



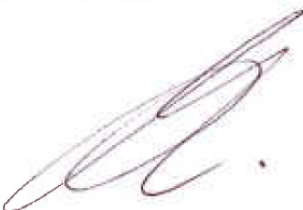
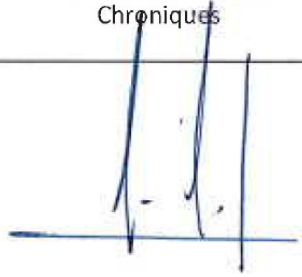
Suivi long terme des particules issues de la combustion de biomasse à Grenoble

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l’Air

SUIVI LONG TERME DES PARTICULES ISSUES DE LA COMBUSTION DE BIOMASSE A GRENOBLE

**Sylvie NGO, Morgane SALOMON, Olivier FAVEZ, Alexandre ALBINET
(INERIS), Jean-Luc JAFFREZO (IGE), Jean-Luc BESOMBES (LCME), Alexandre
THOMASSON, Emmanuel MOUSSU (Atmo AuRA)**

Juin 2018

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Sylvie NGO	Caroline MARCHAND	Marc DURIF
Qualité	Ingénieure de l’Unité ASUR Direction des Risques Chroniques	Responsable de l’Unité ASUR Direction des Risques Chroniques	Responsable du Pôle CARA Direction des Risques Chroniques
Visa			



LE LABORATOIRE CENTRAL DE SURVEILLANCE DE LA QUALITÉ DE L'AIR

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué des laboratoires de l'IMT Lille Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches à la demande du Ministère chargé de l'environnement, et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique ont été financés par la Direction Générale de l'Énergie et du Climat (bureau de la qualité de l'air) du Ministère chargé de l'Environnement. Ils sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique au ministère et aux AASQA.

L'objectif principal du LCSQA est de participer à l'amélioration de la qualité des mesures effectuées dans l'air ambiant, depuis le prélèvement des échantillons jusqu'au traitement des données issues des mesures. Cette action est menée dans le cadre des réglementations nationales et européennes mais aussi dans un cadre plus prospectif destiné à fournir aux AASQA de nouveaux outils permettant d'anticiper les évolutions futures.

TABLE DES MATIERES

RESUME	7
REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS.....	8
1. INTRODUCTION	9
2. MATERIELS ET METHODES	10
2.1 Prélèvements sur filtres et mesures	10
2.2 Analyses chimiques	11
2.3 Calcul des concentrations de PM _{biomasse}	11
2.3.1 Ratio OC/lévoglucosan constant (f_{cst})	12
2.3.2 Ratio OC/lévoglucosan variable (f_{var})	12
2.4 Analyse de tendance	12
3. RESULTATS	14
3.1 Evolution temporelle des concentrations.....	14
3.1.1 Moyennes annuelles	14
3.1.2 Moyennes hivernales	15
3.2 Contributions aux PM ₁₀ (moyennes hivernales)	16
3.3 Lien entre HAP et PM _{biomasse}	18
3.4 Résultats des tests statistiques de tendance	18
4. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	22
5. REFERENCES	23
6. GLOSSAIRE.....	26
7. LISTE DES ANNEXES.....	27

RESUME

Dans le cadre du programme CARA (Caractérisation chimique des particules), un suivi de la composition chimique des PM_{10} est effectué depuis 2008 sur la station de fond urbain *Grenoble-Les Frênes*. Cette étude est réalisée à partir de prélèvements sur filtres, en étroite collaboration avec ATMO Auvergne-Rhône-Alpes, l'Institut des Géosciences de l'Environnement, et le Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement.

L'un des principaux objectifs de ce suivi est de déterminer l'influence de la combustion de la biomasse sur les niveaux de PM, cette source étant considérée comme l'une des activités anthropiques les plus polluantes, en particulier en vallée alpine. Un objectif complémentaire est d'évaluer le lien entre l'évolution des concentrations en PM biomasse et celle des concentrations en Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP).

Le présent rapport vise à analyser les évolutions temporelles des concentrations de lévoglucosan, en tant que traceur des PM issues de la combustion biomasse (PM_{biomasse}), des fractions carbonées (carbone élémentaire et carbone organique) ainsi que des HAP au cours des dix dernières années. Les résultats obtenus indiquent une baisse significative des concentrations de PM_{10} , mais également du carbone élémentaire (EC) et des HAP. En revanche, les concentrations de PM issues de la combustion de biomasse n'ont pas significativement évolué. Leur contribution relative aux PM_{10} a donc sensiblement augmenté. En effet, la contribution moyenne hivernale de PM_{biomasse} est ainsi passée d'environ 20% autour de 2010 à 30-35% des PM_{10} aux cours des derniers hivers.

Ainsi, les résultats obtenus suggèrent une diminution des émissions de PM liées à des sources autres que la combustion de biomasse (e.g., transport routier, activités industrielles). En revanche, le chauffage au bois reste l'une des principales sources de PM à Grenoble, et il apparaît nécessaire de poursuivre ce type d'étude à moyen terme, afin notamment d'aider à la bonne évaluation de l'efficacité des politiques publiques mises en œuvre (dont les « fonds air bois ») en région Auvergne-Rhône-Alpes, comme sur d'autres territoires.

REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS

Ce travail a été réalisé en étroite collaboration avec ATMO Auvergne-Rhône-Alpes, l'Institut des Géosciences de l'Environnement (IGE, CNRS-IRD-Université Grenoble Alpes, équipe de Jean-Luc Jaffrezo), et le Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement (LCME, CNRS-Université de Savoie Mont Blanc, équipe de Jean-Luc Besombes). Le LCSQA remercie chaleureusement l'ensemble des techniciens, ingénieurs et chercheurs de ces trois organismes pour leur précieuse implication dans la collecte, la gestion et l'analyse chimique des échantillons au cours des dix dernières années.

1. INTRODUCTION

Dans le cadre du dispositif CARA (caractérisation chimique des particules), un suivi de la composition chimique des PM₁₀ collectés sur filtre est effectué à Grenoble sur la station urbaine « Les Frênes » depuis 2008. L'un des objectifs de ce dispositif est de déterminer les principales sources d'émission des particules atmosphériques (PM). Parmi les multiples sources de PM, la combustion de la biomasse est considérée comme l'une des sources anthropiques les plus importantes notamment en période hivernale. Actuellement, il n'existe pas de méthodologie permettant de mesurer directement les concentrations de particules provenant de la combustion de biomasse (PM_{biomasse}). Néanmoins, la présence de ce type de particules peut être identifiée via l'analyse chimique de marqueurs organiques moléculaires spécifiques et en particulier le lévoglucosan qui provient de la dégradation thermique de la cellulose [1-2]. Il est ensuite possible d'estimer la quantité de carbone organique (OC) puis de PM provenant de la combustion de biomasse, en appliquant différents facteurs de conversion aux concentrations de lévoglucosan mesurées. La valeur de ces facteurs dépend des paramètres de combustion, dont la nature du combustible (bois dur, bois tendre, bois sec, bois humide...), la nature de l'installation utilisée (foyer ouvert, foyer fermé, poêle buche, poêle granulés...), et le type de combustion (allure nominale, allure réduite...). Ces facteurs peuvent donc prendre différentes valeurs selon le site d'étude et/ou l'évolution du parc d'appareil utilisé pour le chauffage résidentiel à l'échelle d'une agglomération.

La prépondérance de la source combustion de biomasse en hiver à Grenoble, en lien avec l'activité de chauffage résidentiel en hiver, en font une localité de choix pour l'étude de l'impact de cette source sur les niveaux de concentrations en PM observés [2-3-4]. Ainsi, un suivi spécifique de cette source de PM, par la mesure sur le long terme du lévoglucosan, a été mis place depuis 2008. Ce site est le seul site du dispositif national de surveillance de la qualité de l'air pour lequel un historique aussi long est disponible permettant donc de réaliser une analyse de tendance de la contribution de la source combustion de biomasse aux concentrations en PM observées. Le présent rapport a pour objectif de réaliser un point d'étape de cette étude de suivi de l'impact de la combustion de biomasse sur la qualité de l'air à Grenoble. Le choix des facteurs de conversion permettant d'estimer PM_{biomasse} à partir des concentrations de lévoglucosan constitue un point crucial de la méthodologie. Différentes approches de traitement de données ont donc été testées et sont également discutées dans ce rapport.

Par ailleurs, la combustion de biomasse est responsable des fortes concentrations d'aérosols (particules) carbonés dans l'atmosphère, sous forme de carbone élémentaire (EC) et de matière organique (OM). La combustion de biomasse constitue également une des sources majeures des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans l'atmosphère [5-6]. La prépondérance de cette source pour ces composés toxiques dans l'air ambiant a été démontrée à Grenoble et sur plusieurs autres sites du dispositif national de surveillance de la qualité de l'air [7-8]. L'objectif complémentaire du suivi long terme des concentrations en lévoglucosan en parallèle de celles des HAP est donc d'évaluer le lien entre l'évolution des concentrations en PM_{biomasse}, et leur contribution aux concentrations en PM :

- avec celle des concentrations en HAP, et notamment du benzo[a]pyrène (B[a]P), seul HAP règlementé avec une valeur cible en moyenne annuelle de 1 ng/m³ dans la fraction PM₁₀ [9] ;
- avec celle de la contribution des HAP aux PM₁₀.

Ce rapport présente donc les évolutions temporelles depuis 2008 et l'analyse des tendances à long terme des concentrations en PM_{biomasse}, en HAP, B[a]P, OM et EC ainsi que leurs contributions aux PM₁₀.

2. MATERIELS ET METHODES

2.1 Prélèvements sur filtres et mesures

Les composés étudiés ont été quantifiés sur la fraction PM₁₀ des particules atmosphériques prélevées sur la station de fond urbain Grenoble – Les Frênes (45°09'41" N, 5°44'07" E) (ATMO Auvergne-Rhône-Alpes : Atmo AuRA) (Figure 1).



Figure 1 : Localisation et photographies de la station de fond urbain de Grenoble - Les Frênes

Les prélèvements ont été réalisés depuis 2008 par le personnel d'Atmo AuRA, sur des filtres en fibre de quartz au moyen de préleveurs haut débit (Digitel DA-80, 30 m³ h⁻¹) selon les normes ou spécification technique en vigueur (NF EN 12341 [10] et pour les HAP, NF EN 15549 [11] et XP/CEN TS 16645 [12]). Les filtres ont été collectés à une fréquence d'un prélèvement tous les 3 jours et la durée de prélèvement était de 24 h (de minuit à minuit).

Dans le cadre du présent rapport, les données exploitées sont issues des prélèvements effectués entre janvier 2008 et septembre 2017.

2.2 Analyses chimiques

Les analyses chimiques d'EC/OC, du lévoglucosan et de ses isomères ont été réalisées par l'Institut des Géosciences de l'Environnement (IGE) et par le Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement (LCME).

- EC/OC : par méthode thermo-optique à transmission, à l'aide d'un analyseur de type Sunset Lab. (Sunset Inc.) selon le protocole européen EUSAAR 2 [13] et conformément à la norme NF EN 16909 [14] ;
- lévoglucosan et ses isomères (galactosan et mannosan) par chromatographie liquide à haute performance couplée à un détecteur ampérométrique (HPLC-PAD, Dionex DX 500 puis Thermo Fischer ICS 5000+) [15] et par chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse (LC-MS) pour les données de novembre 2009 à Février 2010 [16] ;

Les données des HAP sont issues de la surveillance réglementaire en lien avec la Directive européenne 2008/50/CE [17]. Les 7 HAP indiqués dans celle-ci ont été quantifiés selon la norme et la spécification technique NF EN 15549 [11] et XP/CEN TS 16645 [12] (Benzo[a]pyrène (B[a]P), Benzo[a]anthracène (B[a]A), Benzo[j]fluoranthène (B[j]F), Benzo[b]fluoranthène (B[b]F), Benzo[k]fluoranthène (B[k]F), Dibenzo[a,h]anthracène (D[a,h]A) et l'Indéno[1,2,3-cd]pyrène (Ind)).

