



# Déconvolution des sources de particules de combustion de biomasse

SODEMASS: recherche de marqueurs ou de signatures chimiques spécifiques du chauffage domestique au bois et du brûlage à l'air libre de déchets verts

**RAPPORT** 









# REMERCIEMENTS

# Essais et analyses:

Denis VAN-ELSUVE, Nicolas KAROSKI, Adrien DERMIGNY, Pascal DUBOIS, Robin AUJAY, Nathalie BOCQUET, Jean-Pierre BERTRAND, Thierry DURUSSEL, Christian MALVAUX, Stéphane MANIA, Camille NOBLET, Alexandre ALBINET (INERIS), Marie LEMIRE, Mathieu PIN (LCME)

# Rédaction, vérification et approbation

Rédaction: Alexandre ALBINET, Camille NOBLET, Serge COLLET, François LESTREMAU,

(INERIS), Jean-Luc BESOMBES (LCME)

Vérification: Hugues BIAUDET, Isaline FRABOULET, (INERIS)

Approbation: Marc DURIF (INERIS)

Coordination technique - ADEME Isabelle AUGEVEN-BOUR Florence PROHARAM

# CITATION DE CE RAPPORT

ALBINET Alexandre, NOBLET Camille, COLLET Serge, LESTREMAU François, BESOMBES Jean-Luc, 2021. Déconvolution des sources de particules de combustion de biomasse. SODEMASS : Recherche de marqueurs ou de signatures chimiques spécifiques du chauffage domestique au bois et du brûlage à l'air libre de déchets verts. Rapport. 104 pages.

Cet ouvrage est disponible en ligne www.ademe.fr/mediatheque et www.Ineris.fr

Une synthèse et une base de données (Annexe 6 dans un tableur Excell) sont également disponibles.

Toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite selon le Code de la propriété intellectuelle (art. L 122-4) et constitue une contrefaçon réprimée par le Code pénal. Seules sont autorisées (art. 122-5) les copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé de copiste et non destinées à une utilisation collective, ainsi que les analyses et courtes citations justifiées par le caractère critique, pédagogique ou d'information de l'œuvre à laquelle elles sont incorporées, sous réserve, toutefois, du respect des dispositions des articles L 122-10 à L 122-12 du même Code, relatives à la reproduction par reprographie.

# Ce document est diffusé par l'ADEME

## **ADEME**

20, avenue du Grésillé BP 90 406 | 49004 Angers Cedex 01

Numéro de contrat : 1762C0003

Référence Ineris: DRC-20-163898-03123A

Étude réalisée par l'Ineris et le LCME. Projet cofinancé par l'ADEME

Projet de recherche coordonné par : Alexandre ALBINET, Ingénieur - Direction des Risques Chroniques - Méthodes et développements en analyses pour l'environnement et Serge COLLET, Ingénieur - Direction des Risques Chroniques -Caractérisation des émissions atmosphériques et aqueuses

Appel à projet de recherche : Connaissance, réduction à la source et traitement des émissions dans l'air (CORTEA)

Coordination technique - ADEME : Isabelle AUGEVEN-BOUR ingénieur Direction Ville et Territoire Durable - Service Qualité de l'Air

# **SOMMAIRE**

| R  | ÉSUMI                            |  | 5        |
|----|----------------------------------|--|----------|
| A  | BSTRA                            | .ст  | 6        |
|    | 1.1. C                           | ntexte du projetontexte généralositionnement du projet et objectifs  | 7        |
| 2. |                                  |  |          |
|    |                                  | t de l'art   |          |
|    |                                  | arqueurs moléculaires de la combustion de biomasse   |          |
| •  | 2.2. A <sub>l</sub>              | pproche d'analyses chimiques non ciblées   | 11       |
| 3. | Mat                              | ériels et méthodes   | 13       |
|    | 3.1. Es                          | ssais de combustion de biomasse  | 13       |
|    | 3.1.1.                           | Description de la chambre de combustion  | 13       |
|    | 3.1.2.                           | Choix des foyers et conditions d'utilisation   |          |
|    | 3.1.3.                           | Choix des combustibles   |          |
|    | 3.1.4.                           | Essais de combustion   |          |
|    | 3.2. M                           | esures et prélèvements   |          |
|    | 3.2.1.                           | Mesures à l'émission   |          |
|    | 3.2.2.                           | Mesure après dilution  |          |
|    |                                  | aractérisation chimique des échantillons de particules   |          |
|    | 3.3.1.                           | Analyses chimiques ciblées   |          |
|    | 3.3.1<br>3.3.1<br><b>3.3.2</b> . | Protocoles analytiques      Assurance et contrôle qualité des analyses ciblées      Analyses chimiques non-ciblées | 19       |
|    | 3.3.2                            | .1. Optimisation de la méthode d'extraction et d'analyse des échantillons  | 20<br>20 |
|    | 3.4. C                           | alculs des facteurs de dilution et d'émission  | 266      |
|    | 3.4.1.                           | Détermination des facteurs de dilution   |          |
|    | 3.4.2.                           | Détermination des facteurs d'émissions et base de données  |          |
|    | 3.4.3.                           | Traitement et analyse statistique des données obtenues en analyse non ciblée                                       |          |
|    | 3.4.3<br>3.4.3                   |  |          |
| 4. | Rés                              | sultats et discussion  | 28       |
|    | 4.1. Tá                          | nux de dilution  | 28       |
|    |                                  | acteurs d'émission des principaux polluants, comparaison avec la litte   |          |
|    | 4.2.1.                           | Représentativité des facteurs d'émissions : influence du tirage et de l'humidité d                                 |          |
|    | 4.2.2.                           | Facteurs d'émission des foyers domestiques   |          |
|    | 4.2.2<br>4.2.2                   |  |          |

| 4.2.2                   |   | 355                    |
|-------------------------|---|------------------------|
| 4.2.2<br><b>4.2.3</b> . | 1. Total carbon (TC), Elemental carbon (EC), Organic carbon (OC)  |                        |
| 4.2.3                   | Particules (PM)   | 388                    |
| 4.2.3<br>4.2.3          |   |                        |
|                         |   |                        |
|                         | ntification de composés marqueurs ou de profils chimiques particulaire<br>les                             |                        |
| 4.3.1.                  | Résultats à partir des analyses ciblées   |                        |
| 4.3.1                   | ·   |                        |
| 4.3.1                   |   | 433                    |
| 4.3.1<br>4.3.1          |   |                        |
| 4.3.1                   |   | <del>4</del> 33<br>477 |
| 4.3.1                   | S. Bilan des analyses ciblées   | 488                    |
| 4.3.2.                  | Résultats à partir des analyses non ciblées   | 49                     |
| 4.3.2                   |   |                        |
| 4.3.2                   | =   |                        |
| 4.3.2<br>l'air          | 3. Comparaison des empreintes chimiques du chauffage résidentiel bois et du brûla<br>pre de déchets verts |                        |
| 4.3.2                   |   | on                     |
| 4.4. A<br>de bion       | plicabilité pour la déconvolution et l'évaluation des sources de combust<br>esse dans l'air ambiant ?     | ion<br>.588            |
| 5. Co                   | clusions et perspectives  | . 59                   |
| Référen                 | es bibliographiques   | 611                    |
| Index de                | s tableaux et figures   | 733                    |
| Sigles e                | acronymes   | . 76                   |
| Liste de                | annexes   | .78                    |

# RÉSUMÉ

La combustion de la biomasse est une source majeure de particules (PM) dans l'air ambiant. L'évaluation de sa contribution aux concentrations de PM est essentielle en termes de gestion de la qualité de l'air. A ce jour, la discrimination des sources « chauffage résidentiel au bois » et « brûlage de déchets verts à l'air libre » (feux de jardin) est cependant difficilement réalisable. Ainsi, outre l'évaluation des facteurs d'émission d'espèces clés (PM, CO, EC, OC, HAP, levoglucosan et ses isomères, les dérivés du guaiacyl et du syringyl, alcanes, polyols et sucres alcools), le principal objectif du projet SODEMASS est d'identifier des marqueurs moléculaires organiques spécifiques et/ou des signatures chimiques de ces deux sources d'émission.

Différents essais ont été réalisés dans une large chambre de combustion permettant de simuler les conditions réelles de dilution de l'air ambiant. Deux appareils de chauffage résidentiel (poêle à bûches et foyer ouvert) ont été testés suivant différentes allures (nominale ou réduite) avec pour combustible un mélange de hêtre, chêne et charme, en faisant varier l'humidité du bois.

Les expériences de brûlage de déchets verts ont été réalisées en utilisant deux types de matériaux : feuilles d'arbres et tailles de haies.

La combustion de bûches de bois à l'air libre a aussi été testée.

Les échantillons de particules collectés ont été caractérisés à l'aide d'approches d'analyses ciblées et non ciblées (spectrométrie de masse à haute résolution).

Des résultats intéressants pour les analyses ciblées (indice de parité des alcanes, rapport lévoglucosan/mannosan, abondance du sinapylaldéhyde, de l'érythritol et du sorbitol) ont pu être mis en évidence. Cependant, ces indicateurs ne semblent pas assez spécifiques pour permettre une discrimination claire des deux sources de combustion de biomasse dans l'air ambiant.

L'approche non ciblée a été réalisée à partir d'analyses par chromatographie liquide couplé à la spectrométrie de masse à temps de vol (LC-Q-ToF-MS). Le protocole d'extraction et d'analyse des échantillons a été optimisé à dessein afin de détecter le plus grand nombre d'espèces possible.

Après validation des données, les empreintes chimiques obtenues ont été comparées en combinant diverses analyses statistiques. Neuf marqueurs (temps de rétention, masse moléculaire et formule brute) caractéristiques de chaque source de combustion de biomasse (sept pour le brûlage de déchets verts et deux pour la combustion dans des appareils de chauffage résidentiel au bois) ont finalement été mis en évidence. Ils pourront être utilisés ultérieurement lors d'études de sources de particules.

# **ABSTRACT**

Biomass burning is a significant source of particulate matter (PM) in ambient air. Its accurate source apportionment is of major concern for air quality policymakers. To date, the discrimination between residential wood burning and green waste burning (garden fires) PM is difficult and rarely achieved. Besides the evaluation of key species emission factors (PM, CO, EC, OC, PAHs, levoglucosan and its isomers, guaiacyl and syringyl derivatives, alkanes, polyols and sugar alcohols) the main objective of the SODEMASS research project is to identify specific organic molecular markers and/or chemical patterns of both biomass burning sources that can be further used in PM source apportionment studies.

Several experiments have been performed in "real" conditions in a large combustion chamber facility to simulate the ambient air dilution conditions. Two wood combustion appliances, such as a residential wood log stove and a fireplace, under different output conditions (nominal vs reduced) and wood log moisture content (mix of species including beech, oak and hornbeam), have been tested.

The green waste burning experiments have been carried out using two kinds of burning materials such as tree leaves and hedge trimming.

Open wood burning experiments using wood logs were also performed.

PM samples have been characterized using both, targeted and non-targeted (high resolution mass spectrometry) approaches.

The targeted analyses showed interesting results on alkanes fingerprints (carbon preference index), levoglucosan/mannosan ratio, sinapylaldehyde, erythritol and sorbitol abundances. However, as they are not specific enough, such measurements do not allow for an effective discrimination between both biomass burning sources in ambient air.

Non-targeted screening strategy was achieved using liquid chromatography coupled with quadrupole-time of flight-MS (GC/LC-Q-ToF-MS). The extraction (solvent, evaporation step...) and analytical protocols (chromatographic and MS conditions) were optimized to detect as many species as possible.

Following a key stage of data validation, the chemical fingerprints obtained were compared by combining different statistical analyses. Nine markers (retention time, molecular mass and formula) characteristic of each biomass burning source (seven of green waste burning and two of residential heating) have finally been highlighted and will be further used for PM source apportionment purposes.

# 1. Contexte du projet

# 1.1. Contexte général

Les particules de l'air ambiant (particulate matter (PM) en anglais, aérosols) constituent l'une des classes de polluants atmosphériques les plus préoccupantes en matière de santé publique. Les niveaux ambiants de particules fines (PM<sub>2.5</sub>) sont responsables d'une baisse de l'espérance de vie de près de 8,6 mois en moyenne sur le territoire de l'Union Européenne (Declercq et al., 2012; Pascal et al., 2013). Pour la France, les bénéfices d'une réduction de concentrations atmosphériques des PM2.5 à la valeur guide recommandée par l'OMS de 10 μg m<sup>-3</sup> ont été estimés à un gain d'espérance de vie à 30 ans compris entre 3,6 et 7,5 mois (Declercq et al., 2012; Pascal et al., 2013). De plus, il a été démontré qu'on ne peut trouver de seuil au-dessous duquel il n'y aurait pas d'impact sanitaire, et que ce sont les expositions fréquentes à des niveaux modérés de pollution qui ont plus d'impact sanitaire (ANSES, 2019; WHO, 2005; WHO (REVIHAAP), 2013). Enfin, une étude de Santé Publique France de 2016 évaluait à au moins 48 000 le nombre de leurs victimes annuelles en France (Medina et al., 2016).

Ces constats ont servi de base au renforcement de la législation européenne sur la qualité de l'air ambiant en matière de PM<sub>2.5</sub> (Directive Européenne 2008/105/CE) (European Official Journal, 2008), ainsi qu'à l'élaboration d'objectifs nationaux allant au-delà de cette réglementation européenne à relativement court terme. Ces objectifs sont décrits notamment par le PNSE3 (plan national santé environnement) notamment sur l'amélioration des connaissances liées à la qualité de l'air à différentes échelles et sur la caractérisation des sources de PM (Action n°52). Cet objectif est repris dans le PNSQA (plan national de surveillance de la qualité de l'air) où un des objectifs phares est de mieux tracer l'origine des pollutions en particulier lors des épisodes de pollution et notamment pour les particules.

Selon l'inventaire du CITEPA (CITEPA, 2019) le secteur qui contribue le plus aux émissions primaires de PM<sub>2.5</sub> en France est le secteur résidentiel/tertiaire (50%), et en particulier le chauffage résidentiel (notamment au bois) et les feux ouverts (feux de jardin, écobuage, feux criminels...). Dans ce secteur, 92 % des émissions de particules sont des particules fines (PM<sub>2,5</sub>).

Ainsi, la combustion de biomasse du secteur résidentiel au sens large (chauffage résidentiel et feux ouverts) a une part prépondérante sur les niveaux de concentration en PM2,5, notamment en période hivernale dans les zones où ces sources sont présentes. Cependant, compte tenu des connaissances scientifiques actuelles, il est pour l'heure très difficile, voire impossible, de pouvoir distinguer les contributions aux concentrations en PM2,5 issues du chauffage résidentiel au bois à proprement parler, de celui du brûlage à l'air libre (feux ouverts).

# 1.2. Positionnement du projet et objectifs

Ce n'est que depuis le milieu des années 1990 que l'ensemble de la communauté scientifique internationale a commencé à prendre réellement conscience de l'impact du chauffage résidentiel au bois, et de la combustion de biomasse au sens large, sur la qualité de l'air. De nombreuses études ont depuis montré que ce type d'émissions constitue une source majeure de PM<sub>2.5</sub> en hiver, aussi bien en zone rurale qu'en milieu urbain (Denier van der Gon et al., 2015; Fuller et al., 2014; Herich et al., 2014; Kotchenruther, 2016; Lanz et al., 2010; Maenhaut et al., 2012; Puxbaum et al., 2007; Saarikoski et al., 2008; Viana et al., 2016; Vicente and Alves, 2018).

En France, cette thématique a été abordée lors de différents programmes de recherche antérieurs (e.g. POVA, PUFFIN, FORMES, MEGAPOLI, PARTICUL'AIR, PREQUALIF, REBECCA, DECOMBIO, SOURCES) ainsi que lors d'études régionales (Part'AERA, Lanslebourg, etc.) (Amodeo et al., 2017). A la demande du Ministère de l'Environnement, le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'air (LCSQA) mène, depuis 2006, des études dédiées à l'impact du chauffage au bois sur la qualité de l'air dans les grandes agglomérations françaises. Elles sont intégrées dans le programme national CARA sur la caractérisation chimique des particules et l'étude de leurs sources dans l'air ambiant (Favez, 2019; Favez and Leoz, 2014). L'ensemble de ces programmes de recherche et de surveillance souligne le rôle majeur de la combustion de biomasse sur la détérioration de la qualité de l'air en milieu urbain dans certaines régions en période hivernale, avec, par exemple des contributions relatives aux concentrations de PM<sub>10</sub> ou PM<sub>2,5</sub> de l'ordre de 20 % à Paris et supérieures à 50 % à Grenoble ou Talence, voire 70 % à Chamonix (Bressi et al., 2013; Crippa et al., 2013; Favez et al., 2009, 2010, 2015; Ngo et al., 2018; Petit et al., 2014; Srivastava et al., 2018; Waked et al., 2014; Weber et al., 2019; Zhang et al., 2019).

Toutefois, ces études se basent essentiellement sur des mesures réalisées en zone réceptrice, c'est-à-dire loin des sources, impactée par un mélange « moyen » d'aérosols issus de la combustion de différents types de bois et lors de différents régimes de combustion. Aucune ne fait cependant état d'une

distinction effective entre les sources « chauffage résidentiel au bois » et « combustion à l'air libre de déchets verts (feux de jardin) ».

Notons que même si le brûlage à l'air libre de déchets de jardin est interdit en France et dans de nombreux autres pays Européens mais également aux Etats-Unis et au Canada, cette pratique est toujours communément observée (Cogut, 2017; Eades et al., 2020; Mihai et al., 2019; Wiesen and Ciceu, 2018). Par exemple, en France, elle représente de l'ordre de 1 million de tonnes de déchets verts brulés chaque année et en Angleterre et Roumanie, de l'ordre de 0,2 à 0,4 kg foyer¹ jour¹ brûlé dans les zones rurales (Eades et al., 2020; INDDIGO et al., 2008; Mihai et al., 2019).

Compte tenu de ses spécificités, la « combustion à l'air libre de déchets verts (feux de jardin) » engendre probablement une composition chimique caractéristique des particules émises. Cependant, pour l'heure, peu d'études se sont focalisées spécifiquement sur la comparaison directe croisée de la composition chimique de l'aérosol émis par les sources « chauffage résidentiel au bois » et « brûlage à l'air libre de déchets verts ».

Ce projet vise donc à pallier ce manque, au-delà du peu de données disponibles dans la littérature, afin de proposer à terme des éléments (marqueurs ou profils chimiques) permettant la déconvolution effective de ces deux sources de PM dans l'air ambiant.

Ainsi, ce projet vise à apporter une meilleure connaissance de la contribution respective des sources « chauffage résidentiel au bois » et « brûlage à l'air libre de déchets verts » à la qualité de l'air ambiant par la recherche et l'identification de marqueurs ou de profils chimiques spécifiques à celles-ci, grâce à la réalisation d'essais de combustion en conditions quasi-réelles, à l'utilisation de techniques d'analyses des échantillons de PM traditionnelles (analyses ciblées) ainsi que par le développement et la mise en œuvre d'approches analytiques (analyses non-ciblées, non-target screening, NTS) puis de traitement de données innovants (comparaison d'empreintes chimiques).

De façon plus détaillée, les objectifs de ces travaux sont donc d'apporter de nouveaux éléments nécessaires à :

- 1. Une identification de composés marqueurs ou de signatures chimiques caractéristiques des sources « chauffage résidentiel au bois » et « brûlage à l'air libre de déchets verts »,
- 2. Une meilleure caractérisation des émissions de polluants des foyers domestiques et des brûlages à l'air libre de déchets verts,
- 3. L'élaboration d'une méthodologie de distinction des sources « chauffage résidentiel au bois » et « brûlage à l'air libre de déchets verts ».

