

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

DECOMBIO - Biomass burning contribution of PM₁₀ in Arve valley: implementation and validation of a monitoring system

Florie CHEVRIER
LGGE, université Grenoble-Alpes et
LCME, université Savoie Mont Blanc, Chambéry

Grisa MOČNIK
Irena JEŽEK
Aerosol d.o.o., 1000 Ljubljana, Slovenia

Guillaume BRULFERT
Air Rhône-Alpes, Bron

Nicolas MARCHAND
Aix-Marseille université, CNRS

Jean-Luc JAFFREZO
LGGE, université Grenoble-Alpes

Jean-Luc BESOMBES
LCME, université Savoie Mont-Blanc, Chambéry

Résumé

La vallée de l'Arve (Haute-Savoie), et plus généralement les vallées alpines, sont régulièrement soumises à des phénomènes de pollution atmosphérique, caractérisés entre autres par des dépassements fréquents du seuil de 50 µg.m⁻³ en concentration journalière des PM₁₀ (45 jours en 2012, 58 en 2013 et 46 en 2014). Cette situation a conduit à l'établissement d'un Plan de Protection de l'Atmosphère (PPA) sur une grande partie de la vallée de l'Arve. Dans ce contexte, une

opération pilote (Fonds Air Bois), visant à réduire significativement les émissions de particules fines liées à l'utilisation du chauffage au bois, doit contribuer à terme à une amélioration de la qualité de l'air sur ce périmètre. Le programme de recherche DECOMBIO (DÉconvolution de la contribution de COMbustion de la BIOMasse aux PM₁₀, financé par le programme Primequal) a été mis en place afin de proposer et valider des outils d'évaluation de cette opération. Depuis novembre 2013, trois sites représentatifs de l'ensemble de la vallée de l'Arve (Marnaz, Passy et

Chamonix) ont ainsi été instrumentés afin d'étudier la composition chimique des particules et de réaliser un suivi sur toute la période du Fonds Air Bois de l'évolution des concentrations en carbone suie (*Black Carbon*, BC), permettant ainsi d'évaluer la part « biomasse » des émissions.

Au cours de la première année du projet, des prélèvements sur filtres ont permis une spéciation chimique détaillée des PM_{10} . La quantification de nombreux marqueurs de différentes sources permet de faire ressortir des processus régionaux, ou au contraire très locaux, impactant la qualité de l'air de la vallée, et de quantifier les contributions d'une dizaine de sources d'émission. Les mesures continues du BC par Aethalomètre (AE33) sur les trois sites permettent une déconvolution directe de deux sources de BC (fuel fossile noté BC_{ff} et combustion biomasse noté BC_{wb}). Ce suivi a mis en évidence la contribution très importante de la combustion de la biomasse, pouvant atteindre presque 50 % du BC, notamment à Passy.

La confrontation des deux types de mesures de traceurs de la combustion de biomasse (recherche de traceurs moléculaires sur filtre et mesure continue du BC_{wb} par AE33) est discutée afin de valider l'utilisation des Aethalomètres en vallées alpines et de déterminer les facteurs de conversion les plus appropriés pour déduire la part de PM_{10} issue de la combustion de biomasse (PM_{10wb}) à partir des mesures de BC_{wb} .

À terme, la méthodologie utilisée permettra la détermination en continu de la fraction de la contribution PM_{10wb} et de suivre sur le long terme l'impact des mesures de changement de dispositifs de chauffage au bois par le Fonds Air Bois.

Mots-clés

Aérosols atmosphériques, chimie des PM, sources de combustion, prélèvements off-line, modèle Aethalomètre.

Abstract

The Arve valley (Haute-Savoie), and more generally Alpine valleys are regularly subjected to atmospheric pollution with common exceedances of the European regulated limit value of 50 g.m^{-3} for daily PM_{10} concentrations (45 days in 2012, 58 in 2013 and 46 in 2014). This situation led to the establishment of an Atmospheric Protection Plan (APP) over a large part of the Arve valley. In this context, one major initiative (Fonds Air Bois) was to reduce the emissions of particles from the use of wood as energy source by facilitating the replacement of old biomass burning stoves with new ones, and should, in the end, contribute to improved air quality in this area. The research program DECOMBIO ("Déconvolution de la contribution de la COMbustion de la BIOMasse aux PM_{10} dans la vallée de l'Arve) has been set up to propose and validate tools for the assessment of this action.

Since November 2013, three sites representing the

diversity of the valley (Marnaz, Passy and Chamonix) were instrumented to study chemical composition of particles and their light absorption properties through multi-wavelength measurements of black carbon (BC) throughout the application of the Fonds Air Bois, enabling the estimation of the "biomass" fraction of emissions.

During the first year of the project, a vast chemical characterization of PM_{10} filter samples was conducted. Measurements of several chemical markers can enable the determination of regional or very local processes which affect the air quality of the valley, and can quantify contributions of around ten emission sources. Continuous measurements of aerosol particles' light absorption properties with Aethalometers determined BC concentrations at the three investigated sites and enabled its direct apportionment of fossil fuel (BC_{ff}) and biomass burning (BC_{wb}) sources. The monitoring highlighted the very high contribution of biomass burning to total BC especially in Passy, where it reached almost 50 % or more.

In this paper the comparison of the two types of biomass burning tracers (research of molecular markers on the filter samples and continuous measurement of BC_{wb} with AE33) is discussed in order to validate the use of Aethalometers in Alpine valleys, and the determination of the most appropriate conversion factors enabling to switch from BC_{wb} measurements to biomass burning fraction of PM_{10} (PM_{10wb}) is proposed.

