	124,7 ± 4,2
3-méthylchrysène	0,007	10,0	0,03	157,2 ± 10,0
HAP soufrés				
dibenzothiophène	0,007	12,7	0,01	111,9 ± 4,3
Hopanes				
17α(H)-22,29,30-trisnorhopane	0,007	11,5	0,02	92,4 ± 2,1
17α(H),21β(H)-(22R)-homohopane	0,007	11,5	0,02	101,7 ± 1,2
17α(H),21β(H)-(22S)-homohopane	0,007	11,5	0,01	70,2 ± 0,8
Méthoxyphénols				
syringol	0,006	5,4	0,35	58,8 ± 1,2
4-méthylsyringol	0,006	5,1	0,61	63,0 ± 2,5
vanilline	0,168	7,8	1,75	65,4 ± 1,9
acétovanillone	0,547	6,2	0,82	78,8 ± 0,9
4-propenylsyringol	0,281	5,1	< LD	66,3 ± 1,6

Famille de composés	LD (ng.m ⁻³)	CV (%)	LQ (ng.m ⁻³)	Rendement d'extraction (%)
guaïacylacétone	0,567	5,2	0,91	97,0 ± 2,5
acide vanillique	0,175	6,0	< LD	118,4 ± 5,1
acétosyringone	0,275	5,8	< LD	106,4 ± 4,7
acide homovanillique	0,144	4,9	< LD	104,9 ± 6,6
syringylacétone	0,170	7,0	< LD	98,8 ± 2,8
coniféraldéhyde	0,564	19,1	< LD	111,6 ± 5,4
acide syringique	0,178	4,9	< LD	108,7 ± 7,4
sinapylaldéhyde	0,556	13,8	< LD	112,2 ± 5,0
Stérol				
cholestérol	0,564	7,3	1,97	145,0 ± 2,2

Figure 91 : Limites de détection analytiques, coefficients de variation, limites de quantification et rendements d'extraction moyens pour chaque composé analysé

ANNEXE 5 : Performances statistiques du modèle PMF

PMF « classique »	Marnaz	Chamonix	Passy
$Q_{\text{true}}/Q_{\text{robust}}$	1,04	1,07	1,02
Bootstrap min	90 %	86 %	89 %
Facteur le moins bien reconstruit	biogéniques secondaires	biogéniques secondaires	véhiculaires
Facteurs non attribués lors des itérations	0,13 %	0,25 %	0,11 %

Tableau 28 : Performances statistiques obtenues par l'approche PMF « classique »

PMF « étendue »	Marnaz	Chamonix	Passy
$Q_{\text{true}}/Q_{\text{robust}}$	1,04	1,06	1,02
Bootstrap min	94 %	91 %	86 %
Facteur le moins bien reconstruit	biogéniques secondaires	biogéniques primaires et sulfate-rich	combustion de la biomasse
Facteurs non attribués lors des itérations	0,56 %	0,38 %	1 %

Tableau 29 : Performances statistiques obtenues par l'approche PMF « étendue »

PMF/ME-2	Marnaz	Chamonix	Passy
$Q_{\text{true}}/Q_{\text{robust}}$	1,03	1,06	1,01
Bootstrap min	94 %	96 %	94 %
Facteur le moins bien reconstruit	procédés industriels / véhiculaires	sulfate-rich	combustion de la biomasse
Facteurs non attribués lors des itérations	0,11 %	0 %	0,11 %

Tableau 30 : Performances statistiques obtenues par l'approche PMF/ME-2

PMF/ME-2 avec données Aethalomètre	Marnaz	Chamonix	Passy
$Q_{\text{true}}/Q_{\text{robust}}$	1,03	1,07	1,02
Bootstrap min	98 %	73 %	98 %
Facteur le moins bien reconstruit	procédés industriels / véhiculaires	véhiculaires	véhiculaires et biogéniques primaires
Facteurs non attribués lors des itérations	0,11 %	0 %	0 %

Figure 92 : Performances statistiques obtenues par l'approche PMF/ME-2 avec les données Aethalomètre

PMF/ME-2 avec données Aethalomètre et radiocarbone	Marnaz	Chamonix	Passy
$Q_{\text{true}}/Q_{\text{robust}}$	1,03	1,08	1,01
Bootstrap min	98 %	96 %	95 %
Facteur le moins bien reconstruit	procédés industriels / véhiculaires	véhiculaires	sels de mer et poussières crustales
Facteurs non attribués lors des itérations	0 %	0 %	0 %

Tableau 31 : Performances statistiques obtenues par l'approche PMF/ME-2 avec les données Aethalomètre et les données issues de l'analyse du radiocarbone

ANNEXE 6 : Facteurs identifiés par l'approche PMF « classique »

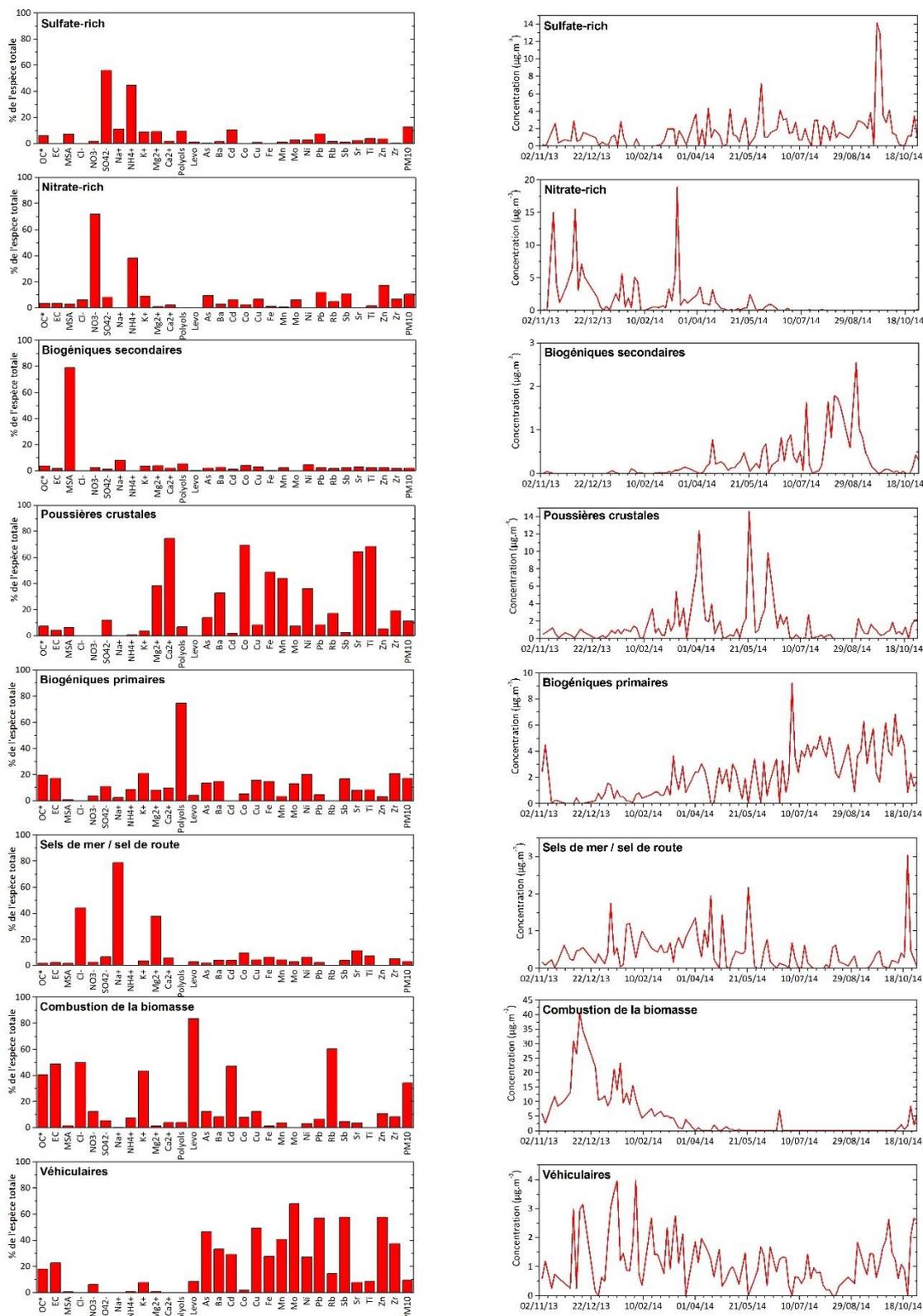


Figure 93 : Profils chimiques et temporels de chaque facteur identifié à Marnaz avec l'approche PMF « classique »

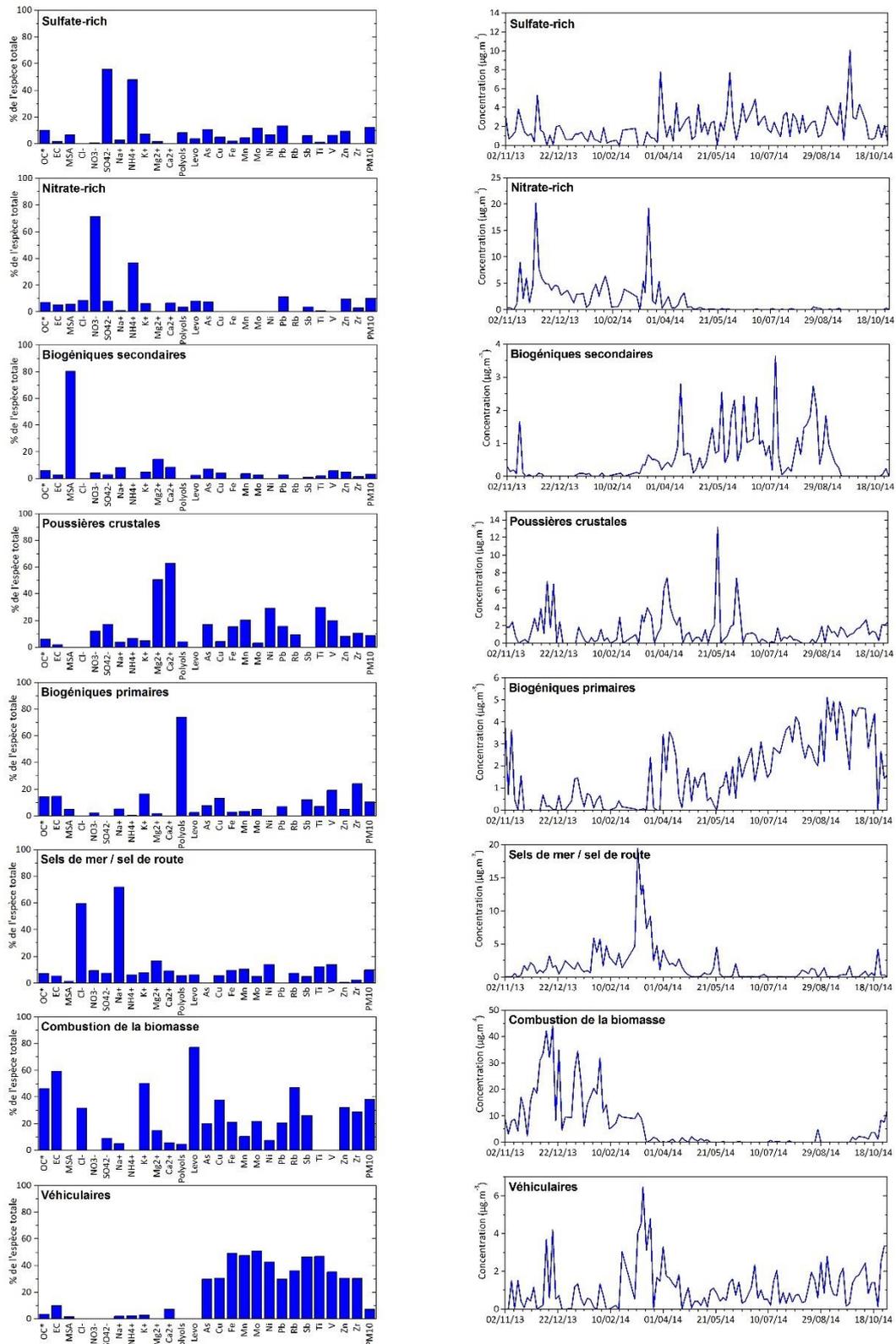


Figure 94 : Profils chimiques et temporels de chaque facteur identifié à Chamonix avec l'approche PMF « classique »

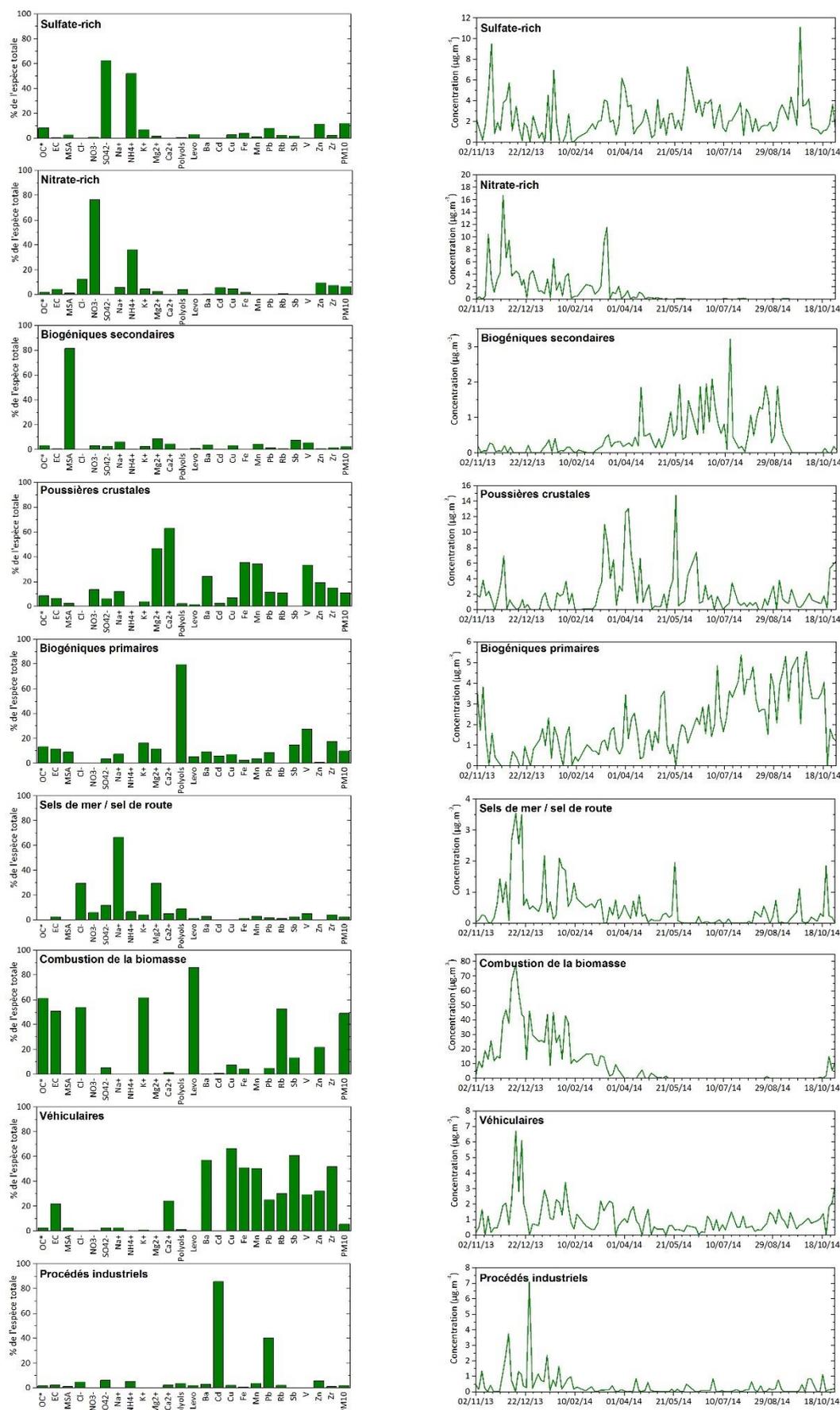


Figure 95 : Profils chimiques et temporels de chaque facteur identifié à Passy avec l'approche PMF « classique »

ANNEXE 7 : Facteurs identifiés par l'approche PMF « étendue »

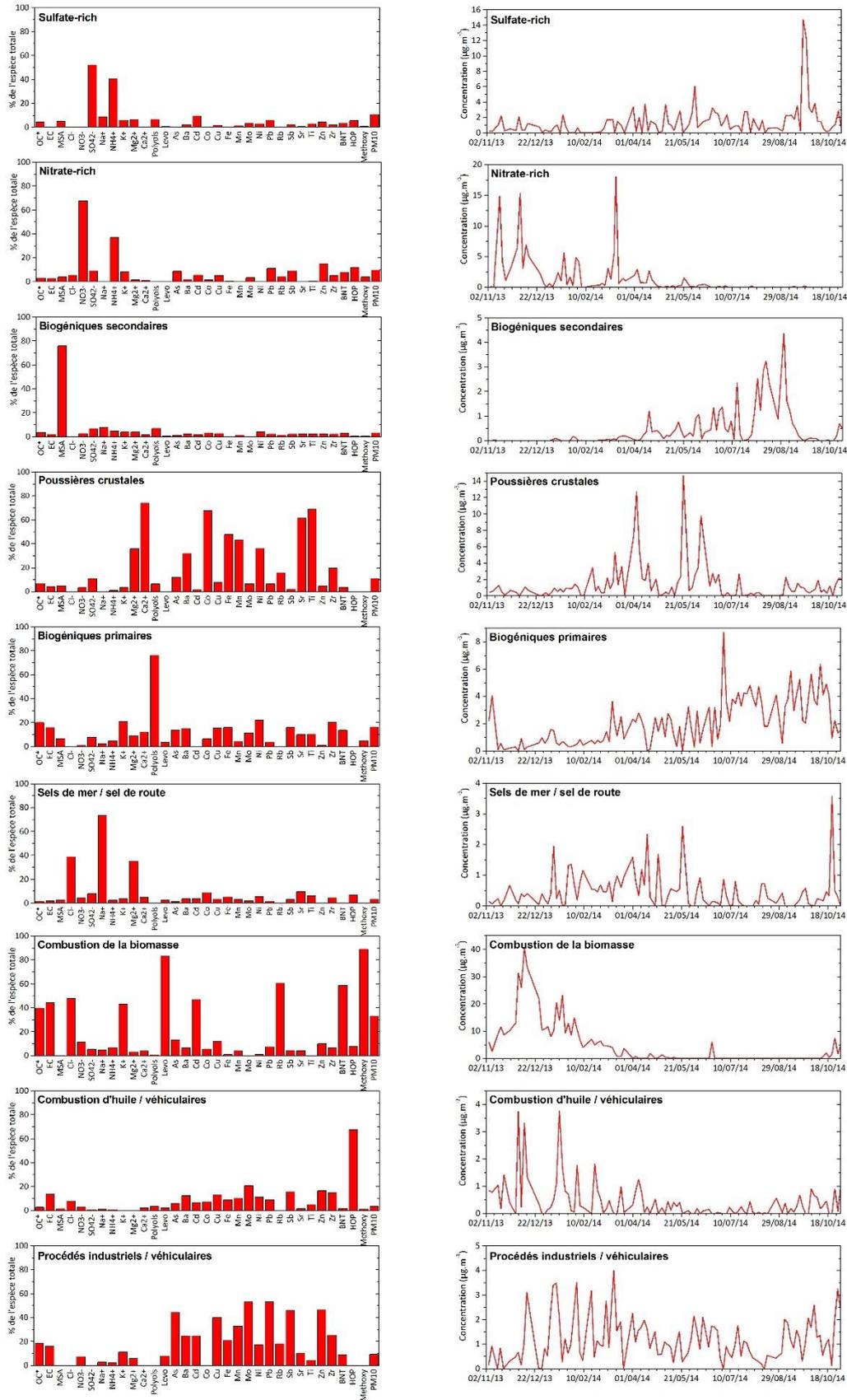


Figure 96 : Profils chimiques et temporels de chaque facteur identifié à Marnaz avec l'approche PMF « étendue »

