Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement

Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement

« Connaissance de l'origine des émissions dues à la combustion de la biomasse sur le secteur Grenoblois »

Prélèvements d'émissions atmosphériques des feux de déchets verts (ASCOPARG)

Travaux et rédaction effectués par le LGGE et le LCME

En collaboration avec le LCP (N. Marchand), l'ASCOPARG et le LERMAB

Dans le cadre d'un programme financé par la région Rhône-Alpes

Coordonné par l'AGEDEN (A. Weber)

Rapport final
Mai 2010

Laboratoire Chimie Provence

Atmo-RhôneAlpes
Groupement d'Intérêt Economique d'Associations Agréées pour la Surveillance de la Qualité de l'Air

lermab

Région RhôneAlpes

1) Objet

Ce rapport est établi pour faire état des travaux réalisés dans le cadre du programme financé par la région Rhône Alpes et coordonné par Alain Weber (AGEDEN) pour une meilleure connaissance des émissions issues de différents types de combustion de la biomasse. L'annexe 1 reprend les propositions de prélèvement et d'analyses élaborées dans le cadre de la convention d'étude.

2) Rappel des objectifs

La quantité d'aérosols présents dans l'atmosphère mais également leur composition chimique influencent directement la qualité de l'air. Plusieurs sources d'émissions de particules sont responsables des niveaux d'exposition en matières particulaires (PM) : combustion de biomasse, émissions véhiculaires, industries, combustion de gaz naturel, apports crustaux, débris végétaux, émissions culinaires.... A ces sources primaires d'émission doivent également s'ajouter les processus secondaires de formation des aérosols encore mal connus et dus aux interactions gaz-particules. Des programmes de recherche récents montrent que la caractérisation du profil chimique des émissions de ces différentes sources ainsi que celle des échantillons en air ambiant peuvent permettre d'estimer l'impact réel des différents processus d'émissions des particules sur la qualité de l'air.

En effet, la composition chimique des particules est différente suivant la source d'émission. Ainsi, des analyses chimiques poussées de composants caractéristiques des PM (une « spéciation chimique ») permettent d'établir des profils ou signatures chimiques de sources d'émissions. Les confrontations de ces signatures de sources avec celles obtenues en air ambiant constituent alors une approche permettant d'estimer la contribution de chaque source aux concentrations en PM observées dans cet air ambiant. Suivant le jeu de données issues de la spéciation chimique, cette estimation peut alors être qualitative ou quantitative. Les méthodologies d'étude de contribution des sources basées sur la spéciation chimique fine de l'aérosol se sont fortement développées ces dernières années au niveau international. Toutefois, les travaux mettent en évidence la nécessité de disposer d'une large gamme de signatures chimiques de sources.

C'est dans ce contexte que se positionne cette étude. En effet, comme le montrent de nombreux programmes en cours en France (dont certains sur Grenoble) conduits en grande partie par nos groupes, la combustion de biomasse constitue une source importante d'émissions de particules et fait l'objet actuellement d'une attention particulière dans une période de définition de choix énergétiques. Par exemple, des travaux récents réalisés dans le cadre du programme Primequal FORMES ont montré que cette contribution de la combustion de la biomasse aux PM était de 15 à 74% à Grenoble en période hivernale (Favez et al., 2010). Cependant, la combustion de biomasse est présente dans différents processus d'émission, allant des dispositifs de chauffage individuels au bois (bois bûche, granulés…) aux chaudières industrielles, en passant par le brûlage de déchets verts. L'étude entreprise doit permettre de mieux définir les signatures chimiques de ces différents processus de combustion afin d'évaluer s'il est possible de mettre en œuvre des méthodes de détermination des parts respectives attribuables à ces différentes sources dans des échantillons, en particulier des échantillons urbains sur la région grenobloise.

La méthodologie proposée est d'établir des « cartes d'identité chimiques » des émissions de ces différents types de sources, incluant des mesures de ^{14}C et des mesures chimiques détaillées des espèces particulaires présentes dans les particules émises. Ces mesures doivent être associées à une détermination de la variabilité de ces compositions, afin

de pouvoir en établir la stabilité. Les analyses chimiques entreprises doivent permettre d'essayer de déterminer s'il existe des différences de composition chimique (soit pour les espèces émises, soit dans leur rapports de concentrations) qui pourront conduire à une distinction de ces différentes sources. L'étape finale est d'utiliser les profils chimiques établis pour tenter de déconvoluer la part des différentes sources dans des échantillons réels collectés sur Grenoble.

3) Collecte des différentes séries d'échantillons et méthodologies d'analyse

3.1) Types d'échantillons collectés

Les travaux entrepris dans cette étude ont conduit aux prélèvements d'échantillons pour différentes sources et différents milieux :

a. 30 échantillons d'air ambiant sur le site des Frênes (Grenoble) en janvier 2009
b. (pour comparaison, 30 échantillons d'air en milieu urbain à Marseille (été 2008))
c. 30 échantillons prélevés dans un panache de brûlage de déchets verts (Oct 08)
d. (pour comparaison, 8 échantillons d'émissions automobiles prélevés sous tunnel)
e. 25 échantillons collectés à l'émission de la chaufferie de la Villeneuve (Grenoble), pour 3 modes de fonctionnement :
    1. 14 MW : combustible bois
    2. 33 MW : combustible mixte bois-charbon
    3. 45 MW : combustible mixte bois-charbon
f. 13 échantillons provenant de pilotes de combustion, avec 3 types de combustion
    1. combustion bûche en foyer ouvert
    2. combustion bûche en foyer fermé
    3. combustion de granulés

La série c a été collectée en partenariat entre l'ASCOPARG et A. Weber (AGEDEN). Les autres collectes d'échantillons ont été réalisées dans le cadre de collaborations avec différents partenaires ou par l'intermédiaire de prestation :

pour les séries b et d, collaboration avec le LCP de Marseille
pour la série f, collaboration avec le LERMAB (Epinal)
pour la série e, prestation de la société VERITAS.

Ces collectes d'échantillons ont été réalisées sur différents types de support (filtres en quartz ou en Téflon) pour s'adapter aux différents types d'analyses, et avec des diamètres de coupure variés (PM_{10} et $PM_{2.5}$) de façon à disposer de données en accord avec les besoins réglementaires évolutifs. Plusieurs prélèvements ont été réalisés dans chacune des configurations, de façon à obtenir des résultats représentatifs pour ces milieux présentant généralement des évolutions assez rapides des concentrations.

C'est donc un assez large éventail de collectes de sources d'émissions de combustion de biomasse qui a pu être réalisé. Cependant, les laboratoires partenaires de cette étude sont également engagés dans des travaux complémentaires de caractérisation des émissions de la combustion de biomasse qui permettront dans le futur de continuer à enrichir la base de données issue de cette étude.