Les approches analytiques non ciblées (NTS) et de comparaison d'empreintes chimiques sont encore peu utilisées dans le domaine de la chimie atmosphérique et de la caractérisation des PM. L'analyse non ciblée nécessite la mise en place d'une méthodologie analytique spécifique avec l'adaptation des stratégies analytiques plus traditionnelles d'analyses ciblées.

Ainsi, un des objectifs des travaux présentés ici a été de réaliser le développement d'un protocole complet [extraction et analyse (séparation et détection des composés) par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse haute résolution (LC-HRMS)] adapté à l'analyse non ciblée des échantillons de PM issus de la combustion de biomasse. Cette étape est cruciale afin de préserver la représentativité globale et de conserver le maximum d'informations provenant des échantillons. Elle permettra ainsi un traitement de données par comparaison d'empreintes chimiques afin de mettre en évidence des caractéristiques chimiques propres à chacune des sources de combustion de biomasse étudiées.

# 2. Etat de l'art

# 2.1. Marqueurs moléculaires de la combustion de biomasse

Différentes espèces chimiques organiques (marqueurs moléculaires) sont communément utilisées pour l'estimation de la contribution de la combustion de biomasse aux PM dans l'air ambiant, tels que les sucres anhydrides comme le levoglucosan (Simoneit, 2002; Simoneit et al., 1999). D'autres composés chimiques peuvent être considérés, tels que ceux issus de l'altération thermique de la lignine comme les dérivés guaiacyl et syringyl (Hawthorne et al., 1988, 1989; Nolte et al., 2001; Oros and Simoneit, 1999; Simoneit et al., 1993; Simpson et al., 2005). Ils offrent également la possibilité de distinguer les combustions de bois tendres de celles de bois durs. Le bois tendre ou résineux regroupant les conifères présente une proportion élevée en produits dérivés de guaiacyl, alors que le bois dur ou feuillu est enrichi en produits dérivés syringyl (Rogge et al., 1998; Simoneit et al., 1993). Cette distinction est toutefois qualitative.

D'une manière générale, le brûlage à l'air libre correspond à des conditions de combustion très médiocres conduisant à des émissions de polluants importantes. La combustion de la biomasse à l'air libre se déroule en deux phases : une phase de combustion vive (feu chaud avec présence de flamme) et une phase de combustion lente (feu couvant sans flamme). Etant donné que l'essentiel de la matière est brûlé lors de la période de combustion vive, les émissions de polluants proviennent en général essentiellement de cette phase, même si les concentrations en polluants sont plus importantes lors d'un feu couvant (Lacaux et al., 1995).

Les paramètres qui influencent les émissions de polluants, notamment de poussières et de composés organiques, sont multiples (Dhammapala et al., 2006; Hays et al., 2005):

- Le manque d'oxygène,
- La charge en combustible
- Le conditionnement (dimensions),
- L'essence des végétaux brûlés,
- Les caractéristiques physico-chimiques avec la présence de métaux et la teneur en eau,
- La météorologie.

Les interactions entre ces différents paramètres sont, par ailleurs, complexes et difficiles à appréhender. L'humidité de la biomasse joue souvent un rôle important, notamment sur les émissions de particules et de matière organique. Pour une biomasse donnée, les émissions les plus faibles sont généralement obtenues avec la biomasse la plus sèche. L'empreinte chimique de la source de combustion de déchets verts ne peut donc être, par nature, que très variable, étant fortement dépendante des conditions de combustion et de la nature du combustible (type de végétaux, degré d'humidité, abondance du feuillage (Fine et al., 2004; Hedberg et al., 2006). En conséquence, le choix d'un profil de source parmi les données de la littérature, qui soit représentatif des spécificités locales de l'environnement étudié, est problématique, d'autant qu'un nombre limité de profils de combustion de déchets verts est disponible dans la littérature.

En effet, peu d'études portent sur la recherche de marqueurs ou de signatures chimiques spécifiques au « chauffage au bois » ou au « brûlage de déchets verts ». Nous pouvons toutefois citer les travaux sur la signature chimique des n-alcanes (alcanes linéaires) qui semble spécifique selon la source considérée.

La Figure 1, présente les profils chimiques des n-alcanes issus de la littérature pour :

- Les émissions véhiculaires (El Haddad et al., 2009);
- La combustion du bois (Rogge et al., 1998);
- Les émissions des détritus de végétaux (Rogge et al., 1993);
- Le brûlage en plein air du feuillage vert (Hays et al., 2002).

La principale différence entre ces profils réside dans la parité des n-alcanes. Typiquement, les émissions liées aux combustibles fossiles présentent des n-alcanes de faible poids moléculaire et sans aucune parité marquée (El Haddad et al., 2009) (Figure 1a), tandis que les émissions de cires vasculaires végétales (Figure 1c), consistent principalement en des n-alcanes de haut poids moléculaires (> n-C27), avec une très forte prédominance des n-alcanes à nombre de carbone impair (C27/C29/C31) (Eglinton and Hamilton, 1967; Simoneit et al., 1991). La combustion de feuillage vert (Figure 1d) également caractérisée par un maximum de carbone à n-C27 et n-C29 (Hays et al., 2002), montre que ce type de combustion incomplète de végétaux non secs entraine des émissions de cires vasculaires végétales dans l'atmosphère.

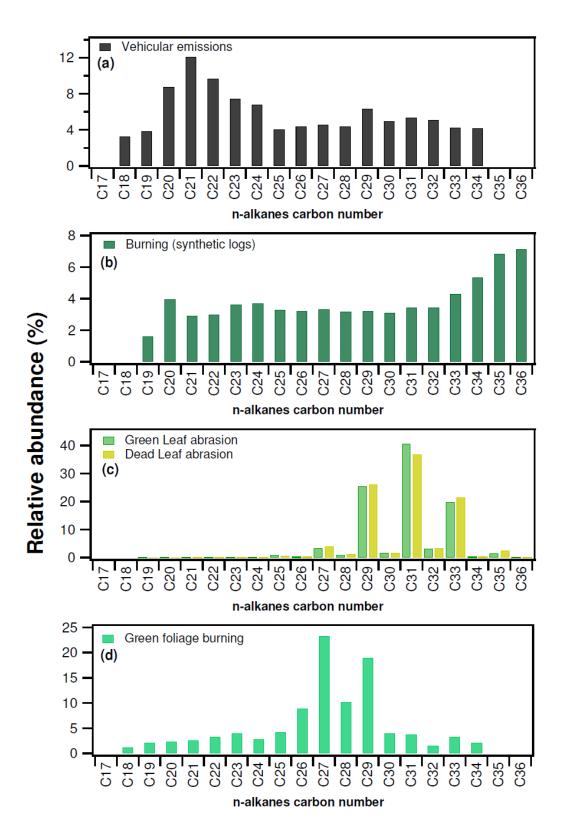


Figure 1: Profils chimiques des n-alcanes (concentration relative en %) issus de la littérature pour les émissions véhiculaires dans un tunnel à Marseille (El Haddad et al., 2009) (a), pour la combustion du bois (Rogge et al., 1998) (b), pour les émissions de détritus végétaux (Rogge et al., 1993) (c), et pour la combustion du feuillage vert (Hays et al., 2002) (d). Issu de (Salameh, 2015)

Récemment, les travaux de Salameh (2015), ont mis en avant ces spécifiés de signatures chimiques liées aux alcanes afin de distinguer les sources « chauffage au bois résidentiel » et « brûlage à l'air libre des déchets verts » à Marseille. En effet, une prédominance des alcanes à carbone impair (C27, C29 et C31 notamment) en période de repos végétatif et associée à de fortes concentrations en levoglucosan a été observée. Ces observations ne peuvent s'expliquer que par l'influence des combustions de végétaux verts (agricoles, naturels, déchets des jardins). Cette hypothèse a été corroborée par l'apparition de cette source dès les premiers jours du mois de novembre, période pendant laquelle les températures ambiantes ne peuvent justifier l'utilisation du bois comme énergie de chauffage sur le site étudié. L'utilisation et l'inclusion des alcanes dans un modèle source-récepteur du type PMF (positive matrix factorization) a ensuite permis de distinguer deux sources de biomasse, dont une avec une présence significative de n-alcanes à nombre de carbone impair cohérent avec une source de combustion liée au brûlage à l'air libre de déchets verts.

Cependant, les données et les connaissances disponibles dans la littérature demeurent assez anciennes. De plus, les résultats disponibles sont majoritairement issus d'études nord-américaines qui ne sont pas forcément représentatives des espèces de végétaux (déchets verts) ou d'essences de bois brulées, et probablement de technologies d'appareils de chauffage, européennes ou françaises. Enfin, une fois en mélange dans l'atmosphère avec des sources multiples, la signature chimique des alcanes associés aux PM est très souvent difficilement interprétable car peu spécifique. Il apparait donc nécessaire de réaliser des études plus caractéristiques des technologies de combustion, des usages et des natures de combustibles rencontrés en France ou en Europe, afin de valider ou infirmer les connaissances disponibles dans la littérature.

Dans ce contexte, la fraction carbonée de l'aérosol, avec la distinction du carbone élémentaire et du carbone organique (EC/OC), et les familles de composés organiques tels que les alcanes, les sucres anhydrides et alcools, les dérivés guaiacyl et syringyl, ont été ciblés en premier lieu. D'autres composés ont été suivis, tels que les composés de la famille des polyols et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Le choix des HAP est lié d'une part à leur toxicité avérée (IARC, 2010; Kim et al., 2013) (composés réglementés dans l'air ambiant, Directive Européenne 2004/107/CE (European Official Journal, 2005), et d'autre part à la spécificité vis-à-vis de sources d'émission de certains d'entre eux, et/ou certains ratios (Nalin et al., 2016; Ramdahl, 1983; Robinson et al., 2006), même si ceci est sujet à débat (Dvorská et al., 2011; Katsoyiannis et al., 2011). Par ailleurs, si les composés de la famille des polyols ont été traditionnellement utilisés comme marqueurs des émissions primaires de spores fongiques (Samaké et al., 2019b, 2019a), ils sont aussi présents dans la fraction soluble de la matière organique issue des émissions de combustion de biomasse (Graham et al., 2002; Medeiros and Simoneit, 2008).

Enfin, il semble aussi essentiel d'approfondir la caractérisation chimique des PM issues de la combustion de biomasse afin de faire émerger des informations nouvelles et de permettre une distinction plus explicite des deux sources de combustion de biomasse. Celle-ci était jusque-là inaccessible car les études étaient basées sur une approche d'analyses ciblées qui ne rendent pas compte de la globalité des espèces chimiques en présence. L'approche d'analyses chimiques non-ciblées peut dans ce contexte tenter de répondre à ce défi.

# 2.2. Approche d'analyses chimiques non ciblées

L'émergence de la spectrométrie de masse haute résolution (HRMS) a apporté un moyen d'obtenir une caractérisation plus complète des émissions polluantes. Par conséquent, alors que la mesure de la pollution pour les substances organiques est traditionnellement effectuée sur une liste ciblée et définie de substances, des méthodologies d'analyse non-ciblées (non-target screening, NTS) peuvent désormais être mises en œuvre afin d'identifier des nouveaux polluants environnementaux (Krauss et al., 2010; Schymanski et al., 2014, 2015).

En effet, ces instruments permettent désormais:

- D'apporter une plus grande précision spectrométrique (HRMS) sur la masse des ions, ce qui permet une meilleure distinction des entités détectées et une meilleure possibilité d'identification le cas échéant,
- D'effectuer un balayage analytique non ciblé (NTS) qui permet d'avoir une détection sur une gamme large de substances,
- D'obtenir des niveaux de sensibilité compatibles avec la caractérisation d'échantillons environnementaux,
- De mettre en œuvre des approches d'analyse et de traitement de données non-ciblées. Dans ce cas, afin d'obtenir une meilleure sélectivité analytique, ils sont associés à des appareils de chromatographie (liquide ou gazeuse, LC ou GC) permettant la séparation des composés. Ainsi, une empreinte chimique d'un échantillon caractéristique de sa composition en composés organiques peut être obtenue (Figure 2).

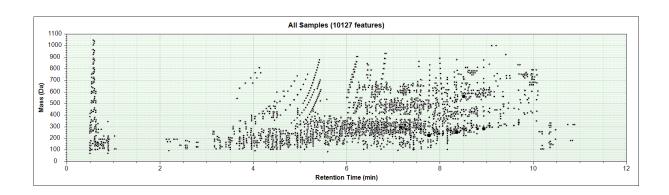


Figure 2 : Exemple d'empreinte chimique d'un échantillon de combustion de biomasse obtenu par LC-HRMS (analyse non-ciblée). Chaque point représente une entité chimique (feature)

Cette stratégie NTS a été d'abord utilisée avec succès sur l'étude du métabolisme humain (métabolomique (Patti et al., 2012)) et a ensuite été appliqué à des problématiques environnementales. En effet, les analyses actuellement ciblées mises en œuvre n'apportent qu'une caractérisation partielle de la pollution des milieux. Ainsi des approches alternatives NTS ont été développées par différents groupes de recherche afin de pouvoir aboutir à une caractérisation plus globale et d'identifier des substances d'intérêt ou représentatives non répertoriées actuellement dans des matrices environnementales variées, telles que les eaux de surfaces ou le biote (Baygi et al., 2019; Hollender et al., 2019; Krauss et al., 2010; Peter et al., 2019; Samanipour et al., 2019; Schymanski et al., 2014, 2015).

La communauté scientifique du NTS appliqué à l'environnement, très développée dans le domaine aquatique, collabore largement afin de pouvoir harmoniser les pratiques et rendre plus robuste ce type d'approche. Le NTS est ainsi en plein essor et constituera probablement une orientation forte des travaux de recherche à moyen terme pour l'amélioration de la caractérisation des matrices environnementales (Samanipour et al., 2019). Enfin, le NTS (sous le biais des données HRMS produites) offre la possibilité de retraiter rétrospectivement les données brutes avec l'évolution des connaissances scientifiques afin de mettre en évidence des contaminants d'intérêt qui n'étaient jusque-là pas identifiés (Creusot et al., 2020). Notons finalement que, de manière générale, le traitement des données obtenues par HRMS est très complexe étant donné la quantité d'information. De plus, la reproductibilité et comparabilité des résultats est encore largement perfectible (Hites and Jobst, 2018, 2019).

La comparaison d'empreintes chimiques basée sur des analyses non ciblées permet de mettre en évidence des entités (substances) d'intérêt. Cette approche est basée sur les méthodologies développées dans le domaine de la métabolomique qui, par des traitements statistiques univariés et multivariés sur les données d'analyse des échantillons par LC/HRMS ou GC/HRMS, permet de mettre en évidence des entités caractéristiques des matrices investiguées (Engskog et al., 2016; Gromski et al., 2015; Lee et al., 2018; Mastrangelo et al., 2015). Enfin notons que, même si ce type d'approche est encore très récent, celle-ci peut offrir d'excellentes garanties en termes de qualité de résultats produits conduisant à une accréditation de la méthodologie pour l'indentification d'un promoteur de croissance dans la viande bovine (LABERCA, 2017).

Si l'HRMS, couplée à la LC ou à la GC, est de plus en plus utilisée pour la caractérisation et la compréhension de la chimie de la fraction organique des aérosols (aérosol organiques, AO) (Ditto et al., 2020; Laskin et al., 2012, 2016; Nizkorodov et al., 2011; Nozière et al., 2015; Parshintsev and Hyötyläinen, 2014), son utilisation pour mettre en évidence des polluants d'intérêt, évaluer les sources d'AO ou comparer des empreintes chimiques et identifier des espèces marqueurs de sources de PM est encore peu développée (Brüggemann et al., 2017; Röhler et al., 2020b, 2020a; Vogel et al., 2019; Weggler et al.,

L'approche NTS étant non traditionnelle, et de plus peu usitée dans le domaine des PM, il y a une nécessité de mettre en place une méthodologie analytique spécifique avec l'adaptation des stratégies analytiques précédemment utilisées pour les analyses ciblées. La difficulté réside dans le développement d'une méthode permettant de préserver la représentativité globale de l'échantillon tout au long de la chaine analytique, de l'extraction jusqu'au traitement de données. En pratique, cela n'est pas possible. Dès lors, le screening doit s'accompagner de compromis tout en essayant de rester le plus représentatif de l'échantillon. Ainsi, dans ces travaux, un protocole analytique spécifique aux échantillons de PM issus de la combustion de biomasse a été développé et optimisé pour chacune des étapes d'extraction, de séparation et de détection des composés.

# 3. Matériels et méthodes

Les aérosols issus des foyers et des brûlages à l'air libre de biomasse sont constitués de particules solides et de composés organiques présents, sous forme gazeuse ou liquide (appelés fraction condensable), en fonction de la température de l'effluent. La fraction solide est constituée de matières solides minérales, de carbone élémentaire (suie) et de particules solides organiques. La fraction condensable est essentiellement constituée d'espèces organiques de poids moléculaires élevés. Les composés organiques présents dans la fraction condensable (semi-volatile) des particules dans le conduit en sortie foyer se transforment, en grande partie, par condensation, en particules fines (aérosols) en entrant dans l'atmosphère, en lien avec la baisse de température. La dilution lors de l'introduction dans l'atmosphère peut aussi entrainer des phénomènes de re-volatilisation des espèces semi-volatiles (Nussbaumer, 2008; Nussbaumer et al., 2008; Viana et al., 2016).

Les essais réalisés au cours de ces travaux ont permis de simuler les processus post-combustion qui ont lieu lors de l'introduction des fumées dans l'atmosphère, à l'instar de ce qui a pu être réalisé auparavant dans le cadre du projet CHAMPROBOIS (CHAMPROBOIS, 2014; Nalin et al., 2016). Ainsi, afin de rendre compte autant que possible de ces processus, les effluents de combustion générés ont été dilués dans des proportions permettant de se placer dans des conditions similaires à celles rencontrées dans l'air ambiant (facteur de dilution ciblé de 500 à 1000).

# 3.1. Essais de combustion de biomasse

#### 3.1.1. Description de la chambre de combustion

Les essais de combustion ont été menés dans une chambre de combustion 1000 m³ cubique disponible à l'Ineris, habituellement employée pour l'amélioration des connaissances dans le domaine des risques incendies (Figure 3). Les différents foyers étudiés (foyer de chauffage fermé, foyer de chauffage ouvert et brûlage à l'air libre), ont été positionnés au centre de la chambre. Les essais ont été menés successivement ou simultanément (essais combinés foyer fermé et brûlage à l'air libre). Les dimensions intérieures de cette chambre sont suffisamment importantes pour limiter les effets de parois. Les fumées ont été collectées dans la partie supérieure de la chambre au moyen d'une gaine et d'un extracteur à débit variable permettant d'atteindre le taux de dilution souhaité et de ventiler suffisamment la chambre pour obtenir des conditions d'essais représentatives des conditions naturelles de brûlage à l'air libre. L'ensemble du flux gazeux émis par chaque combustion était ainsi canalisé, ce qui a permis de ramener la caractérisation à celle d'un simple effluent de cheminée. L'air de combustion était introduit par des lucarnes situées sur des côtés distincts de la chambre. En complément des mesures à la source, des dispositifs de mesures compatibles avec des niveaux de concentration « air ambiant » ont été mis en place à 15 - 20 m de la source sur une longueur droite de la gaine d'extraction des fumées permettant d'obtenir un écoulement laminaire et homogène. Cette galerie présentait l'avantage de disposer d'une aéraulique connue (mesures du débit d'air par sondes de type Pitot et mesures de vitesses d'écoulement par sondes de type Mac Caffrey) et relativement bien maîtrisée (taux de dilution et temps de transport des polluants connus), ce qui a facilité l'exploitation des résultats.