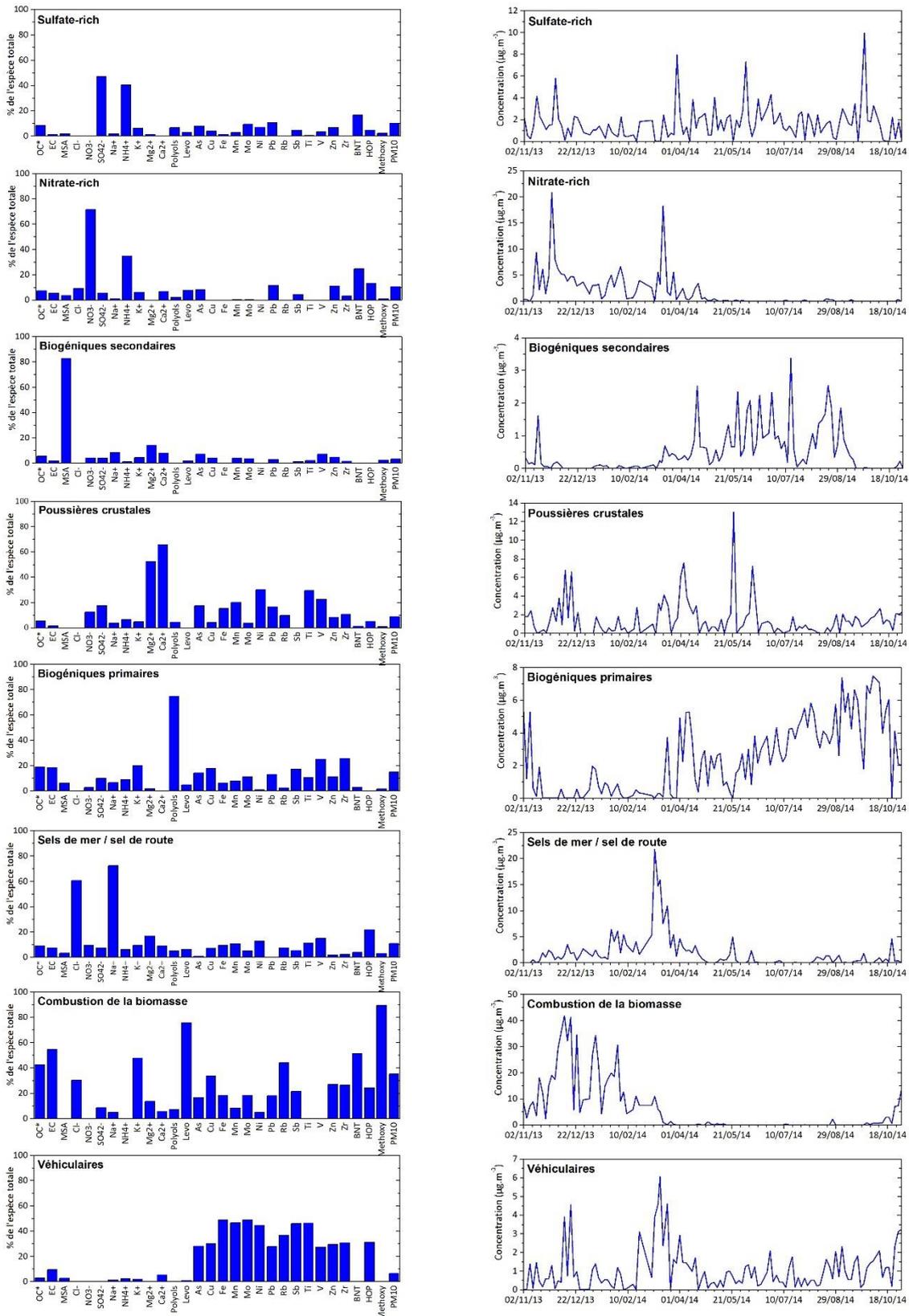


Figure 97 : Profils chimiques et temporels de chaque facteur identifié à Chamonix avec l'approche PMF « étendue »

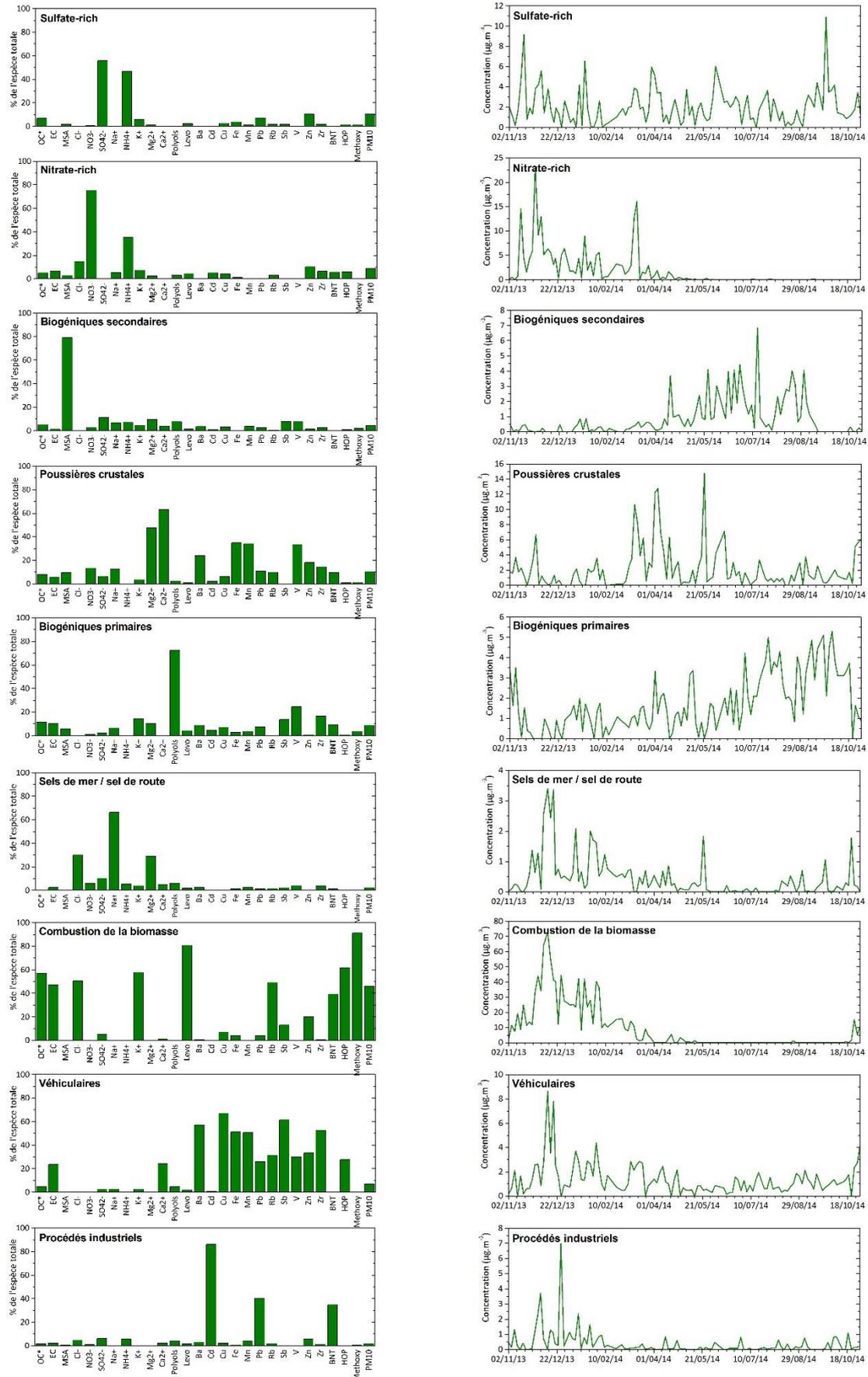


Figure 98 : Profils chimiques et temporels de chaque facteur identifié à Passy avec l'approche PMF « étendue »

ANNEXE 8 : Facteurs identifiés par l'approche PMF/ME-2

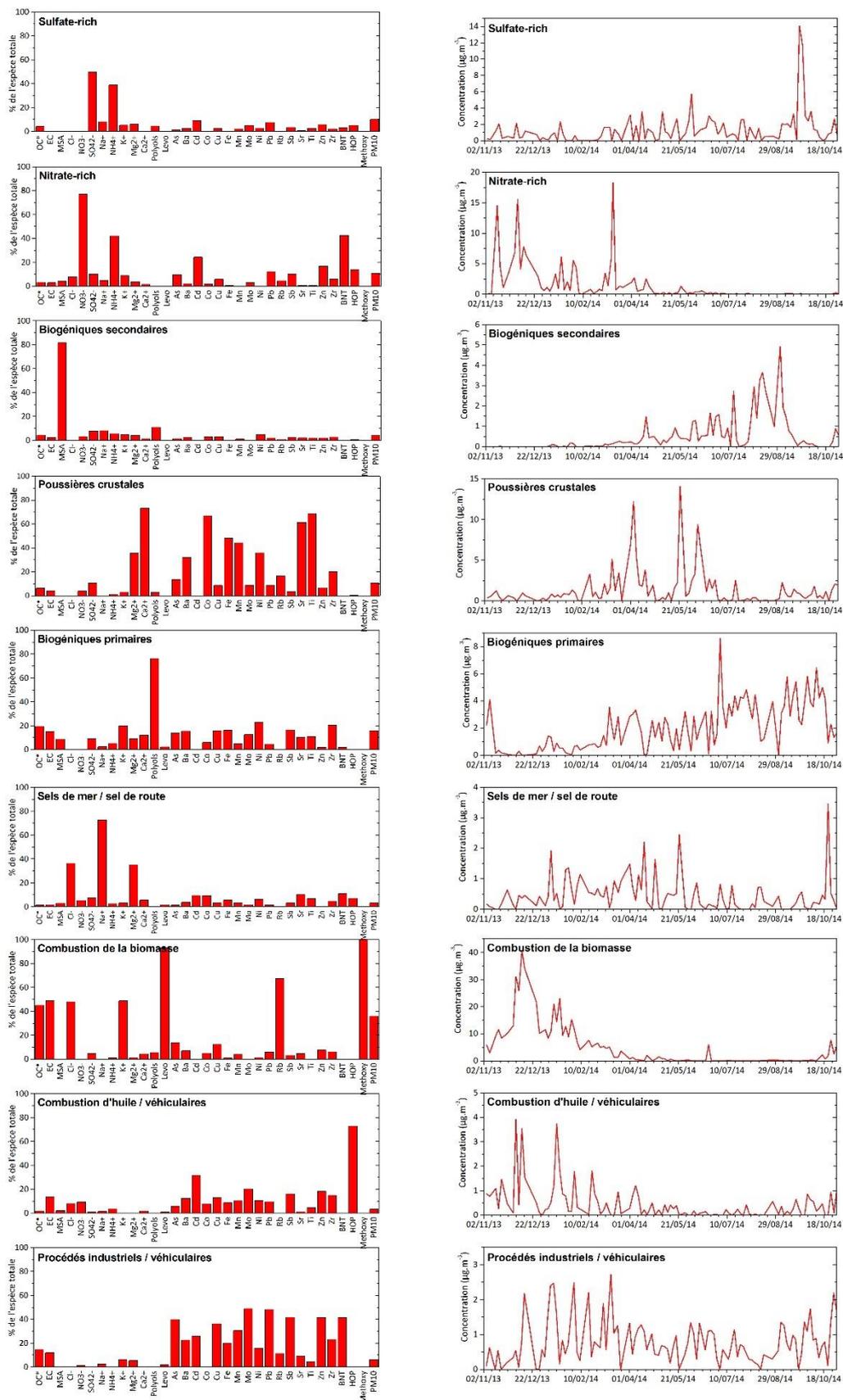


Figure 99 : Profils chimiques et temporels de chaque facteur identifié à Marnaz avec l'approche PMF/ME-2

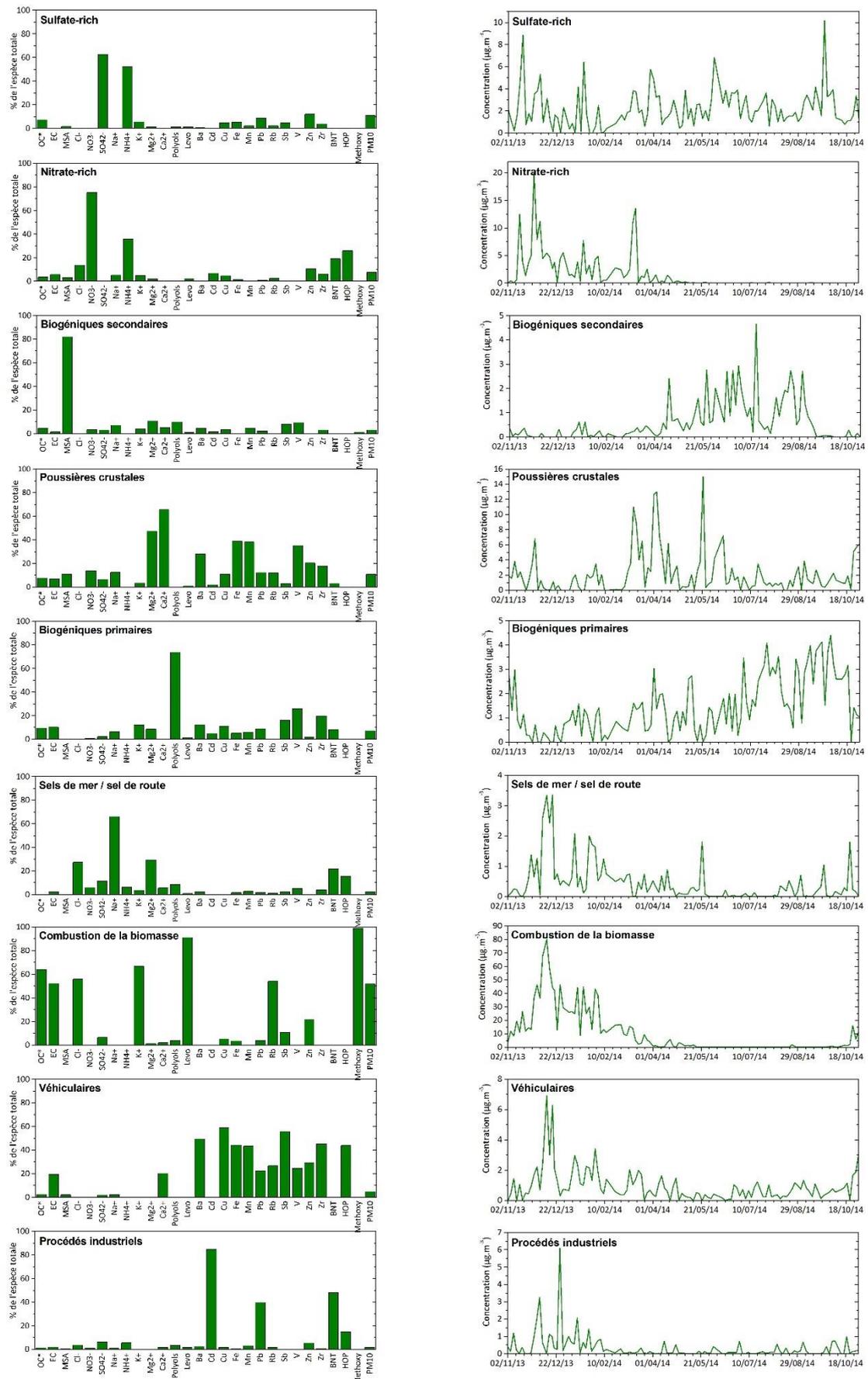


Figure 101 : Profils chimiques et temporels de chaque facteur identifié à Passy avec l'approche PMF/ME-2

ANNEXE 9 : Facteurs identifiés par l'approche PMF/ME-2 utilisant les données du modèle Aethalomètre

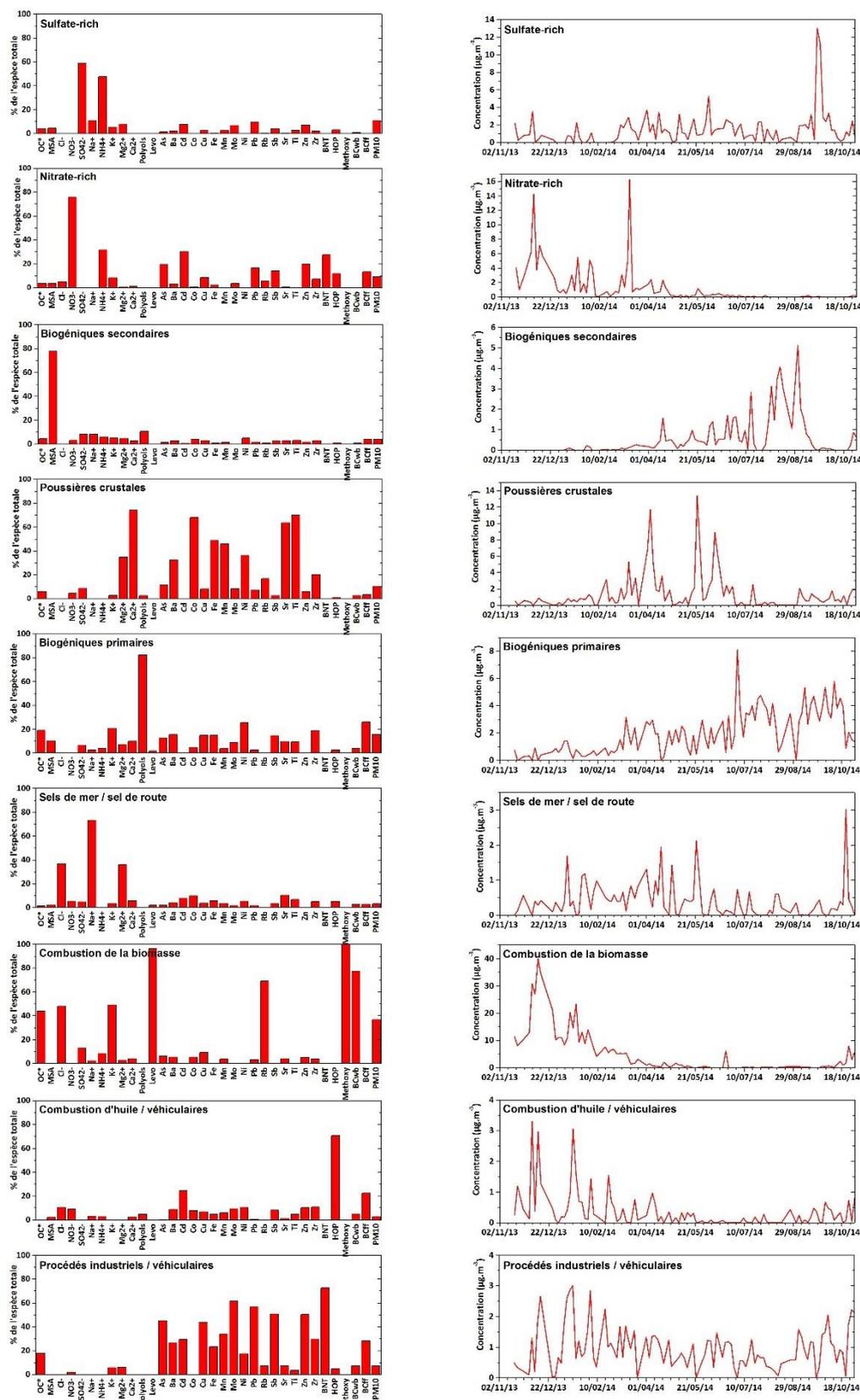


Figure 102 : Profils chimiques et temporels de chaque facteur identifié à Marnaz avec l'approche PMF/ME-2 utilisant les données du modèle Aethalomètre

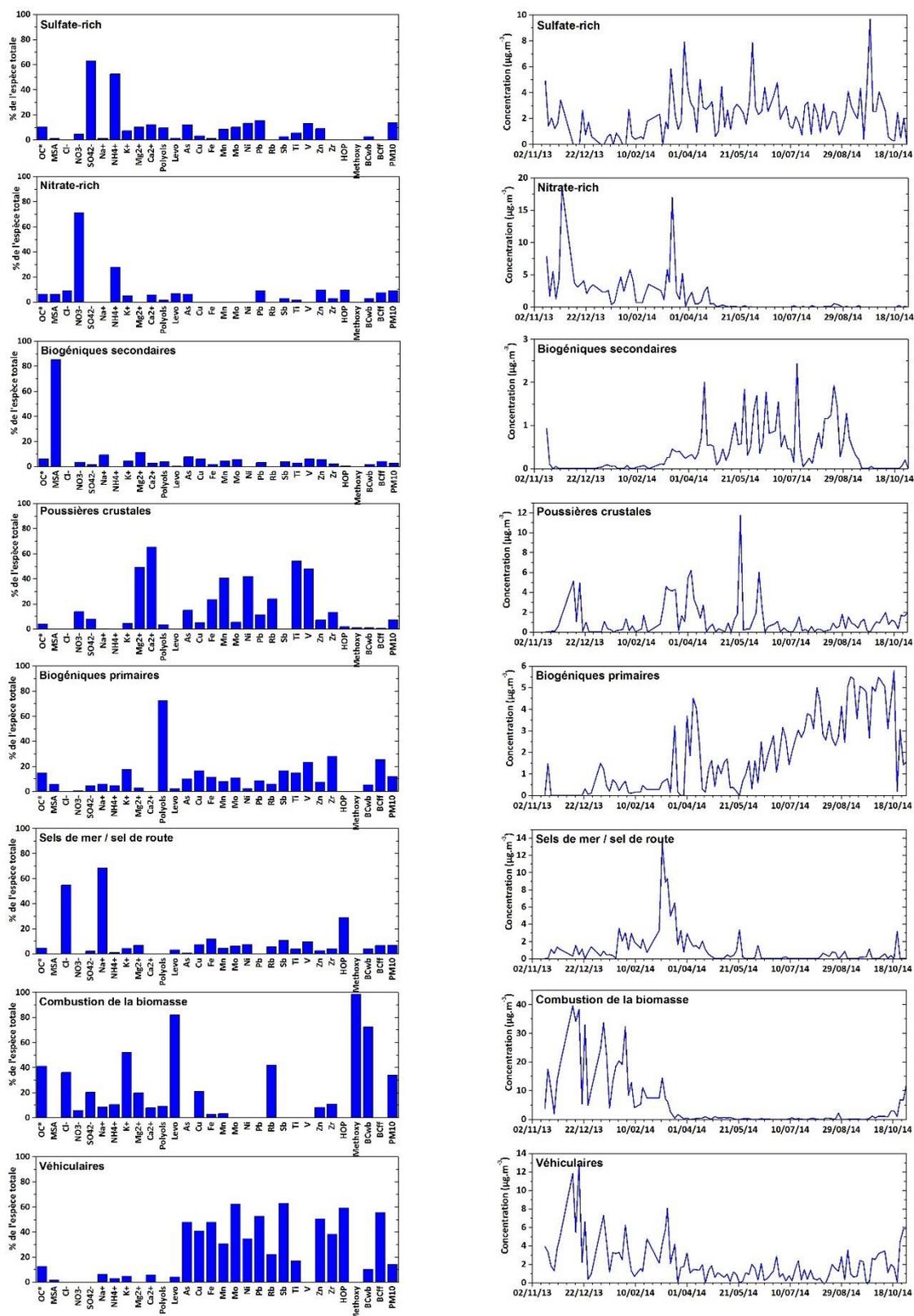


Figure 103 : Profils chimiques et temporels de chaque facteur identifié à Chamonix avec l'approche PMF/ME-2 utilisant les données du modèle Aethalomètre