In the end, the methodology used will enable an optimized continuous determination of the PM_{10wb} fraction, and a long-term monitoring of the impact of the change of old biomass burning appliances conducted by the Fonds Air Bois.

Keywords

Atmospheric aerosols, PM chemistry, combustion sources, off-line sampling, Aethalometer model.

Introduction

La vallée de l'Arve, comme de nombreuses vallées alpines, est régulièrement soumise à des phénomènes de pollution atmosphérique qui se traduisent par des dépassements fréquents des normes européennes pour les particules fines de diamètre inférieur à $10 \mu\text{m}$ (PM_{10}) ($50 \mu\text{g.m}^{-3}$ en moyenne journalière à ne pas dépasser plus de 35 jours par an), avec des concentrations journalières pouvant atteindre plus de $100 \mu\text{g.m}^{-3}$ (Passy, décembre 2013), mais également pour le Benzo(a)Pyrène (1 ng.m^{-3} en moyenne annuelle), le dioxyde d'azote et l'ozone (PPA de la vallée de l'Arve, 2012).

La topographie très encaissée de cette vallée,

les conditions météorologiques particulières et la concentration des activités humaines en fond de vallée favorisent l'accumulation des polluants, en particulier l'hiver. Les impacts de ces fortes concentrations sont à la fois sanitaires et économiques, car c'est en partie cette situation qui conduit la Région Rhône-Alpes à faire partie des régions plaçant la France en contentieux avec l'Europe pour non-respect des réglementations sur la qualité de l'air ambiant.

Ceci a donc conduit, dans le cadre d'un Plan de Protection de l'Atmosphère (PPA de la vallée de l'Arve, 2012), à la mise en place d'un programme visant à réduire les émissions des PM_{10} liées à l'utilisation de la biomasse comme source d'énergie. Ainsi, le projet Fonds Air Bois vise à inciter le renouvellement des dispositifs de chauffage au bois les moins performants sur l'ensemble de la zone du PPA (3 200 changements envisagés, sur un effectif estimé à 11 000 appareils non performants, sur une période de 4 ans). Il est estimé que cette action doit conduire à abaisser de 25 % les émissions de particules du chauffage au bois individuel.

Le projet DECOMBIO (Projet réalisé dans le cadre du programme national de recherche PRIMEQUAL 2013-2018, copiloté et cofinancé par le ministère chargé de l'Environnement (MEEM) et l'ADEME) a été proposé afin de mettre en œuvre des moyens adaptés pour mesurer les impacts de cette politique de rénovation des dispositifs de chauffage sur la qualité de l'air. Les objectifs du projet sont donc :

- la mise en place d'un dispositif de surveillance d'un traceur de la combustion (le *Black Carbon*) par des mesures en continu (on-line) par Aethalomètre sur toute la durée du projet et en différents points représentatifs du territoire de la vallée de l'Arve ;
- la validation de la méthodologie 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 sur filtres (*off-line*) réalisées lors de campagnes complémentaires et des méthodologies de détermination des contributions des sources de type modèle récepteur ;
- la mise en relation des éventuels

changements des concentrations avec les avancées des remplacements de dispositifs de chauffage au bois à partir des données obtenues au cours de la durée du projet, tout en prenant en compte le facteur de confusion de premier ordre que représente la météorologie, *via* les inversions de température hivernales. Ces résultats doivent contribuer à l'évaluation de l'action publique.

Cet article présente les apports d'une première année de mesures dans l'identification des processus et des sources d'émission gouvernant la masse des PM_{10} au sein de la vallée de l'Arve, ainsi que dans la confrontation avec la méthode Aethalomètre permettant une déconvolution des sources par des mesures en continu. Une première partie aborde les différents processus et sources d'émission des PM_{10} pouvant être mis en évidence au sein de cette vallée. Une deuxième partie aborde la contribution de la combustion de la biomasse, notamment déterminée grâce aux mesures en continu du *Black Carbon*. De plus amples informations peuvent être trouvées dans la thèse de F. Chevrier (Chevrier, 2016).

1. Moyens mis en place

1.1. Sites de mesure

La vallée de l'Arve est un milieu particulièrement sensible à la pollution atmosphérique, du fait de sa topographie, mais également de ses conditions météorologiques particulières. En effet, le relief très prononcé induit une concentration en fond de vallée de la très grande majorité des activités humaines (habitat, industrie, transport) et des émissions atmosphériques qui en résultent. De plus, elle est segmentée par les verrous de Cluses et de Servoz, perturbant le brassage de l'air et créant ainsi des situations différentes entre la basse et la haute vallée (figure 1).