Figure 3 : Vue extérieure de la chambre de combustion 1000 m³ et disposition des foyers de combustion étudiés à l'intérieur de celle-ci

#### 3.1.2. Choix des foyers et conditions d'utilisation

Les essais ont été réalisés :

- Avec un foyer fermé, en fonte, 4 étoiles selon le label Flamme Verte (FV) (année de mise sur le marché du modèle : 1998; teneurs d'émission en CO de 0,25% et en PM (fraction solide uniquement) de 60 mg Nm³ à 13 % d'O2; puissance nominale de 10,5 kW; rendement égal à 74,5 %). Cet appareil est équipé d'un conduit d'évacuation des fumées calorifugé de hauteur 4 m environ, selon la norme EN 16510-1 (CEN (European Comittee for Standardization), 2018) et est équipé de systèmes de réglages d'air primaire par la grille de la sole. L'appareil utilisé est représentatif du parc de chauffage résidentiel actuel et a par ailleurs déjà été utilisé lors d'études précédentes (CHAMPROBOIS, 2014; Nalin et al., 2016). Il a été utilisé à deux allures de fonctionnement, nominale et réduite, avec du bois ayant deux taux d'humidités différents (Figure 5). Les essais à allures nominale et réduite ont été effectués avec une charge de bois similaire, de façon à obtenir une durée d'essais compatible avec les dispositifs de prélèvement à mettre en œuvre. L'allure réduite a été obtenue en refermant l'arrivée d'air (sous grille) de l'appareil, selon sa notice d'utilisation;
- Avec un foyer ouvert (cheminée en pierre du Gard avec un foyer intérieur en briques), de dimensions 80 (largeur) × 60 (profondeur) × 60 (hauteur) cm, équipé d'un conduit d'évacuation des fumées calorifugé de diamètre 250 mm et de hauteur 4 m environ, conforme aux normes en vigueur (EN 16510-1, (CEN (European Comittee for Standardization), 2018)) (Figure 5);
- Directement sur la plateforme d'essai recouverte d'un lit de sable inerte pour le brûlage à l'air libre des déchets verts (feux de jardin). La charge de déchets verts à brûler a été déposée sur le lit de sable, en tas comme c'est la pratique pour le brûlage à l'air libre de déchets de jardin (Figure 3).

Les foyers ont été testés en conditions réelles de fonctionnement, avec un tirage naturel, en suivant les instructions fixées dans la notice d'utilisation notamment pour le réglage des entrées d'air aux différentes allures. Les déchets verts ont été mis en place sur le lit de sable de la plateforme d'essai et la charge a été allumée au moyen d'un brûleur gaz pendant 1 min (Figure 3).

Pour chaque type de foyer, les taux de dilution des fumées ont été ajustés en réglant le débit d'extraction de la chambre de combustion préalablement aux essais (Tableau 1), tout en veillant à éviter une surventilation des brûlages.

Le débit d'extraction appliqué à la chambre a permis :

- De collecter l'ensemble des fumées produites ;
- De simuler les processus physico-chimiques qui ont lieu lors de l'entrée des fumées dans l'atmosphère grâce à des taux de dilution élevés (500 à 1000);
- D'obtenir des concentrations en polluants dans la gaine d'extraction de la chambre 1000 m<sup>3</sup> compatibles avec les instruments de mesure « air ambiant » mis en place.

Afin de pouvoir atteindre des taux de dilution proches de l'air ambiant (500 à 1000), des modifications de la configuration de la galerie ont été effectuées. En effet, lors des quatre premiers essais effectués avec le foyer ouvert, l'air entrant dans la galerie attisait le feu dans la cheminée et ne permettait pas d'atteindre le taux de dilution souhaité. Ainsi, lors des trois essais supplémentaires, une entrée d'air a été cloisonnée, afin de dérouter le flux d'air, et le débit de la galerie a été augmenté afin d'accroitre le taux de dilution et de se rapprocher de l'intervalle souhaité (voir section 3.3).

#### 3.1.3. Choix des combustibles

Afin de limiter l'influence des combustibles brulés sur les trois types de foyers testés (fermé, ouvert et brûlage à l'air libre de déchets verts), les mêmes lots de bois ont été utilisés pour l'ensemble des essais. Compte tenu du faible nombre d'essais réalisés, l'influence de l'essence de bois n'a pas été étudiée dans le cadre de cette étude. Néanmoins, afin de prendre en considération la spécificité et les différentes signatures chimiques de la combustion de bois, un mélange constitué des trois essences de bois les plus utilisées en France (chêne, hêtre et charme) a été utilisé lors des essais avec, approximativement, des proportions identiques (une bûche, fendue, de chaque essence) (Figure 4). Des essais ont aussi été menés avec un bois plus humide (25 %) afin de mieux cerner si les différences observées entre les deux sources étudiées (chauffage résidentiel et brûlage à l'air libre) n'étaient pas liées à ce paramètre, étant donné que les déchets verts sont généralement très humides.

Malgré une réglementation très restrictive, les brûlages à l'air libre de déchets verts sont pratiqués en vue d'une élimination de la biomasse naturelle, généralement composée de plantes, de bois morts, de feuilles, de tailles de haies voire de tontes de pelouse. Ces déchets se caractérisent par leurs teneurs en eau

élevées (généralement supérieure à 50 %). Ces dernières dépendent des conditions météorologiques les jours précédant le brûlage, et notamment de la pluviométrie. Enfin, le brûlage de ces déchets se fait généralement en tas. Afin de simuler ces feux, nous avons procédé à des brûlages en tas de deux types de déchets verts (mélange de feuilles et mélange de petites branches provenant de la taille de haies comportant différentes essences : thuya, laurier, troène, etc.) mais aussi de bûches de bois directement à l'air libre afin d'évaluer l'impact sur la signature chimique des PM de conditions dégradées de combustion (Figure 4).







Figure 4 : Photographies des différents types de combustibles brulés lors de l'étude

Compte tenu du fait que seuls des mélanges de déchets ayant un taux élevé d'humidité sont brûlés (les mélanges ne brûlant pas de la même manière que chacun des matériaux pris isolément), l'influence de l'humidité des déchets verts sur les émissions n'a pas été étudiée.

Afin d'établir des facteurs d'émission exprimés en masse de polluants émise par kg de combustible sec brulé, l'humidité des bûches et des déchets verts brûlés a été mesurée ou estimée. L'humidité des bûches a été mesurée au moyen d'un conductimètre et les résultats obtenus ont montré des humidités respectives de 15 et 25 % pour le bois sec et le bois humide. L'humidité des déchets verts a été estimée à partir d'essais passés réalisés dans des conditions similaires. Elle a été prise comme égale à 45 % pour les feuilles et 60 % pour les tailles de haies (Collet, 2011).

Les charges de combustible pour les essais ont été pesées avant introduction dans le foyer ou avant la mise en place sur la plateforme d'essai. Des charges de 3 à 4 kg de bûches, de 4 à 5 kg de feuilles et de 25 kg de tailles de haies ont été utilisées lors des essais, afin d'assurer une combustion pendant 1 h environ. Les foyers (fermé et ouvert) étant surmontés d'un conduit instrumenté, il n'a pas été possible, compte tenu de la masse et de l'instrumentation mise en œuvre, de suivre l'évolution de la masse de bois brûlé en continu au moyen d'une plateforme de pesée.

#### 3.1.4. Essais de combustion

Au total, 51 essais, à raison de trois à cinq par jour, ont été effectués (Tableau 1). En complément des essais menés sur chaque source individuelle, des essais simultanés (n = 4 + 4 = 8) permettant le mélange de fumées provenant d'un foyer fermé (allure nominale et réduite) et d'un brûlage à l'air libre ont été réalisés afin d'évaluer la validité et l'intérêt des « marqueurs » ou signatures chimiques caractéristiques identifiées pour chacune des sources de combustion. De plus, sur un nombre limité d'essais (n = 2 + 2), des prélèvements distincts de la phase initiale de combustion (allumage) et de la phase de combustion vive ont été réalisés, les compositions chimiques dans ces conditions pouvant être résolument différentes.

La campagne d'essais s'est déroulée de la façon suivante :

- Préparation de la chambre d'essai avec un nettoyage des parois pour limiter les contaminations dues aux expériences d'incendies précédentes réalisées dans la chambre;
- Installation et instrumentation de chaque foyer (fermé et ouvert);
- Instrumentation de la gaine d'extraction des fumées de la chambre 1000 m³ (mesures après dilution) :
- Réalisation des essais, mesures en continu et prélèvements;
- Entre chaque essai, la ventilation de la chambre a été maintenue durant plusieurs heures de façon à extraire toutes les fumées résiduelles et à disposer d'une chambre « non-contaminée » pour l'essai suivant :
- Désinstallation des instruments et des foyers en fin de campagne.

Des essais de brûlage de divers matériaux ayant été réalisés avant nos essais dans la chambre 1000 m³, un nettoyage de celle-ci ainsi qu'un blanc de l'installation a été effectué préalablement à la réalisation des essais afin de garantir l'absence de contamination de l'ensemble de l'installation (chambre de combustion avec son conduit d'extraction des fumées).

| Essais   | Nombr<br>e | Charge (kg)                             | Humidité<br>combustible (%) | Durée<br>(h) | Température<br>des fumées<br>après dilution<br>(°C) |
|----------|------------|---|-----------------------------|--------------|---|
| FF AN BS | 5          | 3,5                                     | 15                          | 0,87         | 4,3   |
| ff an bh | 4          | 3,3                                     | 25                          | 0,77         | -1,4  |
| FF AR BS | 5          | 3,8                                     | 15                          | 1,00         | 4,1   |
| FF AR BH | 4          | 3,1                                     | 25                          | 0,99         | -2,6  |
| FF V     | 2          | 3.6                                     | 15                          | 0.69         | 5,0   |
| FF A     | 2          | 3.5                                     | 15                          | 0,25         | 8,4   |
| FO BS 42 | 4          | 4,3                                     | 15                          | 0,96         | 7,8   |
| FO BS 85 | 3          | 4,0                                     | 15                          | 0,96         | -3,0  |
| BALF     | 4          | 4,5                                     | 45 (estimation)             | 0,80         | 1,2   |
| BALH     | 5          | 25,0                                    | 60 (estimation)             | 0,62         | 3,5   |
| BALB     | 4          | 3,5                                     | 15                          | 0,73         | 0,9   |
| COMB AN  | 4          | 3,2 (bûches) + 15<br>(feuilles + haies) | 15 + 45 +60                 | 0,80         | -3,1  |
| COMB AR  | 4          | 3,3 (bûches) + 15<br>(feuilles + haies) | 15 + 45 +60                 | 0,96         | -2,6  |

**Tableau 1 :** Nombre et caractéristiques des essais effectués (valeurs moyenne des charges brûlés, des durées et des températures des fumées après dilution)

Les essais réalisés sont référencés comme suit :

- FF AN BS (foyer fermé allure nominale bois sec): essai effectué avec le foyer FV4\* à allure nominale avec une charge de bois sec,
- FF AN BH (foyer fermé allure nominale bois humide) : essai effectué avec le foyer FV4\* à allure nominale avec une charge de bois humide,
- FF AR BS (foyer fermé allure réduite bois sec) : essai effectué avec le foyer FV4\* à allure réduite avec une charge de bois sec,
- FF AR BH (foyer fermé allure réduite bois humide) : essai effectué avec le foyer FV4\* à allure réduite avec une charge de bois humide,
- FF V (foyer fermé allure vive) : essai effectué avec le foyer FV4\* à allure vive avec une charge de bois sec,
- FF A (foyer fermé allumage) : essai effectué avec le foyer FV4\* à allure nominale avec une charge de bois sec (prélèvement durant les 15 premières minutes de l'essai),
- FO BS 42 (foyer ouvert bois sec 42) : essai effectué avec la cheminée ouverte avec une charge de bois sec et avec un débit d'extraction des fumées de la chambre de combustion de 42000 Nm³ h-¹ en moyenne,
- FO BS 85 (foyer ouvert bois sec 85) : essai effectué avec la cheminée ouverte avec une charge de bois sec et avec un débit d'extraction des fumées de la chambre de combustion de 85000 Nm³ h-¹ en moyenne,

- BAL F (brûlage air libre feuilles): essai de brûlage à l'air libre d'une charge de feuilles uniquement,
- BAL H (brûlage air libre haies) : essai de brûlage à l'air libre d'une charge de tailles de haies,
- BAL B (brûlage air libre bûches): essai de brûlage à l'air libre d'une charge de bûches,
- COMB AN (combiné déchets verts + FF AN BS) : essai combiné foyer FV4\* à allure nominale avec une charge de bois sec et brûlage à l'air libre d'une charge de tailles de haies et de feuilles,
- COMB AR (combiné déchets verts + FF AR BS) : essai combiné foyer FV4\* à allure réduite avec une charge de bois sec + brûlage à l'air libre d'une charge de tailles de haies et de feuilles.

Enfin, notons que les températures des fumées en sortie de la chambre de combustion ont évolué essentiellement en fonction des températures extérieures. Elles étaient environ 3 à 6°C supérieures à ces dernières du fait de l'apport d'air chaud lié à la combustion.

# 3.2. Mesures et prélèvements

Les instruments de mesure ont été implantés en deux points distincts :

- A l'émission du foyer fermé et de la cheminée c'est à dire directement à la sortie de ces équipements dans le conduit d'évacuation des fumées. Pour les essais de brûlage à l'air libre, le feu n'étant pas canalisé, aucune mesure à l'émission n'a pu être réalisée.
- Après dilution, au niveau d'une ligne droite de la gaine d'extraction des fumées de la chambre de combustion (à 15 20 m environ du débouché du conduit de fumées). A ce niveau, l'écoulement des fumées est laminaire et homogène.

## 3.2.1. Mesures à l'émission

En sortie des foyers fermé et ouvert, les essais ont été effectués en instrumentant le conduit, dans la mesure du possible, selon la norme EN 16510-1 (CEN (European Comittee for Standardization), 2018) (Figure 5).

Différents paramètres tels que la température des fumées, la pression atmosphérique, le tirage, les concentrations en CO, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, et NO<sub>x</sub> ont été mesurés en continu selon les référentiels normatifs en vigueur pour des mesures à l'émission (Annexe 1, Tableaux A1-1 et 2). Des prélèvements manuels permettant la détermination de la teneur en vapeur d'eau et de la concentration massique en particules émises ont aussi été effectués. Les particules solides ont été collectées sur filtre quartz et la fraction condensable a été piégée dans des barboteurs réfrigérés contenant de l'isopropanol. La concentration en particules totales a été déterminée par méthode gravimétrique en sommant la fraction solide (masse des particules collectées sur filtre et extrait sec du rinçage de la sonde de prélèvement) et la fraction condensable (extrait sec des solutions de barbotage) (PEREN2BOIS, 2012) (Annexe 1). Trois blancs de terrain ont été effectués afin de s'assurer de l'absence de contamination.

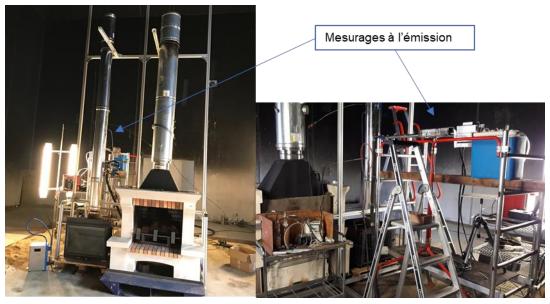


Figure 5 : Point de prélèvement à l'émission au niveau du foyer fermé et de la cheminée

#### 3.2.2. Mesure après dilution

Les mesures en continu et les prélèvements manuels ont été effectués à la température de l'effluent après dilution (Figure 6). Les paramètres tels que la température des fumées et les concentrations en CO, CO<sub>2</sub>,  $NO_x$  et PM non volatile ( $PM_{nv}$ ) ont été mesurés en continu selon les référentiels normatifs en vigueur pour des mesures à l'air ambiant (pour CO et NOx; EN 14626; EN 14211) (CEN (European Comittee for Standardization), 2012b, 2012a) au moyen d'instruments listés en Annexe 1 (Tableau A1-3).

Les échantillons de particules, à destination des analyses chimiques ciblées et non-ciblées, ont été collectés sur filtre quartz (Pall Flex, Tissu quartz, Ø = 150 mm à l'aide d'un préleveur Digitel DA-80 (30 m³  $h^{-1}$ ). De plus, des prélèvements sur filtres téflon/quartz (Pall,  $\emptyset = 47$  mm) ont été réalisés au moyen d'une préleveur Partisol (Thermo, Model 2025, 20 L min<sup>-1</sup>) afin de déterminer les concentrations massiques totales des particules émises par gravimétrie selon la norme EN 12341 (CEN (European Comittee for Standardization), 2014).

Dans tous les cas, aucune sélection en taille des PM n'a été réalisée avant leur prélèvement ou mesure (mesure TSP, total suspended particles). En effet, les PM issues d'un brûlage à l'air libre de biomasse sont essentiellement composées de particules fines (> 90 % dans la fraction PM<sub>2.5</sub>) et donc le prélèvement de la fraction PM<sub>10</sub> ou PM<sub>2.5</sub> n'avait finalement que peu d'intérêt (Andreae, 2019; Hays et al., 2005; Janhäll et al., 2010).

Mise à part pour les essais destinés à caractériser la phase d'allumage, les prélèvements manuels ont été réalisés sur la totalité de la durée de la combustion permettant la collecte d'une quantité de matière adéquate à la réalisation des analyses prévues, à la comparaison des résultats obtenus lors des différents essais et l'élaboration de facteurs d'émission de polluants. Enfin, 11 filtres blancs de terrain ont été collectés pour chaque système de collecte des particules sur toute la durée de la campagne d'essai, afin d'évaluer d'éventuelles contaminations en termes de masse de PM, ou chimiques pour les analyses ciblées, et de disposer d'une signature chimique de référence, pour les analyses non-ciblées.



Figure 6 : Point de prélèvement dans la gaine d'extraction après dilution des fumées

# 3.3. <u>Caractérisation chimique des échantillons de particules</u>

#### 3.3.1. Analyses chimiques ciblées

#### 3.3.1.1. Protocoles analytiques

La caractérisation chimique des PM a nécessité l'utilisation de plusieurs techniques de quantification et d'identification des différents constituants. Les analyses ciblées ont été réalisées sur un poinçon (Ø = 47 mm) des échantillons obtenus sur le préleveur de type DA 80 (Ø filtre = 150 mm, Figure 7). 11 % de la surface du filtre a donc été exploité pour les analyses ciblées.

Pour les analyses de la fraction carbonée, EC/OC, des poinçons de 1,5 cm² ont été réalisés sur les filtres DA-80. La quantification de cette fraction a été réalisée par méthode thermo-optique et en suivant le protocole EUSAAR-2 (Cavalli et al., 2010; CEN (European Comittee for Standardization), 2017).