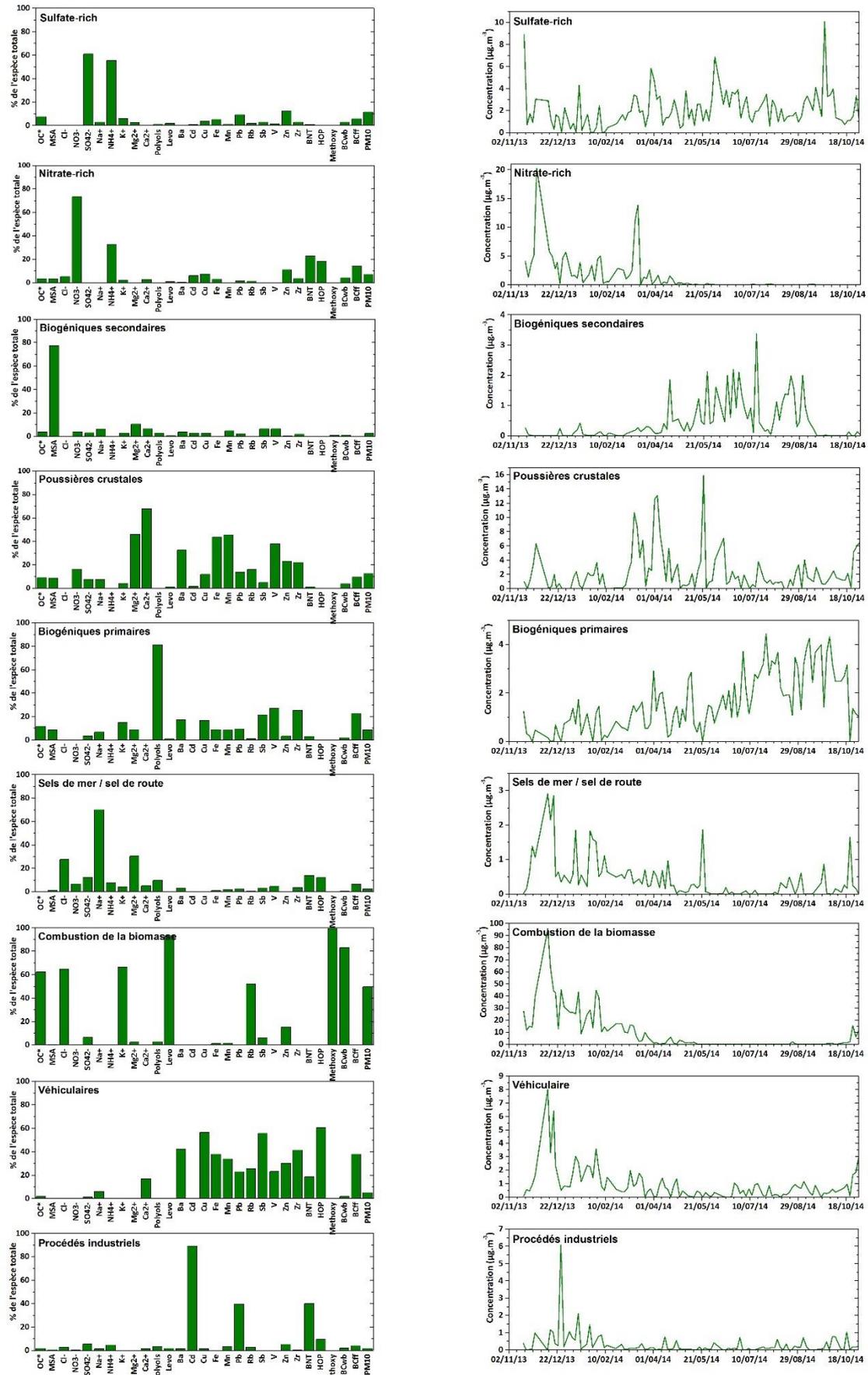


Figure 104 : Profils chimiques et temporels de chaque facteur identifié à Passy avec l'approche PMF/ME-2 utilisant les données du modèle Aethalomètre

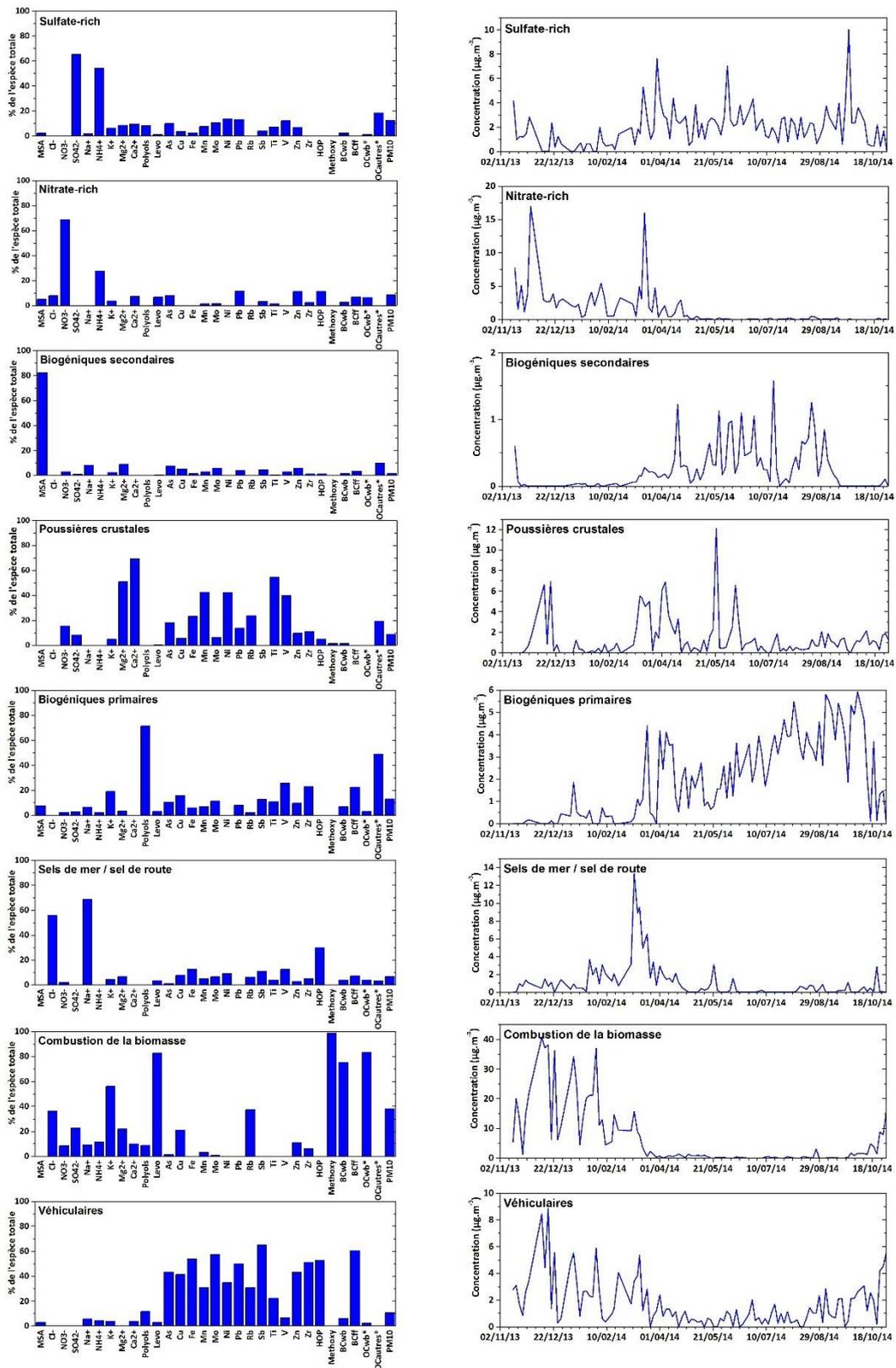


Figure 106 : Profils chimiques et temporels de chaque facteur identifié à Chamonix avec l'approche PMF/ME-2 utilisant les données du modèle Aethalomètre et celles de l'analyse du radiocarbonate

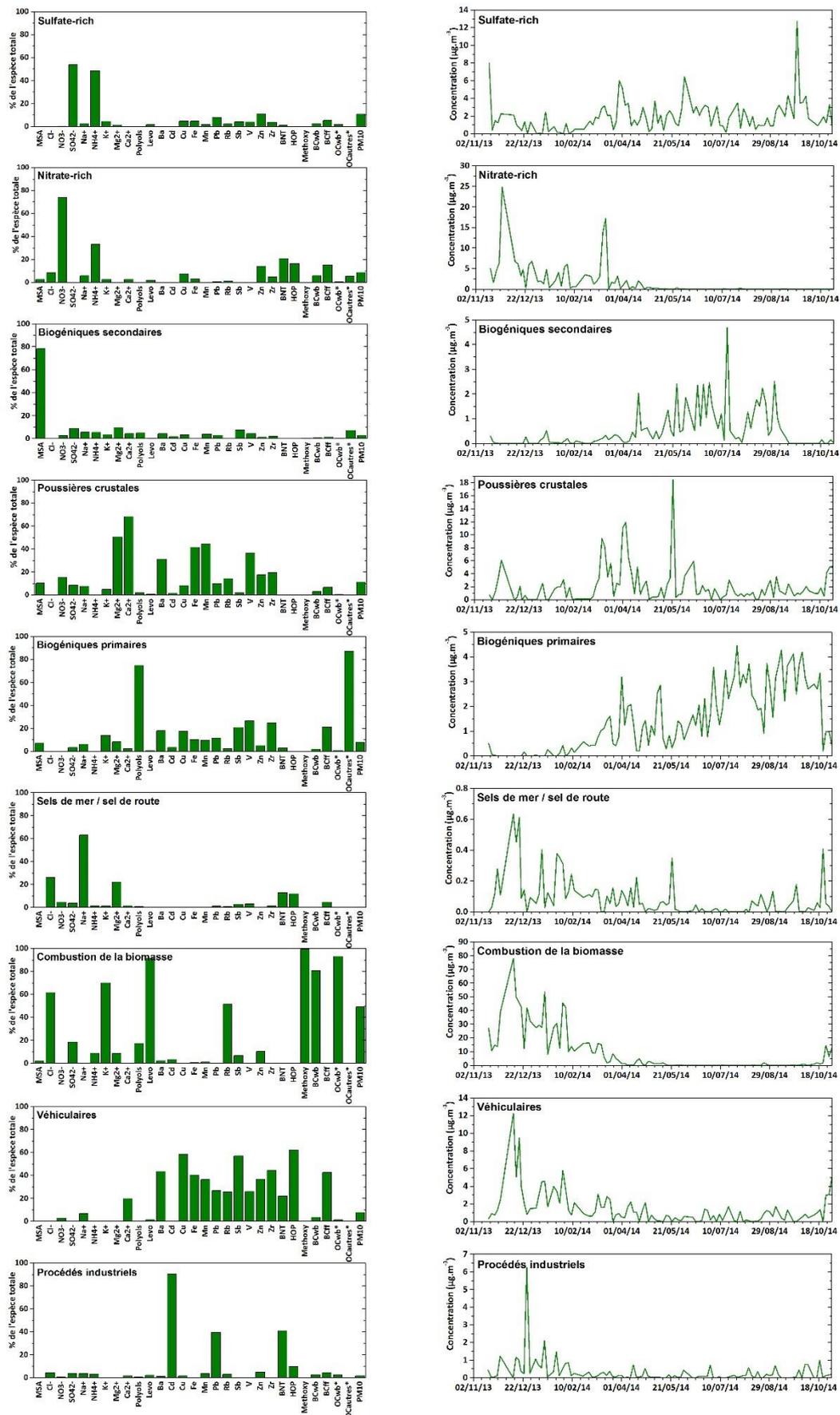


Figure 107 : Profils chimiques et temporels de chaque facteur identifié à Passy avec l'approche PMF/ME-2 utilisant les données du modèle Aethalomètre et celles de l'analyse du radiocarbonate

ANNEXE 11 : Estimating contributions from biomass burning and fossil fuel combustion by means of radiocarbon analysis of carbonaceous aerosols: application to the Valley of Chamonix

Publié en novembre 2016 dans Atmospheric Chemistry and Physics, doi:10.5194/acp-16-13753-2016

Bonvalot L.¹, Tuna T.¹, Fagault Y.¹, Jaffrezo J.-L.², Jacob V.², Chevrier F.^{2,3} and Bard E.¹

¹ CEREGE, Aix-Marseille Université, CNRS, IRD, CDF, 13545 Aix-en-Provence, France

² Université Grenoble Alpes / CNRS, LGGE, F-38041 Grenoble, France

³ Université Savoie Mont-Blanc, LCME, F-73000 Chambéry, France



Estimating contributions from biomass burning, fossil fuel combustion, and biogenic carbon to carbonaceous aerosols in the Valley of Chamonix: a dual approach based on radiocarbon and levoglucosan

Lise Bonvalot¹, Thibaut Tuna¹, Yoann Fagault¹, Jean-Luc Jaffrezo², Véronique Jacob², Florie Chevrier^{2,3}, and Edouard Bard¹

¹CEREGE, Aix-Marseille University, CNRS, IRD, Collège de France, Technopôle de l'Arbois, BP 80, 13545 Aix-en-Provence, France

²Université Grenoble Alpes/CNRS, LGGE-UMR 5183, 38402 Saint Martin d'Hère, France

³Université Savoie Mont-Blanc – LCME, 73376 Le Bourget du Lac CEDEX, France

Correspondence to: Lise Bonvalot (bonvalot@cerege.fr) and Edouard Bard (bard@cerege.fr)

Received: 24 April 2016 – Published in Atmos. Chem. Phys. Discuss.: 17 June 2016

Revised: 12 October 2016 – Accepted: 14 October 2016 – Published: 7 November 2016

Abstract. Atmospheric particulate matter (PM) affects the climate in various ways and has a negative impact on human health. In populated mountain valleys in Alpine regions, emissions from road traffic contribute to carbonaceous aerosols, but residential wood burning can be another source of PM during winter.

We determine the contribution of fossil and non-fossil carbon sources by measuring radiocarbon in aerosols using the recently installed AixMICADAS facility. The accelerator mass spectrometer is coupled to an elemental analyzer (EA) by means of a gas interface system directly connected to the gas ion source. This system provides rapid and accurate radiocarbon measurements for small samples (10–100 µgC) with minimal preparation from the aerosol filters. We show how the contamination induced by the EA protocol can be quantified and corrected for. Several standards and synthetic samples are then used to demonstrate the precision and accuracy of aerosol measurements over the full range of expected ¹⁴C/¹²C ratios, ranging from modern carbon to fossil carbon depleted in ¹⁴C.

Aerosols sampled in Chamonix and Passy (Arve River valley, French Alps) from November 2013 to August 2014 are analyzed for both radiocarbon (124 analyses in total) and levoglucosan, which is commonly used as a specific tracer for biomass burning. NO_x concentration, which is expected to be associated with traffic emissions, is also monitored.

Based on ¹⁴C measurements, we can show that the relative fraction of non-fossil carbon is significantly higher in winter than in summer. In winter, non-fossil carbon represents about 85 % of total carbon, while in summer this proportion is still 75 % considering all samples. The largest total carbon and levoglucosan concentrations are observed for winter aerosols with values up to 50 and 8 µg m⁻³, respectively. These levels are higher than those observed in many European cities, but are close to those for other polluted Alpine valleys.

The non-fossil carbon concentrations are strongly correlated with the levoglucosan concentrations in winter samples, suggesting that almost all of the non-fossil carbon originates from wood combustion used for heating during winter.

For summer samples, the joint use of ¹⁴C and levoglucosan measurements leads to a new model to separately quantify the contributions of biomass burning and biogenic emissions in the non-fossil fraction. The comparison of the biogenic fraction with polyols (a proxy for primary soil biogenic emissions) and with the temperature suggests a major influence of the secondary biogenic aerosols.

Significant correlations are found between the NO_x concentration and the fossil carbon concentration for all seasons and sites, confirming the relation between road traffic emissions and fossil carbon.

Overall, this dual approach combining radiocarbon and levoglucosan analyses strengthens the conclusion concerning

the impact of biomass burning. Combining these geochemical data serves both to detect and quantify additional carbon sources. The Arve River valley provides the first illustration of aerosols of this model.

1 Introduction

Airborne particles, generally known as atmospheric aerosols or particulate matter (PM), are the focus of many environmental concerns. Indeed, airborne particles affect the climate on a regional (Penner et al., 1998; Chung and Seinfeld, 2002) and global (Ramanathan et al., 2001a, b) scale by modifying cloud properties (Jacobson et al., 2000) and by reflecting, scattering, and absorbing sunlight. Notably, the black carbon fraction of PM leads to the second largest anomaly of radiative forcing observed since the beginning of the industrial era, close behind anthropogenic CO₂ (Bond et al., 2013).

In addition, the harmful impact of PM on human health is well established: exposure to aerosols can cause respiratory and cardiopulmonary diseases that lead to increased mortality (Jerrett et al., 2005; Pope and Dockery, 2006; Kennedy, 2007; Lelieveld et al., 2015).

Carbonaceous particles constitute a major fraction (at least a third) of PM (Putaud et al., 2004, 2010). Their sources can be both biogenic and anthropogenic, leading to primary particles (i.e., directly emitted) and to secondary organic particles from gaseous precursors such as volatile organic compounds (Pöschl, 2005).

Improving the characterization of the relative contributions of anthropogenic and natural sources to PM is a crucial issue that has scientific and societal implications (Gustafsson et al., 2009). The importance of PM emission due to biomass burning (BB) for domestic heating has been shown for many urban areas (Jordan et al., 2006b; Zotter et al., 2014). The Arve River valley, located in the French Alps, is strongly impacted by pollution events and high PM concentrations. The severity of these events is due to a combination of topography and local meteorology, notably with temperature inversion layers during winter, which trap air masses close to the ground (Herich et al., 2014). Due to very limited exogenous contributions, notably during winter, the typology of aerosol sources remains simple, which constitutes an ideal site for testing a new method of aerosol source characterization.

The pollution of the Arve River valley has already been investigated using various techniques and results suggest the influence of local sources of carbon, more specifically from biomass burning used for residential heating during winter (Marchand et al., 2004; Aymoz et al., 2007; Herich et al., 2014). Different source apportionment models (Chemical Mass Balance, Positive Matrix Factorization, aethalometer) have been used to determine the contribution from biomass burning in a French Alpine city (Grenoble) (Favez et al., 2010), but significant discrepancies due to differences in the

conceptual hypotheses made for each model are still observed.

Radiocarbon (¹⁴C) measurement of the carbonaceous PM fraction has been demonstrated to be an effective tool for aerosol source apportionment, in particular for distinguishing fossil fuel combustion products from other carbon sources such as biomass burning and biogenic emissions (Jordan et al., 2006b; Szidat et al., 2006; El Haddad et al., 2011; Liu et al., 2013).

¹⁴C is produced naturally in the upper atmosphere by the interaction of secondary neutrons from cosmic rays with nitrogen atoms. It is then oxidized into ¹⁴CO₂ and well mixed in the atmosphere before being partly taken up by vegetation during photosynthesis. Living organisms such as trees exhibit ¹⁴C / ¹²C ratios similar to that of the atmospheric pool on the order of 10⁻¹².

Biomass fuel is defined as a generic term meaning a source of modern carbon. Several factors cause the atmospheric ¹⁴C / ¹²C ratio to vary slightly from year to year, and this has been well documented over the last decades (Levin and Kromer, 2004; Hua et al., 2013; Levin et al., 2013). As a consequence, the ¹⁴C / ¹²C ratio in the biomass will also vary with the year of growth. By contrast, fossil fuels are depleted in ¹⁴C as they are made of sedimentary organic matter, which is much older than the radioactive half-life of ¹⁴C ($T_{1/2} = 5730$ years). Therefore, by measuring the ¹⁴C in the whole carbonaceous fraction of aerosol samples, it is possible to quantify the fossil (f_F) and non-fossil (f_{NF}) fractions.

The direct coupling of an elemental analyzer (EA) to an accelerator mass spectrometer (AMS) is a fast and efficient way to measure the ¹⁴C in small samples and, more particularly, in aerosols (Ruff et al., 2010a; Salazar et al., 2015). In our case, the CO₂ produced by combustion in the EA is delivered into the gas ion source of the AMS AixMICADAS (Bard et al., 2015) by means of the gas interface system (GIS) (Wacker et al., 2013). AixMICADAS is based on an updated version of the MICADAS (MIni CARbon DAting System) developed and constructed by ETH Zurich and now produced by the company IonPlus. In contrast to conventional offline solid AMS analyses where the sample preparation, i.e., graphitization, of very small samples (Genberg et al., 2010, 2013) is complex and time consuming, this method is now applied to very small samples (5–100 μgC) without complex preparation and handling problems. In the case of atmospheric PM samples, such a low required mass allows complementary analyses of other parameters on the same filter.

This study describes our protocol of PM sample analysis for ¹⁴C, including the analyses of standards and blanks in order to quantify and correct for possible contamination (Ruff et al., 2010b). As an example of application, we then determine the fractions of fossil and non-fossil carbon in carbonaceous aerosols from the Arve River valley (French Alps), sampled in the cities of Passy and Chamonix, from November 2013 to August 2014. Levoglucosan, which is a biomass

burning molecular proxy (Simoneit et al., 1999), is measured in the same samples and is used to provide an independent view of the biomass burning contribution. NO_x levels are also monitored in parallel because they are mainly associated with traffic emissions. Polyols are measured as a proxy for primary biogenic aerosol particles.