3.2) Types d'analyse réalisés

L'ensemble du protocole de traitement des échantillons sur filtres comporte différents types d'analyses :

- **Analyse de la matière carbonée** réalisée par une technique de combustion afin de déterminer les parts relatives des fractions « carbone organique (OC) » et « carbone suie (EC)», selon une méthode européenne standardisée,
- **Analyse des espèces ioniques solubles** par chromatographie ionique, pour les anions (chlorures, nitrates, sulfates, …) et les cations (sodium, ammonium, potassium …)
- **Analyses détaillées de la composition chimique en espèces organiques** en utilisant des techniques élaborées d'analyses, de type chromatographie phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) avec et sans dérivation
- **Analyses des métaux traces**, après dissolution de fractions d'échantillons, en utilisant la technique ICP-MS
- **Analyse de la fraction de carbone moderne,** grâce à une détermination du contenu en carbone 14 (^{14}C) sur les poussières prélevées en utilisant un spectromètre de masse par accélérateur.

L'ensemble de ces analyses permet d'obtenir une connaissance extrêmement détaillée de la composition chimique des échantillons, avec la détermination de plusieurs centaines de concentrations chimiques pour chacun d'eux. Ces analyses très poussées ont été réalisées au LGGE (Grenoble) (analyses a et b), au LCME (Chambéry) (analyses c), en collaboration avec le LGCA (Grenoble) (analyses d), et dans le cadre d'un programme agréé par le CNRS-INSU, avec le LMC14 (CEA Saclay, Gif sur Yvette) (analyses e).

L'ensemble analytique proposé dans cette étude représente un travail considérable mais permettant de disposer de données de caractérisation de ces émissions très novatrices en France. Il faut noter que les analyses de ^{14}C ont pris un retard très important, par suite d'un arrêt de plus de 6 mois du laboratoire d'analyse du LMC14 durant la durée de l'étude. De plus, les plans d'analyse étant annuels, ce retard nous a conduit à redéposer de nouvelles demandes de programmes à l'INSU-CNRS pour l'analyse des échantillons (la seule voie possible pour obtenir ce type d'analyse en France). Par conséquent, l'ensemble des données ^{14}C relatives aux séries e et f ne nous sont pas encore parvenues à ce jour.

4) Résultats marquants de l'étude

4.1) Caractérisation chimique des émissions

4.1.1) Profil chimique des espèces majeures

La composition chimique des particules atmosphériques est très complexe tant pour la fraction organique que minérale. La fraction organique est caractérisées à la fois par le carbone élémentaire (EC, carbone suie) et le carbone organique (OC) qui regroupe l'ensemble de composés organiques fonctionnalisés. La fraction minérale est quant à elle généralement dominée par quelques ions (anions et cations). Ces composés ainsi que l'OC et l'EC constituent les espèces majeures (en masse) des particules, permettant de définir un premier niveau de profil chimique obtenu à partir des concentrations relatives de ces composés.

Les profils moyens des composés majeurs obtenus sur différents types de combustion de biomasse sont représentés sur la figure 1. L'analyse de plusieurs échantillons par type permet de montrer que ces profils moyens sont plutôt stables, et se différencient nettement les uns des autres. Ainsi, des variations très importantes sont observées dans les parts relatives de chacun des composés suivant le procédé de combustion étudié. Notamment, la part de l'OC est particulièrement élevée dans le cas des combustions de type déchets verts ou combustion de bois bûche en foyer fermé, avec des fractions représentant 96 et 66% respectivement. Cette fraction organique est beaucoup plus faible lors de la caractérisation des émissions issues de chaudière individuelle ou de chaudière collective.

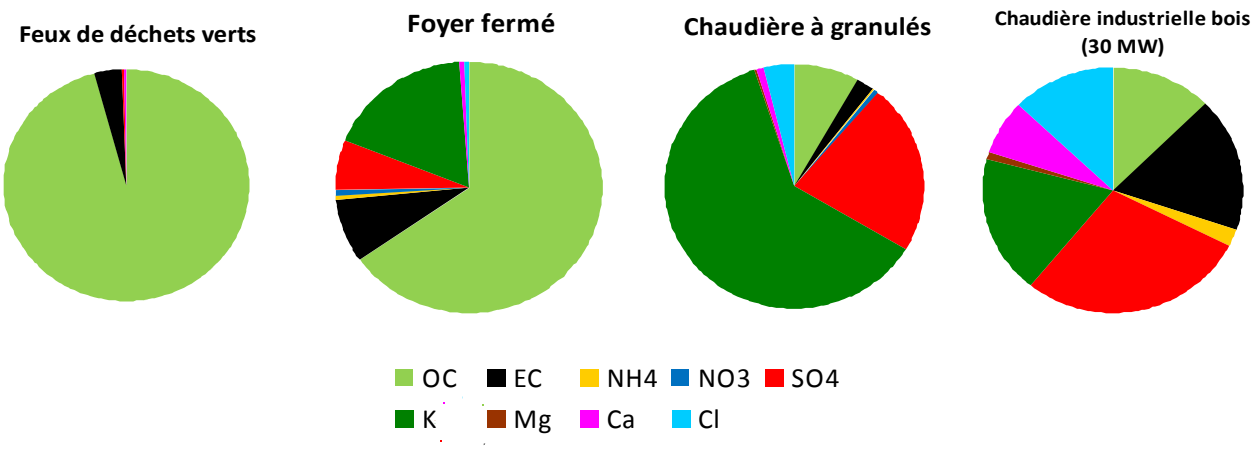


Figure 1 : Comparaison des profils chimiques d'espèces majeurs sur différents types de combustion de biomasse

Les différences observées sur l'ensemble de ces profils peuvent être la conséquence à la fois de la nature du combustible et des conditions de combustion. Il faut toutefois souligner qu'elles peuvent également être induites par les conditions de prélèvement des particules. En effet, la nature même des essais réalisés (prélèvement dans un panache de combustion ou en conduit de chaudière) ainsi que les contraintes technologiques (utilisation des cannes de prélèvement réglementaires) n'ont pas permis d'adopter une méthodologie commune notamment en terme de température d'échantillonnage. Ce facteur peut s'avérer critique pour la quantification d'une partie de la fraction organique en raison de la volatilisation de certains de ses composants.

Cependant, les fortes proportions d'OC obtenues sur les combustions de déchets verts et les combustions de bois en foyer fermé sont en accord avec les résultats rapportés dans la littérature (Fine et al. 2002 ; Schmidl et al., 2008 a). De plus, la part de carbone élémentaire (EC) reste relativement faible avec des valeurs s'étendant de 2 à 18% pour les 4 types de combustion étudiés (figure 1). Ceci distingue nettement la combustion de biomasse des émissions de combustible fossiles. Ainsi, l'utilisation de combustible mixte Charbon-Bois se traduit par une augmentation de la part de l'EC (la part de l'EC représentant 61%) sur le profil des espèces majeures (figure 2).