2.3 Calcul des concentrations de PM_{biomasse}

Les concentrations de PM_{biomasse} ont été calculées selon l'Equation (1) [2].

$$PM_{\text{biomasse}} = f \times \text{levoglucosan} \times 1,8 \times 1,1 \quad (1)$$

Avec :

- 1,8 : le facteur de conversion du carbone organique issu de la combustion de biomasse (OC_{biomasse}) en matière organique issue de la combustion de biomasse (OM_{biomasse}), tel que : $OM_{\text{biomasse}} = 1,8 \times OC_{\text{biomasse}}$
- 1,1 : le facteur permettant la conversion de l' OM_{biomasse} en PM_{biomasse} en intégrant la part de carbone élémentaire issue de la combustion de biomasse (EC_{biomasse})¹
- f : le facteur multiplicatif permettant de déterminer OC_{biomasse} selon la relation (Equation (2)) :

$$OC_{\text{biomasse}} = f \times \text{levoglucosan} \quad (2)$$

Ce facteur f est considéré comme représentatif de la source ou du mélange de sources étudié.

¹ Ce calcul ne prend pas en compte les ions et les métaux, considérés comme négligeable ici.

Les techniques de mesures sur filtre ne permettent que le dosage du carbone organique total (OC_{total}). Ainsi, afin de limiter la surestimation de l' $OC_{biomasse}$, le facteur f peut être calculé à partir des ratios journaliers minimums d' OC_{total} /lévoglucosan [2]. Dans le cadre de cette étude, deux méthodes, présentées ci-dessous, ont été considérées pour estimer le facteur de conversion f .

2.3.1 Ratio OC/lévoglucosan constant (f_{cst})

L'estimation des $PM_{biomasse}$ a été dans un premier temps effectuée avec un facteur constant (f_{cst}) pour toute la série de données. Afin d'assurer la représentativité des données, ce facteur a été déterminé à partir du percentile 10 des ratios journaliers OC_{total} /lévoglucosan (Equation (3)).

$$f_{cst} = \left(\frac{OC_{total}}{levoglucosan} \right)_{percentile\ 10} \quad (3)$$

Les valeurs de f_{cst} déterminées sont données en Annexe 1.

2.3.2 Ratio OC/lévoglucosan variable (f_{var})

D'une année sur l'autre, le parc analytique ou encore les sources d'émissions de particules issues de la combustion du bois, peuvent varier. Afin de prendre en compte ces éventuelles évolutions, la concentration de $PM_{biomasse}$ a été également estimée à partir d'un facteur variable d'une année à l'autre (f_{var}) défini par l'Equation (4) [2].

$$f_{var} = \left(\frac{OC_{total}}{levoglucosan} \right)_{moy\ 3\ minimums} \quad (4)$$

En considérant que le facteur f_{var} équivaut à la moyenne des 3 ratios journaliers minimum de chaque année, le risque de déterminer une valeur pour $OC_{biomasse}$ supérieure à OC_{total} et donc de surestimer la concentration de $PM_{biomasse}$ est limité. Les valeurs de f_{var} pour chaque année sont détaillées en Annexe 1.

2.4 Analyse de tendance

Compte tenu du jeu de données disponible, de janvier 2008 à septembre 2017, une analyse de tendance à long terme (> 5 ans) a pu être réalisée sur les concentrations de différentes espèces (lévoglucosan, EC, fraction carbonée des PM (EC+OC), PM_{10} , B[a]P, somme des 7 HAP de la Directive 2004/107/CE (Σ_7HAP) [9], $PM_{biomasse}$ (calculé avec f_{cst} et f_{var})) et sur différents ratios caractéristiques :

- EC/ PM_{10} , permettant d'évaluer l'évolution temporelle de la contribution de l'EC au PM_{10} ;
- lévoglucosan/OC, qui traduit la contribution du lévoglucosan à OC ;
- (EC+OM)/ PM_{10} , afin d'observer la contribution de la fraction carbonée aux PM_{10} ;
- $PM_{biomasse}/PM_{10}$ (pour les deux méthodes de calculs de $PM_{biomasse}$) illustrant la contribution des $PM_{biomasse}$ aux PM_{10} ;
- B[a]P/ PM_{10} afin d'évaluer la contribution du B[a]P aux PM_{10} [18].

Les analyses de tendance ont été réalisées à partir des moyennes mensuelles des concentrations et des ratios. Les séries de données temporelles de ces différents paramètres ont été décomposées selon le modèle décrit par l'Equation (5) [19] :

$$Y(t) = T(t) + S(t) + e(t) \quad (5)$$

Où :

- $Y(t)$ est la série temporelle observée ;
- $T(t)$ est la tendance ;
- $S(t)$ est une composante saisonnière ;
- $e(t)$ est une composante résiduelle ou « bruit » aléatoire.

L'évolution des concentrations présentant des variations saisonnières marquées, le test de Mann Kendall dit « saisonnier » [20] a été utilisé afin d'évaluer ou non l'existence d'une tendance :

- Hypothèse H_0 : la série ne présente pas de tendance ;
- Hypothèse H_1 : la série présente une tendance monotone (croissance ou décroissance).

A la différence du test de Mann Kendall, qui repose sur une comparaison deux à deux de toutes les valeurs de la série, le test de Mann Kendall saisonnier réalise cette comparaison séparément pour chaque mois (entre les mois de janvier, de février, ...).

La validation ou non de l'existence d'une tendance est ensuite faite en analysant la valeur du niveau de probabilité p (p -value) associée à ce test. Si celle-ci est inférieure à 5 % (p -value < 0,05 : le risque de se tromper en acceptant l'hypothèse H_1 est inférieur à 5%), alors l'hypothèse H_0 est rejetée : la présence d'une tendance est significative. Pour déterminer si cette tendance est croissante ou au contraire décroissante, la pente de la droite de régression de $T(t)$ est estimée par la méthode de Sen (calcul de la médiane des pentes entre deux analyses au sein d'une même période).

Ne disposant d'aucune concentration de lévoglucosan entre mai 2010 et mi-janvier 2011, il a été choisi d'effectuer l'analyse statistique des tendances uniquement sur la période comprise entre janvier 2011 et septembre 2017, et ce pour la totalité des paramètres cités précédemment.

3. RESULTATS

3.1 Evolution temporelle des concentrations

L'analyse de l'évolution temporelle des concentrations a été réalisée de deux manières. Dans un premier temps, le traitement des résultats a été effectué sur toutes les données disponibles, sans distinction saisonnière. Ensuite, un intérêt particulier a été porté aux périodes hivernales (de début novembre à fin avril), périodes de prépondérance de l'utilisation de la combustion de biomasse [21].

3.1.1 Moyennes annuelles

La Figure 2 montre l'évolution de la moyenne annuelle des concentrations en $PM_{biomasse}$ estimées selon les deux méthodes décrites précédemment (f_{cst} et f_{var}). Les valeurs des facteurs f_{cst} et f_{var} sont détaillées en Annexe 1. Elle présente également les évolutions temporelles de la moyenne annuelle des concentrations journalières en PM_{10} (calculées à partir de la même base de temps que les données filtres, 1 jour sur 3), EC, OM, B[a]P et Σ_7HAP de 2008 à 2017.

Les concentrations de l'OM sont calculées à partir des concentrations mesurées d' OC_{total} selon la relation (6) [3] :

$$OM = OC_{total} \times 1,8 \quad (6)$$

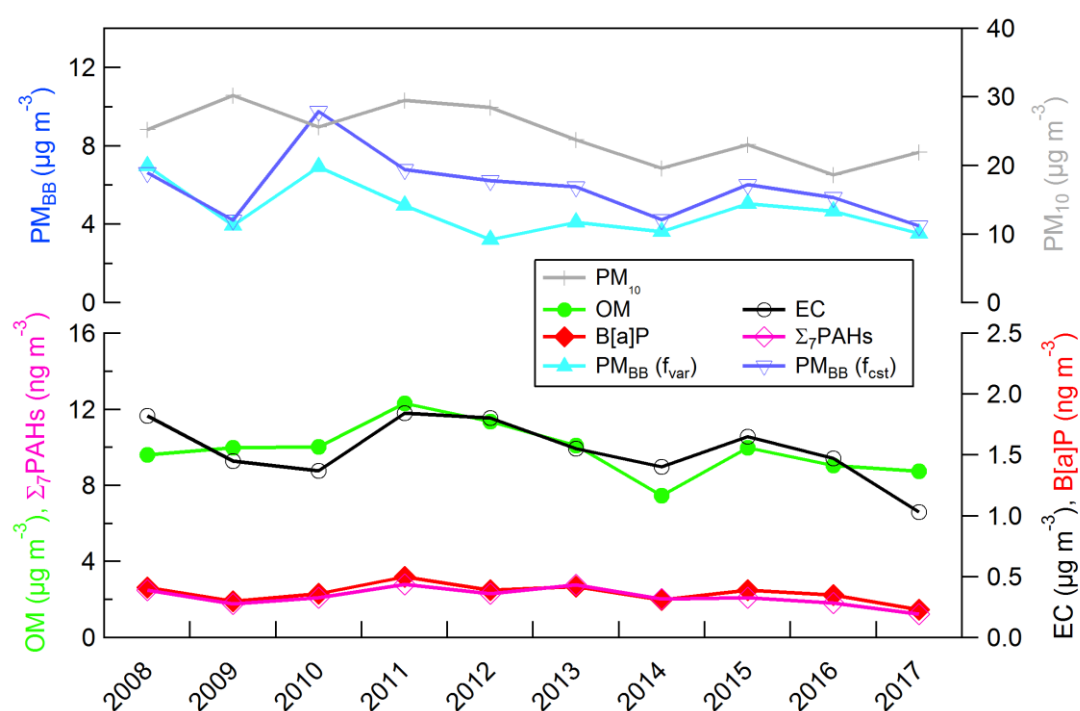


Figure 2 : Evolution temporelle à Grenoble des concentrations moyennes annuelles entre 2008 et 2017 de $PM_{biomasse}$ (PM_{BB}) calculées avec le facteur f_{cst} et f_{var} et comparaison avec l'évolution des concentrations en PM_{10} , EC, OM, B[a]P et Σ_7HAP (Σ_7PAHs)

Globalement, l'évolution temporelle des concentrations de $PM_{biomasse}$ est similaire quelle que soit la méthode de calcul employée. Le facteur constant semble induire une légère surestimation des concentrations par rapport au facteur variable.

Sur la période étudiée, de 2008 à 2017, la concentration moyenne annuelle des PM_{biomasse} a peu évolué et oscille autour de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. En comparaison, les concentrations moyennes annuelles des PM_{10} semblent diminuer depuis 2013 avec des concentrations inférieures à $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ alors qu'auparavant elles oscillaient entre 25 et $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Les concentrations moyennes annuelles du B[a]P et de $\Sigma_7\text{HAP}$ sont globalement stables et leurs évolutions similaires entre 2008 et 2017. A noter que pour le B[a]P, les concentrations moyennes sont toujours inférieures au seuil d'évaluation supérieur ($SES=0.6 \text{ ng}/\text{m}^3$) mais supérieures au seuil d'évaluation inférieur ($SEI=0,4 \text{ ng}/\text{m}^3$) en 2008, 2011 et 2013. Des variations comparables sont visibles pour les concentrations moyennes annuelles de l'OM et EC. Elles varient dans une gamme de $1,0$ à $1,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour EC et de $7,5$ à $12,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour l'OM. Au final, aucune évolution notable des concentrations moyennes annuelles pour l'ensemble des espèces n'est observée sur la période d'étude.