2 Materials and methods

2.1 Radiocarbon measurements: method development

2.1.1 EA–GIS–AixMICADAS coupling

AixMICADAS is a compact AMS system dedicated to ^{14}C measurements in ultra-small samples (Synal et al., 2007; Bard et al., 2015). It operates at around 200 kV with carbon ion stripping in helium gas. It is equipped with a hybrid ion source that can handle both graphite targets and CO_2 gas (Fahrni et al., 2013; Wacker et al., 2013). It is coupled to a versatile gas interface system that ensures stable gas measurements from different sources: a cracker for CO_2 in glass ampoules, an automated system to handle carbonate, and an elemental analyzer for combusting organic matter. AixMICADAS and its performances are described elsewhere (Bard et al., 2015).

Atmospheric PM is collected on quartz filters, but only a small punch (between 0.2 and 1.5 cm², depending on the filter loading) is required for the ^{14}C analysis. The small filter punch is wrapped into a metallic boat before being combusted in the elemental analyzer. The sample preparation is carried out in a laminar flow hood to minimize contamination. The boats are made of silver (10 × 10 × 20 mm, about 240 mg each) and are baked at 800 °C for 2 h to eliminate organic contamination. The EA (vario Micro cube, Elementar) is equipped with a combustion tube filled with tungsten oxide granules (heated at 1050 °C) and a reduction tube filled with copper wires and silver wool (heated at 550 °C). The sample is oxidized in the combustion tube under an oxygen–helium atmosphere temporarily enriched with oxygen; the tungsten oxide bed supports the complete oxidation of combustion gases. Then, the evolved CO_2 , water, and nitrogen oxides flow through the reduction tube (helium is used as carrier gas) where nitrogen oxides are reduced to N_2 . A phosphorus pentoxide trap is then used to retain water produced during combustion and only the CO_2 is transferred and focused into the zeolite trap of the GIS. CO_2 is released by heating the trap to 450 °C and is then transferred into the injection syringe by gas expansion. The CO_2 is quantified before addition of helium to obtain a 5 % CO_2 mixture, which is finally injected into the ion source of AixMICADAS. An overall confidence interval of 4 % is considered for the carbon measurements. This conservative value is based on the average difference between several duplicate measurements of different aerosol samples. This 4 % value thus includes the intrinsic uncer-

tainty of the measurement by the GIS, together with the additional uncertainty linked to loading heterogeneities at the surface of the filters and the difficulty in punching exactly the same surface of the filter. This 4 % uncertainty is propagated to all values related to the carbon mass.

Measured $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios are corrected for fractionation based on the analysis of the ^{13}C ion beam on an AixMICADAS Faraday cup. ^{14}C data are then expressed as a normalized activity $F^{14}\text{C}$ ratio equivalent to fraction modern (Reimer et al., 2004).

Blank measurements are performed using CO_2 derived from fossil sources (without ^{14}C). Measurements of CO_2 produced from oxalic acid 2 standard (OxA2; National Institute of Standards and Technology, SRM 4990C) are used to normalize all $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of the measured samples. Both blank and standard CO_2 are contained in bottles directly coupled to the GIS and its injection syringe. During 2015, 85 blank gas samples were measured, giving an average $F^{14}\text{C}$ of 0.0045 (SD = 0.0019; $N = 85$; and $\sigma_{\text{er}} = 0.0002$, $\sigma_{\text{er}} = \text{SD}/N^{1/2}$). This result is equivalent to a radiocarbon age of $43\,400 \pm 360$ years. During the same year, we added 46 OxA2 gas samples, considered as unknown samples, which led to an average $F^{14}\text{C}$ of 1.3405 (SD = 0.0064, $N = 46$, and $\sigma_{\text{er}} = 0.0009$). These values are compatible with the standard value of $1.3407 \pm 0.0005 F^{14}\text{C}$ (Stuiver, 1983). OxA2 gas samples are considered as unknown samples so they are not used to correct and normalize measurements (i.e., machine transmission and chemistry fractionation) (Bard et al., 2015) and SD can be quantified.

In aerosol science, the fraction modern (f_M) is widely used. As underlined by Eriksson Stenström et al. (2011), it is not always clear if f_M has been corrected for decay since 1950 as in Currie et al. (1989). To avoid any confusion in our paper, all measurements will be expressed in $F^{14}\text{C}$ as defined by Reimer et al. (2004). $F^{14}\text{C}$ is defined as the ratio of the sample activity to the standard (OxA2) activity measured in the same year, with both activities background-corrected and $\delta^{13}\text{C}$ -normalized (i.e., $A_{\text{SN}}/A_{\text{ON}}$ with A_{SN} as the normalized specific activity of the sample and A_{ON} as the normalized specific activity of the OxA2). $F^{14}\text{C}$ does not depend on the year of measurement. Conversion between $F^{14}\text{C}$ and f_M (corrected for decay since 1950) is carried out following Eq. (1):

$$f_M = F^{14}\text{C} \times \exp[(1950 - T_m)/8267], \quad (1)$$

with T_m the year of measurement and 8267 corresponding to the true mean life of radiocarbon expressed in years, i.e., the true half-life 5730 years divided by $\ln(2)$. The exponential factor is slightly lower than one; thus, f_M is smaller than $F^{14}\text{C}$ (currently about 8 ‰). It is worth underlining that the non-fossil fraction f_{NF} and the fossil fraction f_{F} do not depend on the ^{14}C measurement unit. Indeed, f_{NF} and f_{F} are ratios between the sample measurement and a reference value, as detailed in Eq. (6), for the modern end-member (the fossil end-member staying at zero). As long as ^{14}C measure-

ments and end-members values are expressed in the same unit ($F^{14}\text{C}$ or f_M), f_{NF} and f_{F} do not vary with the year of measurement and values determined at different times can be compared.

2.1.2 Contamination quantification

It is initially assumed that a sample of a carbon mass M_S and a $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio $F^{14}\text{C}_S$ analyzed with the EA-GIS coupling becomes contaminated with a constant mass of carbon M_C exhibiting a constant $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio $F^{14}\text{C}_C$. The main source of contamination is likely to come from the silver boat: while the heat treatment can remove the carbon adsorbed on metallic surfaces of the boat, carbon impurities occluded in the silver cannot be removed. By using the EA, we previously quantified the carbon content of empty silver boats, resulting in a contamination on the order of 1–2 μgC per boat. Similar carbon contaminations have been quantified by Ruff et al. (2010b) for smaller tin boats. Other sources of carbon may potentially originate in the preparation of the sample (filter) or even from EA-GIS coupling.

The ultimate contamination of metallic boats will be considered as constant. This assumption is expressed in the following mass balance Eqs. (2) and (3) where M_M and $F^{14}\text{C}_M$ represent the measured mass and the measured isotopic ratio, respectively (Ruff et al., 2010a):

$$F^{14}\text{C}_M \times M_M = F^{14}\text{C}_S \times M_S + F^{14}\text{C}_C \times M_C \quad (2)$$

$$M_M = M_S + M_C. \quad (3)$$

In order to determine M_C and $F^{14}\text{C}_C$ and to test the assumption of constant values, blank and standard samples were measured with various masses M_M . Phthalic acid (PA) blank ($F^{14}\text{C} = 0$) and OxA2 standard were diluted in ultrapure water and various volumes (less than 25 μL) were deposited onto a quartz filter (Pall Flex QAT) punch of approximately 1 cm^2 which had been pre-baked at 500 $^\circ\text{C}$ for 2 h. Spiked filter punches were wrapped in silver boats and then loaded into the EA autosampler.

Combining Eqs. (2) and (3) leads to Eq. (4) in which the measured values M_M and $F^{14}\text{C}_M$ and the known $F^{14}\text{C}_S$ values are used to derive M_C and $F^{14}\text{C}_C$ of the contaminating carbon.

$$F^{14}\text{C}_M = \frac{(M_M - M_C) \times F^{14}\text{C}_S + M_C \times F^{14}\text{C}_C}{M_M} \quad (4)$$

OxA2 and PA samples with different carbon mass (M_M) were measured and a nonlinear weighted least squares method (weights corresponding to the measured uncertainties on $F^{14}\text{C}_M$ values) was applied to determine $F^{14}\text{C}_C$ and M_C . The results of the contamination model for the blank and the standard are represented in Fig. 1a; the estimated parameters from the fit are $F^{14}\text{C}_C = 0.73 \pm 0.11$ and $M_C = 1.45 \pm 0.26 \mu\text{gC}$ (95 % confidence interval). Figure 1b and c depicts the same dataset corrected for the contamination parameters. It can be observed that $F^{14}\text{C}_S$ values for PA

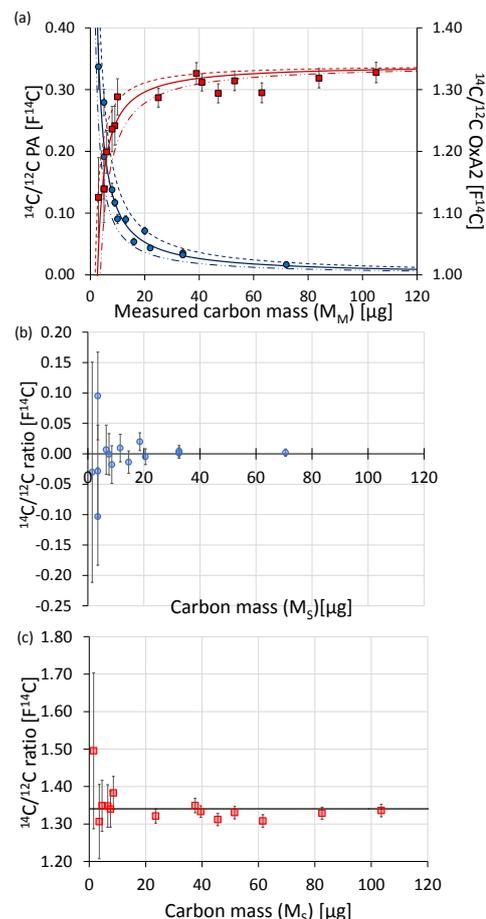


Figure 1. Measurements and corrections for blank (phthalic acid, PA) and standard (oxalic acid 2, OxA2) samples. (a) Blue dots represent the measured $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio for sample blanks and red squares stand for standard measurements. Solid lines and dashed lines represent the least square optimization with its 95 % confidence interval. M_M is the measured carbon mass. (b) Blue dots are the corrected blank measurements. M_S is the sample carbon mass (i.e., the measured carbon mass corrected for the contaminant carbon mass). (c) Red squares are the corrected standard measurements and the line at 1.3406 stands for the certified value of OxA2. M_S is the sample carbon mass (i.e., the measured carbon mass corrected for the contaminant carbon mass). The results shown in (b) (blank) and (c) (standard) illustrate the quality of the correction.

and OxA2 are in agreement with the expected values, confirming the constant contamination assumption. Contamination studies were also carried out without filter punches (the blank and standard are laid in solid forms in the silver boats), leading to similar contamination parameters. It may thus be deduced that the boats are the primary source of contamination.

2.1.3 Standard and synthetic aerosol samples

In order to mimic aerosol samples, two NIST standards were used as end-members and were mixed together to simulate different $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios: SRM (Standard Reference Material) 2975 Forklift Diesel Soot (78 % carbon) and SRM 1515 Apple Leaves (45 % carbon). The first standard typifies fossil fuel combustion products while the second provides an analog of natural biopolymers generally found in PM (Currie and Kessler, 2005). $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios were determined by performing precise measurements on large samples, of roughly 1 mgC, that were graphitized with the AGE-3 system (Automated Graphitization Equipment, described in Wacker et al., 2010) and analyzed with AixMICADAS using its hybrid ion source in the conventional mode. As expected, SRM 2975 exhibits a very low $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio ($F^{14}\text{C} = 0.0013$ with $\text{SD} = 0.0002$, $N = 5$, and $\sigma_{\text{er}} = 0.0001$, blank subtracted) whereas SRM 1515 has the $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio of the atmosphere at the time of its photosynthesis in 1985 ($F^{14}\text{C} = 1.1862$ with $\text{SD} = 0.0017$, $N = 5$, and $\sigma_{\text{er}} = 0.0007$).

Mixtures of the two SRM standards were prepared to obtain different $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios. To ensure homogeneity, the standards were mixed with an agate mortar and pestle. The relative proportion of modern carbon can be defined as follows in Eq. (5):

$$X_{\text{modern carbon}} = \frac{m_{\text{SRM1515}}}{m_{\text{SRM1515}} + m_{\text{SRM2975}}} = \frac{0.45 \times m_{\text{SRM1515}}}{0.45 \times m_{\text{SRM1515}} + 0.78 \times m_{\text{SRM2975}}}. \quad (5)$$

Expected $F^{14}\text{C}$ values were calculated by using the mass of each SRM and their measured $F^{14}\text{C}$ as end-members. The uncertainties were calculated by propagating different sources of errors: the weighing uncertainty on the mass of each standard and the analytical uncertainties of the $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio of the pure standards. All mixed samples were graphitized with the AGE-3 system and measured with AixMICADAS (three measurements for each mixture). The small scatter of the results listed in Table 1 confirms that mixtures were well homogenized and that $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio determinations are reproducible. In addition, the good agreement between theoretical and measured values confirms that these mixtures can be used to simulate small aerosol samples.

Following this initial step, the SRM mixtures were loaded onto quartz filters. In order to simulate real aerosol samples, each powder mixture was suspended in ultrapure water. Different volumes of these suspensions (about $80 \mu\text{gC mL}^{-1}$) were then deposited onto quartz filters that had been baked previously at 500°C for 2 h. A vacuum filtration system (Millipore) was used to eliminate most of the water and to distribute carbonaceous particles evenly over the filter surface. Loaded filters were dried overnight in a laminar air-flow hood and then subsampled with a puncher ($d = 11 \text{ mm}$, $S = 0.95 \text{ cm}^2$) before being loaded into silver boats. Each

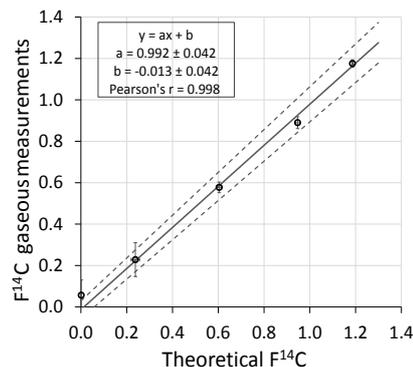


Figure 2. $F^{14}\text{C}$ values of synthetic and standard (test) aerosol samples measured with the gas source compared with theoretical values. These test aerosols are made of two Standard Reference Materials (SRM 2975 and SRM 1515). The compositions of the different mixtures are listed in Table 1 with the corresponding theoretical and measured $F^{14}\text{C}$. The coefficients of the linear regression have been calculated by taking into account error bars (2 SD) on both axes and are given with their 95 % confidence interval. The linear relation confirms the accuracy of aerosol measurements with the gas ion source over the full range of expected ^{14}C activities.

standard mixture was measured at least four times with different carbon masses, corresponding to different loadings on independent filters. Mean results shown in Fig. 2 confirm the accuracy of aerosol measurements with the gas ion source over the full range of expected ^{14}C activities ($F^{14}\text{C}$ between 0.001 and 1.2).

To further test the precision and accuracy of the developed aerosol analytical procedures, we also analyzed two standards prepared from atmospheric particle matter (Table 2).

We acquired NIST SRM 1649b, prepared from the same bulk material as the original SRM 1649 and SRM 1649a (which are no longer available) but sieved to a smaller particle size fraction ($63 \mu\text{m}$). The original bulk material, SRM 1649 was prepared at NIST from PM collected in 1976–1977 in the Washington, DC, area over a 12-month period and issued in 1982 (Wise and Watters, 2007, 2009).

High-precision measurements were performed to determine the $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio of NIST SRM 1649b. Samples were converted to graphite with the AGE-3 system. Four solid targets ($\approx 1 \text{ mgC}$) were measured. Online gas measurements were also investigated using quartz filters loaded with NIST SRM 1649b. In short, SRM 1649b was suspended in ultrapure water (about $80 \mu\text{gC mL}^{-1}$) and deposited onto previously baked quartz filters. Loaded filters were then dried in the clean hood, punched, and wrapped into silver boats, ready for use with the EA-GIS coupled to AixMICADAS. The replicates ($N = 7$) were obtained with carbon mass ranging from 7 to $93 \mu\text{gC}$.

Our graphite measurements of large samples are in agreement with the values reported in the literature for SRM 1649 and SRM 1649a (Currie et al., 1984, 2002; Szidat et al., 2004;

Table 1. Analyses of mixtures of SRM 2975 and SRM 1515 standards in the form of solid graphite targets of large samples (roughly 1 mgC). X modern carbon represents the mass fraction of modern carbon; see Eq. (5). The mass fraction of each SRM can be calculated using their carbon content (i.e., 45 % for SRM 1515 and 78 % for SRM 2975). “Expected $F^{14}\text{C}$ ” is calculated by using the mass of each SRM and its measured $F^{14}\text{C}$ as end-members. Measurements are made with solid target (graphitization, roughly 1 mgC).

X modern carbon	Expected $F^{14}\text{C}$	Standard error [$F^{14}\text{C}$]	Measured $F^{14}\text{C}$ (after graphitization)	Standard deviation [$F^{14}\text{C}$]
0	0.0013	0.0001	0.0013	0.0002 ($N = 5$)
0.2	0.2379	0.0185	0.2297	0.0002 ($N = 3$)
0.51	0.6039	0.0131	0.5896	0.0003 ($N = 5$)
0.8	0.9467	0.0096	0.9411	0.0012 ($N = 3$)
1	1.1862	0.0007	1.1862	0.0017 ($N = 5$)

Table 2. Analyses of SRM1949b with gaseous and solid (roughly 1 mgC) source. Gaseous measurements are made with punches of loaded quartz filters. Comparison with the literature values for SRM 1649 and SRM 1649a.

Gaseous source $F^{14}\text{C}$	SD ($N = 7$)	Solid source $F^{14}\text{C}$	SD ($N = 4$)	Literature values $F^{14}\text{C}$
0.505	0.028	0.532	0.004	Solid measurement SRM 1649a: 0.523 ± 0.018 ($N = 5$) (Szidat et al., 2004) 0.507–0.61, depending on the sample preparation (Currie et al., 2002; Wise and Watters, 2007) 0.517/0.572 (simple/double combustion) (Heal et al., 2011) Solid measurement SRM 1649: 0.61 ± 0.04 (Currie et al., 1984)

Wise and Watters, 2007; Heal et al., 2011). The $F^{14}\text{C}$ value for the online gas measurements is 0.505, with a SD of 0.028, $N = 7$, and a σ_{er} of 0.010, whereas the determined $F^{14}\text{C}$ for the solid measurements is 0.532 with a SD of 0.004, $N = 4$, and a σ_{er} of 0.002.

Two suggestions could be proposed to explain the small difference between solid and gaseous measurements. Some colloidal fraction or some water-soluble compounds may have been lost during sample preparation. If the soluble and insoluble fractions are of different origins, associated with different isotopic compositions, this could bias the $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio of the residual material loaded on the filter. Similarly, the ultrafine fraction ($< 0.3 \mu\text{m}$) not retained by the filter may have a different isotopic carbon composition, leading to the discrepancy between the solid and gaseous measurements.

Such a problem does not affect our results on mixtures of SRM 2975 and SRM 1515 standards described previously; indeed, these standards are more prone to be isotopically homogeneous because of their simpler composition, as they both originate from one source.

The second reference material is RM 8785, composed of the fraction lower than $2.5 \mu\text{m}$ (i.e., $\text{PM}_{2.5}$) of SRM 1649 which has been resuspended in air and deposited onto quartz filters by NIST and SRI International (Cavanagh and Watters, 2005; Klouda et al., 2005). Analyses of three punches give an average $F^{14}\text{C}$ of 0.387 and SD of 0.008. This value is in

agreement which measurements performed by five different laboratories (Szidat et al., 2013), even if it is positioned at the high end of the values (Fig. 3). Szidat et al. (2013) pointed out that $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ results for RM 8785 exhibit a larger scatter than that measured on other PM samples during the same intercomparison of laboratories. This was probably caused by heterogeneous loading during production of RM 8785 filters by NIST (concentrations ranging from 92 to $2855 \mu\text{g}$ on to 8.55cm^2 (Cavanagh and Watters, 2005)) or by secondary deposition of volatile organic compounds (VOCs) onto the filters.

An additional source of $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ scatter may be linked to the heterogeneity of fine particles ($< 2.5 \mu\text{m}$) constituting RM 8785. Indeed, its average $F^{14}\text{C}$ value of approximately 0.39 is quite different from the value of approximately 0.5 measured for SRM 1649a, which was sieved at $125 \mu\text{m}$ only, and which is the raw material used to produce RM 8785. This suggests the possibility of isotopic heterogeneities between different particle sizes.