Dans ce contexte, trois sites de typologie urbaine ont été instrumentés. Ces sites permettent d'échantillonner la vallée, tant au niveau de sa géographie que de sa typologie d'exposition aux émissions, et de comprendre les échanges entre les différents compartiments de la vallée :

- Chamonix : station fixe de l'AASQA Air Rhône-Alpes, située au centre-ville, dans une zone fermée et densément peuplée. Ce site est fortement impacté par la

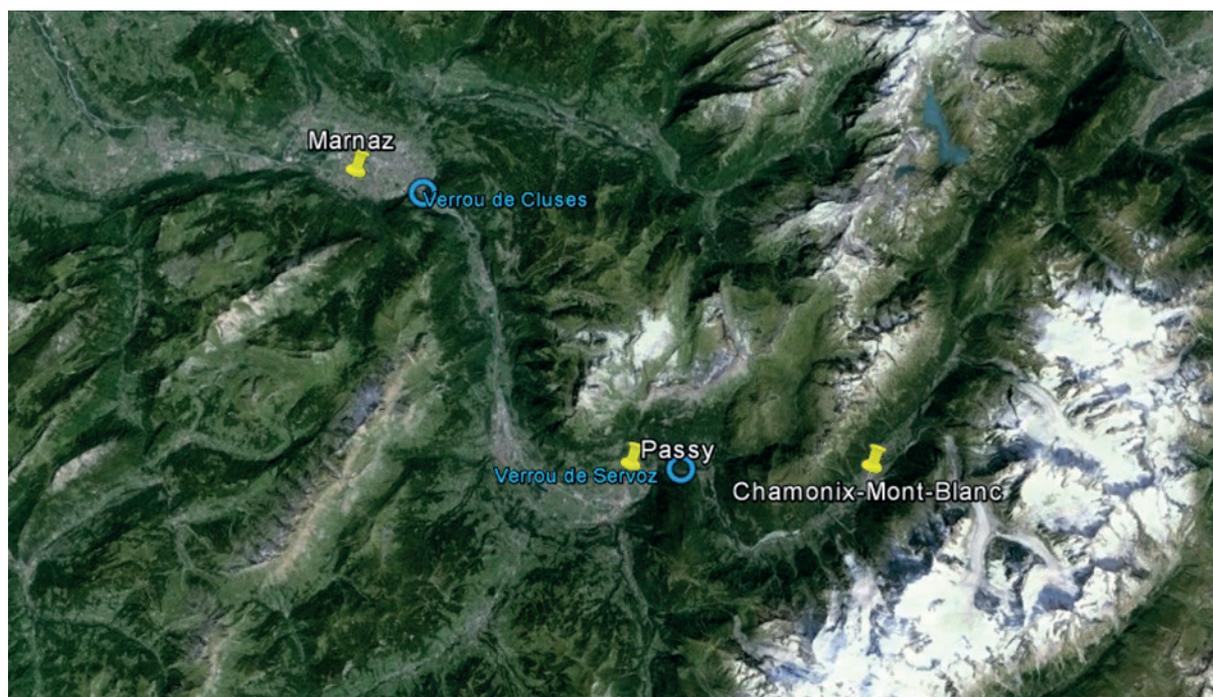


Figure 1.

Localisation des différents sites de mesure (source : Google Earth).

Location of the different measurement sites.

combustion de biomasse et le trafic ;

- Passy : station fixe d'Air Rhône-Alpes, située au pied de l'étranglement de Servoz, vers la haute vallée de l'Arve. Ce site est impacté par un ensemble de sources d'émissions 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 : site d'étude de la 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 subit pas d'influence directe de l'industrie ou de l'autoroute.

1.2. Mesures de la chimie des PM sur filtres

La collecte des particules atmosphériques (PM_{10}) est réalisée en étroite collaboration avec Air Rhône-Alpes et de manière standardisée. Les prélèvements des PM_{10} sont ainsi effectués par DA80 Digitel, avec un pas de temps d'échantillonnage de 24 heures, à un débit de $30 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Les prélèvements ont été réalisés un jour sur trois à Marnaz et Chamonix, et deux jours sur trois à Passy, durant un an (du 2 novembre 2013 au 31 octobre 2014) pour les séries principales, mais des prélèvements supplémentaires ont pris place sur les périodes hivernales postérieures. Le nombre d'échantillons collectés sur chaque site depuis le début du programme est présenté dans le tableau 1.

Les filtres prélevés ont été traités et analysés pour caractériser et quantifier un très large panel de composés chimiques, dont plus de 100 composés organiques. Les analyses de la matière carbonée, de la fraction ionique, des sucres et des polyols ont été effectuées sur l'ensemble des filtres prélevés. Une spéciation plus complète de l'aérosol, incluant des composés organiques supplémentaires (HAP, HAP soufrés, alcanes, méthoxyphénols et hopanes), des métaux et des éléments traces, a été réalisée sur un nombre

Site	Nombre de filtres prélevés	Nombre d'échantillons utilisés pour spéciation organique, métaux, éléments traces	Taux de succès pour la campagne annuelle
Marnaz	203	135	95,7 %
Passy	344	121	97,9 %
Chamonix	120	120	98,3 %

Tableau 1.
Bilan comptable des mesures sur filtres.

Balance sheet of filter samples.

plus restreint d'échantillons (cf. tableau 1). La large base de données chimiques ainsi constituée permet l'attribution et la quantification des sources de PM₁₀ par analyse multivariée de type PMF (*Positive Matrix Factorization*) (Paatero et Tapper, 1993). Des travaux actuellement en cours permettent la quantification des contributions, entre autres des sources de combustion.

1.3. Mesures en continu du BC

Sur les trois sites du programme DECOMBIO, une mesure en continu du *Black Carbon* a été mise en place pour toute la durée du programme (2013-2018). Les concentrations en BC sont mesurées toutes les minutes grâce à des Aethalomètres. Le principe de mesure de ce type d'appareillage est basé sur l'atténuation d'une lumière transmise à travers un filtre sur lequel les aérosols sont collectés. Le modèle d'Aethalomètre déployé sur cette étude (modèle AE33 Aerosol d.o.o) utilise une technologie à deux spots permettant la compensation en temps réel de l'artéfact de mesure lié à l'effet de charge sur le filtre (Drinovec *et al.*, 2015). Effectivement, le phénomène d'« ombrage » des particules lorsque le filtre est fortement chargé en BC est corrigé en temps réel grâce au calcul d'un paramètre de compensation.