3.1.2 Moyennes hivernales

Les moyennes hivernales ont été calculées à partir des données des mois de novembre à avril de chaque année. La Figure 3 présente l'évolution temporelle des moyennes hivernales des concentrations de PM_{biomasse} (f_{cst} et f_{var}) PM_{10} , EC, OM, B[a]P et de $\Sigma_7\text{HAP}$ entre l'hiver 2008-2009 et l'hiver 2016-2017 à Grenoble.

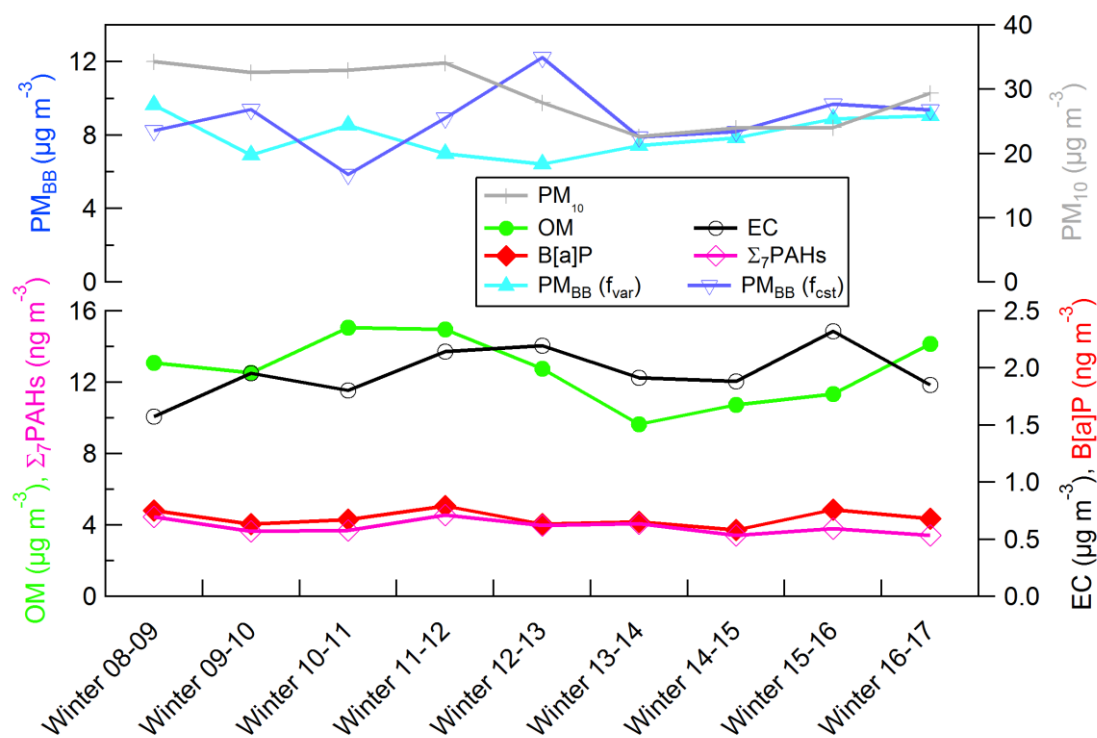


Figure 3 : Evolution temporelle à Grenoble des concentrations moyennes hivernales entre l'hiver 2008-2009 et l'hiver 2016-2017 de PM_{biomasse} (PM_{BB}) calculées avec le facteur f_{cst} et f_{var} et comparaison avec l'évolution des concentrations en PM_{10} , EC, OM, B[a]P et $\Sigma_7\text{HAP}$ ($\Sigma_7\text{PAHs}$)

Globalement, les concentrations moyennes hivernales de EC ($1,6$ à $2,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) et des HAP sont stables tout au long de la période étudiée avec des variations temporelles du B[a]P ($0,6$ - $0,8 \text{ ng}/\text{m}^3$) et de $\Sigma_7\text{HAP}$ ($3,4$ - $4,6 \text{ ng}/\text{m}^3$) similaires. Les différences entre les concentrations moyennes hivernales minimales et maximales pour OM ($9,6$ à $15,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$) sont plus marquées.

Pour l'ensemble de ces espèces, aucune tendance générale n'est toutefois observée. A l'inverse, l'évolution des concentrations hivernales moyennes des PM_{10} montre une diminution sensible entre l'hiver 2011-2012 et l'hiver 2013-2014. Une ré-augmentation des concentrations moyennes hivernales est observée depuis l'hiver 2014-2015, mais ces concentrations moyennes restent inférieures aux concentrations mesurées avant l'hiver 2011-2012.

Pour les PM_{biomasse} (calculées avec les valeurs de f_{var} et de f_{cst} présentées en Annexe 1), les deux modes de calcul permettent d'obtenir des concentrations du même ordre de grandeur. Celles-ci ont peu évolué entre l'hiver 2008-2009 et l'hiver 2016-2017, néanmoins deux phases se distinguent :

- Entre l'hiver 2008-2009 et l'hiver 2012-2013, des différences sont observées entre les deux modes de calcul. Les écarts d'estimation des concentrations vont de 14,5% lors de l'hiver 2008-2009 à 90% pour l'hiver 2012-2013. De plus, les évolutions temporelles sont contraires : lorsque la concentration moyenne de PM_{biomasse} déterminée par f_{var} augmente, celle déterminée par f_{cst} diminue (et inversement).
- Entre l'hiver 2013-2014 et l'hiver 2016-2017, les deux méthodes de calcul des PM_{biomasse} fournissent des concentrations hivernales moyennes similaires avec des différences d'estimation des concentrations inférieures à 10%.

Les écarts observés pour la première phase entre les deux méthodes de calcul pourraient s'expliquer par une éventuelle instabilité des profils chimiques d'émission d'une année sur l'autre (potentiellement liée à une modification du parc d'appareils, du type de combustibles utilisés, ...). Ils peuvent également résulter de l'hétérogénéité des procédures analytiques mises en œuvre. En effet, différentes chaînes analytiques (HPLC-PAD, LC-MS), et protocoles afférents, ont été utilisés pour la mesure du lévoglucosan entre 2008 et 2013, avant une stabilisation des modes opératoires, avec des analyses réalisées uniquement par HPLC-PAD à partir de 2013, et un protocole validé notamment lors d'une participation à une inter-comparaison pour l'analyse du lévoglucosan et de ses isomères, organisée par le LCSQA dans le cadre du réseau Européen ACTRIS en 2013 [15].

La cohérence des résultats obtenus pour la deuxième phase entre les deux méthodes de calcul confirme finalement la validité des évolutions globales observées.

3.2 Contributions aux PM_{10} (moyennes hivernales)

Les contributions de PM_{biomasse} et d'aérosols carbonés aux concentrations de PM_{10} sont discutées ici pour les périodes hivernales. Pour information, les contributions annuelles sont aussi présentées en Annexe 2.

La Figure 4 présente les contributions hivernales moyennes journalières aux PM_{10} des PM_{biomasse} calculées avec f_{cst} et avec f_{var} à Grenoble de l'hiver 2008-2009 à l'hiver 2016-2017. Sont également représentées les contributions de la fraction carbonée (EC+OM) et de l'EC aux PM_{10} ainsi que les températures hivernales moyennes à Grenoble pour la même période.

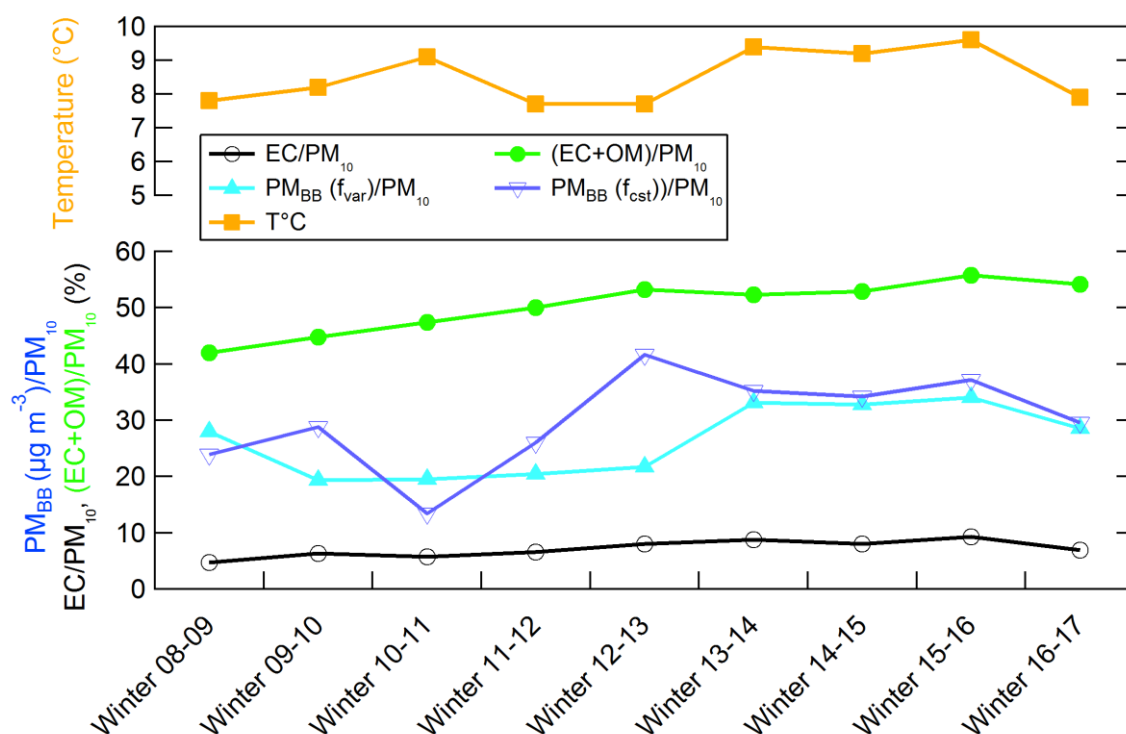


Figure 4 : Evolution temporelle de la contribution aux PM₁₀ des concentrations moyennes journalières hivernales de PM_{biomasse} (calculées avec f_{cst} et f_{var}, notées PM_{BB}), de la fraction carbonée (EC+OM) et de EC comparées à la température moyenne (°C) à Grenoble entre l'hiver 2008-2009 et l'hiver 2016-2017

De manière générale, les deux modes de calcul des PM_{biomasse} semblent indiquer une légère augmentation de leur contribution aux PM₁₀ entre l'hiver 2008-2009 et l'hiver 2016-2017. Les températures hivernales moyennes ayant peu varié lors de ces 9 hivers, ce paramètre ne permet pas, à lui seul, d'expliquer les variations observées.

Lorsque le facteur f_{cst} est appliqué, une augmentation de la contribution des PM_{biomasse} aux PM₁₀ entre l'hiver 2010-2011 et l'hiver 2012-2013, passant de 13,4% à 42,7%, est observée. C'est d'ailleurs avant l'hiver 2012-2013 que sont observées les plus grandes variations de cette contribution. Comme précédemment observé (section 3.1.2), ces variations peuvent s'expliquer par la probable instabilité des profils chimiques d'émission d'une année sur l'autre et de l'hétérogénéité des méthodes et des résultats d'analyse. Depuis, la contribution des PM_{biomasse} stagne autour de 35%.

Par contre, lorsque la concentration des PM_{biomasse} est estimée avec f_{var}, les variations de la contribution des PM_{biomasse} aux PM₁₀ entre l'hiver 2008-2009 et l'hiver 2012-2013 sont moins prononcées (plage de variation globalement comprise entre 19 et 28%). Puis à partir de l'hiver 2013-2014, les contributions stagnent au même niveau que celles déterminées avec f_{cst} (environ 35%).