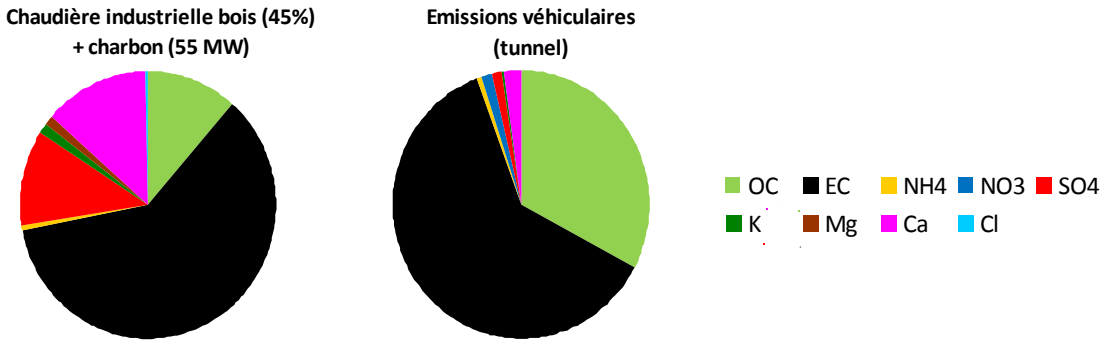


Figure 2 : Comparaison des profils chimiques d'espèces majeures dans le cas d'une combustion mixte Charbon-Bois et dans le cas d'émissions véhiculaires

4.1.2) Spéciation de la composante organique

Les profils des espèces majeures mettent en évidence la part importante de la composante organique sur la chimie des particules émises par la combustion de biomasse. L'OC est constitué de nombreuses espèces représentant une grande gamme de familles chimiques. La matière organique peut alors se caractériser par la présence de composés émis spécifiquement par la source étudiée, ainsi que par des contributions relatives de composés d'une même famille chimique présentant une empreinte (ou signature) particulière. L'étude de rapports caractéristiques entre espèces émises ou celle de l'empreinte de certaines familles chimiques peut alors conduire à définir des outils de caractérisation qualitative ou quantitative de l'influence d'une source en atmosphère ambiante.

a) Comportement des traceurs spécifiques de la combustion de biomasse

La combustion de biomasse conduit à l'émission de composés traceurs des familles des methoxyphénols et des deshydrosaccharides, provenant de la décomposition thermique de la cellulose. Notamment, le Lévoglucosan et ses deux isomères (Galactosan et Mannosan) constituent des traceurs non ambigus de la combustion de biomasse et sont très largement utilisés pour étudier l'influence de cette source en raison notamment de facteurs d'émission relativement importants et de leur stabilité atmosphérique. Ces composés sont assez aisément identifiés sur des échantillons d'air ambiant (figure 3).

Si ces composés sont émis par tous les types de combustion de biomasse, leur contribution à la concentration de l'OC ainsi que les rapports entre ces isomères peuvent se différencier (tableau 1). Ainsi, les rapports de la concentration en Levoglucosan sur la concentration en Galactosan (Levo/Gal) ou en Mannosan (Levo/Man) ont été utilisés dans la littérature pour caractériser les essences de bois brûlés (Schmidl et al., 2008 b). Le tableau 1 présente les valeurs de rapports Levo/Gal obtenus à l'émission pour différentes combustions de biomasse de cette étude, ainsi que ceux rapportées dans la littérature pour des conditions de combustion proches. Les rapports Levo/Gal ont des valeurs comprises entre 51 et 92 pour les combustions de bois en foyers fermés, les valeurs les plus basses étant observées pour la combustion de combustible de type granulés. Ces valeurs sont plus importantes que celles rapportées par Fine et al. (2002) pour des combustions de bois durs de type bûche.

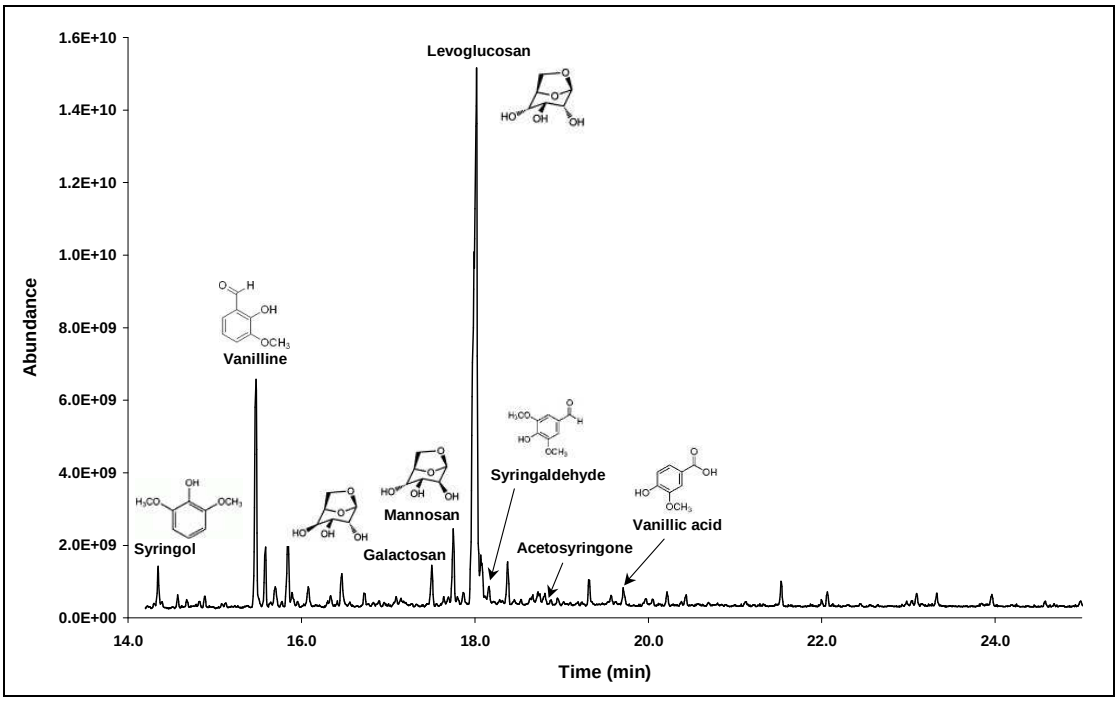


Figure 3 : Chromatogramme obtenu par analyse GC-MS des composés polaires de la fraction organique d'un échantillon prélevé à Grenoble en janvier 2009

Nature de l'échantillon	***OC/Levo***	***Levo/Gal***
Feux de déchets verts	25,5	14,43
Combustion de feuilles (Schmild et al., 2008)	27,5	1,29
Foyers fermés	40,3	91,7
Chaudières à granulé	3,07	50,9
Combustion bois dur (Fine et al., 2002)	7,35	42,0
Chaudière industrielle Bois (30MW)	604	nd
Chaudière industrielle Bois-Charbon (55MW)	1494	nd

Tableau 1 : Valeurs des rapports Levo/OC et Levo/Gal obtenues à l'émission pour cette étude et comparaison avec des valeurs de la littérature (nd : non déterminée)

En revanche, ce rapport est beaucoup plus faible dans le cas des émissions issues de la combustion de déchets verts avec une valeur n'excédant pas 14. Cette différence notoire par rapport aux combustions de bois en foyers fermés est en accord avec les travaux de Schmidl et al. (2008 a) qui observent des rapports beaucoup plus faibles dans le cas de combustion de feuilles. L'utilisation de ce rapport peut alors constituer un indicateur qualitatif de distinction de l'influence des deux sources pour des atmosphères ambiantes.