2.2 Samples from the Arve River valley

2.2.1 Sampling sites and procedures

The measurements were performed in the framework of the DECOMBIO (deconvolution combustion biomass) program (Chevrier et al., 2016), which focuses on the source appor-

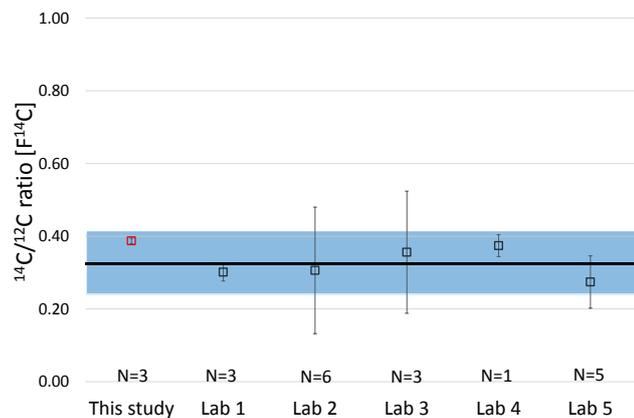


Figure 3. RM 8785 measurements. Black squares and error bars represent values and measurement uncertainties at 2σ , described in Szidat et al. (2013). The black line stands for the average value and the blue ribbon represents the 2σ confidence interval for Labs 1–5. The red square shows the weighted average result obtained for this study ($N = 3$) and its weighted error (2σ). The large scatter could be linked to heterogeneous loading during the production of RM 8785 as mentioned by Cavanagh and Watters (2005). The value obtained in this study is compatible with the high end of measurements performed by the five different laboratories.

tionment of PM_{10} in the Arve River valley and the evolution of the contribution of biomass burning emissions. Filters analyzed in our study were collected between November 2013 and August 2014 in Passy and between December 2013 and January 2014 in Chamonix. Both urban stations, maintained by the local Air Monitoring Agency (Air Rhône-Alpes) are located in the Arve River valley, in the French Alps. The collection sites are presented in Fig. 4. Sampling in the city of Passy (12 000 inhabitants) was performed at 583 m a.s.l. (above sea level) whereas sampling in Chamonix (9000 inhabitants) took place at 1035 m a.s.l. For both sampling sites the PM collection occurs about 4 m above the ground. The Passy sampling station is located in a parking lot, 20 m from the closest house and 90 m from a road. The Chamonix sampling occurred in the city center, close to shops. Temperatures were monitored hourly at both sites throughout the sampling period. Daily PM_{10} samples were collected on a quartz filter, using a Digitel DA-80 High Volume Sampler ($30 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$). All filters (quartz filters, Pall Tissu Quartz, 150 mm \varnothing) were pre-baked at 500°C for 8 h. They were stored in aluminum foil and sealed in a polyethylene sheath before the PM sampling. After collection, filters were folded, wrapped in aluminum foils, sealed in polyethylene bags, and stored at -20°C .

2.2.2 Additional data

Levoglucosan (1,6-anhydro- β -D-glucopyranose) is an anhydro-sugar, emitted by the pyrolysis of cellulose (Simoneit et al., 1999) and is widely used as a biomass burning

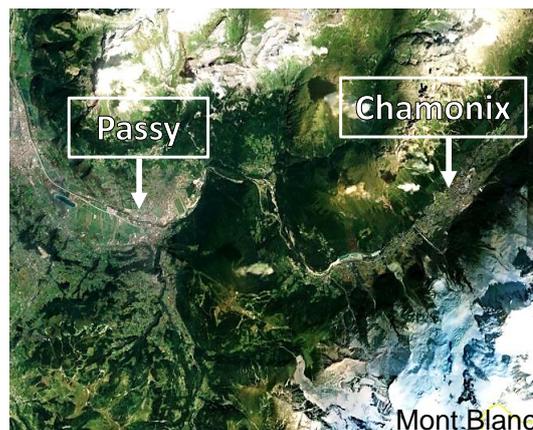


Figure 4. Location of the sampling stations in the Arve River valley investigated in this study. PM was sampled between November 2013 and August 2014 in Passy and between December 2013 and January 2014 in Chamonix. Both are urban stations, collecting the PM_{10} fraction of atmospheric aerosols.

tracer (Schauer et al., 2001; Jordan et al., 2006a; Caseiro et al., 2009). Here, the levoglucosan is water extracted and then quantified by high-performance liquid chromatography coupled with pulsed amperometric detection (Dionex, HPLC DX500 and PAD ED40) (Waked et al., 2014). The concentrations of several polyols (arabitol, mannitol, sorbitol) are also determined by this analysis. Polyols at high concentration in the atmospheric PM are known to originate from emission from fungi from soils (Yttri et al., 2007; Bauer et al., 2008).

TC (total carbon) concentration is also quantified on the same filters as the determination of the EC (elemental carbon) and OC (organic carbon) by thermal-optical analysis (TOA) EUSAAR2 (Cavalli et al., 2010) with a Sunset apparatus (Birch and Cary, 1996). TC is equal to the sum of EC and OC. PM_{10} total mass is measured online by TEOMs-FDMS (TEOM 1400ab and FDMS 8500c from Thermo Scientific), taking into account the volatile and nonvolatile fractions of the PM. NO_x ($NO + NO_2$) are also measured online (with the Environnement S.A. AC32M nitrogen oxides analyzer) and are used as proxies for traffic emissions.

2.2.3 Radiocarbon analyses

All samples were analyzed twice to increase the precision of $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ and carbon mass data and to check for possible heterogeneity of individual filters. This represents a total of 124 measurements including the sampling blanks (4 field blanks for Chamonix and 12 for Passy). Blank sampling filters are treated as real samples (in the lab and in the field) with the exception that no actual sampling is carried out: they are used to ensure that no significant contamination occurs during the different steps of the sampling campaign (e.g., during storage or transport).

Table 3. Results of analysis of Passy samples. PM₁₀ is determined by TEOM-FDMS; days with a PM₁₀ concentration higher than 50 µg m⁻³ (winter smog) are reported in bold italics (19 February 2014 is sampled with two filters and the sum is greater than 50 µg m⁻³). Levoglucosan and NO_x concentrations: see text. Carbon concentration is determined using the GIS quantification and is expressed with its confidence interval. Each radiocarbon value (expressed in F¹⁴C and f_M) is based on duplicate measurements: here the weighted mean and its weighted error (2σ, i.e., 95 % confidence interval) are presented. For winter, it is considered that all the non-fossil carbon originates from biomass burning (i.e., f_{NF,ref} = F¹⁴C_{bb}), whereas all the non-fossil carbon during summer is assumed to originate from biogenic emissions (i.e., f_{NF,ref} = F¹⁴C_{bio}). The reference values (f_{NF,ref}) for winter and summer are expressed in F¹⁴C and f_M. Fossil and non-fossil fractions (f_F and f_{NF}) are determined by the radiocarbon measurements (see Eq. 6).

Date dd/mm/yyyy	PM ₁₀ [µg m ⁻³]	Carbon mass [µgC m ⁻³]	±Carbon mass [µgC m ⁻³]	Levoglucosan [µg m ⁻³]	NO _x [µg m ⁻³]	F ¹⁴ C	±F ¹⁴ C	f _M	±f _M	f _{NF}	f _F	±f _F / f _{NF}
Winter f _{NF,ref} = 1.10F ¹⁴ C = 1.09 f _M												
24/11/2013	31	15.95	0.46	2.37	Nd	0.986	0.010	0.978	0.010	0.90	0.10	0.02
<i>03/12/2013</i>	<i>90</i>	<i>48.29</i>	<i>1.39</i>	<i>6.94</i>	<i>Nd</i>	<i>1.002</i>	<i>0.010</i>	<i>0.994</i>	<i>0.010</i>	<i>0.91</i>	<i>0.09</i>	<i>0.02</i>
<i>05/12/2013</i>	<i>60</i>	<i>24.56</i>	<i>0.73</i>	<i>3.50</i>	<i>Nd</i>	<i>0.977</i>	<i>0.011</i>	<i>0.970</i>	<i>0.011</i>	<i>0.89</i>	<i>0.11</i>	<i>0.02</i>
<i>06/12/2013</i>	<i>69</i>	<i>37.69</i>	<i>1.10</i>	<i>5.14</i>	<i>Nd</i>	<i>1.015</i>	<i>0.011</i>	<i>1.007</i>	<i>0.010</i>	<i>0.92</i>	<i>0.08</i>	<i>0.02</i>
<i>08/12/2013</i>	<i>75</i>	<i>38.58</i>	<i>1.12</i>	<i>6.03</i>	<i>Nd</i>	<i>1.047</i>	<i>0.011</i>	<i>1.039</i>	<i>0.011</i>	<i>0.95</i>	<i>0.05</i>	<i>0.02</i>
<i>09/12/2013</i>	<i>93</i>	<i>45.87</i>	<i>1.33</i>	<i>6.26</i>	<i>Nd</i>	<i>0.969</i>	<i>0.010</i>	<i>0.962</i>	<i>0.010</i>	<i>0.88</i>	<i>0.12</i>	<i>0.02</i>
<i>12/12/2013</i>	<i>133</i>	<i>53.81</i>	<i>1.55</i>	<i>7.66</i>	<i>177</i>	<i>0.987</i>	<i>0.010</i>	<i>0.979</i>	<i>0.010</i>	<i>0.90</i>	<i>0.10</i>	<i>0.02</i>
<i>13/12/2013</i>	<i>133</i>	<i>57.14</i>	<i>1.65</i>	<i>8.48</i>	<i>170</i>	<i>0.985</i>	<i>0.010</i>	<i>0.977</i>	<i>0.010</i>	<i>0.90</i>	<i>0.10</i>	<i>0.02</i>
<i>15/12/2013</i>	<i>86</i>	<i>34.46</i>	<i>1.01</i>	<i>5.81</i>	<i>68</i>	<i>1.067</i>	<i>0.011</i>	<i>1.059</i>	<i>0.011</i>	<i>0.97</i>	<i>0.03</i>	<i>0.02</i>
<i>16/12/2013</i>	<i>108</i>	<i>42.04</i>	<i>1.22</i>	<i>6.29</i>	<i>145</i>	<i>0.964</i>	<i>0.010</i>	<i>0.956</i>	<i>0.010</i>	<i>0.88</i>	<i>0.12</i>	<i>0.02</i>
<i>18/12/2013</i>	<i>82</i>	<i>28.78</i>	<i>0.85</i>	<i>4.60</i>	<i>120</i>	<i>0.926</i>	<i>0.010</i>	<i>0.919</i>	<i>0.010</i>	<i>0.84</i>	<i>0.16</i>	<i>0.02</i>
<i>20/12/2013</i>	<i>60</i>	<i>25.20</i>	<i>0.74</i>	<i>4.20</i>	<i>81</i>	<i>1.003</i>	<i>0.011</i>	<i>0.995</i>	<i>0.010</i>	<i>0.91</i>	<i>0.09</i>	<i>0.02</i>
01/01/2014	25	7.81	0.23	1.15	25	0.978	0.011	0.971	0.010	0.89	0.11	0.02
22/01/2014	41	17.35	0.50	2.63	57	0.957	0.011	0.949	0.010	0.87	0.13	0.02
12/02/2014	21	7.80	0.23	0.97	34	0.924	0.010	0.917	0.010	0.84	0.16	0.02
13/02/2014	18	6.45	0.20	0.83	23	0.980	0.012	0.972	0.011	0.89	0.11	0.02
15/02/2014	13	3.76	0.12	0.47	13	0.875	0.013	0.868	0.013	0.80	0.20	0.02
16/02/2014	43	16.48	0.48	2.61	32	1.026	0.011	1.018	0.011	0.93	0.07	0.02
<i>19/02/2014</i>	<i>38</i>	<i>17.06</i>	<i>0.49</i>	<i>2.69</i>	<i>Nd</i>	<i>0.976</i>	<i>0.011</i>	<i>0.968</i>	<i>0.011</i>	<i>0.89</i>	<i>0.11</i>	<i>0.02</i>
<i>19/02/2014</i>	<i>37</i>	<i>17.39</i>	<i>0.50</i>	<i>2.65</i>	<i>Nd</i>	<i>0.924</i>	<i>0.011</i>	<i>0.917</i>	<i>0.011</i>	<i>0.84</i>	<i>0.16</i>	<i>0.02</i>
21/02/2014	29	12.06	0.35	1.71	35	1.046	0.011	1.038	0.011	0.95	0.05	0.02
22/02/2014	22	7.08	0.21	0.93	24	1.011	0.011	1.003	0.011	0.92	0.08	0.02
24/02/2014	38	16.17	0.39	2.09	46	0.878	0.008	0.871	0.008	0.80	0.20	0.02
25/02/2014	37	9.81	0.29	1.30	40	0.921	0.011	0.914	0.011	0.84	0.16	0.02
27/02/2014	33	12.37	0.36	1.66	46	0.956	0.011	0.949	0.011	0.87	0.13	0.02
28/02/2014	20	8.81	0.26	1.31	21	1.004	0.011	0.996	0.011	0.91	0.09	0.02
02/03/2014	20	7.25	0.22	1.12	15	1.033	0.011	1.025	0.011	0.94	0.06	0.02
Summer f _{NF,ref} = 1.04 F ¹⁴ C = 1.03 f _M												
28/07/2014	15	3.45	0.11	0.03	14	0.714	0.012	0.708	0.012	0.69	0.31	0.01
30/07/2014	12	2.81	0.10	0.03	17	0.625	0.015	0.620	0.014	0.60	0.40	0.02
31/07/2014	13	3.33	0.11	0.03	11	0.686	0.013	0.680	0.013	0.66	0.34	0.01
02/08/2014	17	3.13	0.11	0.03	10	0.815	0.014	0.809	0.014	0.78	0.22	0.02
03/08/2014	13	2.81	0.10	0.04	6	0.879	0.016	0.872	0.016	0.85	0.15	0.02
05/08/2014	16	3.66	0.12	0.03	11	0.815	0.013	0.809	0.013	0.78	0.22	0.01
06/08/2014	21	4.74	0.15	0.04	15	0.771	0.011	0.765	0.011	0.74	0.26	0.01
08/08/2014	10	3.17	0.11	0.02	14	0.717	0.013	0.711	0.013	0.69	0.31	0.01
09/08/2014	11	3.12	0.10	0.06	11	0.823	0.014	0.816	0.014	0.79	0.21	0.02
11/08/2014	13	2.50	0.09	0.06	13	0.771	0.017	0.764	0.017	0.74	0.26	0.02
12/08/2014	13	2.73	0.10	0.05	10	0.829	0.016	0.822	0.016	0.80	0.20	0.02
14/08/2014	8	1.97	0.08	0.04	9	0.794	0.021	0.788	0.020	0.76	0.24	0.02
15/08/2014	7	2.32	0.09	0.13	9	0.890	0.020	0.883	0.020	0.86	0.14	0.02
17/08/2014	9	2.39	0.09	0.04	7	0.824	0.018	0.817	0.018	0.79	0.21	0.02

Table 4. Results of analysis of Chamonix samples. PM_{10} is determined by TEOM-FDMS; days with a PM_{10} concentration higher than $50 \mu\text{g m}^{-3}$ (winter smog) are reported in bold italic. Levoglucosan and NO_x concentrations: see text. Carbon concentration is determined using the GIS quantification and is expressed with its confidence interval. Each radiocarbon value (expressed in $F^{14}\text{C}$ and f_M) is based on duplicate measurements: here the weighted mean and its weighted error (2σ i.e., 95 % confidence interval) are presented. Fossil and non-fossil fractions (f_F and f_{NF}) are determined by the radiocarbon measurements (see Eq. 6).

Date dd/mm/yyyy	PM_{10} [$\mu\text{g m}^{-3}$]	Carbon mass [$\mu\text{gC m}^{-3}$]	\pm Carbon mass [$\mu\text{gC m}^{-3}$]	Levoglucosan [$\mu\text{g m}^{-3}$]	NO_x [$\mu\text{g m}^{-3}$]	$F^{14}\text{C}$	$\pm F^{14}\text{C}$	f_M	$\pm f_M$	f_{NF}	f_F	$\pm f_F /$ f_{NF}
05/12/2013	44	19.75	0.57	2.66	174	0.900	0.011	0.893	0.011	0.82	0.18	0.02
08/12/2013	44	24.80	0.73	3.83	129	1.017	0.012	1.009	0.012	0.92	0.08	0.02
11/12/2013	63	29.52	0.87	3.87	250	0.872	0.010	0.865	0.010	0.79	0.21	0.02
14/12/2013	40	20.97	0.60	3.23	133	0.968	0.011	0.961	0.011	0.88	0.12	0.02
17/12/2013	53	29.97	0.88	3.45	263	0.865	0.011	0.858	0.011	0.79	0.21	0.02
20/12/2013	18	7.08	0.21	0.87	74	0.841	0.011	0.834	0.011	0.76	0.24	0.02
23/12/2013	39	20.09	0.60	3.02	170	0.914	0.011	0.907	0.011	0.83	0.17	0.02
26/12/2013	14	5.73	0.18	0.79	57	0.918	0.012	0.911	0.011	0.83	0.17	0.02
29/12/2013	18	8.36	0.25	1.17	67	0.943	0.013	0.935	0.013	0.86	0.14	0.02
01/01/2014	61	26.29	0.77	4.21	154	1.018	0.012	1.010	0.012	0.93	0.07	0.02
04/01/2014	17	8.48	0.25	1.23	82	0.942	0.011	0.934	0.011	0.86	0.14	0.02
07/01/2014	36	19.83	0.57	2.86	161	0.897	0.011	0.890	0.011	0.82	0.18	0.02

Punch surface required for radiocarbon analysis (i.e., punch of 1 or 0.4 cm^2 , depending on the carbon loading of the filter) was determined using the total carbon concentration previously determined by the EC / OC thermal-optical analysis at LGGE (Grenoble). In this study, the carbon quantity is also determined by the GIS before CO_2 injection into the ion source.

The mean carbon mass of the sampling blank filters determined by the GIS system is $1.75 \mu\text{gC}$ ($\text{SD} = 1.22 \mu\text{gC}$, $N = 16$). This contamination level agrees with the independent blank assessment described in Sect. 2.1.2. For real aerosol samples, the carbon mass and $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$ ratios are thus corrected in the same way as described previously.

The carbon content data measured by TOA in the LGGE (Grenoble) and by the GIS in the CEREGE (Aix-en-Provence) are compared in Fig. 5, exhibiting a very strong linear correlation for both sites (treated together). The slope is close to 1, with a very small intercept, suggesting there is no major difference between measurements obtained on different punch subsamples. This also demonstrates that sampling filters are loaded relatively homogeneously.

3 Results and discussion

3.1 Composition of PM_{10}

For both sites, summer samples exhibit daily average PM_{10} concentrations up to $21 \mu\text{g m}^{-3}$ while winter PM_{10} concentrations range from 13 to $133 \mu\text{g m}^{-3}$. Above the public information threshold, 12 days in Passy and 3 days in Chamonix exceed $50 \mu\text{g m}^{-3}$ and correspond to winter smog episodes (see Tables 3 and 4). On average, winter samples are composed of about 45 % carbon (for both Passy and Chamonix),

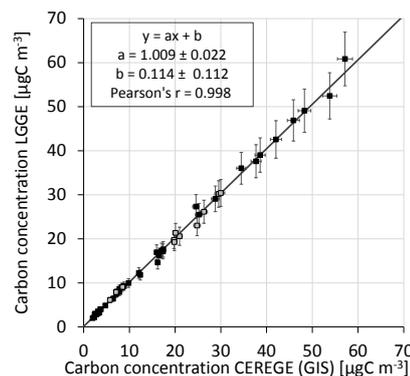


Figure 5. Total carbon concentration measurements. Comparison between TOA (LGGE in Grenoble) and GIS (CEREGE in Aix-en-Provence) measurements. The grey squares stand for the Chamonix samples and the black squares stand for the Passy samples. The regression parameters, given with their 95 % confidence intervals, have been calculated by taking into account error bars on both axes and exhibit a very good correlation between the two carbon concentrations; the two sets of measurements can be considered as equivalent.

while summer samples in Passy comprise 25 % carbon only. The carbon concentration in Passy is very high during the winter season (average of $23 \mu\text{gC m}^{-3}$), particularly during December with a mean concentration of $40 \mu\text{gC m}^{-3}$. It is much lower during July and August at about $3 \mu\text{gC m}^{-3}$. The mean carbon concentration in Chamonix for December and January is about $18 \mu\text{gC m}^{-3}$. Therefore, the December average carbon load in Passy is about twice that in Chamonix. Passy is a populated area, located in the lower part of the Arve River valley, with a valley constriction (steep slopes and reduced sun exposure) limiting atmospheric mixing in win-

ter. High emissions and a strong temperature inversion layer persisting for several consecutive days lead to very high particle concentrations when compared to those in Chamonix.

These winter carbon concentrations are an order of magnitude higher than those determined in Gothenburg (Sweden) during February and March 2005 ($3 \mu\text{gC m}^{-3}$) (Szidat et al., 2009) or in Hachioji (Japan) during the 2003 and 2004 winter seasons (less than $3 \mu\text{gC m}^{-3}$) (Uchida et al., 2010). Comparable concentrations were observed in Switzerland (Szidat et al., 2007) in Roveredo (about $16 \mu\text{gC m}^{-3}$, January 2005) and Moleno (about $24 \mu\text{gC m}^{-3}$, February 2005), places that are also typical Alpine valley sites similar to Passy and Chamonix.

The summer mean level of levoglucosan in Passy is close to $0.03 \mu\text{g m}^{-3}$, which is comparable to summer background concentrations determined by Puxbaum et al. (2007) for six background stations located on an east–west line from Hungary to the Azores. At our sites, winter levels are about 100 times greater than summer ones: in Chamonix, the average concentration is about $2.6 \mu\text{g m}^{-3}$, while in Passy it is about $3.4 \mu\text{g m}^{-3}$ (up to $8.5 \mu\text{g m}^{-3}$). These levels are similar to those found in Launceston (Australia) during winter 2003 (Jordan et al., 2006a) but are generally higher than winter levels measured in various European cities (Herich et al., 2014).

Recent studies report that levoglucosan can be partially degraded by photo-oxidation (Hennigan et al., 2010; Kessler et al., 2010) for summer conditions, suggesting that this proxy is not as stable as previously thought. However, as winter temperatures are low (on average between 0 and -2.5°C) and photo-oxidation is reduced by meteorological conditions (reduced daylight period, strong presence of smog and clouds) during this season, the levoglucosan level is expected to be particularly stable during winter. In addition, in our study sampling was carried out close to the emission sources, limiting the exposure time and thus any possible degradation, even during summer.

Levoglucosan emission rate depends on various factors, such as the combustion type and conditions (Engling et al., 2006; Schmidl et al., 2008; Lee et al., 2010). Wood type (softwoods and hardwoods) also has an influence on the emission factor of levoglucosan: as ambient measurements generally represent a mixture of different fuels and combustion conditions, the relation between levoglucosan and PM emissions can vary.