La fraction carbonée (OM+EC) des PM₁₀ a également augmenté puisqu'elle représentait 42% des PM₁₀ durant l'hiver 2008-2009 pour passer à 54% lors de l'hiver 2016-2017. Enfin, la contribution hivernale de EC aux PM₁₀ varie entre 5 et 9% sur toute la période étudiée.

3.3 Lien entre HAP et PM_{biomasse}

Les contributions moyennes du B[a]P et de $\Sigma_7\text{HAP}$ aux PM_{10} pour les 9 hivers étudiés, comparées à celles de PM_{biomasse} , sont présentées sur la Figure 5.

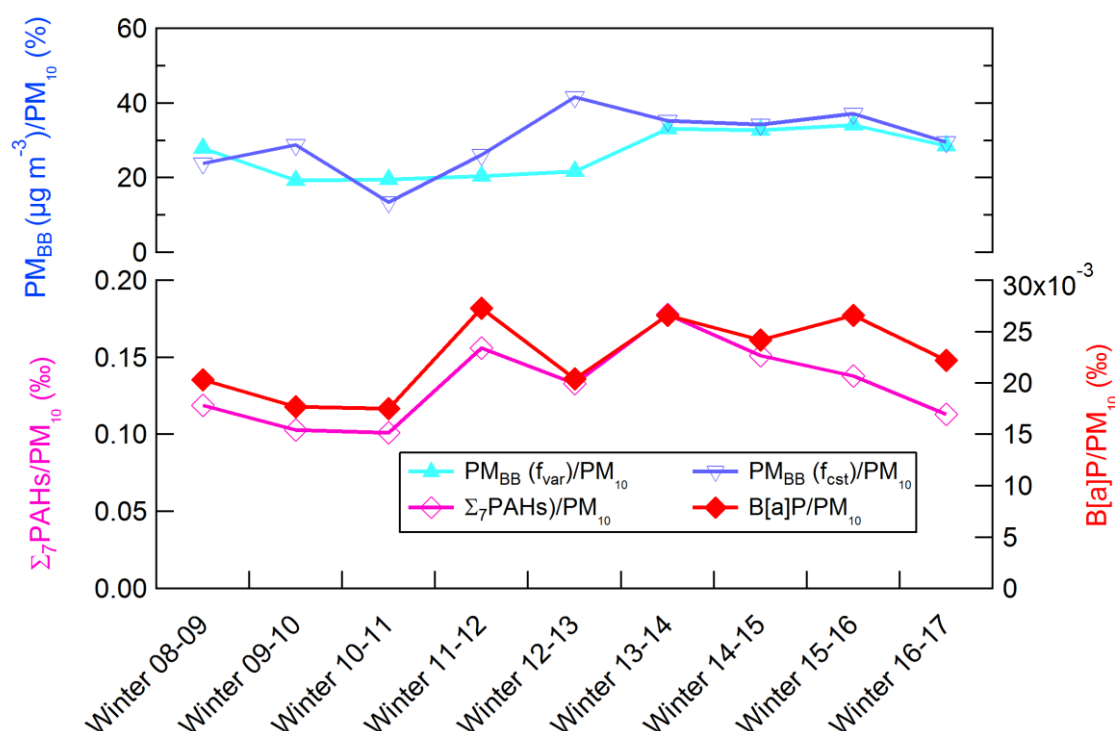


Figure 5 : Evolution temporelle des contributions moyennes journalières hivernales aux PM_{10} de $\Sigma_7\text{HAP}$ et du B[a]P comparées à celles de PM_{biomasse} (calculées avec f_{cst} et f_{var}) à Grenoble entre l'hiver 2008-2009 et l'hiver 2016-2017

Entre l'hiver 2008-2009 et l'hiver 2016-2017, les évolutions temporelles de contribution du B[a]P et de $\Sigma_7\text{HAP}$ aux PM_{10} sont similaires et sont respectivement de l'ordre de 0,02 à 0,03‰ et 0,10‰ à 0,18‰. Une phase d'augmentation des contributions est observée entre l'hiver 2010-2011 et l'hiver 2013-2014 avec un point bas lors de l'hiver 2012-2013. Depuis l'hiver 2013-2014, les contributions semblent stables ou à la baisse. Il est cependant difficile d'établir un lien direct entre ces contributions hivernales et la contribution de PM_{biomasse} aux PM_{10} quelle que soit la méthode de calcul employée.

3.4 Résultats des tests statistiques de tendance

La décomposition des séries temporelles pour les PM_{10} , $PM_{\text{biomasse}}(f_{var})/PM_{10}$ et $B[a]P/PM_{10}$ sont présentées sur les Figure 6, Figure 7 et Figure 8. La décomposition des autres paramètres étudiés est présentée en Annexe 3. Un test de Mann Kendall « saisonnier » a été réalisé pour l'ensemble des substances et ratios caractéristiques étudiés afin d'évaluer l'existence ou non d'une tendance. Les résultats sont présentés dans le Tableau 1. Il est rappelé ici que les tests statistiques ont été réalisés seulement sur la période 2011-2017, en raison de l'important manque de données pour le lévoglucosan pour les années antérieures à cette période.

Les taux de représentativité temporelle (rapport entre le nombre de mois avec des données et le nombre de mois total) pour l'ensemble des données analysées sur cette période sont compris entre 99 et 100% (Annexe 4).

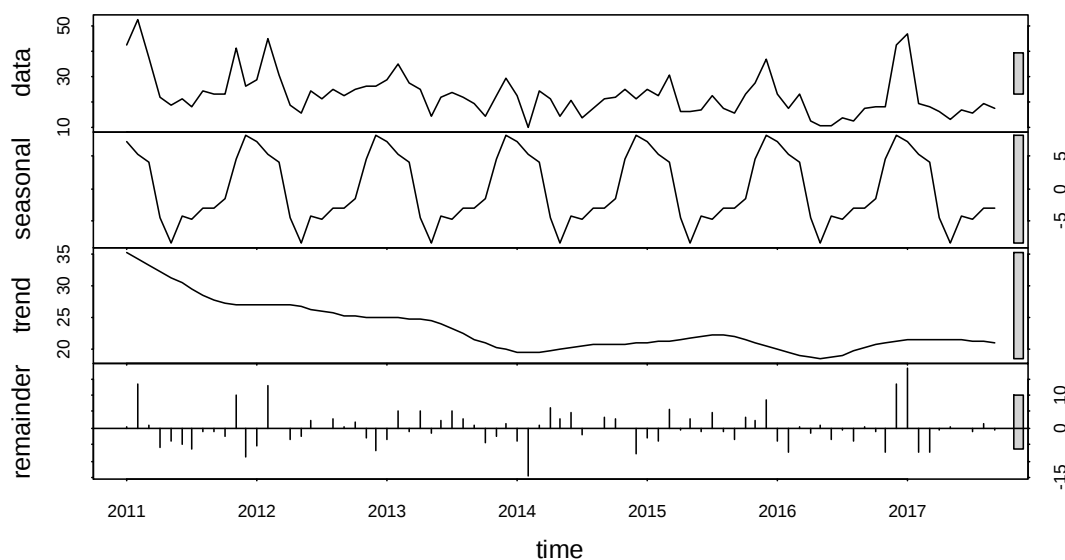


Figure 6 : Décomposition de la série temporelle des concentrations en PM_{10} ($\mu g/m^3$) à Grenoble pour la période 2011-2017

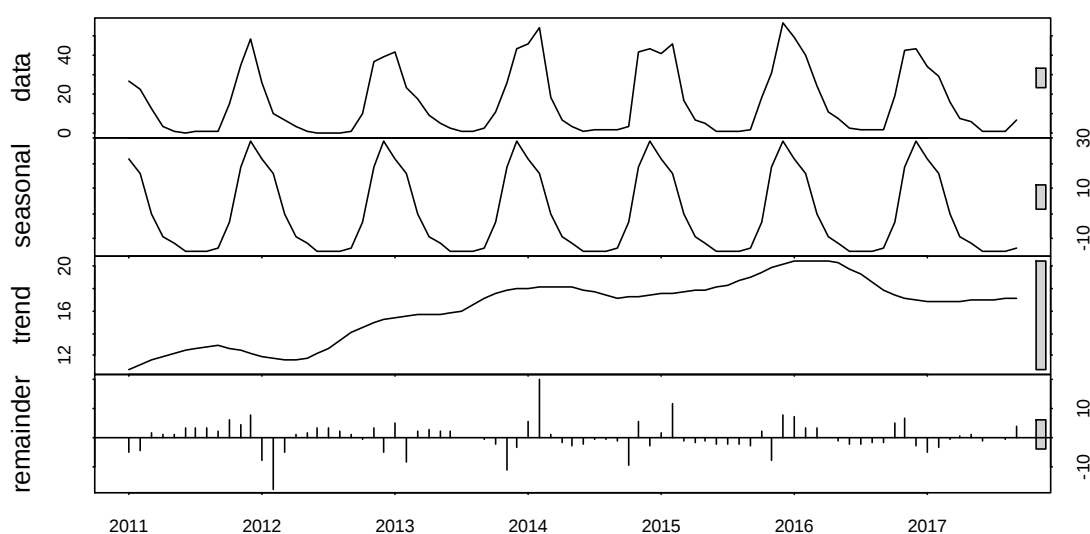


Figure 7 : Décomposition de la série temporelle de $PM_{\text{biomasse}} (f_{\text{var}})/PM_{10}$ (%) à Grenoble pour la période 2011-2017

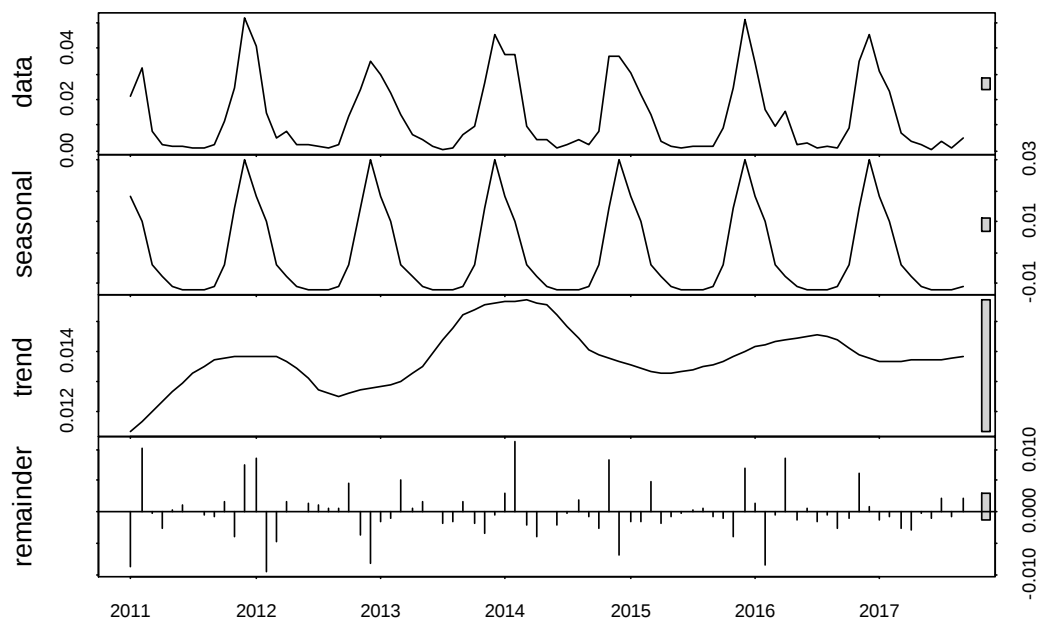


Figure 8 : Décomposition de la série temporelle de B[a]P/PM₁₀ (‰) à Grenoble pour la période 2011-2017

Tableau 1 : Analyse statistique des séries temporelles des substances et ratios de substances de l'étude par Mann-Kendall "saisonnier" sur le site de Grenoble - Les Frênes (2011-2017)

<i>Substances / Ratios de substances</i>	<i>p-value</i>	<i>Tendances ?</i>
PM ₁₀	$8,2 \times 10^{-6}$	Oui ↘
Lévoglucosan	$4,9 \times 10^{-1}$	Non -
OC/lévoglucosan	$6,1 \times 10^{-1}$	Non -
PM _{biomasse} (f _{var})	$1,8 \times 10^{-1}$	Non -
PM _{biomasse} (f _{cst})	$4,9 \times 10^{-1}$	Non -
PM _{biomasse} /PM ₁₀ (f _{var})	$5,8 \times 10^{-5}$	Oui ↗
PM _{biomasse} /PM ₁₀ (f _{cst})	$3,8 \times 10^{-2}$	Oui ↗
EC	$4,5 \times 10^{-7}$	Oui ↘
OM+EC	$4,7 \times 10^{-4}$	Oui ↘
EC/PM ₁₀	$3,4 \times 10^{-1}$	Non -
(OM+EC)/PM ₁₀	$7,0 \times 10^{-3}$	Oui ↗
B[a]P	$4,5 \times 10^{-2}$	Oui ↘
Σ ₇ HAP	$9,1 \times 10^{-4}$	Oui ↘
B[a]P/PM ₁₀	$8,2 \times 10^{-1}$	Non -

L'analyse statistique montre ainsi une tendance significative à la baisse de la concentration en PM₁₀ entre 2011 et 2017. A l'inverse, aucune tendance n'est observée pour les concentrations en lévoglucosan, PM_{biomasse} (quelle que soit la méthode de calcul) ni pour le ratio OC/lévoglucosan. Ces résultats suggèrent que la diminution des PM₁₀ n'est pas liée à une diminution des émissions liées à la combustion de biomasse.

