

## Résumé en français de l'article

### «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».

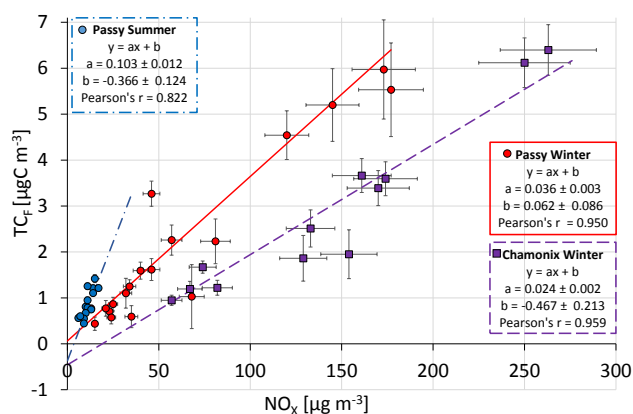
#### Estimation des contributions de la combustion de biomasse, de fuel fossile et des émissions biogéniques aux aérosols carbonés dans la vallée de Chamonix : double approche basée sur les mesures du radiocarbone et du lévoglucosan

Citation : Bonvalot, L., Tuna, T., Fagault, Y., Jaffrezo, J.-L., Jacob, V., Chevrier, F., and Bard, E.: 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, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 13753-13772, doi:10.5194/acp-16-13753-2016, 2016.

Les particules atmosphériques (« particulate matter », PM) affectent le climat ainsi que la santé. Dans les vallées alpines, la circulation routière contribue aux émissions de PM mais la combustion résidentielle du bois est une autre source de particules, particulièrement pendant l'hiver <sup>1-4</sup>.

Les contributions respectives des sources fossiles et non-fossiles au carbone particulaire sont déterminées à l'aide de la spectrométrie de masse par accélérateur, sur un appareil récemment installé : AixMICADAS <sup>5</sup>. Ce spectromètre est couplé à un analyseur élémentaire directement connecté à la source d'ion. Ce système permet une mesure rapide et fiable du radiocarbone dans de petits échantillons (10 – 100 µgC, l'abréviation µgC signifiant « microgramme de carbone »)

L'analyse du radiocarbone (<sup>14</sup>C) est le meilleur moyen de distinguer les produits de combustion de fuel fossile des sources modernes de carbone, telles que les émissions biogéniques et la combustion de biomasse <sup>6-9</sup>.



**Figure 1** : Comparaison entre les concentrations journalières en carbone fossile ( $TC_F$ ) et en  $NO_x$ . Tout les échantillons hivernaux montrent une forte corrélation entre  $TC_F$  et  $NO_x$  avec une ordonnée à l'origine proche de zéro, montrant que la majeure partie de  $TC_F$  provient de la combustion de fuel fossile. Les paramètres des régressions linéaires ont été calculés en prenant en compte les intervalles de confiance sur chaque point (95 %).

En effet, le radiocarbone est naturellement produit dans la haute atmosphère par l'interaction des rayons cosmiques avec des atomes d'azote. Le <sup>14</sup>C oxydé en  $CO_2$  est homogénéisé dans l'atmosphère avant d'être en partie intégré par la végétation au cours de la photosynthèse. Les organismes vivants (végétation, animaux, humains) présentent ainsi un rapport  $^{14}C/^{12}C$  égal à celui de l'atmosphère, de l'ordre de  $10^{-12}$ .

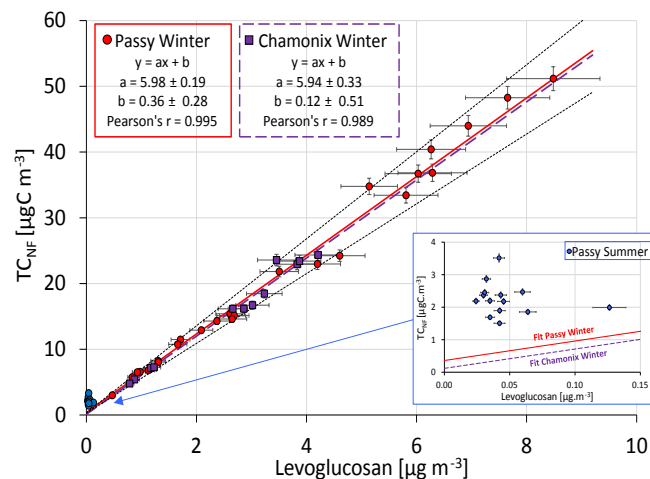
Au contraire, les fuels fossiles sont dépourvus de <sup>14</sup>C ; en effet, ils sont produits par la décomposition de matière organique sédimentaire, beaucoup plus ancienne que la demie vie du <sup>14</sup>C ( $T_{1/2} = 5730$  ans).