L'atténuation est mesurée pour différentes longueurs d'onde, de l'ultraviolet à l'infrarouge (370, 470, 520, 590, 660, 880 et 950 nm), permettant ainsi une détermination des contributions des sources de l'aérosol. Grâce aux différentes propriétés optiques de l'aérosol, il est possible de quantifier les contributions de deux principales sources émettrices de BC : la combustion de matière fossile et la combustion de biomasse (Sandradewi *et al.*, 2008). En effet, la matière organique est caractérisée par une absorption à 470 nm, tandis que le carbone suie purement graphitique absorbe dans l'infrarouge (880 nm). Cette discrimination est effectuée grâce

au calcul du coefficient d'absorption α (exposant Angström) :

$$b_{abs} = \frac{A}{\lambda^\alpha}$$

avec b_{abs} le coefficient d'absorption, et A une constante.

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 Angström proche ou supérieur à 2 (Day *et al.*, 2006 ; Kirchstetter *et al.*, 2004 ; Lewis *et al.*, 2008).

Les trois Aethalomètres ont été installés les 14 et 15 octobre 2013 et ont un taux de fonctionnement supérieur à 95 % depuis cette date.

2. Caractérisation des PM₁₀ en vallées alpines

2.1. Bilan de masse des PM₁₀

Au cours de l'hiver 2013-2014, les concentrations en PM₁₀ mesurées grâce à un TEOM-FDMS ont régulièrement dépassé la valeur limite de 50 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en moyenne journalière, notamment à Passy où 43 jours de dépassement ont été observés, avec des maximums supérieurs à 100 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Les compositions chimiques moyennes (estivales et hivernales) de ces particules atmosphériques, déterminées à partir de la matière carbonée, de la fraction ionique et des métaux et éléments traces, ainsi que la spéciation des espèces chimiques constituant la fraction

organique sont représentées sur la figure 2 pour le site de Passy. Le TEOM-FDMS mesurant les fractions semi-volatile et non-volatile des PM, 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 $[nssSO_4^{2-}] = [SO_4^{2-}] - [ssSO_4^{2-}] = [SO_4^{2-}] - [Na^+] \cdot 0,252$ (Seinfeld et Pandis, 2006)

$[sea\ salt] = [Cl^-] + [Na^+] \cdot 1,47$ (Putaud *et al.*, 2010)

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

Les contributions moyennes aux PM₁₀ et à la matière organique sont assez semblables pour les trois sites du programme DECOMBIO sur ces périodes d'hiver 2013-2014 et d'été 2014. 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 %). Cette part d'OM diminue à 64 % en période estivale. 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 spéciation organique très détaillée permet d'identifier entre 13 % (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) (Graber et Rudich, 2006), un ensemble d'espèces organiques complexes dont on connaît encore assez mal les sources et les processus de formation.

En période hivernale, une large fraction de la matière organique identifiée est aussi composée de monosaccharides anhydres (49 à 56 %), dont le lévoglucosan, considéré comme traceur de la combustion de la biomasse. Les méthoxyphénols, également traceurs de ce type de combustion, représentent aussi une fraction importante de la

matière organique identifiée en hiver.

En période estivale, les contributions à la matière organique des espèces oxydées primaires (polyols (Bauer *et al.*, 2008)) ou secondaires (acides organiques, oxalate 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 de ¹⁴C (Bonvalot *et al.*, 2016). Associé à une large augmentation de la contribution des sulfates, ce changement est aussi indicateur d'une influence de sources de PM vieilles.

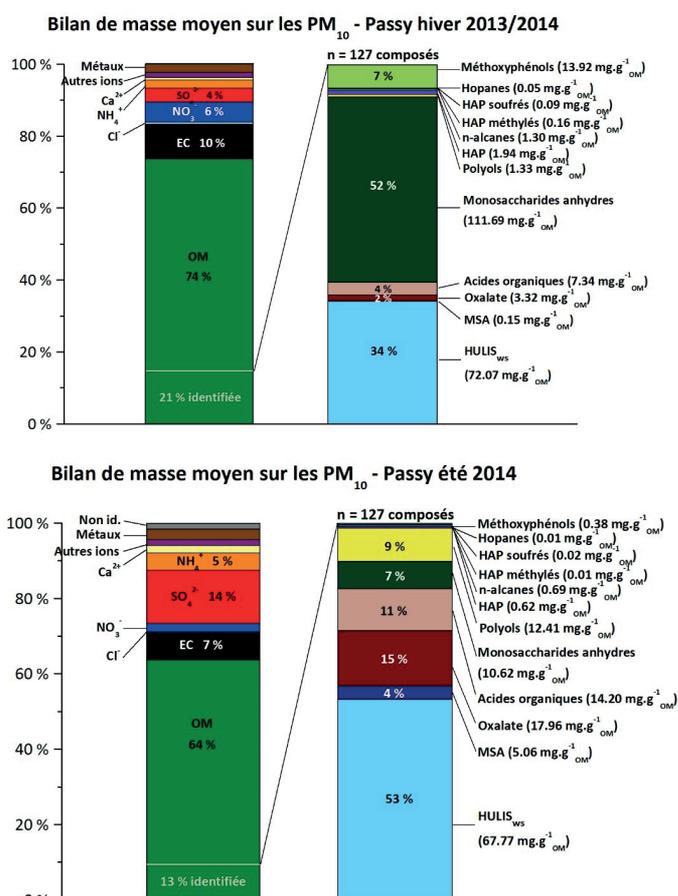


Figure 2. Bilans de masse moyens des PM₁₀ pour le site de Passy – La période hivernale considérée commence le 02/11/2013 jusqu'au 28/02/2014, et la période estivale dure du 03/06/2014 jusqu'au 30/08/2014. OM/OC = 1,8 en périodes hivernale et estivale. *Average chemical mass balance of PM10 for Passy - Winter period is determined from 2013/11/02 till 2014/02/28 and summer period is determined from 2014/06/03 till 2014/08/30 - OM/OC = 1.8 in winter and summer.*