La hausse du ratio $PM_{\text{biomasse}}/PM_{10}$ (pour les 2 méthodes), qui indique une augmentation de la contribution aux PM_{10} des particules issues de la combustion de biomasse, est cohérente avec la tendance à la baisse des concentrations de PM_{10} et l'absence de tendance pour les PM_{biomasse} . En outre, les conclusions similaires obtenues pour les PM_{biomasse} calculés avec f_{var} ou avec f_{cst} révèlent que la méthode de calcul n'a pas eu d'impact sur les conclusions de l'analyse de tendance sur l'ensemble de la période étudiée, malgré les écarts de concentration calculés pour la période avant 2013.

Par ailleurs, la tendance significative claire pour le ratio $PM_{\text{biomasse}}/PM_{10}$ (f_{var}) souligne la pertinence de l'estimation des PM_{biomasse} avec un facteur de conversion variable. En effet, f_{var} permet de prendre en compte des facteurs de variabilité dans les profils d'émission des PM_{biomasse} et ainsi de tenir compte de la variation de la part prise par les émissions liées à la combustion du bois sur la totalité des PM_{10} .

L'analyse statistique pour la fraction carbonée des PM montre une tendance à la baisse sur la période 2011-2017 pour les concentrations de EC et de la fraction totale (EC+OM). L'absence de tendance significative pour le ratio EC/ PM_{10} montre que la contribution du carbone élémentaire aux PM_{10} est sensiblement la même depuis 2011. Par conséquent, la diminution de la concentration du carbone élémentaire se fait au même rythme que celle des PM_{10} . Toutefois, la contribution aux PM_{10} de la fraction carbonée totale est à la hausse, indiquant que la diminution de la part carbonée ne se fait pas au même rythme que celle des PM_{10} . Ce constat confirme les premières observations obtenues à partir des mesures sur filtres (voir sections 3.1.1 et 3.1.2) et les résultats précédents pour ce même site d'étude [2]. Ainsi, le cas de la contribution de la fraction carbonée totale et des PM_{biomasse} est concordant : leur contribution aux PM_{10} présente une tendance à la hausse tandis que les PM_{10} diminuent.

Pour les HAP, les concentrations du B[a]P et de $\Sigma_7\text{HAP}$ ont tendance à diminuer sur la période considérée. Ce résultat confirme la tendance à la baisse du B[a]P à Grenoble déjà constatée entre 2004 et 2010 dans le cadre d'une précédente étude [22]. Le ratio B[a]P/ PM_{10} ne présente aucune tendance significative indiquant que globalement la contribution du B[a]P aux PM_{10} est restée la même entre 2011 et 2017. Les concentrations en B[a]P ont donc diminué au même rythme que les PM_{10} sur cette période. Les sources principales de HAP dans l'air ambiant sont liées de façon prépondérante à la combustion de biomasse mais aussi au trafic routier, à la combustion de gaz ou encore aux sources industrielles [5, 7, 8]. La contribution du B[a]P aux PM_{10} relativement stable depuis 2011, combinée à la baisse des concentrations en EC et PM_{10} et à la hausse de la contribution de PM_{biomasse} aux PM_{10} , suggère que c'est la part des HAP issue des émissions autres que la combustion de biomasse (trafic, industries...) qui a diminué, plutôt que celle liée au chauffage résidentiel bois. Ces tendances sont à confirmer avec la poursuite de l'étude sur ce site et en combinant les données sur le black carbon (BC) qui est désormais mesuré à Grenoble-Les Frênes depuis 2013.

4. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Cette étude a été réalisée à partir de la base de données de la composition chimique des PM_{10} collectées sur filtre entre janvier 2008 et septembre 2017 à Grenoble.

Elle confirme tout d'abord une nette saisonnalité des concentrations du lévoglucosan, en tant que traceur de PM_{biomasse} , ainsi que des concentrations de HAP, avec des maxima de concentrations observés en hiver.

Cette étude a également permis de comparer deux méthodes de calcul pour déterminer les PM_{biomasse} :

- à partir d'un facteur de conversion constant pour toute la série de données, f_{cst} ;
- au moyen d'un facteur de conversion variable d'une année sur l'autre et d'un hiver à l'autre, f_{var} .

L'utilisation du facteur constant ne permet pas de prendre en compte les éventuelles variations des profils chimiques d'émission (liés par exemple à des changements du parc d'appareil de chauffage) et/ou de possibles modifications des procédures d'analyse chimique utilisées d'une année sur l'autre en début de programme. Des écarts allant jusqu'à 90% entre les deux méthodes de calcul ont ainsi été observés. Toutefois, depuis l'optimisation et la stabilisation de la procédure d'analyse du lévoglucosan depuis 2013, les deux méthodes de calcul sont concordantes.

L'utilisation d'un facteur de conversion variable montre des contributions moyennes hivernales de PM_{biomasse} comprises entre 19% (hiver 2009-10) et 34% (hiver 2015-16) des PM_{10} . Les variations observées ne semblent pas directement liées aux variables météorologiques telle que la température moyenne hivernale. Cependant, une analyse plus fine prenant en compte des données météorologiques journalières serait nécessaire. On sait en effet l'importance fondamentale des inversions de températures et de leur durée sur les concentrations des polluants dans les basses couches de l'atmosphère [23].

L'analyse des tendances à long terme indique une baisse significative des concentrations de PM_{10} , mais également de $\Sigma_7\text{HAP}$ et de EC, depuis 2011. A l'inverse, les concentrations de lévoglucosan et de PM_{biomasse} ne présentent pas de tendance significative. En termes de contributions aux PM_{10} , la part des PM_{biomasse} a ainsi logiquement augmenté entre 2011 et 2017. Cette tendance permet également d'expliquer l'augmentation de la contribution de la fraction carbonée (EC + OM) aux PM_{10} . Ces résultats suggèrent enfin une diminution des émissions de HAP et d'EC par les sources autres que la combustion de biomasse (e.g., transport routier, activités industrielles).

Cette étude confirme donc qu'un des principaux leviers d'action pour la réduction des niveaux de PM à Grenoble est d'agir sur les émissions liées à la combustion de biomasse. Dans ce contexte, il apparaît nécessaire de poursuivre ce type d'étude à moyen terme, afin notamment d'aider à la bonne évaluation de l'efficacité des politiques publiques récemment mises en œuvre (dont les « fonds air bois ») à Grenoble et, plus généralement, en zone Rhône-Alpes.

5. REFERENCES

- [1] Favez, O. and Amodeo, T., 2017. Programmes de recherche expérimentaux pour l'étude des sources de PM en air ambiant. Rapport LCSQA, 2017. https://www.lcsqa.org/system/files/rapport/lcsqa2016-veille_biblio_etude_des_sources_cara_2016.pdf
- [2] Favez, O., Albinet, A. and Aujay, R., 2015. Impact de la combustion de biomasse sur les concentrations de PM₁₀ dans les 10 agglomérations du programme CARA au cours de l'hiver 2014-2015 (programme CARA - hiver 2014-2015). LCSQA : <http://www.lcsqa.org/rapport/2015/ineris/impact-combustion-biomasse-concentrations-pm10-programme-cara-hiver-2014-2015>.
- [3] 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). *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 5295-5314.
- [4] Srivastava, D., Tomaz, S., Favez, O., Lanzafame, G. M., Golly, B., Besombes, J.-L., Alleman, L. Y., Jaffrezo, J. L., Jacob, V., Perraudin, E., Villenave, E. and Albinet, A., 2018. Speciation of organic fraction does matter for source apportionment. Part 1: A one-year campaign in Grenoble (France). *Science of the Total Environment* 624, 1598-1611.
- [5] Ravindra, K., Sokhi, R. and Van Grieken, R., 2008. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment* 42, 2895-2921.
- [6] CITEPA, 2017. Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France – Séries sectorielles et analyses étendues. CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique) : <https://www.citepa.org/fr/activites/inventaires-des-emissions/secten>
- [7] Albinet, A. and Balbiani, J., 2013. Mise en œuvre d'une méthodologie d'estimation des sources de HAP par modèle récepteur. Application de la Positive Matrix Factorization (PMF). LCSQA-INERIS : <http://www.lcsqa.org/rapport/2013/ineris/mise-oeuvre-methodologie-estimation-sources-hap-modele-recepteur-application-pos>.
- [8] Ngo, S. and Albinet, A., 2017. Evaluation des sources de HAP particulières : Application d'un modèle PMF en combinant des données aethalomètre (Black Carbon) et HAP. LCSQA-INERIS : <https://www.lcsqa.org/fr/rapport/2016/ineris/evaluation-sources-hap-particulaires-application-modele-pmf-combinant-donnees-ae>
- [9] European Official Journal, Directive 2004/107/CE of the European Parliament and of the Council of 15 December 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. In Official Journal, 2004 ; Vol. L23, pp 3-16.
- [10] AFNOR, Juin 2014. NF EN 12341 - Air ambiant - Méthode normalisée de mesurage gravimétrique pour la détermination de la concentration massique MP10 ou MP2,5 de matière particulaire en suspension. <https://www.boutique.afnor.org/norme/nf-en-12341/air-ambiant-methode-normalisee-de-mesurage-gravimetrique-pour-la->

[determination-de-la-concentration-massique-mp10-ou-mp25-de-
m/article/804671/fa156445](https://www.boutique.afnor.org/norme/nf-en-15549/qualite-de-l-air-methode-normalisee-pour-le-mesurage-de-la-concentration-du-benzoapyrene-dans-l-air-ambiant/article/655247/fa144412)

[11] AFNOR, Juillet 2008. NF EN 15549 - Qualité de l'air - Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration de benzo[a]pyrène dans l'air ambiant. <https://www.boutique.afnor.org/norme/nf-en-15549/qualite-de-l-air-methode-normalisee-pour-le-mesurage-de-la-concentration-du-benzoapyrene-dans-l-air-ambiant/article/655247/fa144412>

[12] AFNOR, Mai 2014. XP/CEN TS 16645 - Air ambiant - Méthode pour la mesure de benz[a]anthracène, benzo[b]fluoranthène, benzo[j]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, dibenz[a,h]anthracène, indeno[1,2,3-cd]pyrène et benzo[ghi]perylène. <https://www.boutique.afnor.org/norme/xp-cen-ts-16645/air-ambiant-mesurage-pour-la-mesure-de-benzaanthracene-benzobfluoranthene-benzojfluoranthene-benzokfluoranthene-di/article/819367/fa173568>

[13] Cavalli, F., Viana, M., Yttri, K. E., Genberg, J., and Putaud, J.-P.: Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol, Atmos. Meas. Tech., 3, 79-89, <https://doi.org/10.5194/amt-3-79-2010>, 2010.