Les  $PM_{10}$  analysées ont été prélevées à Chamonix et Passy, dans les stations de prélèvement d'ATMO Auvergne-Rhône-Alpes (Atmo-AURA), entre novembre 2013 et août 2014 dans le cadre du programme DECOMBIO <sup>10,11</sup>. Le radiocarbone et le lévoglucosan (traceur de combustion de biomasse, provenant la pyrolyse de la cellulose) sont quantifiés par la suite en laboratoire (<sup>14</sup>C au CEREGE-Aix-en-Provence, et lévoglucosan à l'IGE-Grenoble). La concentration massique totale des  $PM_{10}$ , et la concentration des  $NO_x$ , traceurs des émissions véhiculaires sont aussi mesurées sur ces sites.

Pour cette étude, sont pris en compte 14 échantillons estivaux (Passy) et 29 échantillons hivernaux (Passy et Chamonix) dont 15 correspondant à des jours où le seuil de recommandation et d'information sur les PM<sub>10</sub> est dépassé (i.e. 50 µg.m<sup>-3</sup>).

Les échantillons estivaux présentent une concentration moyenne de 21 µg.m<sup>-3</sup> de PM<sub>10</sub>, tandis que les échantillons hivernaux s'échelonnent entre 13 et 133 µg.m<sup>-3</sup>.

En moyenne, les échantillons sont composés de 45 % de carbone en hiver et de 25 % en été (pourcentage massique). Ainsi, la concentration massique de carbone est d'environ 23 µgC.m<sup>-3</sup> en hiver, et 3 µgC.m<sup>-3</sup> en été. Les valeurs hivernales sont en accord avec celles obtenues dans d'autres études alpines, sur les vallées suisses<sup>12</sup>. (NB : la concentration en carbone est différente de la concentration en matière organique, aussi appelée « composés carbonés ». En effet, la matière organique contient aussi d'autres atomes que ceux de carbone : sa concentration sera donc toujours supérieure à la concentration de carbone).



**Figure 2 :** Comparaison entre les concentrations journalières en carbone non-fossile (TC<sub>NF</sub>) et en lévoglucosan. Les échantillons hivernaux montrent une exceptionnelle corrélation entre TC<sub>NF</sub> et lévoglucosan avec une ordonnée à l'origine équivalente à zéro, montrant que la quasi-totalité de TC<sub>NF</sub> provient de la combustion de biomasse. Les paramètres des régressions linéaires ont été calculés en prenant en compte les intervalles de confiance sur chaque point (95 %).

Les niveaux de lévoglucosan (traceur de combustion de biomasse) sont très faibles en été (0,03 µg.m<sup>-3</sup>), mais environ 100 fois plus importants en hiver (2,6 µg.m<sup>-3</sup> en moyenne à Chamonix, 3,4 µg.m<sup>-3</sup> et jusqu'à 8,5 µg.m<sup>-3</sup> à Passy). Ces niveaux extrêmes sont largement supérieurs à ceux mesurés en hiver dans les villes européennes<sup>2</sup>, mais des niveaux similaires sont obtenus pour les vallées alpines suisses<sup>13</sup>.

Les proportions fossiles et non-fossiles de carbone sont déterminées à l'aide des mesures du <sup>14</sup>C. Les proportions moyennes de carbone non-fossile obtenues pour les échantillons hivernaux (89 % pour Passy et 84 % pour Chamonix) sont supérieures à celle obtenue durant l'été (75 %). Ces pourcentages correspondent en moyenne à 20 µgC.m<sup>-3</sup> de carbone non-fossile en hiver et environ 2 µgC.m<sup>-3</sup> de carbone non-fossile en été.

La concentration en carbone fossile (TC<sub>F</sub>) présente une forte corrélation avec la concentration en NO<sub>x</sub> (toutes saisons confondues, voir Figure 1), suggérant que TC<sub>F</sub> est directement reliée aux émissions véhiculaires. Durant l'hiver et l'été, la concentration de TC<sub>F</sub> est toujours inférieure à 7 µgC.m<sup>-3</sup>.