Figure 7 : Photographie des filtres et poinçons de filtres collectés lors des essais de combustion de biomasse

La caractérisation et la quantification d'une large gamme de composés présents dans la fraction organique des PM, pouvant présenter des caractéristiques particulières dans les émissions de la combustion de la biomasse, ont été réalisées au LCME. La méthode utilisée pour cette spéciation chimique large est basée sur une étape d'extraction liquide-solide des filtres collectés par extraction liquide pressurisée avec un solvant (Dionex, ASE 200, 100 °C, 100 bars, deux cycles avec méthanol/dichlorométhane (10/90, v/v) et acétone/dichlorométhane (50/50, v/v), 5 min) suivie d'une reconcentration de l'échantillon. L'extrait est ensuite divisé en plusieurs fractions pour être analysé suivant différentes techniques adaptées aux composés ciblés (Golly et al., 2015; Nalin et al., 2016) et comprenant :

- Dix-sept composés de la famille des HAP, dont le benzo[a]pyrène (B[a]P), ainsi que quinze dérivés méthylés ont été quantifiés respectivement par chromatographie liquide couplée à la détection par fluorescence (HPLC-Fluo) et par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS).
- Trente n-alcanes (de C11 à C40) comprenant le C18, C19, C20, C22, C24, C26, C28, C30 ont été identifiés et quantifiés par GC-MS. Leur quantification a été effectuée par sélection du pic caractéristique m/z (masse/charge) 85 correspondant au fragment [C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>]<sup>+</sup> et à l'utilisation d'étalon interne deutéré (C24).
- La série des traceurs organiques connus de la combustion de bois de la famille des méthoxyphénols (13 composés), comprenant des dérivés de la lignine du type guaiacyl (5 composés dont vanilline, acétovanillone, coniferaldéhyde, guaiacyl acétone, acide vanillique, etc.) et de type syringyl (8 composés dont syringol, méthylsyringol, syringaldéhyde, acétosyringone, syringil acétone, acide syringique, sinapylaldéhyde, etc.) a été analysée également en GC-MS après une étape de silylation en présence de BSTFA (N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide) et quantifiée par la méthode de l'étalonnage interne avec du lévoglucosan-d<sub>6</sub> et guaiacol-d<sub>4</sub>.

Enfin, les traceurs organiques spécifiques de la combustion de bois de type anhydro-saccharides (lévoglucosan, mannosan, galactosan) ont été analysés à l'IGE (Institut des Géosciences de l'Environnement, Grenoble) par LC couplée à une détection ampérométrique (LC-PAD) (Verlhac et al., 2013; Yttri et al., 2015). Cette méthode a également permis la quantification des composés de type sucres/polyols comprenant le glucose, l'arabitol, le sorbitol, glycerol, erythritol, inositol, et mannitol.

# 3.3.1.2. Assurance et contrôle qualité des analyses ciblées

Les résultats d'analyse des blancs de terrain collectés ont montré une très faible contamination des échantillons, avec des concentrations individuelles des composés s'étendant de la limite de quantification (< LQ) à des niveaux de l'ordre de 7 % des concentrations moyennes observées dans les échantillons de combustion de biomasse, pour les composés les plus représentatifs de l'étude. Le même constat peut être fait pour les concentrations massiques déterminées par gravimétrie et les résultats d'analyse d'EC/OC.

Le contrôle qualité des composés organiques ciblés a été réalisé par l'analyse du matériau de référence NIST SRM 1649b (urban dust). Les résultats obtenus sont en accord avec les valeurs certifiées, de référence et indicatives (notamment pour les HAP et le lévoglucosan) et avec celles disponibles dans la littérature pour les substances non référencées dans le certificat d'analyse.

## Il est à noter que :

- Le LCME participe, tous les deux ans, et depuis 10 ans, aux comparaisons inter-laboratoires (CIL) françaises et européennes sur l'analyse des HAP en air ambiant organisées par le LCSQA. Lors du dernier exercice, il a montré des résultats en bon accord avec les valeurs de références ou consensuelles (Bailleul and Albinet, 2018).
- L'IGE a aussi participé aux CIL européennes pour l'analyse du lévoglucosan et de ses isomères avec de très bons résultats (Verlhac et al., 2013; Yttri et al., 2015).
- Les analyses d'EC/OC et de mesures de concentrations massique des PM par gravimétrie ont été réalisées par l'Ineris selon les normes européennes en vigueur (CEN (European Comittee for Standardization), 2014, 2017). L'Ineris est accrédité pour la mesure des PM par gravimétrie et les résultats obtenus lors de la dernière CIL organisée par le JRC ont montré un bon accord avec les valeurs consensuelles (Lagler et al., 2019). Les résultats obtenus lors des dernières CIL sur EC/OC étaient aussi en bon accord avec les autres participants (Chiappini et al., 2014; Panteliadis et al., 2015).

# 3.3.2. Analyses chimiques non-ciblées

# 3.3.2.1. Optimisation de la méthode d'extraction et d'analyse des échantillons

Comme indiqué auparavant (section 2.2), le travail réalisé dans le cadre de ce projet comprenait également un effort conséquent de développement et d'optimisation d'un protocole analytique NTS spécifique aux échantillons de PM issues de la combustion de biomasse. Ainsi, les étapes d'extraction, de séparation et de détection des composés ont fait l'objet de différents tests et optimisations. Une partie de ces tests a été réalisée sur des échantillons de particules (filtres quartz, DA-80) collectés antérieurement lors du projet CHAMPROBOIS, étant donné que le même foyer FV 4\* était utilisé, et que les conditions d'essais et de collecte des filtres étaient similaires (dilution des fumées d'un facteur 500 à 1000) (CHAMPROBOIS, 2014; Nalin et al., 2016). Les différents développements et tests réalisés sont mentionnés ci-dessous et les résultats obtenus sont détaillés en Annexe 3. Les détails concernant les solvants, les composés chimiques, leur pureté et fournisseurs sont également décrits dans cette annexe (Tableau A3-1).

# 3.3.2.1.1. Extraction et préparation des échantillons

L'analyse non ciblée de matrices complexes doit faire face à de nombreux défis, incluant la mise en œuvre d'une extraction efficace et la plus large possible des espèces organiques. Le protocole doit également être robuste, rapide et reproductible. De plus, une attention particulière doit être portée à l'analyse des blancs de laboratoire et de terrain afin d'évaluer les interférences liées au solvant, aux différentes étapes de traitement de l'échantillon, au support de collecte et à la matrice elle-même ainsi que de pouvoir attribuer la contamination apportée par ces éléments. Différents paramètres de l'étape d'extraction ont donc été testés et évalués afin d'obtenir la méthode la plus adaptée possible à l'analyse non ciblée des PM issues de la combustion de la biomasse.

Deux méthodes d'extraction, aux ultrasons et par agitation (QuEChERS-like: Quick Easy Cheap Effective Rugged and Safe), ont été comparées en termes d'efficacité d'extraction, de conservation de l'intégrité de l'échantillon/ des analytes et de dégradation du support de prélèvement des PM (filtre). L'extraction par ultrasons est communément utilisée pour la caractérisation chimique à un niveau moléculaire de la fraction organique des PM (Nozière et al., 2015). La méthode QuEChERS-like a, pour sa part, montré toute son efficacité pour l'analysée ciblée de divers composés organiques associées aux PM, tout en conservant l'intégrité des échantillons (Albinet et al., 2013, 2014, 2019).

L'influence des paramètres suivants a été évaluée :

- Surface (taille) du poinçon de filtre extrait [1,5, 3,8 ( $\emptyset$  = 22 mm) et 17,3 cm<sup>2</sup> ( $\emptyset$  = 47 mm] ;
- Nature du solvant d'extraction et proportions de mélange de solvants [acétonitrile (ACN)/H2O (80/20, 50/50 ou 20/80, v/v), ACN/(H2O + 0.1 % d'acide formique) (80/20), ACN/dichlorométhane (DCM) (30/70)];
- Filtration des extraits et porosité du filtre utilisé [Captiva, PTFE, 13 mm, 0,45 μm vs. Uptidisc, PTFE, 13 mm, 0,2 μm], et de l'étape de dilution finale des extraits (200, 500 μL, 4, 6 mL).

L'objectif de la mise en œuvre de toutes ces étapes était d'optimiser l'efficacité et l'exhaustivité de l'extraction des espèces présentes, de minimiser les contaminations éventuelles, d'éviter toute saturation du signal à l'analyse, d'assurer une reproductibilité de l'extraction et une comparabilité entre les échantillons issus d'essais aux caractéristiques et aux concentrations différentes.

Les résultats de ces tests (Annexe 2) ont montré qu'un poinçon de surface de 3,8 cm² (Ø = 22 mm) est le plus adapté afin d'obtenir un signal facilement détectable, tout en évitant une saturation due à une trop grande prise d'essai (notamment pour les échantillons de brûlage de déchets verts) et en minimisant les manipulations (pliage du filtre pour l'extraction notamment), et donc d'éventuelles contaminations. Les résultats ont également mis en évidence que l'extraction par ultrasons et l'utilisation de DCM sont très efficaces, mais entrainent une dégradation du support de collecte (filtre) des PM, et donc des contaminations probables importantes provenant de celui-ci (Figures A3-3 et A3-4).

La méthode par agitation (QuEChERS-like) s'avére plus adaptée et efficace avec des rendements d'extraction, basés sur des tests de dopage de filtres avec des molécules ciblées (solution de contrôle, voir section 3.3.2.2), compris entre 70 et 130 % (Figure A3-5). De plus, l'utilisation d'un mélange ACN/H<sub>2</sub>O permet une extraction très large des composés et notamment une efficacité d'extraction des composés polaires plus élevée que dans le cas de l'utilisation d'un mélange ACN/DCM. L'ajout d'acide dans le solvant d'extraction n'a révélé aucun bénéfice significatif et la proportion ACN/H<sub>2</sub>O (50/50) a été déterminée comme la plus efficace en termes du nombre d'entités extraites mais aussi du ratio nombre d'entités extraites dans les échantillons/nombre d'entités extraites dans les blancs (Figure A3-6).

De plus, la filtration de l'extrait n'a pas semblé entrainer de contaminations et a été conservée, même si quelques composés supplémentaires ont été observés. En effet, elle permet de minimiser les interférences matricielles et d'éviter l'encrassement accéléré de l'appareil analytique par le dépôt ainsi que l'accumulation de particules dans le système d'analyse (Figure A3-7).

Enfin, les échantillons de brûlage à l'air libre de déchets verts et combinés étaient largement plus chargés en termes de matière organique, et les tests conduits ont permis d'ajuster le volume final de ces extraits afin de disposer de résultats d'analyse comparables, quel que soit le type d'essai de combustion considéré (voir ci-dessous et Figures 12, A3-8 à A3-11). Une saturation du signal doit en effet être évitée car cela peut potentiellement masquer l'ionisation et la détection de substances présentes en faibles quantités.

Avant extraction, une quantité connue de plusieurs étalons internes d'extraction (EIE) a été ajoutée aux échantillons. Ces étalons servent à :

- 1) évaluer les performances et la reproductibilité de l'étape de préparation et d'extraction d'échantillons,
- 2) évaluer les effets matrices,
- 3) vérifier une dérive potentielle du signal fourni par l'instrument analytique,
- 4) valider la qualité des données obtenues (Tableau 2).

Les composés isotopiquement marqués (13C ou deutérés) utilisés ont été choisis en termes de représentativité des familles chimiques émises par la combustion de biomasse, de disponibilité commerciale et de coût, de réponse dans les deux modes d'ionisation d'analyse (positif et négatif) et afin de couvrir la totalité du chromatogramme d'analyse (Figure A3-12). Enfin, deux solutions d'étalons internes d'extraction avec des concentrations différentes ont été utilisées afin de s'adapter au volume final de l'extrait selon le type d'essai considéré.

| Etalons internes                 | Solution<br>EIE1 | Solution<br>EIE2 | Mode<br>d'ionisation | Masse<br>(g mol <sup>-1</sup> ) | Temps de<br>rétention (RT,<br>min) | Numéro de<br>pic (Figure<br>A3-12) |
|----------------------------------|------------------|------------------|----------------------|---------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Beflubutamid-d <sub>7</sub>      | 0,5              | 5                | +/-                  | 362,1635                        | 16,74                              | 1                                  |
| Metsulfuron-d₃                   | 0,5              | 5                | +/-                  | 384,0931                        | 10,66                              | 2                                  |
| Succinic acid-d4                 | 5                | 50               | -                    | 122,0517                        | 0,94                               | 3                                  |
| Nonanedioic acid-d <sub>14</sub> | 5                | 50               | -                    | 202,1927                        | 10,41                              | 4                                  |
| <sup>13</sup> C-Sulfamethazine   | 5                | 50               | +                    | 293,2900                        | 7,24                               | 5                                  |

Tableau 2: Concentrations des composés dans les deux solutions d'étalons internes d'extraction (EIE) utilisés (μg mL<sup>-1</sup>), ions ciblés, temps de rétention et correspondance des pics avec la Figure A3-12

Finalement, le protocole retenu pour l'extraction des échantillons est le suivant (Figure 8) :

- Un poinçon de 3,8 cm<sup>2</sup> ( $\emptyset$  = 22 mm) du filtre a été utilisé ;
- Avant extraction, un volume de 30 µL de la solution EIE1 a été ajouté aux échantillons de foyer fermé et foyer ouvert (FF, FO), un volume de 30 µL de la solution EIE2 a été ajouté aux échantillons de brûlage à l'air libre feuilles/bûches (BAL F et BAL B) et un volume de 60 µL de la solution EIE2 à ceux de tailles de haies (BAL H) et combinés (COMB AN et AR).
- Les poinçons de filtres ont été placés dans des tubes centrifuges en verre et extraits avec 6 ml (afin d'assurer une bonne immersion du filtre) d'un mélange ACN/H2O (50/50) par agitation

pendant 5 min au moyen d'un vortex (1700 rpm) multi-positions (Multi-tube Vortexer, DVX-2500, VWR).

- Après extraction, les échantillons ont été centrifugés pendant 7 min à 4500 rpm (Sigma 3-16 PK centrifuge).
- Le surnageant (environ 4 ml) a ensuite été collecté et filtré (Uptidisc PTFE 13 mm, 0,2 μm) puis évaporé à sec sous flux d'azote (tubes plongés dans un bain thermostaté à 45°C).
- Les résidus ont finalement été redissous dans 200 μL d'un mélange ACN/H<sub>2</sub>O (50/50) pour les échantillons de foyer fermé et ouvert (FF AN ou AR, FO, FF V, FF A), 2 ml pour les échantillons de brûlage à l'air libre feuilles et bûches (BAL F et BAL B) et 4 ml pour les échantillons de brûlage à l'air libre de tailles de haies et les essais combinés (BAL H, COMB AR et AN).
- Les extraits ont ensuite été stockés à -20°C jusqu'à analyse.
- Trois étalons internes d'injection (EII) (simazine-d<sub>10</sub>, diuron-d<sub>6</sub> et le <sup>13</sup>C-diclofénac; RT / masse): 11,95 / 211,1409; 13,69 / 238,05467 et 15,61 / 301,0368) ont également été ajoutés aux extraits juste avant analyse (communs aux modes d'ionisation positif et négatif), 17 μL d'une solution à 2 μg mL<sup>-1</sup> dans environ 50 μL d'échantillon final). Ces étalons d'injection permettent de s'assurer du bon déroulement de l'analyse et d'évaluer les taux de récupération des étalons internes d'extraction pour chaque échantillon.

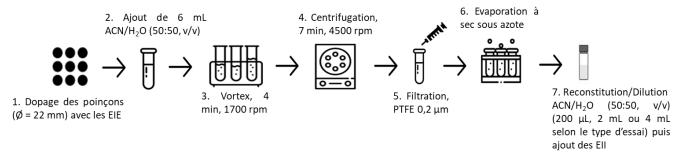


Figure 8 : Synthèse du protocole final utilisé pour l'extraction et préparation des échantillons pour les analyses nonciblées

# 3.3.2.1.2. Analyse des échantillons

Compte tenu de la grande diversité des molécules visées lors d'une analyse non ciblée, l'enjeu de l'étape de chromatographie consiste à obtenir une élution permettant une séparation maximale des analytes afin d'éviter les phénomènes de suppression d'ionisation en spectrométrie de masse. Différents paramètres chromatographiques, tels que la composition de la phase mobile (méthanol (MeOH)/H<sub>2</sub>O avec différents tampons acides (adduits) testés afin d'améliorer l'ionisation de la source électrospray (ESI) utilisée (1 mM acide acétique, 1 mM acide formique et 1 mM acide acétique + 1 mM acétate d'ammonium) et le gradient d'élution (Tableau 3 et A3-2 à A3-4), ont donc été optimisés afin d'assurer la détection d'un maximum de composés avec la meilleure sensibilité possible.

Le choix de la colonne chromatographique pour la séparation des analytes s'est porté sur une colonne composée de silice greffée de chaînes  $C_{18}$  et d'un groupement polaire permettant une meilleure rétention de composés modérément polaires. Cette colonne est donc particulièrement adaptée pour l'analyse des composés polaires et compatible avec des phases mobiles comportant un fort pourcentage en phase aqueuse.

Les résultats des tests effectués ont montré une meilleure réponse spectrométrique sur une série de composés ciblés caractéristiques de la combustion de biomasse (solution de contrôle, voir section 3.3.2.2) avec le mélange 1 mM acide acétique + 1 mM acétate d'ammonium. Le gradient d'élution finalement retenu (Tableau 3) permet une séparation satisfaisante des composés. Il résulte d'un compromis entre un gradient linéaire pour le début du chromatogramme, et isocratique pour la partie finale.

Finalement, la méthode analytique retenue par HPLC (1290 Infinity, Agilent) est basée sur une séparation chromatographique sur colonne de type  $C_{18}$  (Acquity HSST3  $C_{18}$  de dimension 2,1 mm × 100 mm, 1,8  $\mu$ m, Waters) équipée d'une colonne de garde (Acquity UPLC HSS T3 VanGuard 2,1 × 5 mm, 1,8  $\mu$ m, Waters). L'ensemble est placé dans un four thermostaté à 40 °C. Le volume d'injection est de 5  $\mu$ L. L'élution est réalisée avec du méthanol (phase mobile B) et de l'eau + 1 mM acide acétique + 1 mM acétate d'ammonium (phase mobile A) avec un débit de phase mobile de 0,4 mL min<sup>-1</sup> et selon le gradient présenté dans le Tableau 3.

| Temps<br>(min) | Phase mobile A<br>(%) | Phase mobile B<br>(%) |
|----------------|-----------------------|-----------------------|
| 0              | 98                    | 2                     |
| 2              | 98                    | 2                     |
| 9              | 60                    | 40                    |
| 20             | 2                     | 98                    |
| 25             | 2                     | 98                    |

Tableau 3 : Gradient d'élution chromatographique pour l'analyse non-ciblée des échantillons par LC-HRMS

Après séparation chromatographique, la détection des composés par HRMS est réalisée par spectrométrie de masse en tandem quadripôle-temps de vol (QToF, quadripole-Time of flight) (QToF IFunnel 6550, Agilent) équipée d'une source ESI utilisée en mode d'ionisation positif (ESI (+)) et négatif (ESI (-)). Il est nécessaire d'effectuer l'analyse dans les deux modes d'ionisation car certains composés ne sont détectables qu'en mode positif, et d'autres uniquement en mode négatif. Les paramètres instrumentaux relatifs au QToF sont présentés dans le Tableau 4.