Le rapport OC/Levo est également un paramètre important puisqu'il est à la base de la méthode de quantification de l'influence de la combustion de biomasse par une approche

monotraceur en atmosphère ambiante. Cette méthode utilise le rapport OC/Levo établie à l'émission pour déterminer la part de l'OC provenant de la combustion de biomasse en atmosphère ambiante (Puxbaum et al., 2007). Les données de la littérature montrent une variabilité assez grande des valeurs de ce rapport, allant de 1,9 à 23,5 en fonction de la nature du bois brûlé. Mais dans l'utilisation de cette approche quantitative, un rapport OC/levoglucosan de 7,35 est très largement utilisé car représentatif des émissions de mélange d'essences de bois brûlés en Europe (Puxbaum et al., 2007).

Pour les émissions caractérisées dans cette étude, et à l'exception de la combustion de bois granulés, les valeurs obtenues sont plus importantes que la valeur préconisée (tableau 1). Ce résultat peut être induit à la fois par la spécificité du combustible utilisé au cours des différents essais mais également par la méthodologie de prélèvement. En effet, les prélèvements sur les foyers fermés ont été réalisés à la température des rejets avec une méthodologie proche de celle normalisés pour les études à l'émission. Les données de la littérature concernent quant à elle des échantillonnages réalisés sur banc de dilution avec abaissement de la température de prélèvement. Ces conditions très différentes peuvent entraîner des modifications importantes des équilibres gaz particules notamment pour les composés organiques et donc influencer les valeurs de concentrations de l'OC à l'émission.

En revanche, le rapport obtenu pour le cas de la combustion de déchets verts est en accord avec celui rapporté par Schmild et al. (2008 a) pour des combustions de feuilles. Dans ce cas, les techniques d'échantillonnage étaient similaires. Ce rapport devra être pris en compte dans les approches quantitatives pour les périodes et/ou les sites pouvant être influencés par ce type de combustion de biomasse.

Enfin, les résultats issus de l'étude menée sur les chaudières industrielles présentent des résultats très différents. Des concentrations très faibles sont observées à la fois pour les traceurs spécifiques de la combustion de biomasse et pour les autres indicateurs de sources étudiés, comme les hydrocarbures. De plus, le rapport OC/Lévo varie de 604 à 1494 suivant la nature du combustible. Les faibles concentrations observées peuvent soit résulter d'émissions effectivement faibles de ces molécules, soit être expliquées par les conditions de prélèvements. En effet, effectués dans les conditions des normes d'échantillonnage à l'émission, les prélèvements ont été réalisés après les dispositifs d'épuration des rejets. Il n'existe actuellement pas de données de comparaison dans la littérature internationale pour ces traceurs et le rapport OC/Levo dans le cas de ce type d'émetteur.

b) Etude des empreintes chimiques des hydrocarbures

Les hydrocarbures constituent une famille chimique largement émise par la combustion de la matière organique. Parmi ces composés, on distingue les alcanes linéaires et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Ces derniers sont des polluants largement réglementés à l'émission et en atmosphère ambiante. Si tous ces hydrocarbures sont émis par tous types de combustion, leurs signatures chimiques établies par les concentrations relatives de chaque composé peuvent présenter des différences notables.

La figure 4 présente les signatures des alcanes déterminées à partir des concentrations des composés compris entre le nonadecane (noté C19, 19 atomes de carbone) et le tetracontane (noté C40, 40 atomes de carbone) pour la combustion de bois en foyer fermé et la combustion de déchets verts. Les deux signatures sont caractérisées par la part importante des composés possédant entre 27 et 31 atomes de carbones. Toutefois, dans le cas de la combustion de déchets verts, une prédominance des composés à nombres de carbone impairs apparaît nettement. Dans le cas des alcanes, un outil diagnostic est couramment utilisé et appelé « Carbon Preference Index » (CPI) (Gogou et al., 1996 ; Standley and Simoneit, 1987) afin d'évaluer ce comportement. Le CPI correspond au rapport entre la concentration totale

des alcanes avec un nombre de carbones de la chaîne carbonée impairs rapportée à la concentration totale des alcanes avec un nombre de carbones de la chaîne carbonée pairs. La littérature rapporte des valeurs de CPI des alcanes proche de l'unité pour des émissions anthropiques de type combustions dérivées du pétrole, des CPI variant de 1,2 à 4,6 pour les émissions de combustion de biomasse, et des valeurs comprises entre 6 et 8 pour les émissions biogéniques liées aux cires végétales.

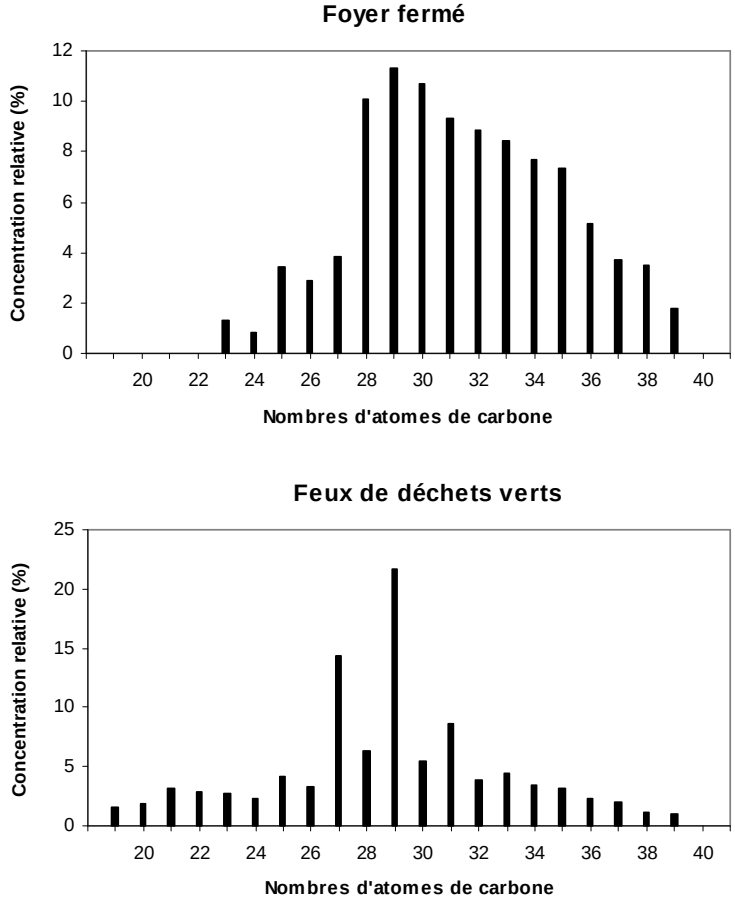


Figure 4 : Comparaison des signatures chimiques en alcanes pour une combustion de type bois bûche en foyer fermé et une combustion de déchets verts

Les valeurs de CPI obtenu dans le cas de cette étude montrent une distinction nette entre la combustion de bois en foyer fermé et la combustion de déchets verts (tableau 2), cette dernière se caractérisant par un CPI de 2,03, deux fois plus important que celui lié à la combustion du bois. Si les émissions véhiculaires caractérisées dans le cas de l'étude en tunnel urbain (El Haddad et al., 2009) conduisent à des valeurs CPI proche de celle de la combustion du bois, la signature chimique est quant à elle très différente. En effet, elle est dominée par des alcanes moins lourds, entre C20 au C24.