3.2 ^{14}C -based source apportionment

Carbon in atmospheric aerosols can originate from both fossil and contemporary sources. Carbon in particles from fossil fuel emissions is characterized by $F^{14}\text{C} = 0$, due to the radioactive decay (half-life of 5730 years), whereas $F^{14}\text{C} \approx 1$ for carbon in particles coming from contemporary sources. In addition, the atmospheric thermonuclear bomb tests of the late 1950s and early 1960s increased the ^{14}C content of the atmosphere, leading to $F^{14}\text{C}$ contemporary values

greater than 1. In the Northern Hemisphere, the bomb spike reached $F^{14}\text{C}$ values on the order of 1.8 in the early 1960s and has decayed asymptotically since that time (Levin et al., 2010, 2013; Hua et al., 2013). From these studies, the atmospheric value for the year 2013–2014 can be estimated at $F^{14}\text{C}_{\text{atmo}} = 1.04$. Hence, biogenic emissions from these years will present the same value ($F^{14}\text{C}_{\text{bio}} = 1.04$).

3.2.1 Apportionment of the carbon pool with a simple hypothesis

In a first and preliminary approximation, we assume that the carbonaceous fraction is composed of both a fossil fraction, without ^{14}C and so linked to fossil fuels, and an isotopically homogenous non-fossil fraction. To determine this non-fossil fraction (f_{NF}), the measured $F^{14}\text{C}$ has to be normalized by a non-fossil reference value ($f_{\text{NF,ref}}$, expressed in $F^{14}\text{C}$) as described by Eq. (6).

$$f_{\text{NF}} = \frac{F^{14}\text{C}}{f_{\text{NF,ref}}} \quad (6)$$

The high levels of levoglucosan obtained during winter illustrate the significance of biomass burning at both sites during the cold season while summer values suggest that very little biomass burning is recorded for the warm season. Biomass burning is mainly based on wood that grew over the past decades. This means that this carbon fraction integrates an average $F^{14}\text{C}$ that is slightly higher than that of the atmosphere at the time of sampling. As per Szidat et al. (2006) and Lewis et al. (2004), we assume that wood used for biomass burning has an average $F^{14}\text{C}_{\text{bb}} = 1.10$ ($f_{\text{M,bb}} = 1.09$), which can be retrieved from the atmospheric ^{14}C record combined with a tree growth model.

For the summer season, it is considered that all non-fossil carbon originates from organic compounds naturally released by living plants (Guenther et al., 1995). No wildfire was recorded during the sampling period and the influence of the charcoal from barbecue cooking is neglected; levels of cholesterol, generally emitted by meat charbroiling (Schauer et al., 1999) remain very low, indicating that this cooking technique is not important here. Therefore, only the biogenic source of aerosols is considered, whose $F^{14}\text{C}$ value should be close to the atmospheric value at the time of sampling ($F^{14}\text{C}_{\text{bio}} = 1.04$).

Hence, for this first estimation of the non-fossil and fossil fractions, $f_{\text{NF,ref}}$ is estimated to be equal to 1.10 $F^{14}\text{C}$ for the winter samples and to 1.04 $F^{14}\text{C}$ for the summer ones.

The calculated non-fossil fraction (f_{NF}) for the winter samples (Fig. 6) exhibits high values, with mean values equal to 0.89 and 0.84 for Passy and Chamonix, respectively. Lower values observed at Passy in summer (mean $f_{\text{NF}} = 0.75$) indicate that the fossil component is more important in relative term to the total carbon content of aerosols, but that an important non-fossil fraction is still largely dominant.

The concentrations of non-fossil carbon (TC_{NF}) and fossil carbon (TC_F) can be calculated by multiplying the total carbon concentration (TC) by the non-fossil fraction (f_{NF}) and the fossil fraction (f_F), respectively.

While the mean TC is about 13 times larger in winter than summer, the fossil carbon concentration TC_F exhibits a smaller variation between seasons, as expected from similar traffic over the year. Nonetheless, the TC_F winter concentration is still about 3 times the summer one, which may be related to the reduced atmospheric dynamics during winter, leading to trapping of particles by the inversion layers.

Schmidl et al. (2008) demonstrated that combustion of five biomass fuel types (spruce, larch, beech, oak, and briquettes) at similar burning conditions leads to a wide range of total carbon to levoglucosan ratios, from 4.3 to 17.2. In their study, the TC only originates from wood combustion and can thus be considered as completely non-fossil TC . The mean TC_{NF} / levoglucosan ratios equal 6.2 ($SD = 0.4$, $N = 28$) for Passy and 6.0 ($SD = 0.3$, $N = 13$) for Chamonix. These ratios are within the range, but do not correspond to any particular wood type, as presented by Schmidl et al. (2008). However, the TC_{NF} / levoglucosan ratios for Chamonix and Passy are in good agreement with those obtained by Zotter et al. (2014) for several Swiss stations in the southern Alps with ratios close to 6.2 ± 2.0 , with the exception of Chiasso station (TC_{NF} / levo ratio about 9.1 ± 2.6).

The TC_{NF} values are plotted against levoglucosan in Fig. 7, and show a linear relation with high correlation coefficients for Chamonix (Pearson's $r = 0.989$) and Passy (Pearson's $r = 0.995$) samples. Moreover, the intercepts are not statistically different from zero, showing that virtually all TC_{NF} during winter originates from the burning of biomass, and more specifically, from wood combustion used for heating.

One interesting point with these excellent correlations is their stability, considering the large array of samples, which may include samples with various aging histories and thus variable amounts of secondary aerosols produced from VOCs emitted during biomass combustion. Nevertheless, the correlations are established between a primary tracer (levoglucosan) and a total carbon quantity, which includes both primary and secondary carbonaceous aerosols. Therefore, the excellent correlation implies either that the primary particles are dominant (in general for the total emission or because the secondary formation is slow in our conditions) or that the fraction of secondary particles is constant in relative terms (i.e., the correlation would remain even if secondary particles were dominant).

As a purely hypothetical case, let us assume that secondary organic aerosols (SOA) vary between 25 and 50 % by OC mass of the primary organic aerosols (POA), according to VOC conversion kinetics (i.e., 25 % in a recent air and 50 % in an older one). The majority of carbonaceous aerosols would still be composed of primary aerosols, ranging from 80 to 67 % of the total carbon, for the two end-members.

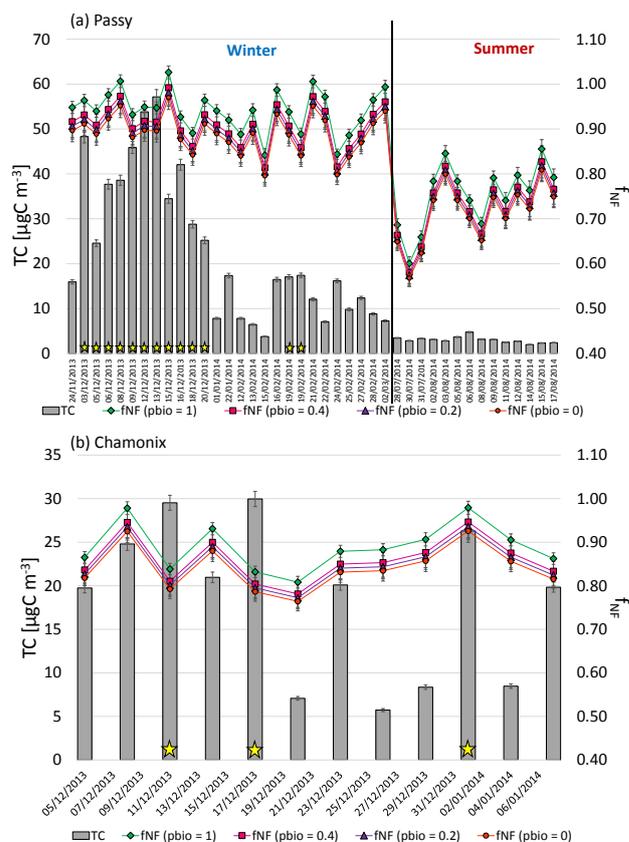


Figure 6. Results for (a) Passy and (b) Chamonix. Grey bars represent carbon concentration. Days with a PM_{10} concentration higher than $50 \mu\text{g m}^{-3}$ are marked with a yellow star. Green diamonds stand for the only biogenic f_{NFref} , pink squares are for f_{NFref} with a 40 % biogenic fraction, purple triangles denote f_{NFref} with a 20 % biogenic fraction, and red dots stand for f_{NFref} with a 0 % biogenic fraction. In all cases, the non-fossil fraction remains at very high levels during the winter season, validating the importance of the non-fossil source. A maximum variation of 6 % is observed in the different f_{NF} estimations.

However, because the dynamic range of total emissions is very large, this variability due to aerosol aging is difficult to detect on the TC_{NF} vs. levoglucosan diagram (Fig. 7).

Keeping the same educated guess would imply that for a particular levoglucosan concentration value, one could observe a 20 % range of TC_{NF} (i.e., $150/125 = 1.2$). To illustrate this in Fig. 7, we show two extreme cases assuming only young air (i.e., $SOA = 25\%$ of POA) or only older air (i.e., $SOA = 50\%$ of POA). For the same value of levoglucosan, the TC_{NF} ratio between the two extremes should be 1.2, which can be approximated by decreasing or increasing the observed slope by about 10 % (dotted lines in Fig. 7) around the observed correlation assumed to be centered between the two end-members. Even if the observed correlation in Fig. 7 is strong, it is clear that its scatter is not completely negligible, but is within the variation between the two hypo-

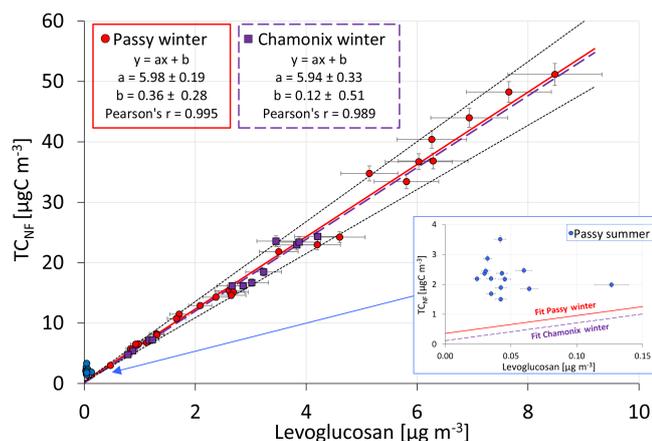


Figure 7. Comparison of TC_{NF} , based on $^{14}C/^{12}C$ ratio measurements, with levoglucosan. TC_{NF} corresponds to the carbon concentration multiplied by the f_{NF} . For the winter samples, f_{NF} is determined for $p_{bio} = 0$ and for summer samples, $p_{bio} = 1$. It has to be underlined that a variation in p_{bio} does not affect the significance of the relationship between levoglucosan and TC_{NF} (see Table 5). Purple squares indicate Chamonix winter samples, red dots Passy winter samples, and blue dots denote Passy summer samples. Winter samples display very strong correlations between TC_{NF} and levoglucosan with close to zero intercepts, suggesting that virtually all of the TC_{NF} originates from biomass burning. The fit parameters have been calculated by taking into account both error bars on the x and y axes and are given with their 95 % confidence interval. Black dotted lines stand for two extreme cases assuming only young air (i.e., $SOA = 25\%$ of POA) or only older air (i.e., $SOA = 50\%$ of POA); see Sect. 3.2.1 for further information. No correlation is found for the summer samples, implying the summer TC_{NF} originates from other non-fossil sources.

thetical extremes (see for examples the TC_{NF} values corresponding to about $6 \mu\text{g m}^{-3}$ of levoglucosan). These observations and speculations would certainly justify specific studies on secondary aerosol formation processes in the atmospheric conditions of the Arve River valley.

During summer, domestic heating emissions are presumed to be weak, as confirmed by really low levoglucosan concentrations. Levoglucosan and TC_{NF} concentrations show no correlation for summer samples (represented by blue dots in Fig. 7). As mentioned above, TC_{NF} still represents on average 75 % of the total carbon in summer. It has already been demonstrated that the modern sources of carbon are dominant over the fossil fuel ones in atmospheric PM of many sites, even in a large city like Marseille, France (El Haddad et al., 2011). This is also the case in these more rural environments. These TC_{NF} levels are about 4 times higher than expected by the regression model determined for the winter samples if they were due to biomass burning. These results indicate that the main non-fossil sources differ between seasons. For the winter season, TC_{NF} is directly related to biomass burning, whereas during summer these sources are most probably biogenic emissions.

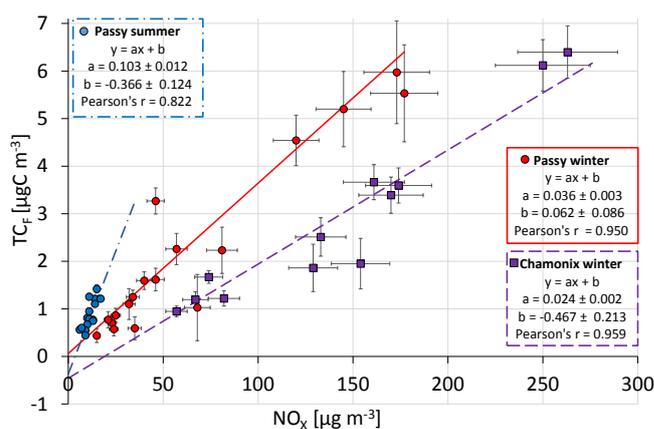


Figure 8. Comparison of TC_F , based on $^{14}C/^{12}C$ ratio measurements, with NO_x . TC_F corresponds to the carbon concentration multiplied by f_F . For the winter samples, f_F is determined for $p_{bio} = 0$ and for summer samples $p_{bio} = 1$. It has to be underlined that a variation in p_{bio} does not affect the significance of the relationship between levoglucosan and TC_{NF} (see Table 5). Purple squares denote Chamonix winter samples, red dots denote Passy winter samples, and blue dots designate Passy summer samples. Each dataset exhibits a good correlation between NO_x and TC_F concentrations. The fit parameters have been calculated by taking into account both error bars on the x and y axes and are given with their 95 % confidence interval. A higher slope value is obtained for the summer datasets than for the winter ones, which suggests either different fossil carbon sources or NO_x degradation rate depending on the season.

To attribute the fossil fraction of the carbonaceous particles, the concentrations of fossil carbon (TC_F) are plotted against NO_x concentration (Fig. 8), which is considered as a vehicle emission proxy. Linear correlations are highly statistically significant for all three different datasets. All origin intercepts are equivalent or close to zero. For winter datasets, the slope obtained for the French datasets are roughly equivalent to those given by Zotter et al. (2014) for the EC_F vs. NO_x correlations in many Swiss sites (no correlations were observed with OC_F in this last study). However, in our study, the slopes for Passy and Chamonix are clearly different, with that in Passy being 50 % higher. The reason for such a difference is currently unknown, but may be related to the vehicle fleet influencing the two sites: while the site in Chamonix is an urban traffic site with only passenger vehicles, the site in Passy is an urban background site 1 km away from the highway to Italy, which supports a large amount of international truck traffic. Also, the impact of some industrial emissions in Passy remains to be investigated.

The slope obtained for the summer samples (only in Passy) is larger than that obtained for winter, which may suggest different vehicular emissions in summer than in winter or an extensive degradation of NO_x during summer. Another hypothesis is that secondary formation of OC from vehicular

gaseous emissions may well be greater in summer than in winter.

3.2.2 Apportionment with biogenic fraction variations

The calculations above only constitute a first approximation that takes into account a single non-fossil source to define $f_{\text{NF,ref}}$. So far, we considered the non-fossil source to be purely biogenic during summer and to originate exclusively from biomass burning only during winter. However, the non-fossil carbon is made up of these two different fractions that differ slightly in their $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios, and both have to be acknowledged in the definition of $f_{\text{NF,ref}}$.

Zhang et al. (2012) assumed a biogenic fraction (p_{bio}) constant throughout the year, implying that its origin does not vary with the season. More recently, Zotter et al. (2014) applied a variability with the seasons: the biogenic fraction is set at 0.4 during summer and 0.2 during winter since no large contributions from biogenic sources are expected during the cold season. With these two assumptions, the maximum $F^{14}\text{C}$ value in the absence of a fossil component is given by the following mass balance equation Eq. (7) (Szidat et al., 2006; Zhang et al., 2012; Zotter et al., 2014):

$$f_{\text{NF,ref}} = p_{\text{bio}} \times F^{14}\text{C}_{\text{bio}} + (1 - p_{\text{bio}}) \times F^{14}\text{C}_{\text{bb}}, \quad (7)$$

where $F^{14}\text{C}_{\text{bio}}$ and $F^{14}\text{C}_{\text{bb}}$ correspond to the $F^{14}\text{C}$ values of the biogenic (1.04) and the biomass burning components (1.10), respectively. Similarly, p_{bio} corresponds to the biogenic fraction in the total non-fossil carbon, whereas the biomass burning fraction is simply $(1 - p_{\text{bio}})$. Figure 6 shows the time series of the f_{NF} values calculated by using both the simple and sophisticated models for both sites. In all cases, it must be noted that introducing various values of p_{bio} has a minor impact on $f_{\text{NF,ref}}$. Indeed, a decrease of p_{bio} from 1 to 0 would change $f_{\text{NF,ref}}$ by 6%. In the same way, the regression parameters for the TC_{NF} vs. levoglucosan correlations are listed in Table 5 for the different values of $f_{\text{NF,ref}}$ (i.e., with $p_{\text{bio}} = 1, 0.4, 0.2,$ and 0). It can be seen that the small variation of $f_{\text{NF,ref}}$ has a negligible impact on the linear regression parameters. All approaches confirm the dominance of the biomass burning component during winter, as illustrated in Fig. 6.

Table 5 also provides all parameters for the TC_{F} vs. NO_x linear fits. Again, correlation coefficients are significant for all values of p_{bio} (1, 0.4, 0.2, and 0), confirming that introducing the hypotheses for this second model does not lead to changes in the source partitioning.

3.2.3 Apportionment for summer samples: independent determination of the non-fossil fraction

One inherent problem with the previous model is that it relies on a priori assumptions about the sources of the non-fossil fraction. In addition, it assumes that the biomass burning and

biogenic concentrations (TC_{bb} and TC_{bio}) are proportional to TC_{NF} , which also implies a linear correlation between the two fractions, i.e., $\text{TC}_{\text{bb}} = [(1 - p_{\text{bio}})/p_{\text{bio}}] \times \text{TC}_{\text{bio}}$. Indeed, one could well imagine a variable emission of biomass burning superimposed on a rather constant emission of biogenic particles, or even a more complex situation as the two sources have different and rather independent origins.

In Sect. 3.2.1, the nearly exclusive contribution of biomass burning to the non-fossil fraction during winter has been demonstrated by the strong linear correlation between levoglucosan and TC_{NF} (Fig. 7 and Table 5) and by intercepts nearly equal to zero (i.e., $\text{TC}_{\text{NF}} \approx \text{TC}_{\text{bb}}$ during winter). For summer samples, the insert in Fig. 7 shows that the TC_{bb} expected by the linear models is lower than the measured TC_{NF} , suggesting another source of non-fossil carbon.

As an alternative model, we tentatively propose that the part of TC_{NF} due to biomass burning (TC_{bb}) in a particular sample could be calculated from its levoglucosan concentration by using its linear correlation to TC_{NF} observed in winter (i.e., $\text{TC}_{\text{bb}} = a \times [\text{levoglucosan}]$, a being the slope of the linear relationship shown in Fig. 7).

Total carbon (TC) is composed of both fossil TC_{F} and non-fossil fraction TC_{NF} . The latter can be subdivided into parts corresponding to the considered sources, i.e., biomass burning and biogenic emissions (TC_{bb} and TC_{bio} , respectively).

$$\text{TC} = \text{TC}_{\text{NF}} + \text{TC}_{\text{F}} = \text{TC}_{\text{bb}} + \text{TC}_{\text{bio}} + \text{TC}_{\text{F}} \quad (8)$$

This leads to the following ^{14}C mass balance:

$$\begin{aligned} \text{TC} \times F^{14}\text{C}_{\text{S}} &= \text{TC}_{\text{bb}} \times F^{14}\text{C}_{\text{bb}} + \text{TC}_{\text{bio}} \times F^{14}\text{C}_{\text{bio}} \\ &+ \text{TC}_{\text{F}} \times F^{14}\text{C}_{\text{F}} = \text{TC}_{\text{bb}} \times F^{14}\text{C}_{\text{bb}} \\ &+ \text{TC}_{\text{bio}} \times F^{14}\text{C}_{\text{bio}}, \end{aligned} \quad (9)$$

with $F^{14}\text{C}_{\text{S}}$ as the measured $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio of the sample, $F^{14}\text{C}_{\text{bb}} = 1.10$, $F^{14}\text{C}_{\text{bio}} = 1.04$, and $F^{14}\text{C}_{\text{F}} = 0$ as previously discussed in Sect. 3.2.1. TC is the total carbon of the sample [$\mu\text{gC m}^{-3}$], TC_{bb} is the carbon originating from biomass burning, TC_{bio} is the carbon from biogenic emissions, and finally TC_{F} is the carbon from fossil sources.