Afin de s'assurer de la bonne précision de mesure des rapports masse/charge (m/z) des ions détectés, l'étalonnage de l'instrument a été effectué avant chaque séquence analytique, dans les deux modes d'ionisation, grâce à une solution fournie par le constructeur. De plus, une solution de référence est injectée en continu tout au long de l'analyse afin de vérifier la dérive de l'appareil (deux ions suivis) et ainsi la fiabilité de l'analyse (Tableau 4).

|                   |                                    | ESI (+)         | ESI (-)         |
|-------------------|------------------------------------|-----------------|-----------------|
|                   | Température du sheath gas (°C)     | 300             | 300             |
|                   | Débit du sheath gas (L/min)        | 13              | 13              |
| Paramètres source | Pression de nébulisation (psig)    | 30              | 30              |
| rarametres source | Tension du capillaire (V)          | 3500            | 3500            |
|                   | Température du gaz auxiliaire (°C) | 200             | 200             |
|                   | Débit du gaz auxiliaire (L/min)    | 15              | 15              |
|                   | Gamme de masse (m/z)               | 70-3200         | 70-3200         |
|                   | Références de calibration          | 121,0508 ;      | 112,9855 ;      |
|                   | Nombre de scan (spectre/min)       | 922,0098        | 1033,9881       |
|                   |                                    | 4               | 4               |
| Paramètres        | IFunnel (V)                        | Funnel Exit DC: | Funnel Exit DC: |
| d'acquisition     |                                    | 50              | 50              |
|                   |                                    | Funnel RF HP:   | Funnel RF HP:   |
|                   |                                    | 200             | 200             |
|                   |                                    | Funnel RF LP:   | Funnel RF LP:   |
|                   |                                    | 100             | 100             |

**Tableau 4**: Paramètres instrumentaux du QToF pour les deux modes d'ionisation utilisés

# 3.3.2.2. Assurance et contrôle qualité des analyses non ciblées

Afin de s'assurer de la fiabilité des analyses non ciblées réalisées et de la qualité des données générées, plusieurs types de contrôles qualités (QC), basés sur l'injection régulière au cours de la séquence analytique d'une solution de contrôle, composée de composés étalons, et d'une solution de mélange d'extraits de tous les échantillons de combustion de biomasse obtenus (QC pool, 30 μl de chaque extrait), ont été mis en œuvre (Broadhurst et al., 2018).

La solution de contrôle (1 µg mL<sup>1</sup>, dans ACN) comprenait 17 composés caractéristiques de la combustion de biomasse (acide 4-methylnonanoique, acide 10-hydroxydecanoique, acide 4-oxoheptanedioic, acide 5-oxoazelaique, 9-nitroanthracene, acide succinique, acide sebacique, vanillin, acetovanillone, vanillic acid, coniferylaldehyde, syringol, syringaldehyde, methylsyringol, sinapylaldehyde, benzo[a]pyrene et fluoranthene). Elle a été utilisée pour évaluer la capacité d'extraction, mais aussi la validité des échantillons analysés lors des séquences analytiques. Elle a été injectée au début ainsi qu'à la fin de la séquence analytique. Elle représente un contrôle qualité supplémentaire pour évaluer une potentielle dérive instrumentale. Les résultats obtenus ont permis de valider le run analytique et de confirmer la fiabilité des résultats obtenus.

L'utilisation d'un QC pool est une pratique courante dans le cadre d'une démarche analytique non ciblée et son intérêt réside dans sa faculté à représenter l'ensemble des échantillons considérés dans l'étude (Broadhurst et al., 2018; Dudzik et al., 2018; Dunn et al., 2012; Gika et al., 2007; LABERCA, 2017; Sangster et al., 2006). La solution QC pool a été injectée en tout début de la séquence analytique une dizaine de fois, afin de « conditionner » le système d'analyse et ensuite pouvoir s'assurer d'une meilleure stabilité des temps de rétention et l'obtention de résultats plus reproductibles (Gika et al., 2007). Les QC pools ont été ensuite régulièrement injectés (tous les cinq échantillons) tout au long de la séquence afin d'évaluer et de mesurer une éventuelle dérive de l'instrument. Ce QC est représentatif de la composition, à la fois qualitative et quantitative, des différents échantillons de l'étude (Dunn et al., 2012). Les QC pool sont ensuite intégrés dans le traitement final des données et permettent également de normaliser les données issues des échantillons (voir section 3.4.3).

Dans ce cas, chaque EIE et EII a été recherché dans les QC pool. L'étude de leurs ratios m/z et de leurs temps de rétention a été réalisée pour tous les QC pool et tous les échantillons. De plus, une analyse de la reproductibilité de la réponse analytique, et des biais systématiques dus à une potentielle dérive de l'instrument, a pu être réalisée en étudiant l'aire des pics de 3 EIE, dans les QC pool et les échantillons, en fonction de l'ordre d'injection.

Les résultats détaillés de l'ensemble du QA/QC pour les analyses non ciblées sont présentés en Annexe 4 (Figures A4-1 à A4-5). Ils montrent une faible dérive des temps de rétention des EIE et EII, respectant la tolérance de ± 0,2 min pour la validation de l'identité d'une substance. Des écarts relativement acceptables par rapport à la valeur théorique du rapport m/z sont observés pour les EIE et EII dans les deux modes d'ionisation, avec toutefois des écarts moins importants pour le mode négatif. Un léger décalage sont observé pour 2 QC pools, mais ils restent inférieurs à 10 ppm de déviation de masse. Ce décalage a ensuite été corrigé lors du retraitement des données (voir section 3.4.3.1). Enfin, l'aire des EIE est comprise, pour tous les échantillons analysés dans la moyenne  $\pm$  2  $\sigma$ , sauf pour quelques-uns (Figures 9 et A4-7 et A4-8). Cette déviation pour ces quelques cas peut être dû au système chromatographique ou à une mauvaise extraction de l'ion et est donc examinée au cas par cas.

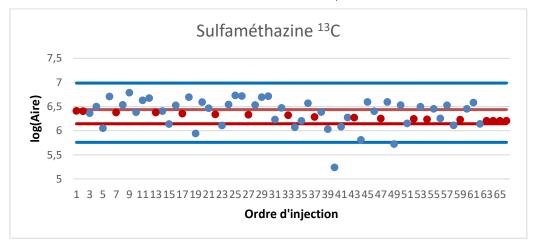


Figure 9 : Suivi des aires du pic (log de l'aire) observées pour la <sup>13</sup>C-sulfamethazine (étalon interne d'extraction) entre les QC pool (point rouges) et les échantillons de combustion de biomasse (point bleus) selon l'ordre d'injection

NB: Les lignes rouges et bleues représentent l'écart type observé (2 $\sigma$ ) respectivement pour, l'ensemble des QC pool et les échantillons

Enfin, dans une démarche NTS, les blancs de terrain doivent idéalement être traités comme des échantillons à part entière. Leur analyse par LC-HRMS est réalisée de la même façon que pour les échantillons. Néanmoins, compte tenu de ressources informatiques limitées, ils n'ont pas été intégrés dans l'analyse statistique finale (voir section 3.4.3.2) mais traités séparément. Les résultats obtenus montrent quantitativement un nombre d'entités détectées significativement différent entre les essais de combustion et les blancs de terrain (Figure 10 et A4-6). Une grande variabilité peut toutefois être observée pour les blancs. Les plus faibles écarts entre blancs et FF V ou FF A sont dus aux quantités de matière collectées plus faibles, notamment pour FF A où seules les PM émises lors des 15 premières minutes de la combustion ont été prélevées. Enfin, une différence de composition chimique peut être observée entre blancs de terrain et échantillons, soit visuellement par comparaison des chromatogrammes (Figure 11 et A4-9), soit après analyse statistique (analyse en composantes principales, ACP, voir section 3.4.3.2) comme présenté sur les Figures A5-2 et A5-3 pour le foyer fermé.

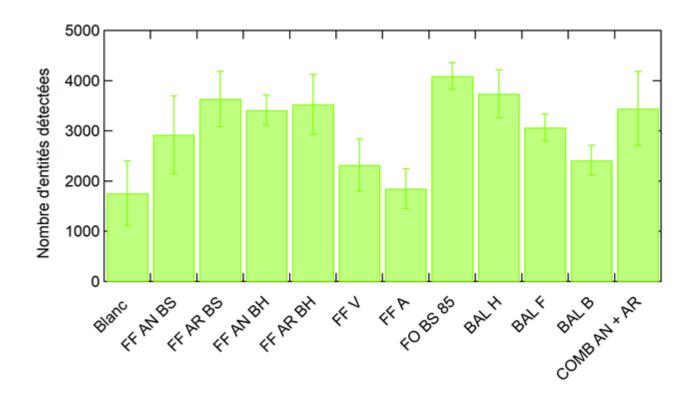


Figure 10 : Nombre d'entités détectées (moyenne ± 2σ, mode ESI (+)) dans les blancs de terrains ainsi que pour chaque typologie d'essais de combustion de biomasse



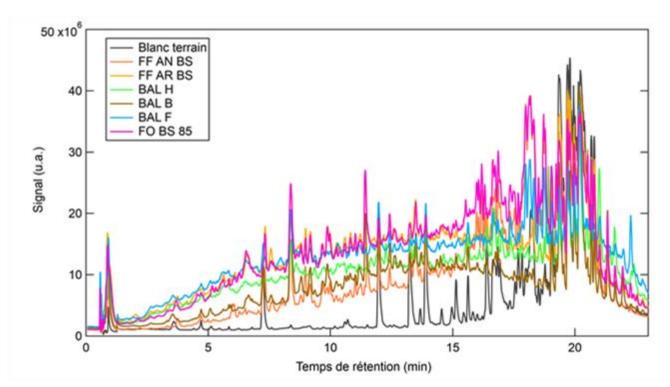


Figure 11 : Comparaison des chromatogrammes obtenus pour les différentes conditions d'essais de combustion (mode ESI (+))

**NB:** Volumes finaux de dissolution des extraits :  $200\,\mu\text{L}$  (FF AN BS ou AR BS, FO85 et blanc de terrain),  $2\,\text{ml}$  (BAL F et BAL B) et  $4\,\text{ml}$  (BAL H)

# 3.4. Calculs des facteurs de dilution et d'émission

#### 3.4.1. Détermination des facteurs de dilution

Pour les foyers fermé et ouvert, les facteurs de dilution des fumées ont été déterminés au moyen de mesures en continu en CO<sub>2</sub> et en CO, à l'émission en sortie foyer et dans le conduit d'extraction des fumées de la chambre (après dilution avec l'air ambiant). Un exemple de calcul du facteur de dilution (FD) est donné ci-dessous :

$$\frac{[CO_2]_E - [CO_2]_{AA}}{[CO_2]_{AD} - [CO_2]_{AA}} = FD$$
 Equation (1)

Avec: E: émission, AA: air ambient, AD: après dilution.

Les facteurs de dilution peuvent aussi être déterminés à partir des résultats des mesures des débits d'air extraits de la chambre et des débits d'émission des foyers. Les débits d'air de balayage dans la galerie sont déterminés par mesure directe au moyen d'une sonde Mc-Caffrey alors que ceux des foyers sont déterminés lors de chaque essai par calcul selon le protocole norme EN 16510-1 (CEN (European Comittee for Standardization), 2018).

Les facteurs de dilution n'ont pas pu être déterminés lors des brûlages à l'air libre et combinés. En effet, les fumées du brûlage à l'air libre étant libérées directement dans la chambre 1000 m³, aucune mesure à l'émission n'était réalisable lors de ces essais.

#### Détermination des facteurs d'émissions et base de données 3.4.2.

Pour les PM, les NO<sub>x</sub> et le CO, les facteurs d'émission des foyers fermé et ouvert sont déterminés à partir des masses de bois brûlés, de la concentration en polluants mesurés en sortie du foyer, des débits d'air extraits estimés à partir de la formule de calcul de la norme EN 16510-1 (CEN (European Comittee for Standardization), 2018) et de la durée de l'essai.

Pour ces polluants et ces foyers, les résultats obtenus sont comparés aux facteurs d'émission déterminés à partir des mesures après dilution prenant en compte les concentrations mesurées à la sortie de la chambre de combustion 1000 m³, le débit d'air extrait de cette chambre, la durée de l'essai et les masses de bois brûlés (Equation (2)).

De la même manière, pour les autres polluants (issus des résultats des analyses ciblées) et pour les brûlages à l'air libre et combinés, les facteurs d'émission sont déterminés à partir des mesures après dilution (Equation (2)).

$$FE_i = \frac{[i] \times DCC \times DC}{Masse\ s\`{e}che\ de\ combustible\ br\^{u}l\'{e}}$$
 Equation (2)

# Avec:

- [i]: Concentrations du composé chimique i mesurées en mg m<sub>-3</sub>.
- FEi : facteur d'émission du composé i en mg kg¹ (masse sèche de combustible).
- DCC: débit d'air extrait de la chambre de combustion 1000 m³.
- DC : durée de la combustion (en heures).

Il est important de noter que les concentrations en particules (totales) déterminées lors des essais de brûlage à l'air libre de tailles de haies (BAL H) et lors des essais combinés (COMB AND et COMB AR) sont entachés de fortes incertitudes. En effet, malgré l'augmentation de la ventilation, les émissions liées aux brûlages de ces déchets verts étaient tellement importantes que le préleveur (Partisol) ne parvenait plus à réguler son débit afin d'obtenir une mesure constante des particules sur toute la durée de l'essai.

Il en est de même pour les mesures de EC/OC, où la distinction des deux fractions n'a pu être réalisée, compte tenu de la quantité de matière très (trop) importante collectée. Dans ce cas, seule le carbone total (TC) a été quantifié. De plus, pour certains essais (combinés notamment), la mesure des PM<sub>nv</sub> est aussi sujette à caution pour certains essais, car les conditions ambiantes (températures extérieures très froides) entrainaient des problèmes techniques sur le TEOM-50. Enfin, aucun prélèvement manuel et donc aucune mesure à l'émission des PM n'a été réalisée lors des essais du foyer ouvert avec la chambre de

combustion fonctionnant à un débit de 85000 m³ h-¹ (FO BS 85) car le matériel de prélèvement n'était pas disponible.

La base de données regroupant l'ensemble des résultats des facteurs d'émission et des conditions d'essai est disponible en Annexe 6 (fichier Excel). Les valeurs problématiques sont indiquées en rouge dans la base de données.

# 3.4.3. Traitement et analyse statistique des données obtenues en analyse non ciblée

## 3.4.3.1. Retraitement et validation des données

Après analyse des échantillons par LC/QToF, les données ont été traitées à l'aide d'un algorithme d'extraction appelé Recursive Feature Extraction (RFE) implémenté dans le logiciel Profinder (Agilent). Il permet de déconvoluer les données chromatographiques et de ré-aligner les entités semblables dans tout le groupe d'échantillons. Il utilise ensuite la masse et le temps de rétention des entités détectées pour rechercher spécifiquement chaque entité dans tous les échantillons.

Dans ce but, différentes étapes sont implémentées dans le logiciel avec deux boucles de calcul individuelles :

- Lors de la première boucle, l'algorithme va tout d'abord éliminer le bruit grâce à un seuil déterminé par l'utilisateur (égal à 20 000 dans notre cas et basé sur l'abondance des ions). Ensuite, il va extraire des entités (features : couple m/z et temps de rétention) et les réaligner. Les fenêtres de réalignement ont été fixées à 0,15 min pour le temps de rétention et à 15 ppm + 2 mDa pour le ratio m/z de chaque ion détecté.
- Lors de la deuxième boucle, l'algorithme refait un passage sur toutes les entités et les recherche dans les échantillons où elles sont manquantes. Cette deuxième boucle permet d'affiner les résultats et de réduire les faux positifs. Les fenêtres de masse et de temps de rétention sont également élargies dans ce cas-là et la limite du rapport signal/bruit est abaissée.

Après calcul, l'intégration de chaque entité (près de 6000 entités détectées dans notre cas), a été examinée manuellement et corrigée si nécessaire, ceci pour tous les échantillons. Afin d'obtenir une analyse statistique la plus fiable et la robuste possible, certaines entités non pertinentes ont été supprimées selon différents critères utilisateurs-dépendants, comme un décalage important en masse ou en temps de rétention, un pic non gaussien, ou la présence trop importante de bruit. Dans certains cas, l'intégration des entités a été reprise manuellement en raison d'une mauvaise intégration automatique ou d'un oubli du logiciel. Ainsi, après revue des entités détectées et intégration manuelle si nécessaire, 2441 entités ont été utilisées dans la matrice de données entrantes et les résultats obtenus ont ensuite été exportés au format .csv avec trois informations : le rapport m/z, le temps de rétention et l'intensité des entités retrouvées dans chaque échantillon.

# 3.4.3.2. Analyses statistiques et comparaison d'empreintes chimiques

Afin de ne pas introduire de biais lors de l'analyse statistique, et donc dans la comparaison d'empreintes, les échantillons de l'étude ont été analysés de manière aléatoire dans la séquence analytique, sans a priori sur les conditions de combustion. Les chromatogrammes obtenus ont été analysés qualitativement à l'aide du logiciel Mass Hunter Qualitative Analysis (Agilent Technologies), en superposant tous les réplicas de chaque condition afin d'étudier la stabilité du système LC/QToF, donc la fiabilité des données obtenues, et d'identifier des échantillons à écarter de l'analyse statistique

Après analyse qualitative, et avant analyse statistique et comparaison d'empreintes chimiques, tous les résultats ont été normalisés par TC. Ceci permet de s'affranchir des biais potentiels dus aux différences en termes d'émission et de concentrations des composés entre les essais considérés, notamment entre les essais de brûlages à l'air libre et les essais de combustion du chauffage résidentiel (voir section 4.2).

De plus, les facteurs de dilution entre les différents extraits (volume final avant injection de  $200\,\mu$ l, 2 ou 4 ml selon les essais considérés, voir section 3.3.2.1.1) ont été considérés et appliqués sur TC. Ils n'ont pas été appliqués sur les différents ions. En effet, compte tenu de leurs différences en termes de propriétés physico-chimiques, les différents composés en présence n'offrent pas la même variation d'intensité spectrométrique en fonction de leur concentration. Ainsi, si l'impact de la dilution est linéaire sur la réponse d'un composé donné, il n'est pas le même pour tous les composés, et cela aurait induit un biais sur la comparaison des empreintes chimiques.

Enfin, comme indiqué auparavant, les données ont également été normalisées par les QC pool afin de corriger certaines dérives analytiques si besoin, et de représenter la diversité et la complexité des échantillons (Dunn et al., 2012). Aucune transformation des données n'a été ensuite appliquée avant traitements statistiques. Les données étant robustes et afin d'éviter tout biais additionnel, elles ont été simplement centrées réduites (auto-scaling) (van den Berg et al., 2006).

Les statistiques ont été réalisées en utilisant le logiciel open source MetaboAnalyst (Chong et al., 2019; Xia and Wishart, 2011). Une des approches pour interpréter statistiquement les données est l'utilisation d'outils d'analyses multivariées. Ces outils traitent l'ensemble des données comme un seul jeu de données et permettent ainsi une visualisation immédiate de la dispersion et des corrélations entre les échantillons. Ces approches statistiques reposent sur l'utilisation de variables latentes, qui sont calculées comme des combinaisons linéaires des variables initiales, permettent de mettre en avant les interactions entre elles.

Il existe deux types d'analyses statistiques multivariées: non supervisées et supervisées. Les analyses statistiques multivariées non supervisées, comme l'ACP, vont chercher à faire ressortir la variance qui existe dans le jeu de données sans a priori sur la nature de chaque échantillon. L'ACP permet donc d'expliquer la variance dans un jeu de données complexe dans un espace de dimension réduit (Bartel et al., 2013). Cette méthode est uniquement descriptive et permet de mieux connaître un jeu de données et les relations entre les différentes variables.