Nature de l'échantillon	*CPI n-alcanes C19-C40*
Feux de déchets verts	2,03
Foyers fermés (inserts)	1,01
Chaudières à granulé	1,01
Emissions véhiculaires (El Haddad et al.2009)	1,00

Tableau 2 : Valeurs moyennes de CPI obtenues à l'émission

Habituellement, pour l'étude d'échantillons ambiants, les valeurs de CPI élevées sont reliées à une influence des sources biogéniques généralement fortement marquée en périodes estivales. Ces résultats semblent indiquer que la concomitance d'une signature chimique fortement marquée par des alcanes lourds (> C25 et notamment C27, C29 et C31) et d'une valeur de CPI élevée pourrait également marquer l'influence de la combustion de déchets verts. Cette approche devra être validée par l'étude d'échantillons ambiants échantillonnés en période ou ce type de combustion peut être important.

Les signatures obtenues pour les HAP ont été établies sur les bases des concentrations à l'émission de 11 HAP[1] choisis en raison de leur faible volatilité et de leur existence dans la phase particulaire. Ces signatures montrent une grande variabilité suivant le type d'émission, mais semblent marquées dans le cas de notre étude par la prédominance du Retene (Ret) et/ou du Benzo(e)pyrene (BeP) suivant le type de combustion. Le Retene, composé de type HAP alkylé est formé notamment lors de l'altération thermique de diterpenoïdes. Il est considéré comme un indicateur des émissions de combustions de biomasse et plus particulièrement celles liées aux combustion de bois tendres (Ramdahl, 1983 ; Schauer et al., 1996 ; Simoneit and Elias, 2000 ; Simoneit, 2002). Dans le cas de la combustion de déchets verts la contribution du Ret représente 40% de la somme des HAP étudiés pour seulement 10% pour le BeP. A l'opposé, les combustions de bois (bûches ou granulés) en foyer fermé se caractérisent par des émissions de Ret très faibles (<5%) alors que le BeP contribue majoritairement à la concentration des 11 HAP (de 25 à 27%). Dans le cas des chaudières industrielles en combustion bois ou en combustion mixte bois-charbon, ces deux composés sont émis dans des proportions identiques tout en dominant la signature chimique des HAP.

La littérature fait état de plusieurs rapports caractéristiques entre différents HAP, mais la diversité des méthodologies analytiques employées ainsi que des espèces considérées rend difficile une confrontation de ces données. Dans notre étude, les comportements différenciés du Ret et du BeP suivant les modes de combustion peuvent être traduits dans l'étude de leur rapport (tableau 3). La combustion de déchets verts se distingue alors encore très nettement, avec une valeur élevée de ce rapport Ret/BeP, les combustions de bois de chauffage (inserts, chaudière individuelles ou industrielles) se caractérisant par des valeurs proches de l'unité.

La pertinence de ce rapport Ret/BeP pour discriminer qualitativement ces deux types de combustions fera l'objet de notre attention dans les études menées actuellement sur la chimie des particules atmosphériques pour différents sites et périodes en région Rhône-Alpes et dans le cadre d'études nationales.

[1] Les 11 HAP pris en compte ici sont : Benzo(a)anthracène (BaA), Chrysene (CHR), Benzo(e)pyrène (BeP), Benzo(b)fluoranthene (BbF), Benzo(k)fluoranthène (BkF),Benzo(a)pyrène (BaP), Benzo(ghi)pérylène (BghiP), Dibenzo(Ah)anthracene, Indeno(1,2,3-cd)pyrène (IP), Coronène (COR) et le Rétène (RET).

Nature de l'échantillon	*Ret/BeP*
Feux de déchets verts	4,02
Foyers fermés (inserts)	0,08
Chaudières à granulé	0,11
Chaudière industrielle Bois (30MW)	1,24
Chaudière industrielle Bois-Charbon (55MW)	0,78
Grenoble (Site des Fresnes) FORMES Hiver 2009	0,34

Tableau 3 : Valeurs comparatives des rapports Ret/BeP

4.1.3) Données de ^{14}C

Les analyses de ^{14}C permettent de connaître le pourcentage de carbone moderne (pmC) contenu dans le carbone total, la fraction fossile du carbone représentant l'autre fraction du carbone total. Pour le brûlage de déchets verts, le pmC mesuré est de 105,5±0,4%, caractéristique d'une source très moderne de carbone. En opposition, pour les émissions véhiculaires (utilisant du carbone fossile) collectées sous tunnel le pmC est de 7,6±0,3%. On retient que la variabilité de ces résultats pour un même type d'échantillon est très faible (quelques dixièmes de %), ce qui rend ces mesures très fiables et très sensibles pour des distinctions de sources différentes.

Lorsque les résultats pour les autres combustions de biomasse seront disponibles, nous pourrons comparer les pmC des différentes sources.

4.2) Utilisation des profils à l'étude de l'influence de la combustion de biomasse à l'air ambiant

4.2.1) Utilisation du rapport Levoglucosan/Galactosan

Le rapport Levo/gal à Grenoble en hiver 2009 (programme FORMES) est en moyenne de 22. Il varie entre 10 et 33. Ce rapport est supérieur à celui de la combustion de déchets verts et se rapproche de celui de la combustion de bois dur donné dans la littérature (Fine et al., 2002). D'après ce rapport, la combustion de biomasse à Grenoble en hiver 2009 semble être dominée par la combustion de bois dur en bûche. Une telle approche ne reste cependant que qualitative.

4.2.2) Approche quantitative : le CMB

Un des principaux objectifs du programme FORMES a été de développer une méthodologie d'estimation des sources primaires de l'aérosol à l'aide de l'approche CMB (Chemical Mass Balance), méthode de référence pour l'US-EPA. Cette méthode s'appuie principalement sur l'utilisation de traceurs organiques (hopanes, stéranes, lévoglucosan, alcanes linéaires, acides carboxyliques, HAP, …) et la résolution d'un système d'équations linéaires où les concentrations des composés dans l'air ambiant sont une combinaison algébrique des concentrations des composés pour des sources connues, avec des facteurs représentant les modifications pendant le transport et l'impact de ces sources sur l'air ambiant.