[14] AFNOR, Mai 2017. NF EN 16909 - Air ambiant - Mesurage du carbone élémentaire (EC) et du carbone organique (OC) prélevés sur filtre. <https://www.boutique.afnor.org/norme/pr-nf-en-16909/air-ambiant-mesurage-du-carbone-elementaire-ec-et-du-carbone-organique-oc-deposes-sur-filtre/article/829265/fa182373>

[15] Verlhac, S., Favez, O. and Albinet, A., 2013. Comparaison inter laboratoires organisée pour les laboratoires européens impliqués dans l'analyse du lévoglucosan et de ses isomères. LCSQA. DRC-13-136071-12360A. doi: 10.13140/RG.2.2.16262.47684.

[16] Piot, C., Jaffrezo, J.-L., Cozic, J., Pissot, N., El Haddad, I., Marchand, N., and Besombes, J.-L.: Quantification of levoglucosan and its isomers by High Performance Liquid Chromatography – Electrospray Ionization tandem Mass Spectrometry and its applications to atmospheric and soil samples, Atmos. Meas. Tech., 5, 141-148, <https://doi.org/10.5194/amt-5-141-2012>, 2012.

[17] European Official Journal, Directive 2008/50/CE du Parlement européen et du Conseil du 21 mai 2008 concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe. Official Journal, L152 1-44., 2008.

[18] Albinet, A. and Beauchamp, M., 2014. Contributions et corrélations HAP avec les PM : cartographie nationale (France) et tendances sur le long terme. LCSQA-INERIS: <http://www.lcsqa.org/rapport/2013/ineris/contributions-correlations-hap-pm-cartographie-nationale-france-tendances-long-t>.

[19] Becker, S., Halsall, C J., Tych, W., Hung, H., Attewell, S., Blanchard, P., Li, H., Fellin, P., Stern, G., Billeck, B., and Friesen, S., 2006. Resolving the long-term trends of polycyclic aromatic hydrocarbons in the canadian arctic atmosphere. Environmental Science & Technology, 40, 3217-3222.

- [20] Hirsch, R M., Slack J R., Smith R A., 1982. Techniques of Trend Analysis for Monthly Water Quality Data. Water Resources Research. Vol. 18, 107-121 DOI: 10.1029/WR018i001p00107
- [21] Favez, O., 2015. Bilan des travaux 2014-2015 du programme CARA. LCSQA : <http://www.lcsqa.org/rapport/2015/ineris/programme-cara-bilan-travaux-2014-2015>
- [22] Albinet, A., Beauchamp, M., Harel, G., Malherbe, L., 2012. Surveillance des HAP - Concentrations atmosphériques des HAP au niveau national (France) : cartographie et tendances sur le long terme. LCSQA-INERIS : <http://www.lcsqa.org/rapport/2011/ineris/concentrations-atmospheriques-hap-niveau-national-france-cartographie-tendances->
- [23] Paci, A., Staquet, C., Allard, J., Barral, H., Canut, G., Cohard, J M., Jaffrezo, J L., Martinet, P., Sabatier, T., Troude, F., Arduini, G., Burnet, F., Brun, C., Chemel, C., Dabas, A., Donier, J M., Garrouste, O., Guillot, R., Langeron, Y., Legain, D., Maurel, W., Tzanos, D., Barrau, S., Barret, M., Barrie, J., Belleudy, A., Bouhours, G., Bourriane, T., Chevrier, F., Douffet, T., Etcheberry, J M., Gustave, L., Mazoyer, M., Mercier, S., Moulin, É., Pellan, Y., Piguet, B., Rodier, Q., Zin I., 2016. La campagne Passy-2015 : dynamique atmosphérique et qualité de l'air dans la vallée de l'Arve. Pollution atmosphérique N°231 - 232, <http://odel.irevues.inist.fr/pollution-atmospherique/index.php?id=5903>, <https://doi.org/10.4267/pollution-atmospherique.5903>

6. GLOSSAIRE

Abréviations	Libellés
B[a]A	Benzo[a]anthracène
B[a]P	Benzo[a]pyrène
B[b]F	Benzo[b]fluoranthène
B[j]F	Benzo[j]fluoranthène
B[k]F	Benzo[k]fluoranthène
D[a,h]A	Dibenzo[a,h]anthracène
EC	Carbone élémentaire
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
Ind	Indéno[1,2,3-cd]pyrène
IGE	Institut des Géosciences de l'Environnement
LCME	Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement
OC	Carbone organique
OM	Matière organique
PM	Particulate Matter
PM _{biomasse}	Particules atmosphériques issues de la combustion de biomasse

7. LISTE DES ANNEXES

Annexes	Titres
Annexe 1	Facteurs de conversion des PM _{biomasse}
Annexe 2	Contributions moyennes annuelles aux PM ₁₀
Annexe 3	Décomposition des séries temporelles des substances et ratios de substances analysés
Annexe 4	Représentativité temporelle des substances et rapports de substances étudiés en analyse de tendance

ANNEXE 1 : FACTEURS DE CONVERSION DES $PM_{BIOMASSE}$

Le facteur f_{var} a été déterminé en calculant la moyenne des 3 valeurs minimales du ratio journalier OC/lévoglucosan de chaque année (pour les données annuelles) ou de chaque hiver (pour les données hivernales). Le facteur f_{cst} , a été déterminé en calculant le percentile 10 du ratio journalier OC/lévoglucosan de toutes les données (pour les données annuelles) ou des données hivernales.

Données annuelles :

Années	f_{var}	f_{cst}
2008	7,16	6,81
2009	5,65	
2010	4,01	
2011	4,96	
2012	2,87	
2013	4,63	
2014	5,83	
2015	5,56	
2016	5,91	
2017	6,10	

Données hivernales :

Hivers	f_{var}	f_{cst}
Hiver 08-09	7,16	6,12
Hiver 09-10	3,56	
Hiver 10-11	8,91	
Hiver 11-12	4,80	
Hiver 12-13	2,87	
Hiver 13-14	5,75	
Hiver 14-15	5,86	
Hiver 15-16	5,61	
Hiver 16-17	5,92	

Aucune donnée pour les concentrations en lévoglucosan n'est disponible de mai 2010 à mi-janvier 2011 ainsi qu'en février 2011. Les mois d'hiver étant les mois qui montrent les plus fortes concentrations en lévoglucosan, le manque de données durant cette période induit une valeur de f_{var} durant l'hiver 2010-2011 supérieure à celles des autres hivers.

ANNEXE 2 : CONTRIBUTIONS MOYENNES ANNUELLES AUX PM_{10}

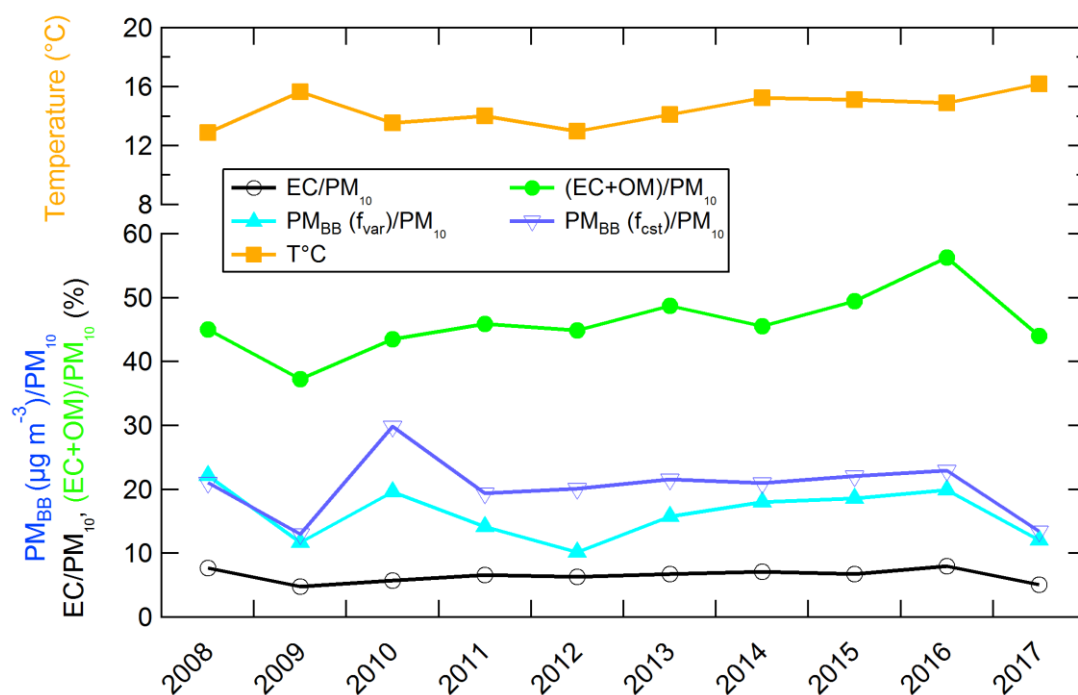
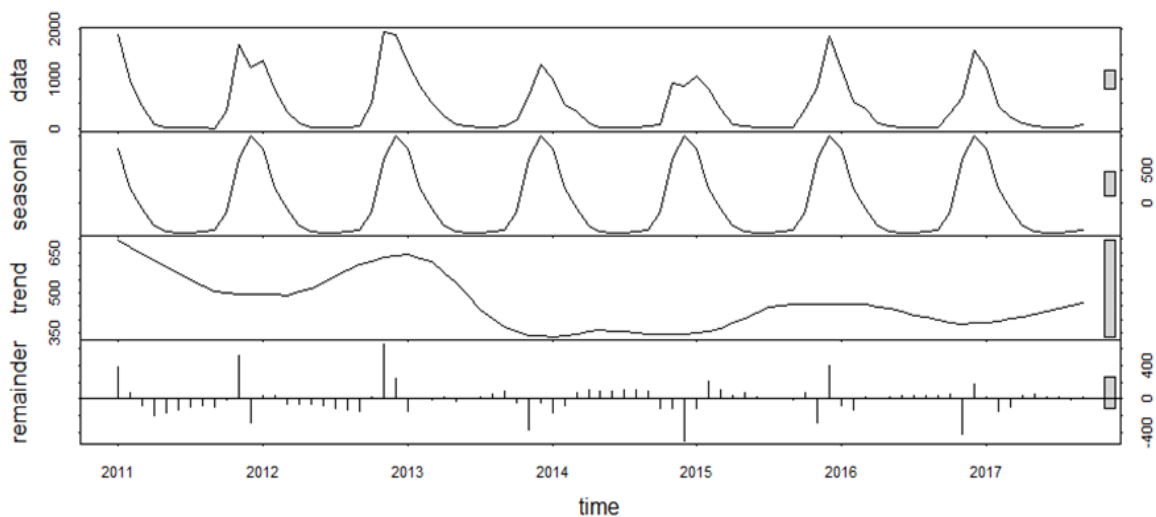