En parallèle, des analyses de regroupement (clustering) ont été effectuées sous forme de dendrogramme (seul ou combiné à une carte de chaleur) en utilisant la distance euclidienne et un algorithme de clustering de Ward (Murtagh and Legendre, 2014). Cet algorithme permet de minimiser l'inertie intra-classe et de maximiser l'inertie inter-classe afin d'obtenir des classes les plus homogènes possibles.

Les méthodes d'analyses statistiques multivariées supervisées cherchent à mettre en évidence une hiérarchisation du jeu de données à partir de groupes d'appartenance prédéfinis en amont pour chaque échantillon (Worley and Powers, 2013). Elles permettent de faire ressortir les entités ayant le plus de poids statistique dans la séparation des échantillons en fonction de leurs groupes. La PLS-DA (Partial Least Square Discriminant Analysis) est l'une des statistiques supervisées les plus utilisées en NTS et comparaison d'empreintes (Engskog et al., 2016; Gromski et al., 2015; Lee et al., 2018; Mastrangelo et al., 2015; Trygg et al., 2007). Celle-ci est une extension de la régression partielle des moindres carrés en permettant de faire de la classification supervisée. Elle a été utilisée dans notre cas compte tenu du nombre de variables (des milliers d'ions) largement supérieur au nombre d'individus (50 échantillons). Elle a permis d'expliquer les différentes signatures chimiques associées aux tests réalisés sur les appareils de chauffage résidentiel au bois et à ceux de brûlage à l'air libre de déchets verts.

L'un des défis dans l'utilisation de la PLS-DA est que le modèle peut sur-ajuster les données et mener à des résultats trop optimistes, qui conduisent à des faux candidats potentiels (Gromski et al., 2015; Lee et al., 2018; Xi et al., 2014). Une validation croisée manuelle stricte et complète est donc nécessaire avant de pouvoir émettre des conclusions. L'estimation de la qualité des performances du modèle est donc réalisée à partir d'une validation croisée d'un contre tous (leave-one-out cross validation, LOOCV) et de la détermination des valeurs de l'erreur de prédiction  $\hat{Q}^2$  et de corrélation  $R^2$  entre observations et modélisations (Rodríguez-Pérez et al., 2018; Szymańska et al., 2012; Westerhuis et al., 2008). Enfin, le score VIP (Variable Importance in the Projection) a ensuite été utilisé pour identifier les variables (entités) les plus discriminantes (VIP > 1) et donc caractéristiques de chacune des sources de combustion de biomasse.

L'obtention d'un profil isotopique (spectre de masse) d'une molécule accessible via la HRMS permet d'effectuer une proposition de formule élémentaire (formule brute) sur la composition en atomes des entités analysées. Pour les entités jugées représentatives des différentes conditions de combustion de biomasse, une proposition de formule brute a donc été obtenue. Les formules brutes sont ainsi calculées à partir des profils isotopiques obtenus à partir de l'ion moléculaire. Certains atomes (carbone, soufre, et plus particulièrement les atomes halogénés, chlore ou brome) présentent des profils isotopiques caractéristiques. Plusieurs propositions ont néanmoins été faites compte tenu de l'incertitude associée sur celles-ci.

# 4. Résultats et discussion

# 4.1. Taux de dilution

Le Tableau 5 regroupe les résultats de détermination des taux de dilution lors des essais avec les foyers ouvert et fermé selon les deux méthodes de calcul basées sur les mesures de débits ou sur les mesures de CO et CO<sub>2</sub>.

Les taux de dilution obtenus étaient tous dans l'intervalle de dilution ciblé initialement (500-1000), mis à part pour le foyer ouvert pour lequel les taux de dilution sont plus faibles. Les résultats des différentes

méthodes d'évaluation sont relativement cohérents dès lors qu'aucune saturation d'analyseur n'a été constatée durant la période de mesure.

Comme indiqué auparavant, afin de pouvoir atteindre des taux de dilution proches de l'air ambiant (500 à 1000) avec le foyer ouvert, des modifications ont été apportées à la configuration de la chambre. Bien que les débits d'air extraits de la chambre lors de ces essais étaient plus importants que ceux lors des essais menés avec le foyer fermé, les taux de dilution obtenus sont restés faibles (330 environ). En effet, un foyer ouvert est en général caractérisé par un tirage et un volume de fumées généré beaucoup plus important et dilué qu'un foyer fermé. Une augmentation du débit d'air extrait de la chambre n'a donc pas le même impact sur un foyer ouvert que sur un foyer fermé. De plus, l'augmentation du débit d'extraction de la chambre de combustion a conduit à une augmentation du tirage en sortie foyer, ce qui a accéléré la combustion (les flammes étaient alors attisées par un apport d'air frais supplémentaire) et a impacté potentiellement sa qualité (voir section 4.2.1). Les essais de brûlages à l'air libre, dont le taux de dilution n'a pu être déterminé (voir section 3.4.1), étaient sûrement moins impactés que les autres foyers équipés d'une cheminée par le phénomène de sur-ventilation, car réalisés au niveau du sol. Les débits d'extraction de la chambre étaient par ailleurs fixés de façon à limiter toute sur-ventilation.

| Essais   | Débits moyens du foyer<br>(Nm³ h <sup>-1</sup> , air sec) | Débits moyens de la<br>chambre (Nm³ h-1) | Facteur de<br>dilution basée<br>sur les mesures<br>de débits | Facteur de dilution<br>moyen basé sur les<br>mesures de CO et CO <sub>2</sub> |
|----------|---|--|--|---|
| FF AN BS | 30,4  | 25274                                    | 831  | 851   |
| ff an bh | 36,6  | 28583                                    | 781  | 785   |
| FF AR BS | 30,2  | 25373                                    | 840  | 918   |
| FF AR BH | 31,2  | 28571                                    | 916  | 973   |
| FF V     | nm¹   | 25133                                    | -  | 422   |
| FF A     | nm  | 24867                                    | -  | 720   |
| FO BS 42 | 465   | 42608                                    | 91   | 109   |
| FO BS 85 | 260   | 85465                                    | 329  | 330   |
| BALF     | -   | 50514                                    | -  | -   |
| BALH     | -   | 50604 (+ un à 24039)                     | -  | -   |
| BALB     | -   | 51231                                    | -  | -   |
| COMB AN  | -   | 38903                                    | -  | -   |
| COMB AR  | -   | 38885                                    | -  | -   |

<sup>1</sup>nm: non mesuré lors des brûlages à l'air libre ou combinés ou lors des essais menés sur des durées courtes et/ou qui correspondent à une combustion partielle de la charge

Tableau 5 : Débits d'émission des foyers, de la chambre de combustion et des facteurs de dilution obtenus lors des

**NB**: moyenne. Nombre et description des essais, voir Tableau 1)

# 4.2. Facteurs d'émission des principaux polluants, comparaison avec la littérature et les études antérieures

Un autre objectif de ce projet était d'établir des facteurs d'émission de divers polluants. Les principaux résultats obtenus notamment pour le CO, les PM, EC, OC, le lévoglucosan et les HAP sont présentés cidessous. Les résultats détaillés pour tous les polluants quantifiés sont présentés dans la base de données disponible en annexe (Database\_ADEME\_SODEMASS\_2020.xlxs). Pour les essais menés sur des périodes courtes (phase d'allumage ou de combustion vive), des facteurs d'émission n'ont pas été établis car la quantité de bois brûlé durant ces phases de combustion n'est pas connue avec précision.

# 4.2.1. Représentativité des facteurs d'émissions : influence du tirage et de l'humidité du bois

Il faut noter que le débit d'extraction appliqué à la chambre 1000 m³ afin d'obtenir le taux de dilution souhaité entre la sortie du foyer (fermé ou ouvert) et l'extraction de la chambre a eu une influence significative sur le tirage appliqué aux foyers testés.

En particulier, les essais menés sur le foyer fermé à allure réduite ont, pour la plupart, été réalisés à des allures plus vives (tirage supérieur à 12 Pa) que celles admises lors des essais normatifs pour mesurer les

émissions de polluants (9 à 11 Pa), malgré l'obturation des entrées d'air du foyer fermé. En effet, le foyer fermé retenu pour les essais n'étant pas étanche (de l'air primaire arrive en plus grande quantité par la sole quand le tirage est élevé), l'obturation des entrées d'air de ce foyer n'a pas permis de compenser le tirage important lié à la mise en dépression de la chambre.

L'ensemble des essais menés sur le foyer fermé à allure réduite (FF AR BS et BH) ont été effectués dans les mêmes conditions (réglage des entrées d'air, charge, essence de bois, humidité du bois). Cependant, les facteurs d'émission en particules et CO ont fortement évolué en fonction du tirage (Figure 12). Plus le tirage était élevé, plus l'apport d'air neuf au niveau du foyer était important, moins le foyer fonctionnait à allure réduite. La variabilité du tirage a été moindre lors des essais combinés à allure réduite (COMB AR). L'impact sur les facteurs d'émission correspondants est donc moins important. Ainsi, du fait d'une combustion plus vive que d'usage habituel, les facteurs d'émission établis lors de certains essais menés sur le foyer fermé à allure réduite sont probablement sous-estimés. A allure nominale (FF AN BS et BH), le tirage n'a pas eu d'impact sur les facteurs d'émission obtenus.

Enfin, l'humidité des bûches humides retenue pour les essais avec bois humide (25 %) était finalement relativement faible en comparaison de celle des déchets verts (45-60%). Elle devait permettre de brûler la charge de bois introduite dans la chambre quelles que soient les conditions d'essais mais elle n'a probablement pas été susceptible d'entrainer de forts écarts en termes d'émissions de polluants en comparaison des essais menés avec les bûches sèches (Figure 13, Database ADEME SODEMASS 2020.xlxs). En effet, d'ordinaire les émissions augmentent de façon significative au-delà de 25 % d'humidité (Collet, 2017) et ce qui n'a pas été forcément observé ici que ce soit pour les PM ou le CO.

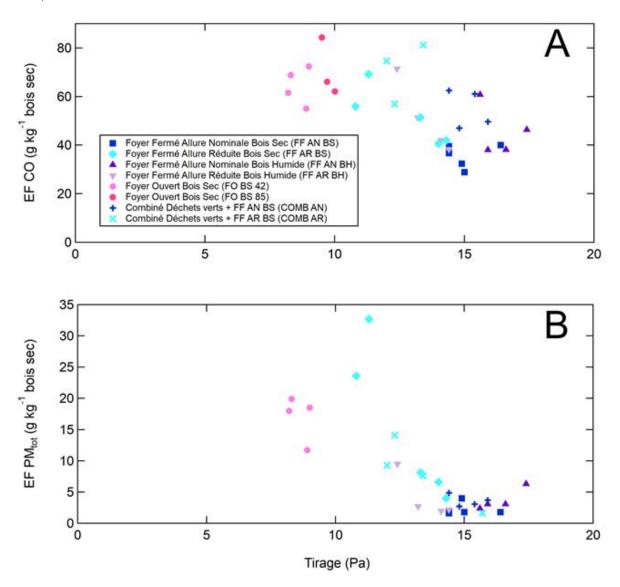


Figure 12: Evolution des facteurs d'émission des foyers ouvert et fermé en CO (A) et particules totales (B) en fonction du tirage (mesures à l'émission)

#### 4.2.2. Facteurs d'émission des foyers domestiques

Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus avec ceux obtenus lors d'études antérieures, notamment avec le même foyer fermé FV4\*, les facteurs d'émission discutés ici ont été déterminés à partir des seuls essais réalisés avec du bois sec (15 % d'humidité).

# 4.2.2.1. Monoxyde de carbone (CO) et particules (PM)

Le Tableau 6 permet de comparer les facteurs d'émission en CO et PM totales (fractions solide et condensable) obtenus avec les foyers fermé et ouvert lors de la présente étude, avec ceux obtenus par le passé par l'Ineris dans le cadre de divers projets (AFAC, 2016; CHAMPROBOIS, 2014; Collet, 2011; ERFI, 2016; Leoz et al., 2008; Nalin et al., 2016). Finalement, les résultats des facteurs d'émission pour les deux foyers testés lors de la présente étude sont en bon accord avec ceux établis précédemment, malgré des tirages supérieurs lors des essais à allure réduite pour le foyer fermé (voir section 4.2.1).

| Foyers | Essences de<br>bois          | СО                                   | $PM_nv$                                      | PM totales                       | Nombre essais<br>(nombre<br>appareils<br>testés) | Références   |
|--------|------------------------------|--------------------------------------|--|----------------------------------|--|--|
|        | Hêtre, sapin,<br>chêne       | 118,0<br>(AN : 71,0 - AR :<br>164,0) | 1,8<br>(AN : 0,8 - AR :<br>2,9) <sup>a</sup> | -                                | 24 (4)   | (Collet, 2002) b                                   |
|        | Hêtre, sapin,<br>chêne       | 66,3<br>(AN : 54,3 - AR :<br>78,6)   | 2,6<br>(AN :1,9-AR :3,4)                     | 7,7<br>(AN : 5,0 - AR :<br>10,4) | 24 (4)   | (AFAC, 2016) <sup>b</sup>                          |
| Fermé  | Hêtre                        | 48,9<br>(AN : 51,6 - AR :<br>43,4)   | 1,1<br>(AN :1,1-AR :1,0)                     | 2,2<br>(AN :1,7-AR :3,2)         | 4 AN, 2 AR (1)                                   | (CHAMPROBOIS,<br>2014; Nalin et al.,<br>2016) *,∘  |
|        | Hêtre                        | 60,6<br>(AN : 64,1- AR :<br>53,7)    | 1,1<br>(AN :1,1-AR :1,2)                     | 2,6<br>(AN :1,9 - AR :4,1)       | 4 AN, 2 AR (1)                                   | (CHAMPROBOIS,<br>2014; Nalin et al.,<br>2016) *, d |
|        | Hêtre +<br>chêne +<br>charme | 52,8<br>(AN : 44,2 - AR :<br>61,7)   | 2,1<br>(AN :1,3 - AR :2,8)                   | 8,9<br>(AN : 4,7 - AR :<br>13,0) | 5 AN, 5 AR (1)                                   | SODEMASS *, e                                      |
|        | Hêtre, chêne                 | 75,7 (34,8 - 149,1)                  | 4,6 (1,6 - 9,6)                              | 17,0 (6,9 - 30,1)                | 10 (1)   | (ERFI, 2016) <sup>f</sup>                          |
|        | Hêtre                        | 47,5 - 59,6                          | 1,3 - 2,7                                    | -                                | 2 (1)  | (Leoz et al., 2008)                                |
| Ouvert | Hêtre +<br>chêne +<br>charme | 64,5 (7,7)                           | 6,6 (1,9)                                    | 17,0 (3,6)                       | 4 (1)  | SODEMASS <sup>g</sup>                              |

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup> AN : allure nominale ; AR : allure réduite ;

Tableau 6 : Comparaison des facteurs d'émission moyens en PM (non volatiles et totales) et CO obtenus dans le cadre du projet SODEMASS avec ceux établis lors d'études précédentes

NB: g kg<sup>1</sup> bois sec, mesures à l'émission, essais avec bois sec

La comparaison des facteurs d'émission pour les PM totales, déterminés à partir des mesures à l'émission et après dilution dans la chambre 1000 m³, est présentée sur la Figure 13. Des écarts significatifs sont observés entre les deux types de mesures, quels que soient les foyers et conditions de combustion testés. Les facteurs d'émission déterminés par gravimétrie à partir des prélèvements après dilution sont environ deux fois plus faibles que ceux déterminés à partir des prélèvements à l'émission. Ces écarts sont encore plus importants pour certains essais à allure réduite (facteur égal à 3 environ). Il est connu qu'il existe un écart intrinsèque entre les méthodes de détermination des facteurs d'émission par filtres + barboteurs (mesure réalisée directement à l'émission comme ici) et au moyen d'un tunnel à dilution notamment car la part imputable à la formation d'AOS, observée en air ambiant, n'est pas prise en compte. Ces différences sont d'autant plus importantes si le taux de dilution utilisé est élevé car la condensation et la

<sup>&</sup>lt;sup>b</sup> Essais réalisés dans le cadre d'un plan d'expériences ;

<sup>&</sup>lt;sup>c</sup> Mesures à l'émission. Résultats pour le même foyer FV 4\*;

<sup>&</sup>lt;sup>d</sup> Mesures en champ proche (facteur de dilution ≈ 650). Résultats pour le même foyer FV 4\*;

e FF AN BS, FF AR BS;

f Moyenne (min - max);

g FO BS 42, moyenne (écart-type);

<sup>\*</sup> Même foyer fermé FV4\* testé que dans le cadre de SODEMASS.

revolatilisation des espèces organiques semi-volatiles est également dépendante de la concentration des PM en présence (Donahue et al., 2012; Nussbaumer, 2008; Robinson et al., 2007). Cependant, elles ne sont généralement pas aussi importantes que celles observées ici. Par comparaison, lors du projet CHAMPROBOIS, les écarts entre mesures à l'émission et en champ proche (facteur de dilution de 650 environ) étaient bien moindres (facteur 1,2 environ) (Tableau 6). En parallèle, la comparaison des facteurs d'émission en PM totales déterminées après dilution par gravimétrie, à partir des prélèvements Partisol, et par reconstruction chimique de la masse de PM, à partir des mesures de EC/OC réalisées sur les filtres DA-80 (PMtot = EC + 1,7 × OC, facteur 1,7 de conversion entre OC et OM pour la combustion de biomasse (Puxbaum et al., 2007)) (Figure A2-1), sont en bon accord, aux incertitudes de mesures près, (r² = 0,98 et pente de 1,2). Ce résultat permet de valider la qualité des mesures par gravimétrie après dilution (prélèvements Partisol). Ainsi, les différences observées entre mesures à l'émission et mesures après dilution des PMtot ne semblent pas liées à un problème métrologique.

A l'inverse, un très bon accord entre les mesures après dilution (TEOM-50) et à l'émission (gravimétrie, filtre uniquement) est observé pour les PM non volatiles (fraction solide) et ceci quels que soient les foyers ou conditions d'essai (Figure 14). Seules deux valeurs présentent des écarts très significatifs, probablement en lien avec les problèmes rencontrés avec le TEOM-50 sur certains essais en raison de températures extérieures très froides comme indiqué auparavant (voir section 3.4.2). Ce résultat montre un transfert de masse correct de la fraction solide des PM tout au long de leur parcours depuis l'émission, en passant par la chambre de combustion et ses différents éléments (tuyauterie de la gaine d'extraction des fumées), jusqu'aux points de mesures après dilution. Si une bonne cohérence entre la détermination des  $PM_{nv}$  est observée, cela suggère qu'une partie de la fraction semi-volatile a probablement été perdue au cours du transfert entre l'émission et les points de mesures après dilution. La Figure A2-2 présente le ratio PMtot/PMnv observé après dilution pour chaque type d'essai de combustion. Ceci revient en fait à évaluer la part de la fraction semi-volatile des PM déterminée après dilution. La température joue un rôle prépondérant dans le partage gaz/particule de la fraction semi-volatile (voir section 3) et donc les résultats sont présentés également en fonction de la température des fumées (c'est-à-dire environ 3 à 6°C supérieures aux températures de l'air ambiant, voir section 3.1.4). De plus, on pourrait imaginer des pertes aux parois du système de dilution (gaine d'extraction) de la fraction semi-volatile des PM en raison de points froids. Finalement, les résultats obtenus ne montrent pas un impact significatif de la température des fumées ou de l'air ambiant sur la part de la fraction volatile mesurée après dilution. Par exemple, les ratios PMtot/PMnv des essais FF AN BS et FF AN BH ou FO BS 42 et FO BS 85 sont similaires et pourtant les températures moyennes des fumées sont significativement différentes (2 - 7,3 vs -2,5 - 0°C). Néanmoins, il apparaît clairement que tout ou partie (selon les essais) de la fraction semi-volatile des PM a été perdue dans le parcours entre l'émission et les points de prélèvements après dilution.