La validité statistique de cette résolution repose entre autres sur les hypothèses que (1) les profils à l'émissions des sources sont connus et constants dans le temps, (2) les espèces chimiques utilisées sont inertes chimiquement, (3) toutes les sources significatives sont incluses. Cette méthodologie peut être contrainte et complétée par d'autres méthodologies d'estimations des sources (notamment les analyses de ^{14}C) afin d'évaluer la fiabilité de la méthodologie et d'estimer les contributions des sources secondaires de l'aérosol et leur origine. Les profils chimiques des sources primaires utilisés dans le CMB ont un rôle majeur dans la détermination de la contribution des sources, de même que le choix des espèces traceurs.

La méthodologie développée pendant le programme FORMES a conduit à utiliser les profils suivants :

- profil de référence du bois de la littérature (Fine et al., 2002), qui est un profil de bois dur en bûche,
- profil d'émissions véhiculaires de véhicules légers obtenu par le LCP à Marseille en tunnel (El Haddad et al., 2009),
- profil des émissions naturelles des végétaux sans combustion (Rogge et al., 1993 a),
- profil des émissions de combustion de gaz naturel (Rogge et al., 1993 b).

Les traceurs utilisés sont :

- l'EC,
- 3 hopanes,
- 3 HAP : Benzo(e)pyrene, Indenopyrene, Benzo(g,h,i)perylene,
- 5 alcanes : du C27 au C31
- le lévoglucosan.

Par cette approche et cette méthodologie, la contribution de la combustion de biomasse aux $PM_{2.5}$ à Grenoble en hiver a été estimée en moyenne à 41% pendant la période de mesure. Les émissions véhiculaires, les autres sources organiques, et les espèces ioniques secondaires représentent respectivement en moyenne 10%, 16% et 31% de la masse des $PM_{2.5}$. La combustion de gaz naturel et les émissions naturelles des végétaux représentent respectivement seulement 1% et 0,1% de cette masse des $PM_{2.5}$.

Les profils chimiques obtenus dans cette étude ont été testés pour tenter d'évaluer la contribution des différents types de combustion de biomasse au cas du jeu de données d'air ambiant (Grenoble en hiver) par la méthodologie FORMES. Ces tests ont été effectués en conservant les profils de la méthodologie pour les autres sources que la combustion de biomasse et en utilisant les mêmes traceurs que ceux utilisés dans la méthodologie FORMES. Les tests réalisés sont les suivants :

1. foyer fermé,
2. feux de déchets verts,
3. foyer fermé et feux de déchets verts,
4. bois dur de la littérature + feux de déchets verts.

Lorsque les profils de foyer fermé et feux de déchets verts sont utilisés séparément ou ensemble (tests 1, 2 et 3), le carbone organique est surestimé par le CMB (figure 5), c'est-à-dire que le CMB recalcule une concentration en OC plus élevée que celle mesurée lorsqu'il estime la contribution de chaque source. De plus, la résolution du système d'équation par l'outil est rendu difficile dans ces cas là : le système d'équations, avec les traceurs choisi, n'est pas résolu pour certains échantillons d'air ambiant. Des travaux supplémentaires seront nécessaires pour tester d'autres traceurs et d'autres jeu de données d'air ambiant. Nous avons finalement essayé de distinguer la contribution de brûlage de déchets verts de la combustion

de bois dur, en testant simultanément le profil de bois dur de la littérature et le profil obtenu pour la combustion de déchets verts (test 4). Dans ce cas là, le CMB ne surestime pas l'OC (figure 5) mais aucune distinction des deux sources n'est observée, la contribution de la combustion de biomasse est attribuée uniquement à la combustion de bois dur.

On peut donc conclure de ce travail préliminaire que les contributions des différentes sources de combustion de biomasse considérées ne peuvent donc être identifiées à Grenoble en hiver en utilisant les profils obtenus dans cette étude et en appliquant la méthodologie FORMES. Ces tests devront être renouvelés sur des échantillons d'air ambiant provenant de sites et prélevés à une saison plus propices à l'observation de combustion de déchets verts. On pourra aussi réaliser un travail en cherchant à adapter la méthodologie FORMES à ce type de distinction de sources, notamment en utilisant d'autres traceurs dans le CMB, issus du panel de mesures obtenues dans ce programme.

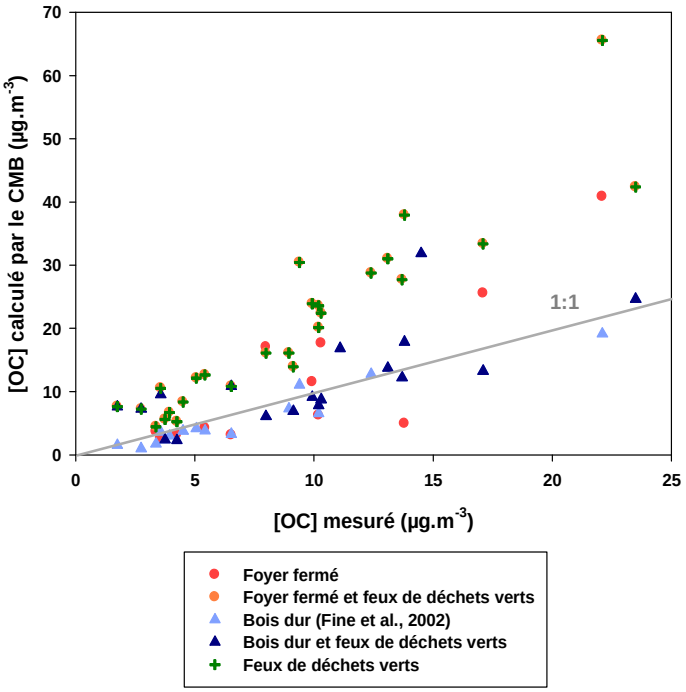


Figure 5 : Carbone organique estimé par le CMB en fonction du carbone organique mesuré selon les différents profils de combustion de biomasse utilisés

4.2.3) Apport des mesures de ^{14}C

Les résultats des calculs de contributions des sources au carbone obtenus par la méthodologie CMB FORMES peuvent ensuite être comparés aux résultats obtenus par des mesures de ^{14}C effectuées sur les mêmes échantillons d'air ambiant. Pour la campagne de Grenoble en hiver 2009, le carbone moderne estimé par le CMB (sommes des contributions de la combustion de biomasse et des détritus végétaux au carbone élémentaire et organique obtenues avec la déconvolution CMB) (« Modern CMB », figure 6) est comparé aux mesures de ^{14}C moderne (on multiplie le pmC obtenu par les analyses de ^{14}C par la quantité totale de carbone mesurée pour obtenir la concentration en carbone moderne totale) (« Modern ^{14}C », figure 1). On note une excellente corrélation entre ces deux types d'approches totalement indépendantes, ce qui conforte de façon très importante les résultats CMB de la méthodologie développée dans FORMES. De la même manière, les résultats obtenus pour le carbone fossile peuvent être favorablement comparés selon les deux approches. Ces résultats sont parmi les premiers de la littérature scientifiques à montrer une convergence aussi bonne de ces approches indépendantes.