Ainsi, ces évolutions des contributions aux PM_{10} 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 ou locales.

2.2. Processus régionaux

En période estivale, la part importante de certaines espèces chimiques telles que les sulfates, les polyols ou encore l'oxalate pourrait résulter d'apports extérieurs à la vallée plus marqués qu'en hiver, ainsi que de processus agissant à une large échelle régionale. C'est notamment le cas des polyols (l'arabitol, le sorbitol et le mannitol sont mesurés), qui proviennent de l'activité biogénique des sols, en particulier de l'activité fongique (Bauer *et al.*, 2008). Ils représentent, à eux trois, entre 7 et 12 % de la matière organique identifiée en période estivale, ce qui est une proportion très importante. La figure 3 représente l'évolution temporelle des concentrations de ces polyols pour les trois sites du programme DECOMBIO, ainsi que pour la ville de Grenoble. Cette figure permet de mettre en évidence une similitude entre ces évolutions de concentrations sur les sites, certainement due à des émissions en grande partie locales, mais gouvernées par des facteurs climatiques régionaux. Un impact des processus de transport par les masses d'air entre également en jeu. En effet, même si les évolutions temporelles sont similaires pour les trois sites, les concentrations diffèrent assez

nettement : 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, où l'influence des apports extérieurs est plus marquée. Des influences différenciées entre ces trois sites de vallée sont ainsi mises en évidence grâce à ces traceurs biogéniques.

2.3. Sources locales

En période hivernale, la matière organique identifiée est constituée majoritairement de monosaccharides anhydres, issus de la pyrolyse de la cellulose, et de méthoxyphénols, issus de la pyrolyse de la lignine (figure 2). Ces composés sont largement connus dans la littérature comme traceurs de la combustion de la biomasse. Le lévoglucosan fait partie de cette famille chimique et est le plus largement utilisé comme traceur de ce type de combustion (Favez *et al.*, 2010 ; Puxbaum *et al.*, 2007 ; Yttri *et al.*, 2009). Cette espèce présente une évolution saisonnière très marquée et atteint des concentrations allant jusqu'à $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (jusqu'à plus de $250 \text{g}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{OC}}$) pour le site de Passy au cours de l'hiver 2013/2014 (figure 4). Ces concentrations sont 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. 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 et Marchand, 2010)) mais plus

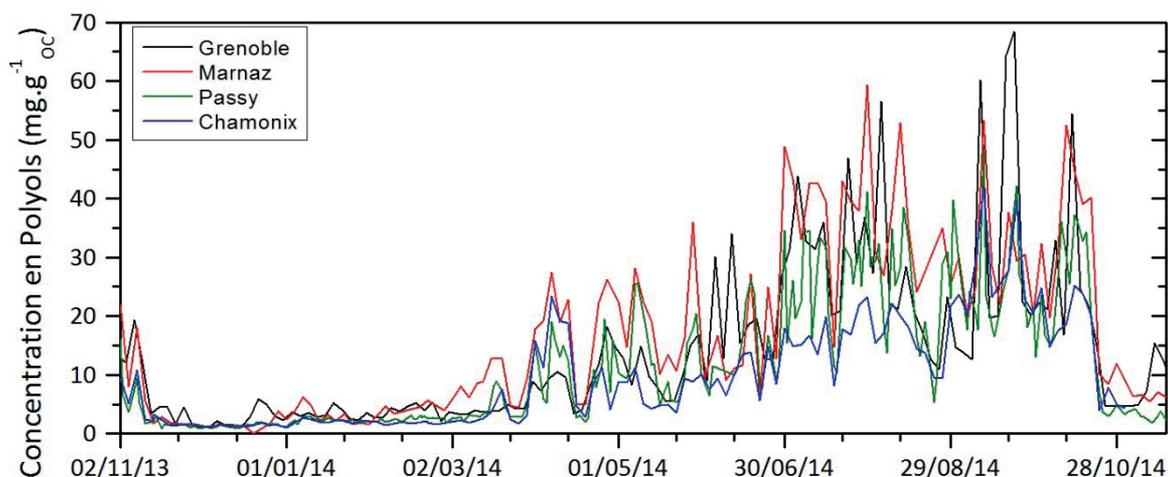


Figure 3.

Évolution des contributions des polyols à la matière organique pour les trois sites du programme DECOMBIO.

Temporal evolution of polyols contribution to organic matter for the three sites of DECOMBIO program.