Un ensemble d'éléments ont probablement joué un rôle dans les pertes de PM semi-volatiles observées, tels que :

- La revolatilisation/faible condensation d'une partie des espèces organiques ;
- La configuration de la chambre de combustion, et notamment la gaine d'extraction des fumées avec différents coudes ;
- Des différences de pression entre la chambre de combustion et la gaine d'extraction;
- La présence de suie (ou autres résidus de combustion) issus de précédents essais sur les parois des différents éléments de la chambre (notamment de la gaine d'extraction car impossible à nettoyer) jouant le rôle de piège pour les espèces volatiles;
- La température ambiante ;
- La température des fumées.

Ce constat est donc à garder en mémoire pour l'ensemble des résultats obtenus et présentés ci-après. Si l'influence sur les résultats relatifs aux espèces chimiques connues comme strictement particulaires à l'émission est probablement négligeable, la perte de tout ou partie de la fraction semi-volatile des PM peut avoir son importance, notamment sur les résultats des analyses non-ciblées. En effet, si les échantillons de PM collectés ont été amputés d'une partie de l'information chimique, et donc si des entités caractéristiques associées à la fraction semi-volatile des PM existaient à l'origine, elles n'ont pu être mises en évidence.

A l'inverse, la fraction semi-volatile des PM, et notamment la fraction organique, est par sa nature (partagée entre phases gazeuse et particulaire) celle qui contient le plus d'incertitudes. Identifier des entités semi-volatiles caractéristiques de sources de PM n'est donc finalement pas le plus indiqué.

Par définition, un composé traceur de source de PM devrait à la fois :

- (1) être unique de la source d'origine,
- (2) être émis ou produit en quantité suffisante pour être aisément quantifiable dans l'air ambiant,
- (3) être relativement stable, c'est-à-dire conservatif entre l'émission/formation et le site récepteur,

(4) avoir une pression de vapeur saturante faible et ainsi être essentiellement associé à la phase particulaire, ce qui minimise également une possible sous-estimation dû aux pertes de la phase gazeuse (Al-Naiema and Stone, 2017; Sheppard, 1963).

Toutes ces conditions étant rarement observées simultanément par un composé, le terme "marqueur" de source est plus approprié pour définir ces espèces. Ainsi, dans notre cas, si la caractérisation chimique a finalement été réalisée majoritairement sur la fraction non-volatile des PM, cela peut constituer un avantage dans l'optique d'une utilisation future des entités caractéristiques identifiées dans le cadre d'études de sources de PM dans l'air ambiant. D'un point de vue plus général, les problèmes mis en évidence ici seront à considérer si dans le futur de nouvelles expérimentations sont réalisées en utilisant la chambre de combustion 1000 m³.

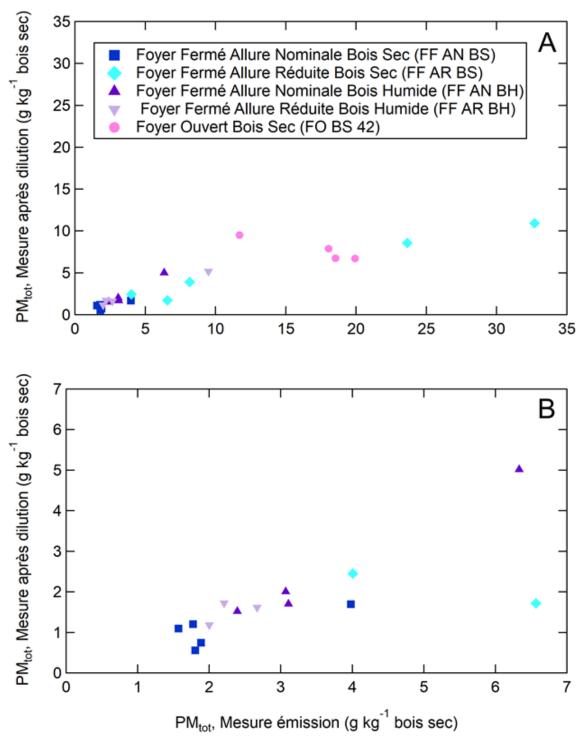


Figure 13 : Comparaison des facteurs d'émission en PM totales déterminés par gravimétrie à partir des prélèvements à l'émission et après dilution (à la sortie de la chambre de combustion) (A). Zoom sur les faibles valeurs (B)

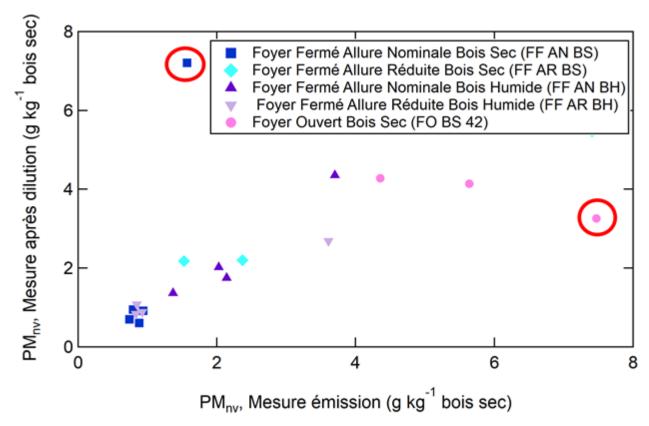


Figure 14 : Comparaison des facteurs d'émission en PM non volatiles déterminés à partir des mesures à l'émission (gravimétrie, filtre uniquement) et des mesures (TEOM-50) après dilution (à la sortie de la chambre de comb

# 4.2.2.2. Hydrocarbures aromatique polycycliques (HAP)

Le Tableau 7 présente la comparaison des facteurs d'émission pour les HAP obtenues lors de différentes études réalisées par le passé par l'Ineris (AFAC, 2016; CHAMPROBOIS, 2014; Collet, 2011; Leoz et al., 2008; Nalin et al., 2016). La somme des 8 composés de la norme NF X43-329 (AFNOR, 2003) (fluoranthène, benzo[a]anthracène, benzo[b]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, benzo[a]pyrène (B[a]P), dibenzo[a,h]anthracène, indeno[1,2,3-cd] pyrène et benzo[g,h,i]pérylène) et le B[a]P sont reportés. Ces composés sont essentiellement présents dans la phase particulaire après éjection des fumées dans l'air ambiant (dès le champ très proche) (Nalin et al., 2016) ce qui permet la comparaison des différentes études, étant donné que nos mesures ont été effectuées en sortie de la chambre 1000 m³ et que seule la phase particulaire était ciblée.

De plus, comme indiqué auparavant, compte tenu des conditions d'essais après dilution, une partie de la fraction semi-volatile de l'aérosol dont certains HAP font partie, tels que le fluoranthène ou pyrène, n'a probablement pas été collectée sur les filtres DA-80 (voir section 4.2.2.1).

Les facteurs d'émission obtenus dans le cadre de cette étude se situent dans la gamme des valeurs déjà rapportées dans les études antérieures. Dans le cas des tests réalisés sur le foyer fermé, ces valeurs se situent dans la partie basse de la gamme des facteurs d'émission listés pour ce type d'appareil. Le facteur d'émission moyen de  $\Sigma_8$ HAP de 5,3 mg kg $^1$  de bois sec est proche de celui déterminé par Collet en 2002 avec des appareils comparables (sans entrée d'air secondaire notamment) (Collet, 2002). Cette étude avait par ailleurs mis en évidence des différences statistiquement significatives d'émission de HAP selon le type d'appareil. Les émissions de HAP les moins volatils sont généralement plus élevées lorsque la qualité de la combustion s'améliore (lors d'essais menés à allure nominale ou lors de brûlage de hêtre par exemple) (AFAC, 2016; CHAMPROBOIS, 2014; Collet, 2002; Nalin et al., 2016) ce qui n'est pas le cas ici où des facteurs d'émission nettement plus élevés ont été observés à allure réduite. La tendance est identique dans le cas des composés individuels, à l'instar des résultats indiqués pour le B[a]P. Il est important de noter que la détermination des facteurs d'émission des HAP particulaires après dilution n'a pas d'influence majeure sur les résultats, comme il est possible de le voir à partir des résultats de CHAMPROBOIS. Ils permettent, en effet, de réaliser une comparaison des facteurs d'émission déterminés

à partir de mesures à l'émission et en champ proche (après dilution d'un facteur 650 comparable à l'étude SODEMASS) (CHAMPROBOIS, 2014; Nalin et al., 2016).

L'ensemble de ces résultats mettent en évidence une influence du mélange des essences de bois sur les émissions obtenues, d'autant plus que le même foyer était utilisé lors de CHAMPROBOIS.

Enfin, des différences significatives entre les émissions obtenues en foyer fermé et celles obtenues en foyer ouvert sont aussi mises en évidence, avec des facteurs d'émissions 8 à 10 fois plus importants pour le foyer ouvert avec une valeur moyenne de 48,1 mg kg<sup>-1</sup> pour Σ<sub>8</sub>HAP. Cette tendance est un peu plus marquée dans le cas du B[a]P avec une valeur moyenne atteignant 8,5 mg kg<sup>-1</sup>. Les valeurs obtenues sont comparables à celles obtenues chez les particuliers lors de l'étude de Leoz et al. (2008).

| Foyers | Essences de<br>bois       | $\Sigma_8$ HAP                      | B[a]P                              | Nombre essais<br>(nombre<br>appareils<br>testés) | Références   |
|--------|---------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|--|--|
|        | Hêtre, sapin,<br>chêne    | 5,9<br>(AN:6,8-AR:5,1)              | 0,51<br>(AN:0,55 - AR:<br>0,47)    | 24 (4)   | (Collet, 2002) b, c  |
|        | Hêtre, sapin,<br>chêne    | 9,9<br>(AN : 12,7 - AR : 7,0)<br>a  | 0,94<br>(AN:1,19 - AR:<br>0,68)    | 24 (4)   | (AFAC, 2016) b, c  |
|        | Hêtre                     | 14,6                                | 1,44                               | 4 (4)  | (AFAC, 2016) b, c  |
| Fermé  | Hêtre                     | 5,3<br>(AN:6,4-AR:3,0) <sup>a</sup> | 0,42<br>(AN : 0,52 -<br>AR :0,23)  | 4 AN, 2 AR (1)                                   | (CHAMPROBOIS,<br>2014; Nalin et al.,<br>2016) *,°            |
|        | Hêtre                     | 8,3<br>(AN:9,7-AR:5,6)              | 0,67<br>(AN : 0,89 -<br>AR :0,23)  | 4 AN, 2 AR (1)                                   | (CHAMPROBOIS,<br>2014; Nalin et al.,<br>2016) * <sup>d</sup> |
|        | Hêtre + chêne +<br>charme | 5,3<br>(AN :1,5 - AR :9,1)          | 0,66<br>(AN : 0,22 - AR :<br>1,11) | 5 AN, 5 AR (1)                                   | SODEMASS *,e   |
| Ouvert | Hêtre                     | 9,8 - 31,0                          | -                                  | 2 (1)  | (Leoz et al., 2008) <sup>c</sup>                             |
| Ouvert | Hêtre + chêne +<br>charme | 48,1 (18)                           | 8,5 (4)                            | 7 (1)  | SODEMASS f   |

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup> AN : allure nominale ; AR : allure réduite ;

Tableau 7: Comparaison des facteurs d'émission moyens en HAP obtenus dans le cadre du projet SODEMASS avec ceux établis lors d'études précédentes

**NB**: phase particulaire; mg kg<sup>-1</sup> bois sec, essais avec bois sec

# 4.2.2.3. Lévoglucosan

Le Tableau 8 présente la comparaison des facteurs d'émission du lévoglucosan avec différentes études réalisées par le passé par l'Ineris (AFAC, 2016; CHAMPROBOIS, 2014). Le lévoglucosan étant un composé essentiellement associé à la phase particulaire à température ambiante (Bertrand et al., 2018; Xie et al., 2014), l'impact de la perte d'une partie de la fraction volatile des PM déjà évoquée auparavant n'a eu probablement qu'une influence minime sur les résultats relatifs à ce composé (voir section 4.2.2.1).

De façon générale, la dégradation de la qualité de la combustion conduit à une augmentation importante des émissions de lévoglucosan. Ainsi, ces émissions sont extrêmement dépendantes de l'allure et surtout de l'essence de bois brûlée (AFAC, 2016; CHAMPROBOIS, 2014). Ce comportement est également observé ici avec un facteur d'émission moven obtenu avec l'ensemble des essais en fover fermé de 383 mg kg<sup>-1</sup> de bois sec mais entaché de disparités importantes entre les résultats obtenus à allure nominale et à allure réduite. Les facteurs d'émission de ce composé évoluent entre 41 et 726 mg kg<sup>1</sup> de bois sec avec la dégradation de la qualité de combustion. Notons que les tirages anormalement forts rencontrés lors des

<sup>&</sup>lt;sup>b</sup> Essais réalisés dans le cadre d'un plan d'expériences ;

<sup>&</sup>lt;sup>c</sup> Mesures à l'émission ;

<sup>&</sup>lt;sup>d</sup> Mesures en champ proche (facteur de dilution ≈ 650);

<sup>&</sup>lt;sup>e</sup> FF AN BS, FF AR BS, mesures après dilution, phase particulaire uniquement ;

f FO BS 42 et 85, mesures après dilution, phase particulaire uniquement, moyenne (écart-type);

<sup>\*</sup> Même foyer fermé FV4\* testé que dans le cadre de SODEMASS.

essais menés à allure réduite ont probablement conduit à une amélioration sensible des facteurs d'émission en lévoglucosan à cette allure comme illustré sur la Figure 15 avec un comportement qui se rapproche de celui observé pour les facteurs d'émission des particules (voir section 4.2.1, Figure 13B). L'essence de bois brûlé a aussi un impact significatif car les émissions, dans le cas de SODEMASS, sont près de 20 fois plus importantes avec un mélange de trois essences de bois, que dans le cas de CHAMPROBOIS où seul du hêtre était brûlé dans le même foyer fermé. Les émissions de lévoglucosan sont donc plus similaires ici à celles observées lors de AFAC, en considérant les résultats obtenus pour l'ensemble des essences testées (hêtre, sapin et chêne).

Dans le cas du foyer ouvert le facteur d'émission moyen est le plus important observé, avec une valeur de 1022 mg kg<sup>-1</sup> de bois sec. Il est proche de celui du foyer fermé fonctionnant en allure réduite.

| Foyers | Essence<br>s de<br>bois | Lévoglucosan       | Mannosan  | Galactosan | Nombre<br>essais<br>(nombre<br>appareils<br>testés) | Références                             |
|--------|-------------------------|--------------------|-----------|------------|---|--|
|        | Hêtre,                  | 800                | 63        | 18         |   |  |
|        | sapin,                  | (AN:402-AR:        | (AN:22-   | (AN:10-AR: | 24 (4)  | (AFAC, 2016) <sup>b</sup>              |
|        | chêne                   | 1198) <sup>a</sup> | AR : 103) | 25)        |   |  |
|        | Hêtre                   | 125                | -         | -          | 4 (4)   | (AFAC, 2016) <sup>b</sup>              |
| Fermé  | Hêtre                   | 19<br>(AN:2-AR:53) | -         | -          | 4 AN, 2 AR<br>(1)                                   | (CHAMPROBOIS,<br>2014)* <sup>, c</sup> |
|        | Hêtre +                 | 383                | 18        | 12         | 5 AN, 5 AR  |  |
|        | chêne +                 | (AN:41-AR:         | (AN:2-AR: | (AN:2-AR:  |   | SODEMASS *,d                           |
|        | charme                  | 726)               | 34)       | 22)        | (1)   |  |
| Ouvert | Hêtre +                 |                    |           |            | ·   |  |
| Ouvert | chêne +                 | 1022 (339)         | 55 (17)   | 41 (12)    | 7 (1)   | SODEMASS <sup>e</sup>                  |
|        | charme                  |                    |           |            |   |  |

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup> AN : allure nominale ; AR : allure réduite ;

**Tableau 8 :** Comparaison des facteurs d'émission moyens en lévoglucosan obtenus dans le cadre du projet SODEMASS avec ceux établis lors d'études précédentes

**NB**: phase particulaire, mg kg<sup>1</sup> bois sec, mesures après dilution, essais avec bois sec

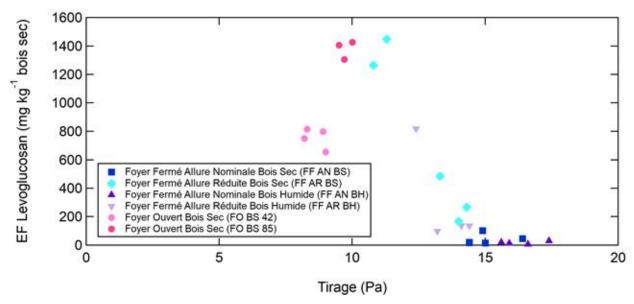


Figure 15: Evolution des facteurs d'émission en lévoglucosan en fonction du tirage (mesures après dilution)

<sup>&</sup>lt;sup>b</sup> Essais réalisés dans le cadre d'un plan d'expériences ; facteur de dilution ≈ 15 ;

<sup>&</sup>lt;sup>c</sup> Mesures en champ proche (facteur de dilution ≈ 650);

<sup>&</sup>lt;sup>d</sup> FF AN BS, FF AR BS, mesures après dilution;

<sup>&</sup>lt;sup>e</sup> FO BS 42 et 85, mesures après dilution, moyenne (écart-type);

<sup>\*</sup> Même foyer fermé FV4\* testé que dans le cadre de SODEMASS.

#### 4.2.2.4. Total carbon (TC), Elemental carbon (EC), Organic carbon (OC)

Le Tableau 9 présente la comparaison des facteurs d'émission de EC, OC et du rapport OC/EC obtenus au cours de ce projet avec ceux obtenues lors de différentes études réalisées antérieurement par l'Ineris (AFAC, 2016; CHAMPROBOIS, 2014). Il est, une nouvelle fois, important de noter que les valeurs des facteurs d'émission de OC, et donc des ratios OC/EC, sont à considérer avec précaution, étant donnés l'incertitude et le biais négatif potentiel sur le prélèvement de la fraction semi-volatile par rapport à un prélèvement à l'émission ou dans un tunnel à dilution précédemment décrits (voir section 4.2.2.1).

A l'instar du lévoglucosan, la dégradation de la qualité de la combustion conduit à une augmentation importante des émissions de OC.

A l'inverse, les émissions de EC sont plutôt constantes, voire plus importantes, lorsque la qualité de la combustion s'améliore comme dans le cas des HAP les moins volatils.

Dans les deux cas, les émissions dépendent de l'allure, mais aussi de l'essence de bois brûlée (AFAC, 2016; CHAMPROBOIS, 2014). Le même type de comportement est observé dans le cas de cette étude avec un facteur d'émission moyen de OC compris entre 0,57 et 3,78 g éq.C kg<sup>-1</sup> de bois sec pour un fonctionnement du foyer fermé en allure nominale et en allure réduite. Les valeurs plus importantes obtenues pour OC comparativement au même foyer testé lors de CHAMPROBOIS sont également en lien avec la nature des essences brûlées. Les résultats obtenus ici avec un mélange de hêtre, chêne et charme, sont plus proches de ceux obtenus dans le cadre du projet AFAC si l'ensemble des résultats obtenus pour les trois essences testées (hêtre sapin et chêne) est considéré. L'influence de l'essence de bois brûlée semble moindre dans le cas de EC avec des valeurs similaires quelles que soient l'étude et les conditions considérées. Ainsi, les rapports OC/EC obtenus ici sont similaires aux résultats de AFAC prenant en compte toutes les essences de bois.