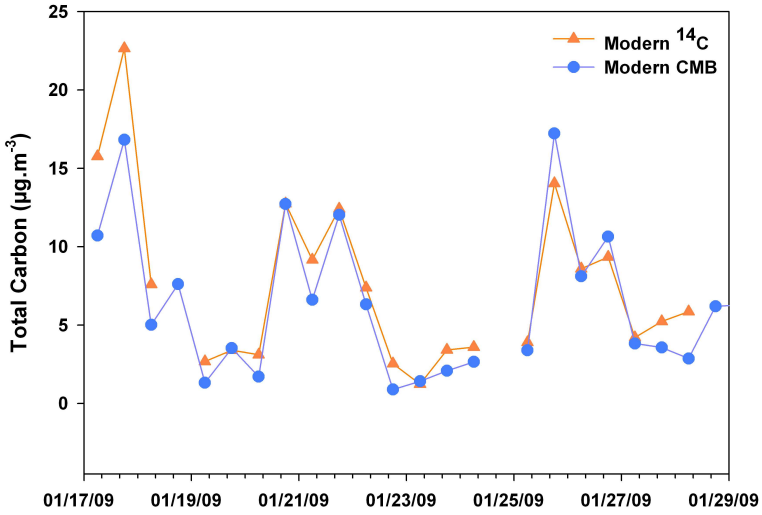


Figure 6 : Evolution comparée de concentrations de carbone moderne obtenues par CMB et approche isotopique à Grenoble en hiver 2009

5) Conclusion et perspectives

Cette étude a permis de recueillir un jeu de données novateur pour la caractérisation chimique des émissions de différents types de combustions de biomasse. Les profils chimiques obtenus mettent en évidence des signatures chimiques particulières (rapport entre les traceurs de combustion, profils d'hydrocarbures), notamment entre la combustion de bois dur en bûche et la combustion de déchets verts. Ces nouveaux profils constituent donc de nouveaux outils de distinction qualitative des sources de combustion.

Ces nouveaux profils chimiques ont ainsi été testés dans la méthodologie d'estimation des sources (CMB) développée à Grenoble en hiver dans le cadre du programme national MEDAD-PRIMEQUAL FORMES. Avec cette méthodologie et pour le site de Grenoble en hiver, aucune distinction n'est observée entre les différentes sources de combustion de biomasse. Il est très possible que ce résultat découle d'une source de brûlage de végétaux très faible à cette époque. Les tests d'utilisation de ces profils dans le CMB vont être poursuivis sur d'autres sites et d'autres périodes plus propices à l'observation des différentes sources de combustion de biomasse. La méthodologie FORMES va également être réadaptée à ces nouveaux profils, notamment en prenant en compte les distinctions significatives des profils chimiques observées et en utilisant d'autres traceurs que ceux utilisés jusqu'à présent dans cette méthodologie.

A ce jour, les mesures de ^{14}C réalisées sur les prélèvements d'émissions de combustion de biomasse ne sont pas disponibles pour certaines séries de prélèvements. Néanmoins, les résultats ont été obtenus pour les échantillons d'air ambiant de Grenoble en hiver dans le cadre du programme FORMES. Ces résultats sont totalement convergents avec ceux obtenus par une attribution des sources par CMB. De plus, ces analyses isotopiques permettent une estimation des sources complémentaires à celle réalisée par la méthode CMB. En effet, le CMB permet d'estimer les contributions des sources primaires de PM. Grâce aux mesures isotopiques, les sources secondaires d'aérosols peuvent être identifiées comme des sources secondaires modernes ou fossiles.

Finalement, l'ensemble de ce travail sera poursuivit au-delà du cadre strict de ce rapport, en particulier avec les travaux de thèse de C. Piot (co-encadrement J.-L. Besombes (LCME / Chambéry) et J.-L. Jaffrezo (LGGE / Grenoble), thèse financée par la région

Rhône-Alpes, fin prévue en Oct. 2011). On pense bien sûr tout d'abord à la finalisation de l'utilisation des mesures de ^{14}C. Mais aussi, les différents profils de combustion de biomasse obtenus et la méthodologie CMB vont être utilisés et adaptés pour l'estimation des contributions des sources de PM sur des sites ruraux de la région Rhône-Alpes dans le cadre de différents programmes régionaux et nationaux, en étroite collaboration avec les AASQA régionales (ASCOPARG, AIR-APS, COPARLY) : programme ADEME Particul'Air (site de Lescheraines), étude à Lanslebourg,….

Références bibliographiques

El Haddad, I., Marchand, N., Dron, J., Temime-Roussel, B., Quivet, E., Wortham, H., Jaffrezo, J.-L., Baduel, C., Voisin, D., Besombes, J.-L. and Gille, G., 2009. Comprehensive primary particulate organic characterization of vehicular exhaust emissions in France. Atmospheric Environment 43(39), 6190-6198.

Favez, O., El Haddad, I., Piot, C., Boréave, A., Abidi, E., Marchand, N., Jaffrezo, J.-L., Besombes, J.-L., Personnaz, M.-B., Sciare, J., Wortham, H., George, C. and D'Anna, B., 2010. Inter-comparison of source apportionment models for the estimation of wood burning aerosols during wintertime in an Alpine city (Grenoble, France). Atmos. Chem. Phys. Discuss. 10, 559-613.

Fine, P.M., Cass, G.R. and 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(7), 1442-1451.

Gogou, A., Stratigakis, N., Kanakidou, M. and Stephanou, E. G., 1996. Organic aerosols in Eastern Mediterranean: components source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories. Organic Geochemistry 25, 79-96.

Puxbaum, H., Caseiro, A., Sanchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Claeys, M., Gelencser, A., Legrand, M., Preunkert, S. and 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, 112, D23S05.

Ramdahl, T., 1983. Retene - a molecular marker of wood combustion in ambient air. Nature 306, 580-582.

Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R. and Simoneit, B.R.T., 1993 a. Sources of fine organic aerosol. 4. Particulate abrasion products from leaf surfaces of urban plants. Environmental Science & Technology 27(13), 2700-2711.

Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A. and Cass, G.R. 1993 b. Sources of fine organic aerosol. 5. Natural gas home appliances. Environmental Science & Technology 27(13), 2736-2744.

Schauer, J. J., Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T., 1996. Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers. Atmospheric Environment 30, 3837-3855.

Schmidl, C., Bauer, H., Dattler, A., Hitzenberger, R., Weissenboeck, G., Marr, I.L. and Puxbaum, H., 2008 a. Chemical characterisation of particle emissions from burning leaves. Atmospheric Environment 42(40), 9070-9079.

Schmidl, C., Marr, I.L., Caseiro, A., Kotianová, P., Berner, A., Bauer, H., Kasper-Giebl, A. and Puxbaum, H., 2008 b. Chemical characterisation of fine particle emissions from wood stove

combustion of common woods growing in mid-European Alpine regions. Atmospheric Environment 42(1), 126-141.