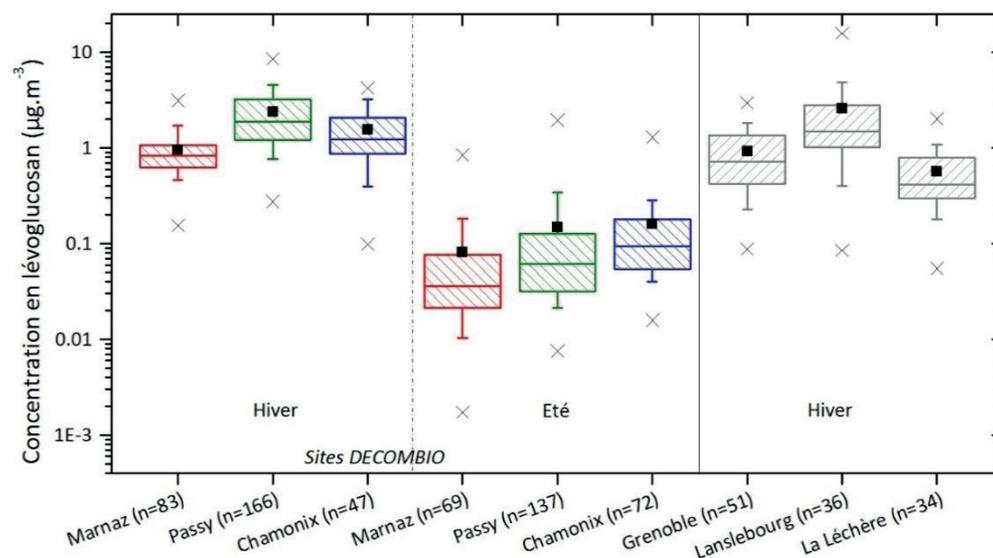


Figure 4.

Comparaison des concentrations moyennes du Lévo-glucosan pour les périodes froide (novembre 2013-mars 2014) et chaude (avril-octobre 2014) sur les trois sites DECOMBIO et d'autres sites français (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.

n = nombre d'échantillons pris en compte).

Comparison of average concentrations of levoglucosan during winter (November 2013 - March 2014) and summer (April - October 2014) period for the three DECOMBIO sites and other French sites (Boxplot representation with mean value (black square), median (horizontal line), max and min values (cross). 50 % of the values is within the box and 80 % is in the amplitude of vertical lines. n = number of samples).

élevées qu'un site de proximité industrielle tel que La Léchère. Les concentrations moyennes mesurées à Chamonix se situent entre celles des deux autres sites DECOMBIO.

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. Elles dépassent la valeur cible de 1 ng.m^{-3} en moyenne annuelle sur le site de Passy, avec des maximums atteignant 15 ng.m^{-3} en moyenne journalière en hiver. Ces valeurs ont déjà été rencontrées sur d'autres sites fortement impactés par la combustion de biomasse, tels que Lanslebourg. La variation saisonnière des concentrations en HAP particulières, observée sur Marnaz, Passy et Chamonix, montre une évolution similaire aux évolutions des concentrations en OC, EC, lévoglucosan et méthoxyphénols. Ceci est en accord avec l'augmentation de l'impact de cette

source de combustion, mais est également dû aux conditions météorologiques particulières, avec des inversions de température modulant elles aussi fortement les concentrations pendant la période hivernale.

D'autres sources 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 un traceur a été mis en évidence par Golly *et al.* (2015) (le benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophène). Cette espèce présente des niveaux et des évolutions temporelles de concentrations très différents suivant les sites du programme DECOMBIO, 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.

Il est également possible d'évaluer l'influence des émissions de combustion de carburants grâce à l'utilisation des hopanes, considérés dans

la littérature comme des traceurs univoques des émissions véhiculaires (El Haddad *et al.*, 2009 ; Rogge *et al.*, 1993 ; Schauer *et al.*, 1999, 2002). Le site de Marnaz présente des concentrations deux fois plus importantes que les sites de Passy et Chamonix. Cependant, une approche ratio-ratio utilisant les hopanes normalisés par rapport à l'EC, carbone élémentaire mesuré par méthode thermo-optique, donne une information qualitative sur l'influence des sources et permet de mettre en évidence l'impact potentiel de l'industrie du carbone à Passy sur les émissions de ce type de traceurs (Golly *et al.*, 2015). Cet impact est peu visible sur les sites de Marnaz et Chamonix, qui présentent des influences plus marquées de la source véhiculaire.

3. Déconvolution des sources par la méthode Aethalomètre

Le modèle Aethalomètre permet de déconvoluer deux sources de carbone suie (*Black Carbon* ou BC) : la combustion de la biomasse et les sources de combustion de fuels fossiles, toutes deux émettrices de BC (Sandradewi *et al.*, 2008). La figure 5 représente l'évolution temporelle des moyennes journalières de BC obtenues pour les trois sites du programme DECOMBIO. En

période hivernale, une large augmentation des concentrations en BC est visible sur chaque site, avec un maximum à Passy dépassant les $12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne journalière (maximum à Marnaz : $8,51 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et maximum à Chamonix : $10,17 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). La déconvolution de BC par l'AE33 à Passy indique une contribution de la combustion de la biomasse de presque 50 % au BC total au cours de l'hiver 2013-2014, tandis que cette contribution est d'environ 40 % à Marnaz et de 35 % à Chamonix. Ainsi, non seulement la combustion de la biomasse représente une fraction importante de la matière organique (*cf.* figure 2), mais c'est également une source très fortement contributrice pour le carbone suie (BC) en hiver, avec des contributions négligeables en été.

Une comparaison entre les mesures de BC obtenues par méthode optique et celles de carbone élémentaire (EC) mesuré par méthode thermo-optique à partir des prélèvements sur filtres 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^2 sont compris entre 0,91 et 0,96 pour les séries aux trois sites de mesures, et les pentes des droites de corrélation varient entre 1,03 et 1,23.