Pour les échantillons hivernaux, la concentration en carbone non-fossile (TC<sub>NF</sub>, comprise entre 2 et 50 µgC.m<sup>-3</sup>, moyenne à environ 20 µgC.m<sup>-3</sup>) est directement corrélée à celle du lévoglucosan. L'intersection à l'origine est équivalente à zéro, suggérant que la quasi-totalité du carbone non-fossile hivernal provient de la combustion de biomasse (voir Figure 2).

Pour les échantillons estivaux, bien qu'une majeure partie du carbone soit d'origine non-fossile, aucune corrélation n'est trouvée entre TC<sub>NF</sub> (entre 1,5 et 4 µgC.m<sup>-3</sup>) et le lévoglucosan, ce qui indique que le TC<sub>NF</sub> ne provient pas de la combustion de biomasse. Notre approche combinée, utilisant les mesures radiocarbone et de lévoglucosan, permet d'estimer que le carbone d'origine biogénique (lié aux émissions par la végétation) constitue la quasi-totalité du carbone non-fossile à cette période. De plus, la corrélation entre le carbone biogénique et la température suggère une

origine secondaire, liée à l'oxydation de COV (Composés Organiques Volatils) gazeux émis par la végétation.

Pour conclure, la combinaison des mesures de radiocarbone et de lévoglucosan renforce les conclusions sur l'importante contribution de la combustion de biomasse aux aérosols hivernaux dans la vallée de l'Arve. L'utilisation de ces deux traceurs est complémentaire : le lévoglucosan permet une identification de la source tandis que le  $^{14}\text{C}$  permet une quantification précise des fractions fossiles et non fossiles.

Le spectromètre AixMICADAS a été acquis et est utilisé dans le cadre du projet EQUIPEX ASTER-CEREGE (porteur du projet : Édouard Bard) avec participation du Collège de France.

Les salaires des auteurs du CEREGE sont pris en charge par le Collège de France.

Les échantillons ont été collectés dans le cadre du Programme Primequal DECOMBIO (Convention ADEME 1362C0028), par le personnel d'Atmo-AURA qui en est remercié ici.

### Références bibliographiques :

1. Bonvalot, L. *et al.* 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. *Atmos Chem Phys* **16**, 13753–13772 (2016).
2. Herich, H. *et al.* 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 (2014).
3. Aymoz, G., Jaffrezo, J. L., Chapuis, D., Cozic, J. & 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 (2007).
4. Marchand, N. *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmospheres of two French alpine valleys: sources and temporal patterns. *Atmos Chem Phys* **4**, 1167–1181 (2004).
5. Bard, E. *et al.* AixMICADAS, the accelerator mass spectrometer dedicated to  $^{14}\text{C}$  recently installed in Aix-en-Provence, France. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **361**, 80–86 (2015).
6. El Haddad, I. *et al.* Primary sources of PM2.5 organic aerosol in an industrial Mediterranean city, Marseille. *Atmos Chem Phys* **11**, 2039–2058 (2011).
7. Jordan, T. B., Seen, A. J., Jacobsen, G. E. & Gras, J. L. Radiocarbon determination of woodsmoke contribution to air particulate matter in Launceston, Tasmania. *Atmos. Environ.* **40**, 2575–2582 (2006).
8. Liu, D. *et al.* The Use of Levoglucosan and Radiocarbon for Source Apportionment of PM2.5 Carbonaceous Aerosols at a Background Site in East China. *Environ. Sci. Technol.* **47**, 10454–10461 (2013).
9. Szidat, S. *et al.* Contributions of fossil fuel, biomass-burning, and biogenic emissions to carbonaceous aerosols in Zurich as traced by  $^{14}\text{C}$ . *J. Geophys. Res. Atmospheres* **111**, D07206 (2006).
10. Chevrier, F. 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. (Université Grenoble Alpes, 2016).
11. Chevrier, F. *et al.* 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. <http://irevues.inist.fr/pollution-atmospherique> (2016). Available at: <http://lodel.irevues.inist.fr/pollution-atmospherique/index.php?id=5952&format=print>. (Accessed: 23rd January 2017)
12. Szidat, S. *et al.* Dominant impact of residential wood burning on particulate matter in Alpine valleys during winter. *Geophys. Res. Lett.* **34**, L05820 (2007).
13. Zotter, P. *et al.* 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 (2014).