It is thus possible to calculate the biogenic fraction and the fossil fraction by combining the ^{14}C mass balance in Eq. (10) and the total carbon mass balance in Eq. (11).

$$\text{TC}_{\text{bio}} = \frac{F^{14}\text{C}_{\text{S}} \times \text{TC} - \text{TC}_{\text{bb}} \times F^{14}\text{C}_{\text{bb}}}{F^{14}\text{C}_{\text{bio}}} \quad (10)$$

$$\text{TC}_{\text{F}} = \text{TC} - \text{TC}_{\text{bb}} - \text{TC}_{\text{bio}} \quad (11)$$

The results for summer samples are provided in Table 6. It should be stressed that this model relies on the hypothesis that levoglucosan does not suffer from a large differential degradation between summer and winter, which may be valid to a first order as PM sampling has been carried out close to the emission sources. The contribution of fossil carbon to TC is estimated to be about 25%, corresponding to very low fossil carbon concentration, i.e., $0.80 \mu\text{gC m}^{-3}$. By contrast, the

Table 5. Determination of the linear fit parameters (with their 95 % confidence intervals) for the linear relation between TC_{NF} and levoglucosan, and for the linear relation between TC_F and NO_x . Variation in p_{bio} and in TC_{NF} and TC_F does not have a major influence on the regression parameters in the case of TC_{NF} vs. Levoglucosan but does in the case of TC_F vs. NO_x because of the small amount of TC_F .

	TC_{NF} vs. Levoglucosan					TC_F vs. NO_x				
	a	$\pm a$	b	$\pm b$	Pearson's r	a	$\pm a$	b	$\pm b$	Pearson's r
Passy summer $p_{bio} = 1$	–	–	–	–	–	0.103	0.012	–0.366	0.124	0.822
Passy summer $p_{bio} = 0.4$	–	–	–	–	–	0.099	0.014	–0.270	0.145	0.813
Passy summer $p_{bio} = 0.2$	–	–	–	–	–	0.100	0.014	–0.259	0.145	0.809
Passy summer $p_{bio} = 0$	–	–	–	–	–	0.107	0.013	–0.284	0.132	0.806
Passy winter $p_{bio} = 1$	6.33	0.20	0.38	0.29	0.995	0.024	0.002	–0.040	0.063	0.782
Passy winter $p_{bio} = 0.4$	6.11	0.20	0.38	0.30	0.995	0.028	0.004	0.127	0.134	0.914
Passy winter $p_{bio} = 0.2$	6.04	0.20	0.37	0.30	0.995	0.031	0.004	0.129	0.133	0.935
Passy winter $p_{bio} = 0$	5.98	0.19	0.36	0.28	0.995	0.036	0.003	0.062	0.086	0.950
Chamonix winter $p_{bio} = 1$	6.29	0.35	0.12	0.54	0.989	0.019	0.002	–0.490	0.167	0.885
Chamonix winter $p_{bio} = 0.4$	6.06	0.35	0.13	0.55	0.989	0.021	0.003	–0.392	0.283	0.938
Chamonix winter $p_{bio} = 0.2$	6.00	0.35	0.13	0.54	0.989	0.023	0.003	–0.407	0.283	0.949
Chamonix winter $p_{bio} = 0$	5.94	0.33	0.12	0.51	0.989	0.024	0.002	–0.467	0.213	0.959

results point to a major contribution of about 87 % and up to 93 % of biogenic emissions to the non-fossil fraction (i.e., p_{bio} is about 0.9).

The biogenic carbon concentrations (TC_{bio}) can be compared to the concentrations of polyols as these sugar-alcohols are known to be tracers for primary biogenic aerosol particles (Yttri et al., 2007). As shown in Fig. 9, there is no simple relationship between TC_{bio} and polyols for the summer samples, indicating that despite its potential to be a large contributor to PM_{10} in some environments (Waked et al., 2014), this source may not be dominant in the modern fraction of carbon in summer in the Arve River valley.

TC_{bio} includes both primary and secondary organic aerosols, which result from the oxidation of biogenic volatile organic carbon compounds (BVOCs). It is known that BVOC emissions generally follow the temperature (Leaith et al., 2011). Indeed, Fig. 10 shows that TC_{bio} increases with the mean temperature during the warmest part of the day (from 10:00 to 18:00 UTC + 01:00 for winter samples and UTC + 02:00 for summer samples) defining a significant linear correlation (Pearson's coefficient of 0.65 with a slope of 0.27 ± 0.05 and y intercept of -3.41 ± 1.06). Given the physiological effect of temperature, it is logical to expect that emissions are negligible at the low temperature, which can be

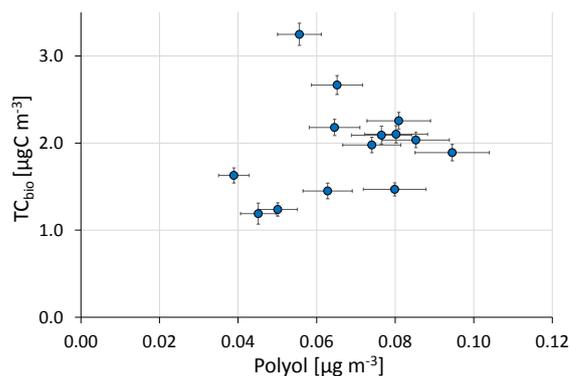


Figure 9. Comparison of TC_{bio} based on levoglucosan and $^{14}C/^{12}C$ ratio measurements against polyol concentrations. Blue dots stand for the Passy summer samples. No correlation is found between TC_{bio} and polyol concentrations (primary biogenic emissions tracers). TC_{bio} could originate from secondary organic carbon from the oxidation of biogenic VOC.

Table 6. Results of summer samples from Passy. TC_{bb} is calculated from levoglucosan concentration. TC_{bio} and TC_F come out from TC_{bb} and the $F^{14}C$ of the sample. TC_{NF}/TC and TC_F/TC are equivalent to f_{NF} and f_F determined directly by ^{14}C measurements. The major part of TC_{NF} is composed of TC_{bio} . The uncertainties represent the confidence intervals (95 %) and are determined by uncertainties propagation.

Date dd/mm/yyyy	TC_{bb} [$\mu g m^{-3}$]	$\pm TC_{bb}$ [$\mu g m^{-3}$]	TC_{bio} [$\mu g m^{-3}$]	$\pm TC_{bio}$ [$\mu g m^{-3}$]	TC_F [$\mu g m^{-3}$]	$\pm TC_F$ [$\mu g m^{-3}$]	TC_{NF}/TC	TC_F/TC	TC_{bio}/TC_{NF}	polyol [$ng m^{-3}$]	\pm polyol [$ng m^{-3}$]
28/07/2014	0.18	0.02	2.18	0.09	1.09	0.15	0.68	0.32	0.92	64.56	6.46
30/07/2014	0.21	0.02	1.47	0.08	1.14	0.12	0.60	0.40	0.88	79.88	7.99
31/07/2014	0.21	0.02	1.98	0.09	1.15	0.14	0.66	0.34	0.90	74.04	7.40
02/08/2014	0.18	0.02	2.26	0.10	0.69	0.14	0.78	0.22	0.92	80.91	8.09
03/08/2014	0.26	0.03	2.10	0.10	0.45	0.14	0.84	0.16	0.89	80.23	8.02
05/08/2014	0.19	0.02	2.67	0.11	0.80	0.16	0.78	0.22	0.93	65.20	6.52
06/08/2014	0.25	0.03	3.25	0.13	1.24	0.20	0.74	0.26	0.93	55.61	5.56
08/08/2014	0.14	0.02	2.03	0.09	1.00	0.14	0.69	0.31	0.93	85.26	8.53
09/08/2014	0.36	0.04	2.09	0.10	0.67	0.15	0.78	0.22	0.85	76.51	7.65
11/08/2014	0.38	0.04	1.45	0.09	0.67	0.13	0.73	0.27	0.79	62.80	6.28
12/08/2014	0.27	0.03	1.89	0.09	0.57	0.14	0.79	0.21	0.87	94.51	9.45
14/08/2014	0.25	0.03	1.24	0.08	0.48	0.11	0.76	0.24	0.83	50.09	5.01
15/08/2014	0.76	0.08	1.19	0.12	0.38	0.17	0.84	0.16	0.61	45.14	4.51
17/08/2014	0.25	0.03	1.63	0.09	0.51	0.13	0.79	0.21	0.87	38.93	3.89

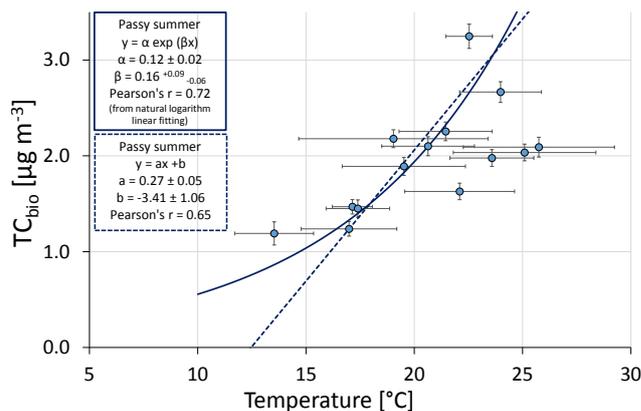


Figure 10. Comparison of TC_{bio} based on levoglucosan and $^{14}C/^{12}C$ ratio measurements plotted vs. the average temperature of the warmest part of the day (10:00 to 18:00 UTC + 02:00). Blue dots stand for the Passy summer samples. TC_{bio} concentration increases with the temperature. Both linear (dashed line) and exponential (solid line) relations are represented with their correlation coefficient. The fit parameters have been calculated by taking into account both error bars on the x and y axes and are given with their 95 % confidence interval. The exponential fit is preferred as the TC_{bio} emission cannot be negative. Moreover, emission of BVOCs (precursors of SOA) emission rate is classically described with an exponential law (Leaitch et al., 2011).

approximated by an exponential law given in Eq. (12) as in Leaitch et al. (2011).

$$TC_{bio} = \alpha \times \exp(\beta \times T), \quad (12)$$

where T is expressed in degrees Celsius, α is a constant, which could be assimilated to a base capacity, and β is an empirical constant. By studying the linear correlation between $\ln(TC_{bio})$ and temperature, it is possible to calculate $\alpha = 0.12 \pm 0.02$ and $\beta = 0.16 (+0.09/-0.06)$, with a Pearson's coefficient of 0.72. The correlation coefficient is thus slightly higher for the exponential law than for the linear model. In any case, the fact that TC_{bio} depends on temperature suggests that this fraction is mainly composed of secondary organic aerosol.

4 Conclusions

Quantifying the relative contribution of fossil and non-fossil sources of carbonaceous aerosols is important in order to better understand the sources of atmospheric particles and to attribute them to natural and anthropogenic processes. For example, both biomass burning for domestic heating and road traffic emissions are known to contribute to PM pollution in many urban areas, notably in the Arve River valley (French Alps), which is the focus of this study.

Radiocarbon (^{14}C) analysis is the best way to distinguish fossil fuel combustion products from other carbon sources

such as biomass burning and biogenic emissions. We show here that ^{14}C is efficiently measured in aerosol samples with the AixMICADAS spectrometer by using an elemental analyzer (EA) coupled to its CO_2 gas ion source, which can handle small samples (10–100 μgC). This direct coupling avoids the production of solid graphite targets, which is the usual bottleneck in traditional radiocarbon measurement by accelerator mass spectrometry. The present work leads to the following conclusions:

- Contamination of the measurement procedure is mainly linked to the silver boats in which the filter samples are wrapped prior to combustion in the EA. This contamination has been quantified and shown to be fairly constant, which enables rectification of the measurements of aerosol samples.
- The precision and accuracy of ^{14}C measurements in aerosols are validated over the full range of expected fossil and non-fossil carbon values by using various standards and synthetic mixtures.
- Carbon concentrations of aerosols determined by thermal-optical analysis (LGGE in Grenoble) and GIS quantification (CEREGE in Aix-en-Provence) in samples from Passy and Chamonix are in excellent agreement and indicate large concentrations of up to $50 \mu\text{gC m}^{-3}$ during winters.
- Mean winter carbon concentrations are higher than those reported for several urban sites but are in the range of those measured in other Alpine sites.
- Levoglucosan content is used as a biomass burning proxy, indicating very high levels during winter with values of up to $8 \mu\text{g m}^{-3}$ in Passy, thus higher than those generally observed in several European cities.
- Based on ^{14}C measurements, the fractions of non-fossil carbon determined in winter (0.89 for Passy and 0.84 for Chamonix) are higher than the non-fossil fraction obtained for Passy during summer (0.75). However, the non-fossil fraction remains dominant during summer with a fossil contribution of about 25 %, probably from road traffic.
- Non-fossil carbon concentration (TC_{NF}) is strongly correlated with levoglucosan concentration for winter samples (Passy and Chamonix). The linear regression intercepts are close to zero suggesting that almost all of the non-fossil carbon originates from biomass burning and more specifically from wood combustion used for heating during the winter.
- Fossil carbon concentrations exhibit a strong correlation with NO_x concentrations, suggesting that the source of fossil carbon is directly linked to traffic emissions.

- Summer samples exhibit an important relative contribution of non-fossil sources (75 %). A dual approach based on ^{14}C and levoglucosan enables the calculation of a first estimation of the biogenic and biomass burning fractions in the non-fossil carbon. The samples from Passy allow to test this new model, suggesting that for this site the biogenic emissions are the most important contributor to the non-fossil fraction during summer.
- The lack of correlation between polyols (tracers of biogenic activity in soil) and the biogenic fraction suggests that TC_{bio} could be composed of secondary organic aerosols resulting from the oxidation of biogenic VOC, which is also suggested by the correlation between TC_{bio} and temperature.

Overall, combining radiocarbon and levoglucosan measurements strengthens findings concerning the dominant contribution of winter biomass burning to aerosols in the Arve River valley. In addition to first-order agreement, both tracers are complementary: levoglucosan enables the identification of the source while ^{14}C allows the precise quantification of the fossil and non-fossil fractions.

We show that this dual approach may also serve to go further in quantifying these additional carbon sources. Combining ^{14}C and levoglucosan measurements allows reconstruction of other contributions such as biogenic aerosols fluxes. As an example, our new model is applied to summer samples from Passy leading to reasonable evaluations of biogenic particle fluxes. These aerosols are probably linked to oxidation of volatile organic compounds (VOCs) as suggested by a significant correlation of fluxes with temperature.

Following Zhang et al. (2012), ongoing research at CEREGE into ^{14}C measurements of separated elemental carbon and organic carbon fractions of aerosol should provide more precise source apportionment in the future.

5 Data availability

Detailed data are available as a Supplement.

The Supplement related to this article is available online at [doi:10.5194/acp-16-13753-2016-supplement](https://doi.org/10.5194/acp-16-13753-2016-supplement).

Acknowledgements. AixMICADAS was acquired and is operated in the framework of the EQUIPEX project ASTER-CEREGE (PI E. Bard) with additional matching funds from the Collège de France, which also supports the salaries of the authors from CEREGE. We thank Sönke Szidat for advice on reporting ^{14}C results on aerosols.

Edited by: W. Maenhaut

Reviewed by: three anonymous referees

References

- 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.
- Bard, E., Tuna, T., Fagault, Y., Bonvalot, L., Wacker, L., Fahrni, S., and Synal, H.-A.: AixMICADAS, the accelerator mass spectrometer dedicated to ¹⁴C recently installed in Aix-en-Provence, France, *Nucl. Instrum. Meth. B*, 361, 80–86, doi:10.1016/j.nimb.2015.01.075, 2015.
- Bauer, H., Claeys, M., Vermeylen, R., Schueller, E., Weinke, G., Berger, A., and Puxbaum, H.: Arabitol and mannitol as tracers for the quantification of airborne fungal spores, *Atmos. Environ.*, 42, 588–593, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.10.013, 2008.
- 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, doi:10.1080/02786829608965393, 1996.
- Bond, T. C., Doherty, S. J., Fahey, D. W., Forster, P. M., Bernsten, T., DeAngelo, B. J., Flanner, M. G., Ghan, S., Kärcher, B., Koch, D., Kinne, S., Kondo, Y., Quinn, P. K., Sarofim, M. C., Schultz, M. G., Schulz, M., Venkataraman, C., Zhang, H., Zhang, S., Bellouin, N., Guttikunda, S. K., Hopke, P. K., Jacobson, M. Z., Kaiser, J. W., Klimont, Z., Lohmann, U., Schwarz, J. P., Shindell, D., Storelvmo, T., Warren, S. G., and Zender, C. S.: Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 118, 5380–5552, doi:10.1002/jgrd.50171, 2013.
- 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, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.01.012, 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.
- Cavanagh, R. R. and Watters, R. L.: Report of investigation Reference Material 8785 air particulate matter on filter media (a fine fraction of SRM1649a Urban Dust on quartz-fiber filter), National Institute of Standards & Technology, Gaithersburg, MD, 22 pp., 2005.
- Chevrier, F., Brulfert, G., Mocnik, G., Marchand, N., Jaffrezo, J.-L., and Besombes, J.-L.: DECOMBIO – Contribution de la combustion de la biomasse aux PM₁₀ en vallée de l'Arve: mise en place et qualification d'un dispositif de suivi, *Poll. Atmos.*, in press, 2016.
- Chung, S. H. and Seinfeld, J. H.: Global distribution and climate forcing of carbonaceous aerosols, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 107, 4407, doi:10.1029/2001JD001397, 2002.
- Currie, L. A. and Kessler, J. D.: On the isolation of elemental carbon (EC) for micro-molar ¹⁴C accelerator mass spectrometry: development of a hybrid reference material for ¹⁴C-EC accuracy assurance, and a critical evaluation of the thermal optical kinetic (TOK) EC isolation procedure, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2833–2845, doi:10.5194/acp-5-2833-2005, 2005.
- Currie, L. A., Klouda, G. A., and Voorhees, K. J.: Atmospheric carbon: The importance of accelerator mass spectrometry, *Nucl. Instrum. Meth. B*, 5, 371–379, doi:10.1016/0168-583X(84)90544-5, 1984.
- 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., and Linick, T. W.: Microchemical and molecular dating, *Radiocarbon*, 31, 448–463, 1989.
- Currie, L. A., Benner Jr., B. A., Kessler, J. D., Klinedinst, D. B., Klouda, G. A., Marolf, J. V., Slater, J. F., Wise, S. A., Cachier, H., Cary, R., Chow, J. C., Watson, J., Druffel, E. R. M., Masiello, C. A., Eglinton, T. I., Pearson, A., Reddy, C. M., Gustafsson, O., Hartmann, P. C., Quinn, J. G., Hedges, J. I., Prentice, K. M., Kirchstetter, T. W., Novakov, T., Puxbaum, H., and Schmid, H.: A critical evaluation of interlaboratory data on total, elemental, and isotopic carbon in the carbonaceous particle reference material, NIST SRM 1649a, *J. Res. Natl. Inst. Stan.*, 107, 279–298, 2002.
- El Haddad, I., Marchand, N., Wortham, H., Piot, C., Besombes, J.-L., Cozic, J., Chauvel, C., Armengaud, A., Robin, D., and Jaffrezo, J.-L.: Primary sources of PM_{2.5} organic aerosol in an industrial Mediterranean city, Marseille, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 2039–2058, doi:10.5194/acp-11-2039-2011, 2011.
- Engling, G., Carrico, C. M., Kreidenweis, S. M., Collett Jr., J. L., Day, D. E., Malm, W. C., Lincoln, E., Min Hao, W., Iinuma, Y., and Herrmann, H.: Determination of levoglucosan in biomass combustion aerosol by high-performance anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection, *Atmos. Environ.*, 40, 299–311, doi:10.1016/j.atmosenv.2005.12.069, 2006.
- Eriksson-Stenström, K., Skog, G., Georgiadou, E., Genberg, J., and Mellström, A.: A guide to radiocarbon units and calculations, Lund University, Sweden, 18 pp., 2011.
- Fahrni, S. M., Wacker, L., Synal, H.-A., and Szidat, S.: Improving a gas ion source for ¹⁴C AMS, *Nucl. Instrum. Meth. B*, 294, 320–327, doi:10.1016/j.nimb.2012.03.037, 2013.
- Favez, O., El Haddad, I., Piot, C., Boréave, A., Abidi, E., Marchand, N., Jaffrezo, J.-L., Besombes, J.-L., Perronnaz, M.-B., Sciare, J., Wortham, H., George, C., and D'Anna, B.: Inter-comparison of source apportionment models for the estimation of wood burning aerosols during wintertime in an Alpine city (Grenoble, France), *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 5295–5314, doi:10.5194/acp-10-5295-2010, 2010.
- Genberg, J., Stenström, K., Elfman, M., and Olsson, M.: Sealed glass tube combustion of µg-sized aerosol samples, Lund University, *Radiocarbon*, 52, 1270–1276, 2010.
- Genberg, J., Perron, N., Olsson, M., and Stenstrom, K.: Sealed glass tube combustion of µg-sized aerosol samples, *Radiocarbon*, 55, 617–623, 2013.
- 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., and Zimmerman, P.: A global model of natural volatile organic compound emissions, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 100, 8873–8892, doi:10.1029/94JD02950, 1995.
- Gustafsson, Ö., Kruså, M., Zencak, Z., Sheesley, R. J., Granat, L., Engström, E., Praveen, P. S., Rao, P. S. P., Leck, C., and Rodhe, H.: Brown clouds over South Asia: biomass or fossil fuel com-