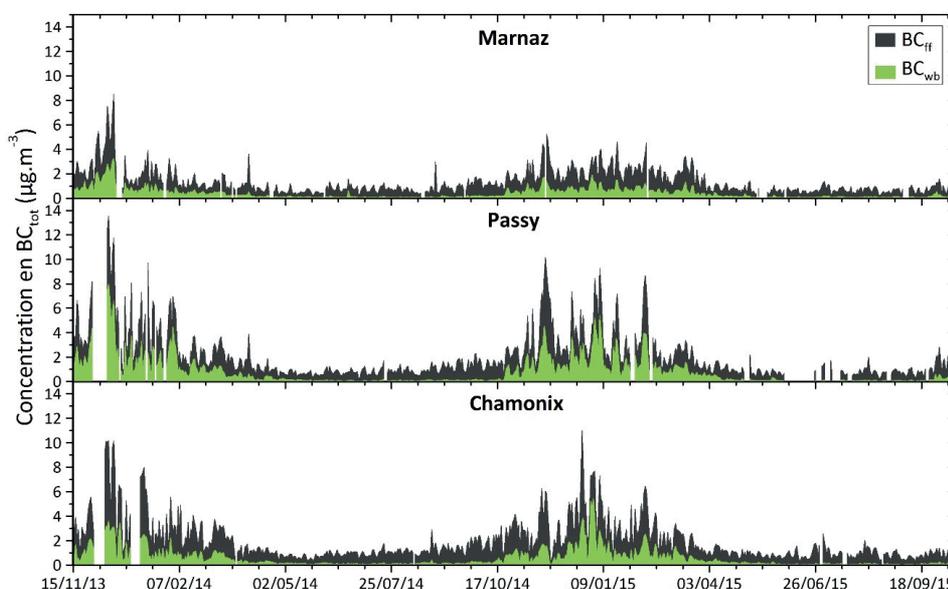


Figure 5.

Évolution temporelle des concentrations en BCwood burning et BCfossil fuel pour les trois sites du programme DECOMBIO.

Temporal evolution of BCwood burning and BCfossil fuel for the three DECOMBIO sites.

La figure 6 représente une comparaison des concentrations de deux traceurs de la combustion de la biomasse obtenues, là encore, par deux méthodes très différentes : celles du lévoglucosan, traceur direct de ce type de combustion (mesurées grâce aux prélèvements sur filtre) et celles 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, 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} . On retiendra cependant que les pentes des droites de corrélation entre les deux traceurs varient entre les trois sites de mesure, ce qui devra être expliqué en prenant en compte les différents types d'émissions et leurs processus de vieillissement selon les sites.

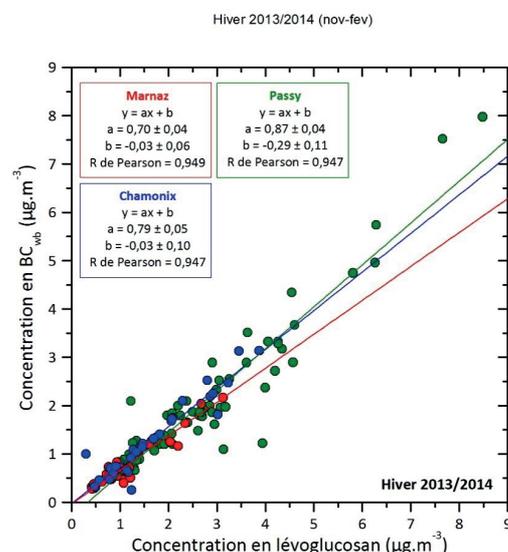


Figure 6.

Corrélation entre Lévoglucosan et BC_{wb} pour les trois sites du programme DECOMBIO (nov. 2013-oct 2014).

Correlation between levoglucosan and BC_{wb} for the three DECOMBIO sites (Nov 2013 - Oct 2014).

Conclusion/perspectives

Le projet DECOMBIO a été mis en place afin d'aider à l'évaluation de l'action publique

de remplacement des dispositifs de chauffage au bois individuels. L'objectif du projet est donc de proposer une méthodologie robuste de détermination de la contribution de la combustion de biomasse aux concentrations de PM_{10} . Pour ce faire, trois sites de la vallée ont été instrumentés pour réaliser le suivi sur quatre ans par Aethalomètre des concentrations en BC_{wb} et BC_{ff} . Une caractérisation chimique fine des PM_{10} a également été effectuée à partir de prélèvements journaliers sur filtre au cours d'une année complète. Ainsi, la connaissance détaillée de la chimie des PM_{10} permet d'identifier les processus gouvernant leur masse. L'étude de l'évolution chimique des PM_{10} et l'identification de traceurs sur les trois sites mettent en lumière l'influence de processus régionaux ou locaux. Cette base de données est actuellement exploitée dans des approches de déconvolution et de quantification de l'influence des sources de PM_{10} . Ces travaux s'appuient principalement sur l'utilisation du modèle récepteur PMF 5.0 (*Positive Matrix Factorization*) de l'US-EPA, afin de préciser la contribution de la combustion du bois dans ce contexte de vallées alpines.

Ce travail s'inscrit à la fois dans une perspective d'utilisation des Aethalomètres sur le long terme et dans la nécessité de mettre en place une méthodologie fiable permettant une déconvolution de la contribution de la combustion de la biomasse sur la masse des PM_{10} à partir des résultats de mesures de BC dans le cadre de programmes d'amélioration des dispositifs de combustion domestiques.