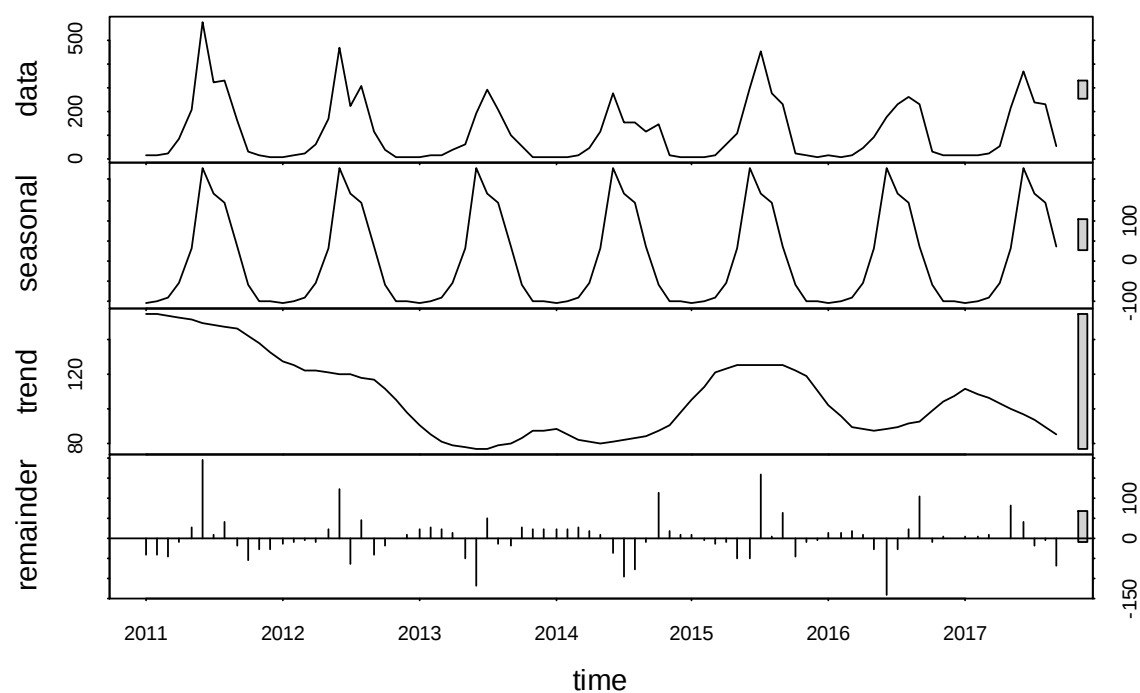
Figure A1 : Evolution temporelle, en moyenne annuelle, des contributions moyennes journalières de PM_{biomasse} aux PM_{10} (calculées avec f_{cst} et f_{var}), de la fraction carbonée (EC+OM) et de EC comparées à la température moyenne (°C) à Grenoble entre 2008 et 2017.

ANNEXE 3 : DECOMPOSITION DES SERIES TEMPORELLES DES SUBSTANCES ET RAPPORTS DE SUBSTANCES ANALYSES

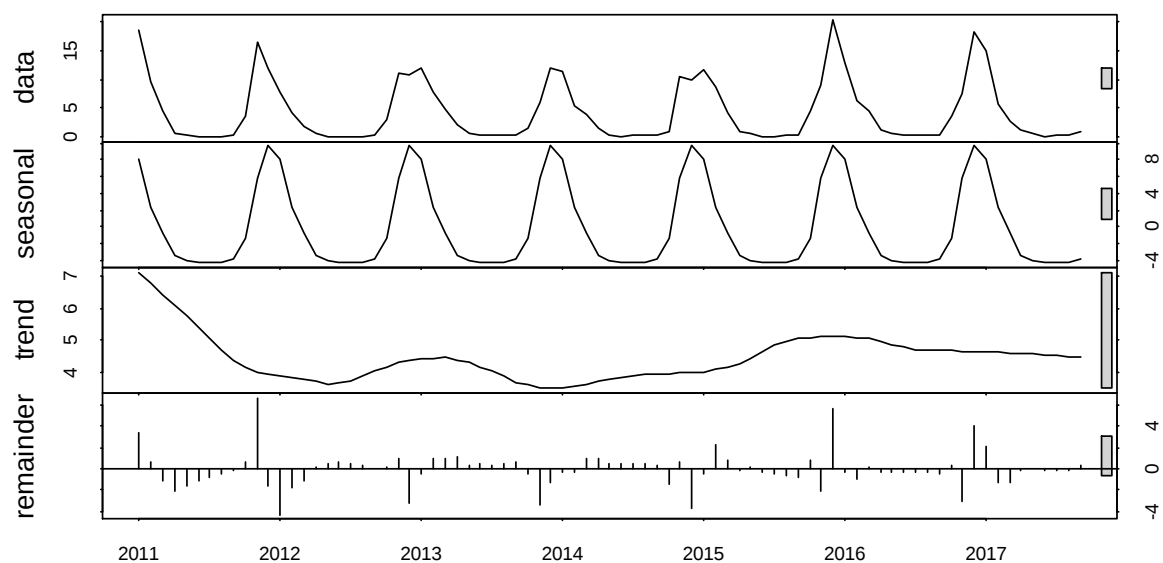
Lévoglucosan (ng/m³)



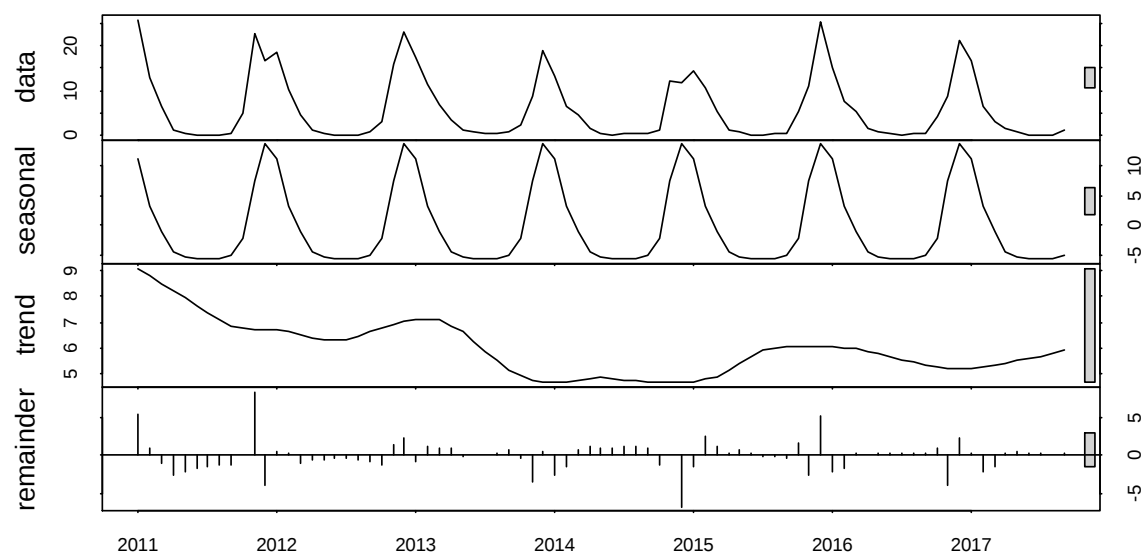
OC/Lévoglucosan



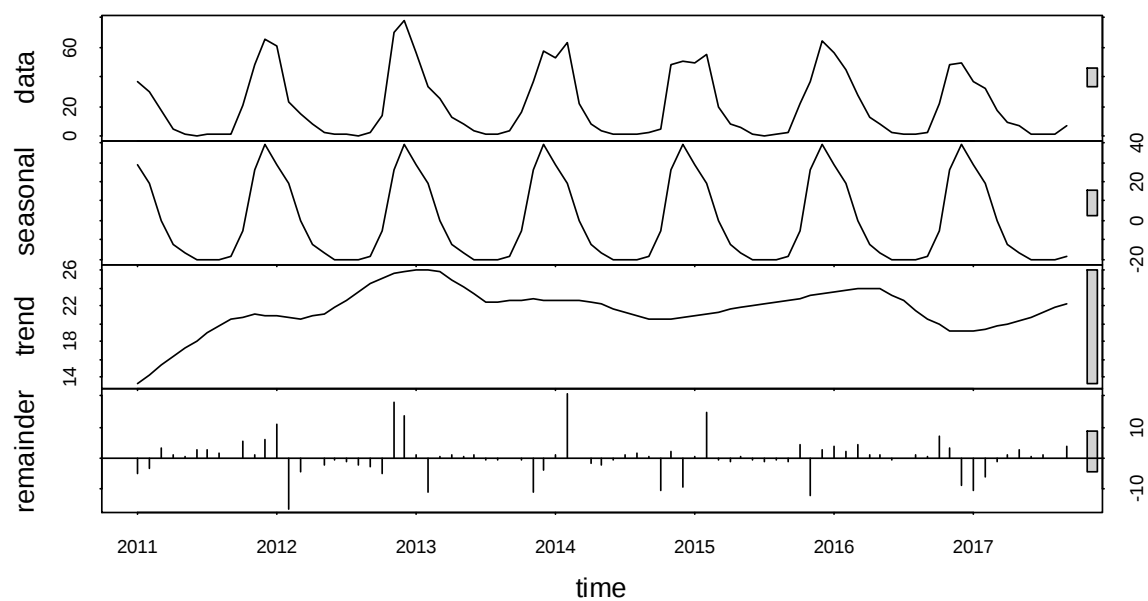
PM_{biomasse} (f_{var}) (µg/m³)



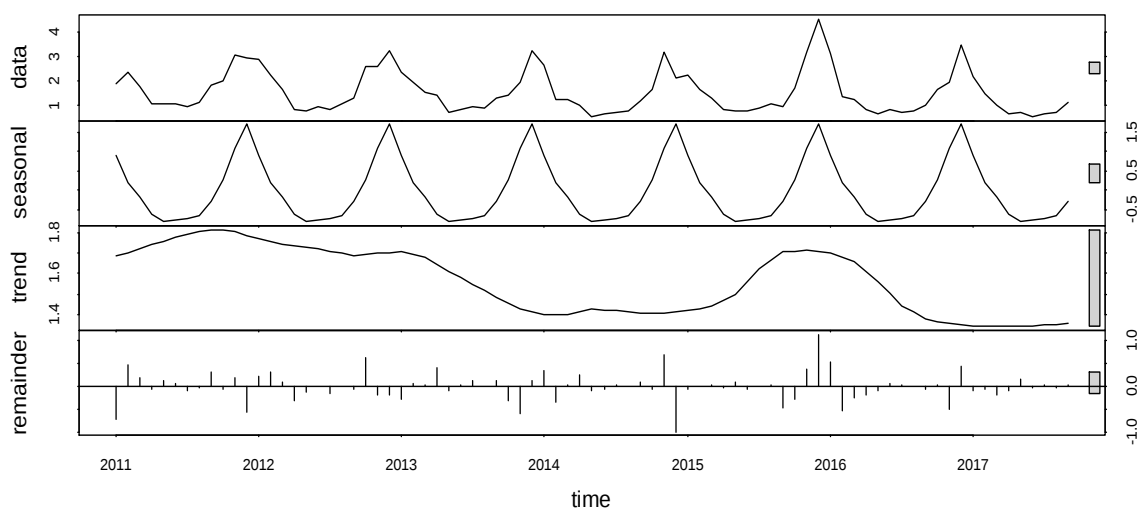
PM_{biomasse} (f_{cst}) (µg/m³)