Simoneit, B. R. T. and Elias, V. O., 2000. Organic tracers from biomass burning in atmospheric particulate matter over the ocean. Marine Chemistry 69, 301-312.

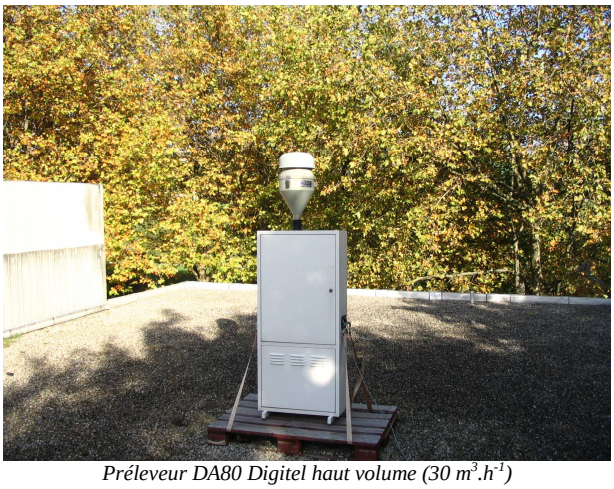
Simoneit, B. R. T., 2002. Biomass burning - a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. Applied Geochemistry 17, 129-162.

Standley, L. J. and Simoneit, B. R. T., 1987. Characterization of extractable plant wax, resin and thermally matured components in smoke particles from prescribed burns. Environmental Science and Technology 21, 163-169.

ANNEXE

Rappel des propositions dans le cadre de la convention

1.1.1 PROGRAMME DE PRELEVEMENTS



Préleveur DA80 Digitel haut volume (30 $m^3.h^{-1}$)

Préleveur Microvol bas volume (0.18 $m^3.h^{-1}$)

Les prélèvements concernent les particules présentes à l'émission lors de combustion. Elles seront prélevées sur des filtres, à l'aide de préleveurs de différents types, haut ou bas débit. Les prélèvements en sortie de cheminée seront réalisés à partir de dispositifs isocinétiques, permettant de s'adapter aux hautes températures et forts débits en sortie de cheminée.

Après prélèvement, les filtres seront conservés au congélateur jusqu'à leur analyse, afin d'éviter toute perte de matière par volatilisation.

a- Prélèvements dans le panache de feu de déchets verts :
ASCOPARG assurera la logistique pour les prélèvements dans un panache de combustion de déchets verts (préleveur haut volume DA80 Digitel et bas volume Microvol), en partenariat avec l'AGEDEN.

- ✓ Nb de prélèvements : 5 pour les analyses des isotopes du carbone, 10 pour les analyses d'éléments chimiques complémentaires

b- Prélèvements sur cheminée de chauffage :
Chaufferies collectives : un accord avec les gestionnaires d'une chaufferie urbaine de grande puissance (chaufferie urbaine de Grenoble) et d'une chaufferie récente de puissance moyenne (Villard de Lans) sera mis en place pour disposer de prélèvements au moment des contrôles réglementaires réalisés par des bureaux d'études.

- ✓ Nb de prélèvements : 5 pour les analyses des isotopes du carbone, 20 pour les analyses d'éléments chimiques complémentaires

Cheminée de particuliers : Le LERMAB de l'ENSTIB (Nancy) dispose des équipements (appareils de combustion + dispositifs de prélèvement) pour recueillir des filtres en sortie de

cheminée de poêle, chaudière individuelle, foyer ouvert ou insert. Les différents combustibles (bois bûche, granulés, plaquettes) pourront être testés.
Par ailleurs, LERMAB pourra tester l'impact et l'efficacité du système de filtration Zumikron, dans la mesure où il pourra en faire l'acquisition.

> ✓ Nb de prélèvements : 10 pour les analyses des isotopes du carbone, 20 pour les analyses d'éléments chimiques complémentaires

c- Prélèvements en sortie de pot d'échappement
Des analyses sur des prélèvements issus d'émissions de moteurs à combustion seront menées pour caractériser la source liée au transport véhiculaire. Cette partie du travail servira de contrôle pour la différenciation des profils chimiques combustion de biomasse / combustion de combustibles fossiles. Les échantillons proviendront de programmes menés par ailleurs (étude sous tunnel, sur banc moteur etc ..).

> ✓ Nb d'analyses : 5 pour les analyses des isotopes du carbone, 10 pour les analyses d'éléments chimiques complémentaires

d- Prélèvement en milieu urbain
ASCOPARG assurera la logistique pour les prélèvements (DA80 Digitel ou/et Microvol) en milieu de fond urbain, à la station permanente de surveillance de la qualité de l'air de Grenoble les Frênes.

> ✓ Nb de prélèvements : 5 pour les analyses des isotopes du carbone, 10 pour les analyses d'éléments chimiques complémentaires

1.1.2 ANALYSES

Les analyses seront réalisées sur des prélèvements de particules présentes à l'émission de combustion (Cf. 3.1.1)

Analyses des isotopes du carbone : l'analyse du rapport de concentration entre le carbone 14 (^{14}C – isotope instable, d'une période de près de 6 000 ans) et le carbone 12 (^{12}C - isotope stable) dans les particules prélevées permet de mettre en évidence le ratio entre la quantité de carbone ayant une origine fossile (combustion de carburants, tels que le fioul ou les essences) et celle ayant une origine végétale plus ou moins récente. La distinction entre ces dernières sources est possible dans le cas ou l'impact de la combustion de biomasse est important pour la matière particulaire organique. L'établissement de profils à la source permettra d'évaluer l'âge moyen des combustibles de type « biomasse » utilisé dans les différentes filières.

Ces analyses de ^{14}C seront faites selon un protocole identique à celui utilisé lors du programme européen CARBOSOL, en collaboration avec un laboratoire de recherche allemand. Elle pourront être comparées à celles qui seront réalisées en air ambiant à Grenoble lors du programme FORMES (hiver 08-09), avec des analyses au LMC14 (Saclay, France). Compte tenu du programme de prélèvements précédemment cité, un volume de 30 analyses des isotopes du carbone est prévu.

Analyses d'éléments chimiques complémentaires : Les analyses de ^{14}C ne sauraient se suffire à elles mêmes (puisqu'elles ne donnent que des rapports de concentrations) et il convient d'y adjoindre des analyses chimiques à la fois globales (quantification dans la matière carbonée particulaire du carbone organique (OC) et du carbone élémentaire (EC)) et spécifiques (quantification de traceurs de combustion de biomasse (lévoglucosan), de traceurs de combustion véhiculaire (hopanes, stéranes, …), etc. Ces analyses seront conduites au LGGE (et pour partie au LCME, Chambéry). Elles rentreront dans le cadre de la thèse de Christine Piot (co direction JL Besombes (LCME) et JL Jaffrezo (LGGE)) financée par la Région Rhône Alpes. Compte tenu du programme de prélèvements précédemment cité, un volume de 70 analyses est envisagé pour la détermination des profils chimiques détaillés.