Ainsi, les quantifications de la source combustion de biomasse sur la masse des PM, obtenues grâce au modèle PMF 5.0, seront confrontées à celles issues du modèle Aethalomètre (BC_{wb}), afin de proposer des facteurs de quantification de la fraction PM_{wb} à partir de BC_{wb} . Une approche similaire peut également être proposée, basée sur l'utilisation des concentrations en traceurs spécifiques (lévoglucosan) (Chevrier, 2016).

Finalement, les méthodologies développées dans le cadre de DECOMBIO contribueront à la détermination en continu de la contribution de la combustion de la biomasse sur la masse des PM_{10} dans ces sites complexes, et au suivi de l'impact de la mise en place de systèmes d'aide au changement des dispositifs de chauffage au bois individuels par le Fonds Air Bois.

Références

- Alastuey A, Querol X, Aas W *et al.* (2016). Geochemistry of PM₁₀ over Europe during the EMEP intensive measurement periods in summer 2012 and winter 2013. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, p. 1-37.
- Bauer H, Schueller E, Weinke G *et al.* (2008). Significant contributions of fungal spores to the organic carbon and to the aerosol mass balance of the urban atmospheric aerosol. *Atmospheric Environment*, n° 42, p. 5542-5549.
- Besombes JL, Carteret M, Golly B *et al.* (2014). Évaluation 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.
- Bonvalot L, Tuna T, Fagault Y *et al.* (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.*, p. 1-39.
- Chevrier F. (2016). 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, université Grenoble Alpes.
- Day DE, Hand JL, Carrico CM *et al.* (2006). Humidification factors from laboratory studies of fresh smoke from biomass fuels. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, n° 111.
- Drinovec L, Močnik G, Zotter P *et al.* (2015). The "dual-spot" Aethalometer: an improved measurement of aerosol black carbon with real-time loading compensation. *Atmos. Meas. Tech.*, n° 8, p. 1965-1979.
- El Haddad I, Marchand N, Dron J *et al.* (2009). Comprehensive primary particulate organic characterization of vehicular exhaust emissions in France. *Atmospheric Environment*, n° 43, p. 6190-6198.
- Favez O, El Haddad I, Piot C *et al.* (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.*, n° 10, p. 5295-5314.
- 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.
- Golly B, Brulfert G, Berlioux G *et al.* (2015). Large chemical characterisation of PM10 emitted from graphite material production: Application in source apportionment. *Science of The Total Environment*, n° 538, p. 634-643.
- Graber ER, Rudich Y. (2006). Atmospheric HULIS: How humic-like are they? A comprehensive and critical review. *Atmos. Chem. Phys.*, n° 6, p. 729-753.
- Jaffrezo JL, Marchand N. (2010). FORMES : Fraction organique des aérosols – Méthodologie d'estimation des sources. Rapport final, ADEME, 99 p.
- Kirchstetter TW, Novakov T, Hobbs PV. (2004). Evidence that the spectral dependence of light absorption by aerosols is affected by organic carbon. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, n° 109.
- Lewis K, Arnott WP, Moosmüller H *et al.* (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*, n° 113.
- Paatero P, Tapper U. (1993). Analysis of different modes of factor analysis as least squares fit problems. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, n° 18, p. 183-194.
- Piot C. (2011). Polluants atmosphériques organiques particulaires en Rhône-Alpes : caractérisation chimique et sources d'émissions. Thèse, université de Grenoble.
- PPA de la Vallée de l'Arve. (2012). Plan de Protection de l'Atmosphère (PPA) de la Vallée de l'Arve, 70 p.
- Putaud JP, Van Dingenen R, Alastuey A *et al.* (2010). A European aerosol phenomenology – 3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe. *Atmospheric Environment*, n° 44, p. 1308-1320.
- Puxbaum H, Caseiro A, Sánchez-Ochoa A *et al.* (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*, n° 112.
- Rogge WF, Hildemann LM, Mazurek MA *et al.* (1993). Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. *Environmental Science & Technology*, n° 27, p. 636-651.
- Sandradewi J, Prévôt AS, Szidat S *et al.* (2008). Using Aerosol Light Absorption Measurements for the Quantitative Determination of Wood Burning and Traffic Emission Contributions to Particulate Matter. *Environmental Science & Technology*,

n° 42, p. 3316-3323.

- Schauer JJ, Kleeman MJ, Cass GR *et al.* (1999). Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 2. C1 through C30 Organic Compounds from Medium Duty Diesel Trucks. *Environmental Science & Technology*, n° 33, p. 1578-1587.
- Schauer JJ, Kleeman MJ, Cass GR *et al.* (2002). Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 5. C1-C32 Organic Compounds from Gasoline-Powered Motor Vehicles. *Environmental Science & Technology*, n° 36, p. 1169-1180.
- Seinfeld JH, Pandis SN. (2006). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 2nd Edition. New York, John Wiley & Sons.
- Yttri KE, Dye C, Braathen OA *et al.* (2009). Carbonaceous aerosols in Norwegian urban areas. *Atmos. Chem. Phys.*, n° 9, p. 2007-2020.
- Yu JZ, Huang X-F, Xu J *et al.* (2005). When Aerosol Sulfate Goes Up, So Does Oxalate: Implication for the Formation Mechanisms of Oxalate. *Environmental Science & Technology*, n° 39, p. 128-133.