- bustion?, *Science*, 323, 495–498, doi:10.1126/science.1164857, 2009.
- Heal, M. R., Naysmith, P., Cook, G. T., Xu, S., Duran, T. R., and Harrison, R. M.: Application of ^{14}C analyses to source apportionment of carbonaceous $\text{PM}_{2.5}$ in the UK, *Atmos. Environ.*, 45, 2341–2348, doi:10.1016/j.atmosenv.2011.02.029, 2011.
- Hennigan, C. J., Sullivan, A. P., Collett, J. L., and Robinson, A. L.: Levoglucosan stability in biomass burning particles exposed to hydroxyl radicals, *Geophys. Res. Lett.*, 37, L09806, doi:10.1029/2010GL043088, 2010.
- Herich, H., Gianini, M. F. D., Piot, C., Močnik, G., Jaffrezo, J.-L., Besombes, J.-L., Prévôt, A. S. H., and Hueglin, C.: Overview of the impact of wood burning emissions on carbonaceous aerosols and PM in large parts of the Alpine region, *Atmos. Environ.*, 89, 64–75, doi:10.1016/j.atmosenv.2014.02.008, 2014.
- Hua, Q., Barbetti, M., and Rakowski, A. Z.: Atmospheric Radiocarbon for the Period 1950–2010, *Radiocarbon*, 55, 2059–2072, doi:10.2458/azu_js_rc.v55i2.16177, 2013.
- Jacobson, M. C., Hansson, H.-C., Noone, K. J., and Charlson, R. J.: Organic atmospheric aerosols: Review and state of the science, *Rev. Geophys.*, 38, 267–294, doi:10.1029/1998RG000045, 2000.
- Jerrett, M., Burnett, R. T., Ma, R., Pope, C. A., Krewski, D., Newbold, K. B., Thurston, G., Shi, Y., Finkelstein, N., Calle, E. E., and Thun, M. J.: Spatial analysis of air pollution and mortality in Los Angeles, *Epidemiol. Camb. Mass*, 16, 727–736, 2005.
- Jordan, T. B., Seen, A. J., and Jacobsen, G. E.: Levoglucosan as an atmospheric tracer for woodsmoke, *Atmos. Environ.*, 40, 5316–5321, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.03.023, 2006a.
- Jordan, T. B., Seen, A. J., Jacobsen, G. E., and Gras, J. L.: Radiocarbon determination of woodsmoke contribution to air particulate matter in Launceston, Tasmania, *Atmos. Environ.*, 40, 2575–2582, doi:10.1016/j.atmosenv.2005.12.024, 2006b.
- Kennedy, I. M.: The health effects of combustion-generated aerosols, *P. Combust. Inst.*, 31, 2757–2770, doi:10.1016/j.proci.2006.08.116, 2007.
- Kessler, S. H., Smith, J. D., Che, D. L., Worsnop, D. R., Wilson, K. R., and Kroll, J. H.: Chemical sinks of organic aerosol: kinetics and products of the heterogeneous oxidation of erythritol and levoglucosan, *Environ. Sci. Technol.*, 44, 7005–7010, doi:10.1021/es101465m, 2010.
- Klouda, G. A., Filliben, J. J., Parish, H. J., Chow, J. C., Watson, J. G., and Cary, R. A.: Reference Material 8785: air particulate matter on filter media, *Aerosol Sci. Tech.*, 39, 173–183, doi:10.1080/027868290916453, 2005.
- Leaich, W. R., Macdonald, A. M., Brickell, P. C., Liggio, J., Sjostedt, S. J., Vlasenko, A., Bottenheim, J. W., Huang, L., Li, S.-M., Liu, P. S. K., Toom-Sauntry, D., Hayden, K. A., Sharma, S., Shantz, N. C., Wiebe, H. A., Zhang, W., Abbatt, J. P. D., Slowik, J. G., Chang, R. Y.-W., Russell, L. M., Schwartz, R. E., Takahama, S., Jayne, J. T., and Ng, N. L.: Temperature response of the submicron organic aerosol from temperate forests, *Atmos. Environ.*, 45, 6696–6704, doi:10.1016/j.atmosenv.2011.08.047, 2011.
- Lee, T., Sullivan, A. P., Mack, L., Jimenez, J. L., Kreidenweis, S. M., Onasch, T. B., Worsnop, D. R., Malm, W., Wold, C. E., Hao, W. M., and Collett, J. L. Jr.: Chemical smoke marker emissions during flaming and smoldering phases of laboratory open burning of wildland fuels, *Aerosol Sci. Tech.*, 44, i–v, doi:10.1080/02786826.2010.499884, 2010.
- Lelieveld, J., Evans, J. S., Fnais, M., Giannadaki, D., and Pozzer, A.: The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale, *Nature*, 525, 367–371, doi:10.1038/nature15371, 2015.
- Levin, I. and Kromer, B.: The tropospheric $^{14}\text{CO}_2$ level in mid-latitudes of the Northern Hemisphere (1959–2003), *Radiocarbon*, 46, 1261–1272, doi:10.1017/S0033822200033130, 2004.
- Levin, I., Naegler, T., Kromer, B., Diehl, M., Francey, R. J., Gomez-Pelaez, A. J., Steele, L. P., Wagenbach, D., Weller, R., and Worthy, D. E.: Observations and modelling of the global distribution and long-term trend of atmospheric $^{14}\text{CO}_2$, *Tellus B*, 62, 26–46, doi:10.1111/j.1600-0889.2009.00446.x, 2010.
- Levin, I., Kromer, B., and Hammer, S.: Atmospheric $\Delta^{14}\text{CO}_2$ trend in Western European background air from 2000 to 2012, *Tellus B*, 65, 20092, doi:10.3402/tellusb.v65i0.20092, 2013.
- Lewis, C. W., Klouda, G. A., and Ellenson, W. D.: Radiocarbon measurement of the biogenic contribution to summertime $\text{PM}_{2.5}$ ambient aerosol in Nashville, TN, *Atmos. Environ.*, 38, 6053–6061, doi:10.1016/j.atmosenv.2004.06.011, 2004.
- Liu, D., Li, J., Zhang, Y., Xu, Y., Liu, X., Ding, P., Shen, C., Chen, Y., Tian, C., and Zhang, G.: The use of levoglucosan and radiocarbon for source apportionment of $\text{PM}_{2.5}$ carbonaceous aerosols at a background site in East China, *Environ. Sci. Technol.*, 47, 10454–10461, doi:10.1021/es401250k, 2013.
- Marchand, N., Besombes, J. L., Chevron, N., Masclat, P., Aymoz, G., and Jaffrezo, J. L.: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmospheres of two French alpine valleys: sources and temporal patterns, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 1167–1181, doi:10.5194/acp-4-1167-2004, 2004.
- Penner, J. E., Chuang, C. C., and Grant, K.: Climate forcing by carbonaceous and sulfate aerosols, *Clim. Dynam.*, 14, 839–851, doi:10.1007/s003820050259, 1998.
- Pope, C. A. I. and Dockery, D. W.: Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect, *J. Air Waste Manage.*, 56, 709–742, doi:10.1080/10473289.2006.10464485, 2006.
- Pöschl, U.: Atmospheric aerosols: composition, transformation, climate and health effects, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 7520–7540, doi:10.1002/anie.200501122, 2005.
- Putaud, J.-P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M.-C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tørseth, K., and Wiedensohler, A.: A European aerosol phenomenology – 2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, *Atmos. Environ.*, 38, 2579–2595, doi:10.1016/j.atmosenv.2004.01.041, 2004.
- 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., Kousa, 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., and Raes, F.: A European aerosol phenomenology – 3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe, *Atmos. Environ.*, 44, 1308–1320, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.12.011, 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 European aerosol background, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 112, D23S05, doi:10.1029/2006JD008114, 2007.
- Ramanathan, V., Crutzen, P. J., Kiehl, J. T., and Rosenfeld, D.: Aerosols, climate, and the hydrological cycle, *Science*, 294, 2119–2124, doi:10.1126/science.1064034, 2001a.
- Ramanathan, V., Crutzen, P. J., Lelieveld, J., Mitra, A. P., Althausen, D., Anderson, J., Andreae, M. O., Cantrell, W., Cass, G. R., Chung, C. E., Clarke, A. D., Coakley, J. A., Collins, W. D., Conant, W. C., Dulac, F., Heintzenberg, J., Heymsfield, A. J., Holben, B., Howell, S., Hudson, J., Jayaraman, A., Kiehl, J. T., Krishnamurti, T. N., Lubin, D., McFarquhar, G., Novakov, T., Ogren, P. K., Podgorny, I. A., Prather, K., Priestley, K., Prospero, J. M., Quinn, P. K., Rajeev, K., Rasch, P., Rupert, S., Sadourny, R., Satheesh, S. K., Shaw, G. E., Sheridan, P., and Valero, F. P. J.: Indian Ocean Experiment: An integrated analysis of the climate forcing and effects of the great Indo-Asian haze, *J. Geophys. Res.*, 106, 28371–28398, 2001b.
- Reimer, P. J., Brown, T. A., and Reimer, R. W.: Discussion: reporting and calibration of post-bomb ^{14}C data, *Radiocarbon*, 46, 1299–1304, doi:10.1017/S0033822200033154, 2004.
- Ruff, M., Szidat, S., Gäggeler, H. W., Suter, M., Synal, H.-A., and Wacker, L.: Gaseous radiocarbon measurements of small samples, *Nucl. Instrum. Meth. B*, 268, 790–794, doi:10.1016/j.nimb.2009.10.032, 2010a.
- Ruff, M., Fahrni, S., Gäggeler, H. W., Hajdas, I., Suter, M., Synal, H.-A., Szidat, S., and Wacker, L.: On-line radiocarbon measurements of small samples using elemental analyser and MICADAS gas ion source, *Radiocarbon*, 52, 1645–1656, 2010b.
- Salazar, G., Zhang, Y. L., Agrios, K., and Szidat, S.: Development of a method for fast and automatic radiocarbon measurement of aerosol samples by online coupling of an elemental analyzer with a MICADAS AMS, *Nucl. Instrum. Meth. B*, 361, 163–167, doi:10.1016/j.nimb.2015.03.051, 2015.
- Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T.: Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C1–C29 Organic compounds from meat charbroiling, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 1566–1577, doi:10.1021/es980076j, 1999.
- Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T.: Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C1–C29 Organic compounds from fireplace combustion of wood, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 1716–1728, doi:10.1021/es001331e, 2001.
- 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, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.09.028, 2008.
- Simoneit, B. R. T., Schauer, J. J., Nolte, C. G., Oros, D. R., Elias, V. O., Fraser, M. P., Rogge, W. F., and Cass, G. R.: Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles, *Atmos. Environ.*, 33, 173–182, doi:10.1016/S1352-2310(98)00145-9, 1999.
- Stuiver, M.: International agreements and the use of the new oxalic acid standard, *Radiocarbon*, 25, 793–795, 1983.
- Synal, H.-A., Stocker, M., and Suter, M.: MICADAS: A new compact radiocarbon AMS system, *Nucl. Instrum. Meth. B*, 259, 7–13, doi:10.1016/j.nimb.2007.01.138, 2007.
- Szidat, S., Jenk, T. M., Gäggeler, H. W., Synal, H.-A., Hajdas, I., Bonani, G., and Saurer, M.: THEODORE, a two-step heating system for the EC / OC determination of radiocarbon (^{14}C) in the environment, *Nucl. Instrum. Meth. B*, 223–224, 829–836, doi:10.1016/j.nimb.2004.04.153, 2004.
- Szidat, S., Jenk, T. M., Synal, H.-A., Kalberer, M., Wacker, L., Hajdas, I., Kasper-Giebl, A., and Baltensperger, U.: Contributions of fossil fuel, biomass-burning, and biogenic emissions to carbonaceous aerosols in Zurich as traced by ^{14}C , *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 111, D07206, doi:10.1029/2005JD006590, 2006.
- Szidat, S., Prévôt, A. S. H., Sandradewi, J., Alfarra, M. R., Synal, H.-A., 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.
- Szidat, S., Ruff, M., Perron, N., Wacker, L., Synal, H.-A., Hallquist, M., Shannigrahi, A. S., Yttri, K. E., Dye, C., and Simpson, D.: Fossil and non-fossil sources of organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) in Göteborg, Sweden, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1521–1535, doi:10.5194/acp-9-1521-2009, 2009.
- Szidat, S., Bench, G., Bernardoni, V., Calzolari, G., Czimczik, C. I., Derendorp, L., Dusek, U., Elder, K., Fedi, M., Genberg, J., Gustafsson, Ö., Kirillova, E., Kondo, M., McNichol, A. P., Perron, N., dos Santos, G. M., Stenström, K., Swietlicki, E., Uchida, M., Vecchi, R., Wacker, L., Zhang, Y., and Prévôt, A. S. H.: Intercomparison of ^{14}C analysis of carbonaceous aerosols: exercise 2009, *Radiocarbon*, 55, doi:10.2458/azu_js_rc.55.16314, 2013.
- Uchida, M., Kumata, H., Koike, Y., Tsuzuki, M., Uchida, T., Fujiwara, K., and Shibata, Y.: Radiocarbon-based source apportionment of black carbon (BC) in PM_{10} aerosols from residential area of suburban Tokyo, *Nucl. Instrum. Meth. B*, 268, 1120–1124, doi:10.1016/j.nimb.2009.10.114, 2010.
- Wacker, L., Němec, M., and Bourquin, J.: A revolutionary graphitisation system: fully automated, compact and simple, *Nucl. Instrum. Meth. B*, 268, 931–934, doi:10.1016/j.nimb.2009.10.067, 2010.
- Wacker, L., Fahrni, S. M., Hajdas, I., Molnar, M., Synal, H.-A., Szidat, S., and Zhang, Y. L.: A versatile gas interface for routine radiocarbon analysis with a gas ion source, *Nucl. Instrum. Meth. B*, 294, 315–319, doi:10.1016/j.nimb.2012.02.009, 2013.
- Waked, A., Favez, O., Alleman, L. Y., Piot, C., Petit, J.-E., Delaunay, T., Verlinden, E., Golly, B., Besombes, J.-L., Jaffrezo, J.-L., and Leoz-Garziandia, E.: Source apportionment of PM_{10} in a north-western Europe regional urban background site (Lens, France) using positive matrix factorization and including primary biogenic emissions, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 3325–3346, doi:10.5194/acp-14-3325-2014, 2014.
- Wise, S. A. and Watters, R. L. J.: Certificate of analysis, Standard Reference Material 1649a: Urban Dust, National Institute of Standards & Technology, Gaithersburg, MD, 24 pp., 2007.
- Wise, S. A. and Watters, R. L. J.: Certificate of analysis, Standard Reference Material 1649b: Urban Dust, National Institute of Standards & Technology, Gaithersburg, MD, 14 pp., 2009.
- Yttri, K. E., Dye, C., and Kiss, G.: Ambient aerosol concentrations of sugars and sugar-alcohols at four different sites in Norway, *At-*

- mos. Chem. Phys., 7, 4267–4279, doi:10.5194/acp-7-4267-2007, 2007.
- Zhang, Y. L., Perron, N., Ciobanu, V. G., Zotter, P., Minguilón, M. C., Wacker, L., Prévôt, A. S. H., Baltensperger, U., and Szidat, S.: On the isolation of OC and EC and the optimal strategy of radiocarbon-based source apportionment of carbonaceous aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 10841–10856, doi:10.5194/acp-12-10841-2012, 2012.
- Zotter, P., Ciobanu, V. G., Zhang, Y. L., El-Haddad, I., Macchia, M., Daellenbach, K. R., Salazar, G. A., Huang, R.-J., Wacker, L., Hueglin, C., Piazzalunga, A., Fermo, P., Schwikowski, M., Baltensperger, U., Szidat, S., and Prévôt, A. S. H.: Radiocarbon analysis of elemental and organic carbon in Switzerland during winter-smog episodes from 2008 to 2012 – Part 1: Source apportionment and spatial variability, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 13551–13570, doi:10.5194/acp-14-13551-2014, 2014.

ANNEXE 12 : Liste des publications et communications

Publications :

Chevrier F., Ježek I., Brulfert G., Močnik G., Marchand N., Jaffrezo J.-L. and Besombes J.-L. 2016. DECOMBIO - Biomass burning contribution of PM10 in Arve valley: implementation and validation of a monitoring system. Published in December 2016 in Pollution Atmosphérique.

Bonvalot L., Tuna T., Fagault Y., Jaffrezo J.-L., Jacob V., **Chevrier F.** and Bard E. Estimating contributions from biomass burning and fossil fuel combustion by means of radiocarbon analysis of carbonaceous aerosols: application to the Valley of Chamonix. 2016. Atmos. Chem. Phys., 16, 13753–13772.

Rapport :

Jaffrezo J.-L., Besombes J.-L., Marchand N., Močnik G., Brulfert G., **Chevrier F.**, Bertrand A., Ježek I., Allard J. and Grillet C. 2015. DECOMBIO (DEconvolution de la contribution de la COMbustion de la BIOMasse aux PM10 dans la vallée de l'Arve) – Rapport intermédiaire. ADEME. 70pp.

Communications orales :

Internationales

Jaffrezo J.-L., **Chevrier F.**, Waked A., Cozic J., Besombes J.-L., Piot C., Golly B., Marchand N., Brulfert G., Guillaud G., Chapuis D., Močnik G. and Ježek I. 2013. Monitoring and research for the evaluation of the impact of biomass combustion on PM in the French Alps. Workshop on “Wood burning, Elemental/ Black/Brown Carbon”, Ghent, Belgium (December 2-3, 2013).

Bertrand A., DeWitt L., Temime-Roussel B., Hohaus T., Sueper D., **Chevrier F.**, Besombes J.-L., Jaffrezo J.-L., Močnik G., Kreisberg N., Isaacman G., Hering S., Goldstein A., Jayne J., Wortham H. and Marchand N. 2014. Analysis of polar organic compounds by TAG-AMS: case study of an Alpine valley in France. Annual conference of American Association for Aerosol Research, Orlando, United States (October 20-24, 2014).

Chevrier F., Močnik G., Brulfert G., Laurent J.-P., Jaffrezo J.-L. and Besombes J.-L. 2014. Contribution de la combustion de biomasse sur les niveaux de PM10 dans la Vallée de l'Arve. Colloque Francophone Combustion et Pollution Atmosphérique, Tanger, Maroc (October 22-24, 2014).

Staquet C., Paci A., Allard J., Arduini G., Barral H., Barret M, Blein S., Brun C., Burnet F., Canut G., Chapuis D., Chemel C., **Chevrier F.**, Cohard J.-M., Dabas A., Guyard H., Jaffrezo J.-L., Martinet P., Mercier S, Močnik G., Peinke I., Quimbayo J., Sicard J.-E., Six D., Troude F. and Zin I. 2015. The Passy project: Objectives, underlying scientific questions and

preliminary numerical modelling of the Passy Alpine valley. International Conference on Alpine Meteorology, Innsbruck, Austria (August 31 - September 4, 2015).

Chevrier F., Golly B., Ježek I., Močnik G., Brulfert G., Laurent J.-P., Jaffrezo J.-L. and Besombes J.-L. 2015. Contribution of one year measurements in Arve valley to the chemical knowledge of alpine valleys and deconvolution of combustion sources. European Aerosol Conference, Milan, Italy (September 6-11, 2015).

Bertrand A., Dewitt L., Temime-Roussel B., **Chevrier F.**, Močnik G., Ježek I., Allard J., Laurent J.-P., Canonaco F., Prevôt A.S.H., Besombes J.-L., Jaffrezo J.-L., Wortham H. and Marchand N. 2015. Synergy of multi-source apportionment approaches in an environment highly driven by atmospheric dynamic: case study of an Alpine valley during winter. European Aerosol Conference, Milan, Italy (September 6-11, 2015).

Nationales

Chevrier F., Bernard A., Brulfert G., Jaffrezo J.-L. and Besombes J.-L. 2014. Caractérisation chimique des particules atmosphériques dans la Vallée de l'Arve. Journée de printemps de la SCF Rhône-Alpes, Le Bourget de Lac, France (June 12, 2014).

Chevrier F., Močnik G., Brulfert G., Laurent J.-P., Jaffrezo J.-L. and Besombes J.-L. 2014. Le chauffage au bois : une source majeure de pollution dans la vallée de l'Arve. Colloque 2014 du Comité National Français de Géodésie et de Géophysique, Orléans, France (November 5-7, 2014).

Communications par affiche :

Internationales

Chevrier F., Močnik G., Brulfert G., Laurent J.-P., Jaffrezo J.-L. and Besombes J.-L. 2014. Impact of wood burning in an Alpine valley. Sino-French Joint Workshop on Atmospheric Environment, Lyon, France (December 10-13, 2014).

Paci A., Staquet C., Allard J., Arduini G., Barral H., Barrau S., Barret M., Barrié J., Belleudy A., Blein S., Bourrienne T., Bouhours G., Brun C., Burnet F., Canut G., Chapuis D., Chemel C., **Chevrier F.**, Cohard J.-M., Dabas A., Donier J.-M., Douffet T., Etcheberry J.-M., Guillot R., Guyard H., Jaffrezo J.-L., LARGERON Y., Garrouste O., Legain D., Martinet P., Močnik G., Moulin E., Peinke I., Pigué B., Quimbayo-Duarte J.-A., Maurel W., Mazoyer M., Mercier S., Sicart J.-E., Six D., Rodier Q., Suquia D., Troude F., Tzanos D. and Zin I. 2015. The Passy-2015 field experiment: An overview of the campaign and preliminary results. International Conference on Alpine Meteorology, Innsbruck, Austria (August 31 - September 4, 2015).

Salameh D., Golly B., Besombes J.-L., **Chevrier F.**, Alleman L., Favez O. and Jaffrezo, J.-L. 2016. Seasonal variation of PM chemical constituents in different French urban environments. European Geosciences Union General Assembly, Vienna, Austria (April 17-22, 2016).

Chevrier F., Ježek I., Močnik G., Brulfert G., Jaffrezo J.-L. and Besombes J.-L. 2016. Source apportionment in a complex environment using advanced Positive Matrix Factorization: advantages and limitations. European Aerosol Conference, Tours, France (September 4-9, 2016).

Allard J., **Chevrier F.**, Ježek I., Močnik G., Jaffrezo J.-L., Brulfert G., Laurent J.-P. and Besombes J.-L. 2016. Investigation of the impact of local meteorology on PM₁₀ and BC atmospheric concentrations in the Alpine Arve valley, France. European Aerosol Conference, Tours, France (September 4-9, 2016).

Nationale

Chevrier F., Golly B., Ježek I., Močnik G., Brulfert G., Laurent J.-P., Jaffrezo J.-L. and Besombes J.-L. 2015. Contribution of one year measurements in Arve valley to the chemical knowledge of alpine valleys and deconvolution of combustion sources. Colloque LEFE/CHAT, Aussois, France (September 16-18, 2015).