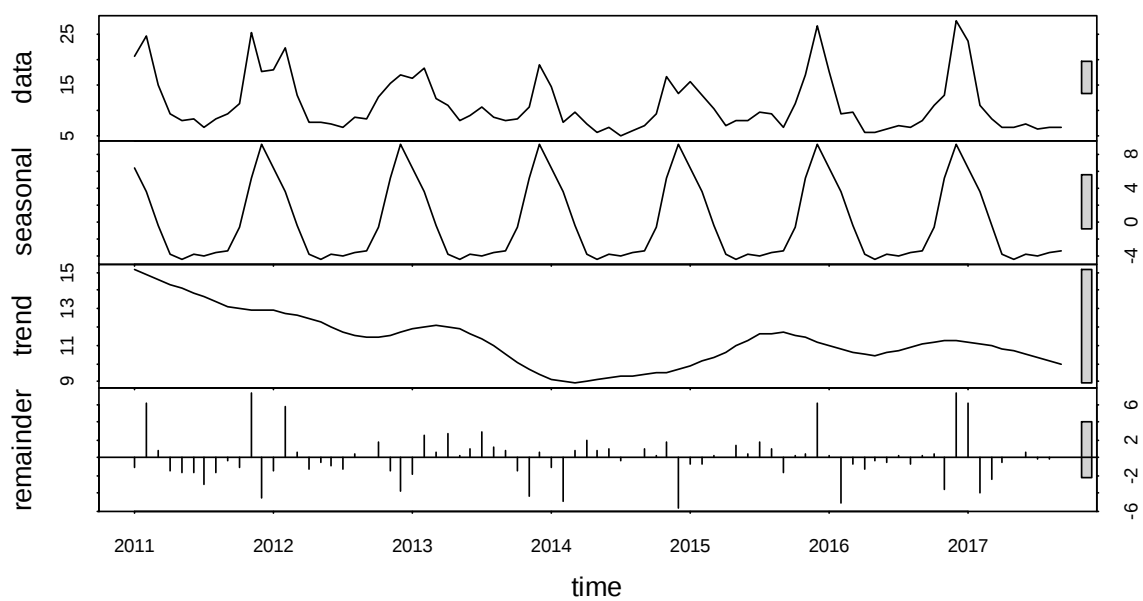
PM_{biomasse}(f_{cst})/PM₁₀



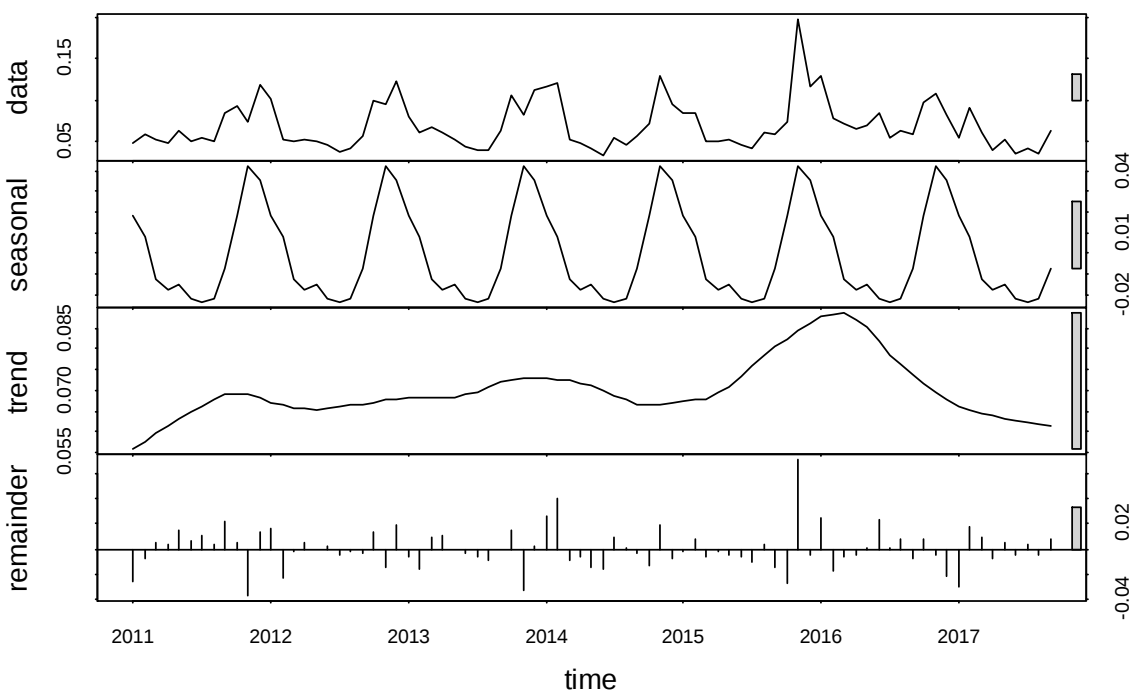
EC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)



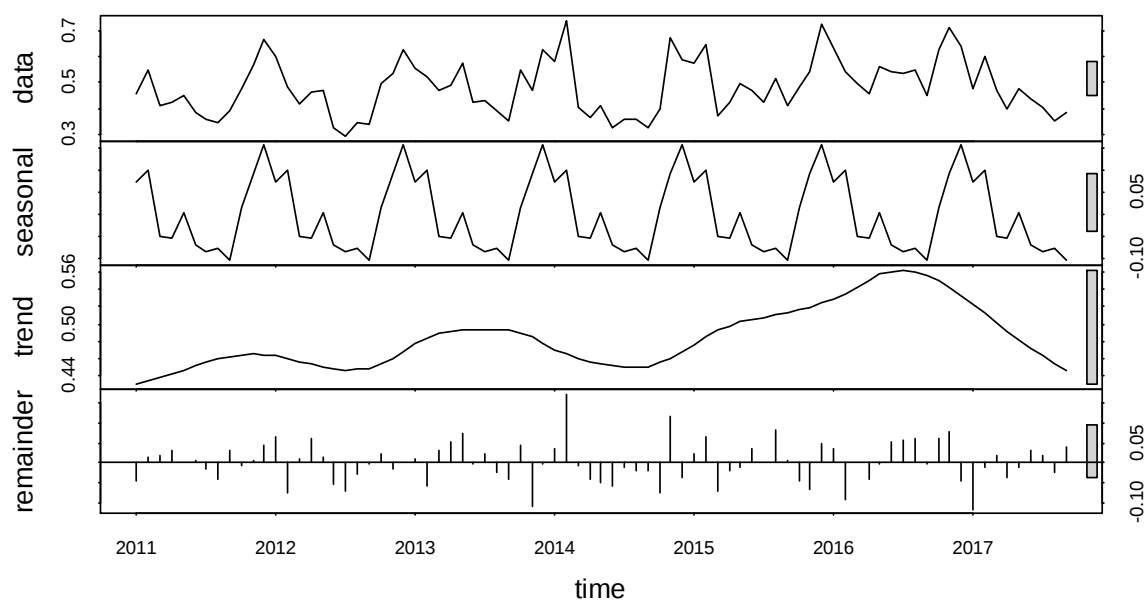
OM+EC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)



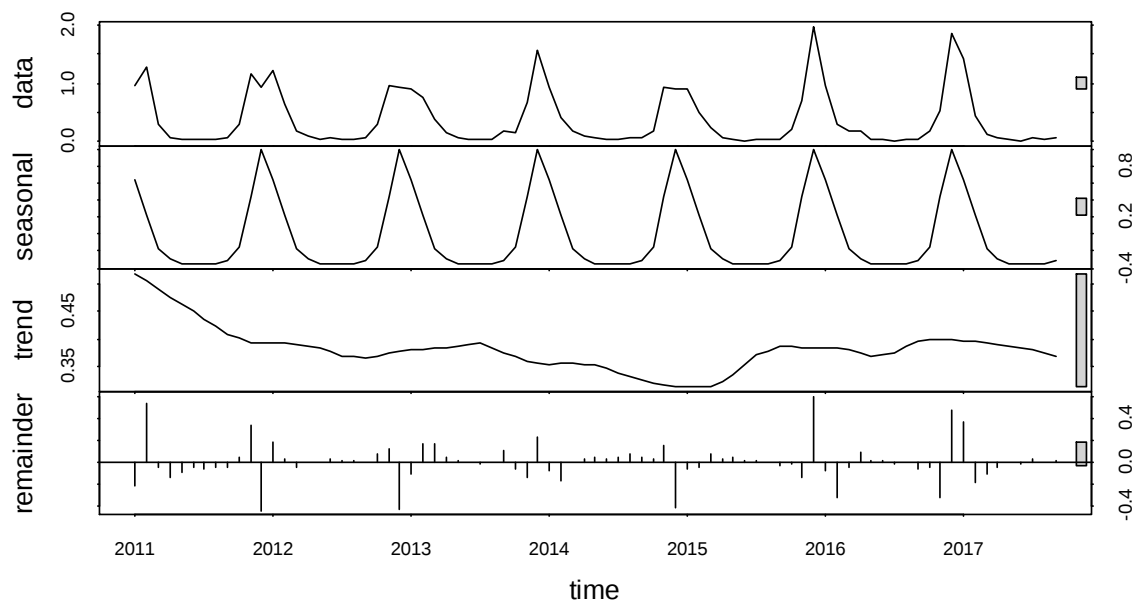
EC/PM₁₀



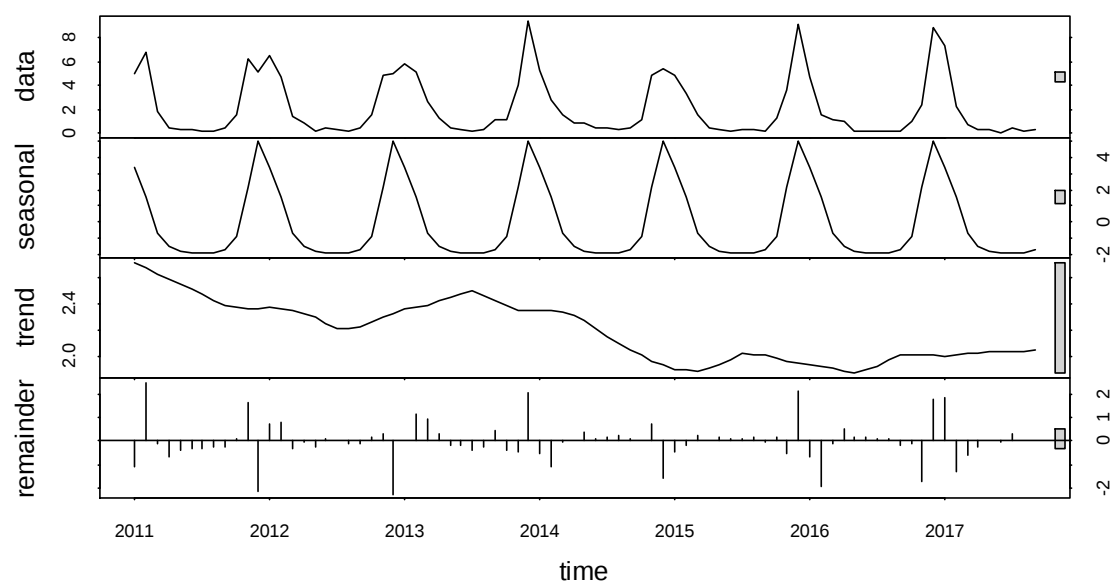
(OM+EC)/PM₁₀



B[a]P (ng/m³)



$\Sigma_7\text{HAP (ng/m}^3\text{)}$



ANNEXE 4 : REPRESENTATIVITE TEMPORELLE DES CONCENTRATIONS DE SUBSTANCES ET DES RATIOS DE SUBSTANCES ETUDIES EN ANALYSE DE TENDANCE

Substances ou Ratio de substances	Taux de représentativité (%)*
Lévoglucosan	99
B[a]P	100
PM ₁₀	100
EC	100
EC+OM	100
EC/PM ₁₀	100
(EC+OM)/PM ₁₀	100
OC/Lévoglucosan	99
PM _{biomasse}	99
PM _{biomasse} /PM ₁₀	99
Σ ₇ HAP	100
B[a]P/PM ₁₀	100

* rapport entre le nombre de mois avec des données et le nombre de mois total étudié



direction et secrétariat du LCSQA

INERIS - parc technologique Alata - BP 2 - F60550 Verneuil-en-Halatte
tél. 03 44 55 64 04 - www.lcsqa.org