Enfin, les facteurs d'émission de OC les plus importants sont observés pour les essais avec le foyer ouvert avec également des valeurs du ratio OC/EC deux fois plus importantes que pour les foyers fermés montrant une fois de plus l'importance de la qualité de la combustion sur les émissions de matière organique particulaire.

| Foyers | Essence<br>s de<br>bois      | EC                                 | ос                                 | OC/EC                              | Nombre<br>essais<br>(nombre<br>appareils<br>testés) | Référence                           |
|--------|------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|---|-------------------------------------|
|        | Hêtre,                       | 0,39                               | 3,30                               | 5,26                               |   |                                     |
|        | sapin,                       | (AN:0,30-AR:                       | (AN :1,8-AR :                      | (AN : 4,17- AR :                   | 24 (4)  | (AFAC, 2016) <sup>b</sup>           |
|        | <u>chêne</u>                 | 0,48) <sup>a</sup>                 | 4,3)                               | 7,14)                              | 4 (4)   | (AFAC 2016)b                        |
|        | Hêtre                        | 0,36                               | 1,41                               | 3,92                               | 4 (4)   | (AFAC, 2016) <sup>b</sup>           |
| Fermé  | Hêtre                        | 0,65<br>(AN : 0,80 -<br>AR :0,37)  | 0,20<br>(AN:0,19-AR:<br>0,22)      | 0,31<br>(AN : 0,24- AR : 0,60)     | 4 AN, 2 AR<br>(1)                                   | (CHAMPROBOIS,<br>2014)°             |
|        | Hêtre                        | 0,47<br>(AN : 0,62 -<br>AR :0,18)  | 0,50<br>(AN : 0,37-<br>AR :0,75)   | 1,06<br>(AN:0,60-AR:<br>4,17)      | 4 AN, 2 AR<br>(1)                                   | (CHAMPROBOIS,<br>2014) <sup>d</sup> |
|        | Hêtre +<br>chêne +<br>charme | 0,28<br>(AN : 0,31 ; AR :<br>0,24) | 2,16<br>(AN : 0,57 ; AR :<br>3,76) | 7,71<br>(AN : 1,84- AR :<br>15,70) | 5 AN, 5 AR (1                                       | SODEMASS <sup>e</sup>               |
| Ouvert | Hêtre +<br>chêne +<br>charme | 0,34 (0,06)                        | 5,81 (0,83)                        | 17,10 (2,82)                       | 7 (1)   | SODEMASS <sup>f</sup>               |

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup> AN : allure nominale ; AR : allure réduite ;

**Tableau 9:** Comparaison des facteurs d'émission moyens en EC et OC, et ratios OC/EC, obtenus dans le cadre du projet SODEMASS avec ceux établis lors d'études précédentes

NB: phase particulaire, mg kg-1 bois sec, mesures après dilution, essais menés avec du bois sec Les essais CHAMPROBOIS et SODEMASS ont été effectués avec le même appareil. Un tunnel à dilution a été utilisé dans le cadre du projet AFAC (taux de dilution de l'ordre de 15)

#### 4.2.3. Facteurs d'émission du brûlage à l'air libre de déchets verts

#### 4.2.3.1. Particules (PM)

Les facteurs d'émission des PM (totales et fraction non-volatile) déterminés à partir des mesures après dilution sont présentés sur la Figure 16. Dans le cas des brûlages à l'air libre de feuilles et de bûches, la fraction solide représente 50 à 60 % de la masse totale des PM, alors que dans le cas des tailles de haies, elle semble représenter environ 80 % des PM. Pour rappel, les facteurs d'émission déterminés pour les PM totales, présentés ici, sont indicatifs compte tenu de la problématique des conditions d'essais et de la probable perte d'une partie de la fraction semi-volatile des PM (voir section 4.2.2.1). De plus, les différences observées entre les combustibles peuvent être dues aux problèmes de détermination (surcharge du Partisol) des concentrations rencontrées lors des essais avec les tailles de haies en lien avec les quantités de matières très importantes émises (voir section 3.4.2). Néanmoins, les facteurs d'émission moyens obtenus pour les PM totales pour les combustibles de type tailles de haies et feuilles sont relativement proches, et peu dispersés, avec des valeurs respectives de 33,4 et 34,7 g kg<sup>-1</sup> combustible sec. Ces émissions sont environ 3 fois plus importantes que celles observées pour le brûlage de bûches (13,3 g kg<sup>1</sup> combustible sec en moyenne). Enfin ces facteurs d'émission moyens sont 4 fois plus importants que la valeur moyenne déterminée pour les particules totales en foyer fermé et 2 fois plus importants que celle obtenue dans le cas des émissions du foyer ouvert (Tableau 8). Ces résultats montrent bien que l'humidité du combustible et la qualité de la combustion sont des paramètres qui influencent tout particulièrement les émissions de PM.

Les PM issues d'un brûlage à l'air libre de biomasse sont essentiellement composées de particules fines, avec une valeur moyenne en PM<sub>2.5</sub> de l'ordre de 93% (Andreae, 2019; Hays et al., 2005; Janhäll et al., 2010). Il est ainsi possible de comparer les facteurs d'émissions obtenus dans le cadre de cette étude (sans sélection en taille pour les PM, TSP, voir section 3.2.2) avec ceux disponibles dans la littérature pour

<sup>&</sup>lt;sup>b</sup> Essais réalisés dans le cadre d'un plan d'expériences ; facteur de dilution ≈ 15 ;

<sup>&</sup>lt;sup>c</sup> Mesures à l'émission ;

<sup>&</sup>lt;sup>d</sup> Mesures en champ proche (facteur de dilution ≈ 650);

e FF AN BS, FF AR BS, mesures après dilution;

<sup>&</sup>lt;sup>f</sup> FO BS 42 et 85, mesures après dilution, moyenne (écart-type);

<sup>\*</sup> Même foyer fermé FV4\* testé que dans le cadre de SODEMASS.

différents types de biomasses brûlées à l'air libre (Tableau 10). Sans la prise en compte de l'humidité des combustibles, les facteurs d'émission bruts moyens sont de 13,3 g kg¹ brut pour les tailles de haies et de 19,1 g kg¹ brut pour les feuilles. Ces facteurs d'émission sont en adéquation avec la littérature, que cela soit pour le brûlage de feuilles, de déchets verts ou de tailles d'arbres. Ils se situent dans la gamme haute des valeurs reportées pour le brûlage de résidus agricoles ou des pratiques d'écobuage ou brûlages de différentes herbes. Enfin, ils sont dans la gamme assez étendue des facteurs d'émissions renseignés dans la littérature pour les incendies de forêts.

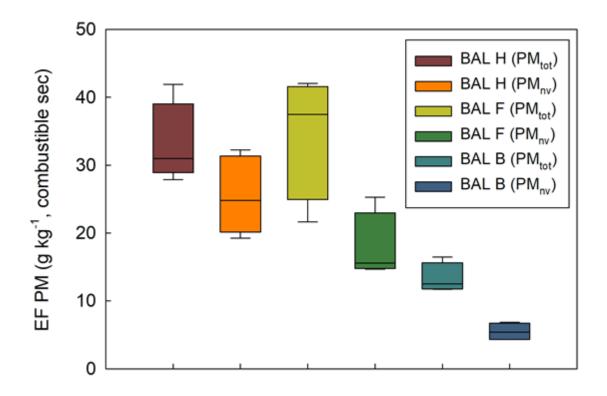


Figure 16 : Facteurs d'émission en PM (totales et fraction non-volatile) obtenus pour les différents essais de brûlage à l'air libre

| Type de biomasse brûlée                             | PM totales  | Références  |
|---|-------------|---|
| Feuilles  | 10,8 - 13,0 | (Collet, 2011; Hays et al., 2002)   |
| Déchets verts                                       | 1,0 - 32,3  | (Andreae, 2019; Collet, 2011; Hays et al., 2002; Kannan et al., 2005;<br>Lutes and Kariher, 1996; Wardoyo, 2007; Wiedinmyer et al., 2014)   |
| Incendies de forêts                                 | 5,0 - 55 ;0 | (Akagi et al., 2011; Alves et al., 2011, 2010; Andreae, 2019; Janhäll et al., 2010)   |
| Tailles d'arbres                                    | 8,8 - 16,9  | (Alves et al., 2019; Jenkins et al., 1996a, 1996b)  |
| Résidus agricoles (mais, riz, coton, canne à sucre) | 2,2 - 19,5  | (Akagi et al., 2011; Alves et al., 2019; Andreae, 2019; Chen et al., 2017;<br>Hays et al., 2005; Jenkins et al., 1996a, 1996b; Lemieux et al., 2004; Li<br>et al., 2007; Wiedinmyer et al., 2014)   |
| Ecobuage, herbes, savane,<br>pâturages              | 2,2 - 18,0  | (Akagi et al., 2011; Andreae, 2019; Christian et al., 2003; Dhammapala et al., 2007; linuma et al., 2007; Janhäll et al., 2010; Lemieux et al., 2004; Rennie et al., 2020; Wiedinmyer et al., 2014) |

**Tableau 10**: Facteurs d'émission reportés dans la littérature pour les PM(totales, PM<sub>2.5</sub> dans la majorité des cas) lors du brûlage à l'air libre de différentes biomasses (g  $kg^1$ , brut)

### 4.2.3.2. Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Les résultats obtenus pour cette famille de composés sont présentés dans le Tableau 11 (prise en compte des HAP reconnus comme associés exclusivement à la phase particulaire dès le champ très proche, et donc à fortiori en champ proche ou dans l'air ambiant, pour éviter tout biais, voir section 4.2.2.1 et 4.2.2.2) exprimés à la fois par rapport à la masse sèche et à la masse brute de combustible brûlé. Le Tableau 12

permet de recenser les valeurs des facteurs d'émission pour les HAP particulaires disponibles dans la littérature pour le brûlage à l'air libre de diverses biomasses.

Pour les tailles de haies, les facteurs d'émission moyens bruts des HAP particulaires sont similaires à ceux disponibles dans la littérature pour les déchets verts et les tailles d'arbres. Ces valeurs sont dans la gamme rencontrée pour les incendies de forêt et pour l'écobuage, brûlage d'herbes, etc... Dans le cas du brûlage de feuilles, la valeur moyenne de la présente étude est 3 fois inférieure à celle indiquée par Collet, 2011 pour des brûlages de feuilles et branches en mélange.

Enfin, il faut noter que les émissions les plus importantes en HAP particulaires ont été obtenues dans le cas du brûlage à l'air libre des bûches (4 à 12 fois plus importantes que pour les autres combustibles testés). Le même résultat est observé pour les émissions de B[a]P présentant des facteurs d'émission plus de 3 à 10 fois plus importants que dans le cas du brûlage tailles de haies ou de feuilles respectivement. La nature du combustible brûlé semble jouer un rôle prépondérant dans les émissions de HAP. En effet les facteurs d'émission des HAP pour le brûlage à l'air libre des bûches (32,5 mg kg<sup>-1</sup>) sont comparables à ceux observés pour le foyer ouvert (48,1 mg kg<sup>-1</sup>).

Dans nos conditions expérimentales, les émissions des HAP particulaires liées à la combustion à l'air libre de tailles de haies et de bûches sont 3 à 6 fois supérieures aux émissions de la combustion de bois en foyer fermé. Les facteurs d'émission sont cependant équivalents ou légèrement supérieurs aux résultats obtenus dans le cas du foyer ouvert. Le brûlage de feuilles semble générer des émissions moins importantes que la combustion de bois en foyers ouvert ou fermé. Le comportement particulier du B[a]P doit être également souligné ici avec des facteurs d'émission plus faibles dans le cas du brulage à l'air libre par rapport aux émissions du foyer ouvert, quel que soit le combustible considéré. Si les conditions de combustion constituent des paramètres importants sur les émissions de HAP, l'ensemble de ces résultats montre également une influence de la nature des combustibles sur la génération des HAP particulaires et particulièrement du B[a]P. Une distinction semble apparaitre entre les émissions de la combustion de déchets verts et la combustion de bûches pour ce composé.

| Essais | Σ <sub>8</sub> HAP<br>(mg kg <sup>-1</sup> , masse<br>sèche) | Σ8HAP<br>(mg kg¹,<br>brut) | B[a]P (mg kg <sup>1</sup> , masse<br>sèche) | B[a]P (mg kg <sup>-1</sup> ,<br>brut) |
|--------|--|----------------------------|---|---------------------------------------|
| BALH   | 15,9 ± 7,0   | 6,4 ± 3,0                  | 1,4 ± 0,6                                   | 0,6 ± 0,2                             |
| BALF   | $4.3 \pm 2.0$  | $2,3 \pm 1,$               | $0.3 \pm 0.2$                               | $0.2 \pm 0.1$                         |
| BAL B  | $32,5 \pm 9,0$   | $27,6 \pm 7,0$             | $3.8 \pm 0.8$                               | $3,3 \pm 0,7$                         |

 Tableau 11 : Facteurs d'émission moyens (± écart type) des HAP pour les différents essais de brûlage à l'air libre

| Type de biomasse brûlée                             | Σ8ΗΑΡ      | Références  |
|---|------------|---|
| Feuilles  | 6,3        | (Collet, 2011)  |
| Déchets verts                                       | 2,9 - 6,3  | (Lutes and Kariher, 1996)   |
| Incendies de forêts                                 | 8,7 - 15,0 | (Akagi et al., 2011; Andreae, 2019; Collet and Fianni, 2006)  |
| Tailles d'arbres                                    | 0,7 - 3,5  | (Alves et al., 2019; Collet, 2011; Jenkins et al., 1996a, 1996b; Keshtkar and Ashbaugh, 2007)   |
| Résidus agricoles (mais, riz, coton, canne à sucre) | 1.0 - 35.0 | (Akagi et al., 2011; Chen et al., 2017; Jenkins et al., 1996b, 1996a; Lemieux et al., 2004; Oros et al., 2006; Shen et al., 2011, 2013; Zhang et al., 2011) |
| Ecobuage, savane, herbes,<br>pâturages              | 3,6 - 12.0 | (Akagi et al., 2011; Andreae, 2019; Dhammapala et al., 2007; linuma et al., 2007; Lemieux et al., 2004; Oros et al., 2006, 2006)                            |

**Tableau 12 :** Facteurs d'émission reportés dans la littérature pour les HAP lors du brûlage à l'air libre de différentes biomasses (mg kg¹, brut)

# 4.2.3.3. Total carbon (TC), Elemental carbon (EC), Organic carbon (OC) et lévoglucosan

Les résultats des facteurs d'émission en TC, EC, OC et lévoglucosan obtenus pour les essais de brûlage à l'air libre sont présentés dans le Tableau 13 et peuvent être comparés avec les valeurs de la littérature (Tableau 14). Pour rappel, on ne peut exclure un biais négatif sur la détermination de la fraction de TC ou OC semi-volatile, lié à nos conditions d'essais par rapport à ce qui serait obtenu, par exemple avec un tunnel à dilution. L'impact sur le lévoglucosan est très certainement moindre en raison de son caractère peu volatil (voir sections 4.2.2.1 et 4.2.2.3).

Les facteurs d'émission moyens en TC s'étendent de 21,8 et 24,7 g éq.C kg¹ de combustible sec, respectivement pour les tailles de haies et pour les feuilles. Ces valeurs représentent de 68 à 71 % de la

masse des PM pour les deux combustibles. Au sein de la fraction organique, la distinction entre EC et OC n'a pas pu être établie pour tous les essais en raison des limitations de la méthode de mesure en lien avec la quantité de matière collectée (voir section 3.4.2, distinction EC et OC non réalisée sur les échantillons BAL H, COMB AN et COMB AR). Toutefois, les résultats obtenus dans le cas des feuilles montrent la faible part de EC dans les émissions de combustion de ce type de biomasse, et donc une proportion de carbone organique très importante avec un ratio moyen OC/EC de l'ordre de 112 (avec un écart type de 51). Celuici est très élevé et supérieur à ce qui est observé dans la littérature pour des brûlages à l'air libre. Il se rapproche du maximum de ce qui a pu être observé dans le cas de feux de forêt (OC/EC = 90) (Tableau 14). Les tests de brûlage à l'air libre réalisés sur le combustible « bûches » se traduisent par une valeur moyenne de facteur d'émission beaucoup plus faible en TC (9,0 g éq.C kg¹ de combustible sec, 68 % de la masse des PM) que celles obtenues avec les déchets verts. Le rapport OC/EC est aussi beaucoup moindre que pour les feuilles, mais toujours plus important que ceux renseignées dans la littérature pour différents types de biomasse. Globalement, quand la répartition OC/EC a pu être réalisée, les valeurs de EC obtenues pour les brûlages à l'air libre sont similaires à celles obtenues pour les foyers ouvert et fermé. Cependant, les valeurs de OC sont 2 à 5 fois plus importantes et donc les rapports OC/EC aussi. L'ensemble de ces résultats semble mettre en évidence un effet important de la nature du combustible brûlé.

Pour le lévoglucosan, les facteurs d'émission sont très similaires quel que soit le combustible considéré, et de l'ordre de 1 300 à 1 600 mg kg<sup>1</sup> de combustible sec. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour le foyer ouvert et dans une moindre mesure pour les essais à allure réduite pour le foyer fermé. Ces valeurs sont aussi comparables aux facteurs d'émission de la littérature pour les incendies de forêt, le brûlage de déchets verts et de résidus agricoles. Elles sont 2 à 5 fois plus importantes (en considérant brut vs sec) que celles indiquées pour la taille d'arbres et l'écobuage ou le brûlage d'herbes (Tableau 14).

| Essais | TC             | EC            | OC             | OC/EC          | Lévoglucosa<br>n |
|--------|----------------|---------------|----------------|----------------|------------------|
| BALH   | 21,8 ± 9,6     | _ a           | -              | -              | 1340 ± 150       |
| BALF   | $24,7 \pm 9,7$ | $0.2 \pm 0.1$ | $24.5 \pm 9,7$ | 112,4± 50,9    | $1624 \pm 800$   |
| BALB   | $9.0 \pm 1.2$  | $0.3 \pm 0.1$ | $8,6 \pm 1,2$  | $26,9 \pm 6,7$ | $1600 \pm 523$   |

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup> Distinction EC et OC non déterminée pour les essais BAL H.

Tableau 13: Facteurs d'émission moyens ( $\pm$  écart type) de EC, OC, TC (g éq.C  $kg^{-1}$  combustible sec), ratios OC/EC et lévoglucosan (mg kg¹ combustible sec) pour les différents essais de brûlage à l'air libre

| Type de biomasse<br>brûlée                                | EC        | ОС         | OC/EC      | Lévoglucosa<br>n | Références   |
|---|-----------|------------|------------|------------------|--|
| Déchets verts   | 1,4 - 6,5 | 5,3 - 10,8 | 1,7 - 10,2 | 400 - 960        | (Andreae, 2019;<br>Schmidl et al.,<br>2008b)   |
| Incendies de forêts                                       | 0,1 - 1,0 | 1,0 - 30,0 | 4,4 - 90,0 | 420 - 2540       | (Akagi et al., 2011;<br>Alves et al., 2011;<br>Andreae, 2019)  |
| Tailles d'arbres  | 0,3 - 1,2 | 2,7 - 7,4  | 5,2 - 9,8  | 50 - 215         | (Alves et al., 2019)<br>(Akagi et al., 2011;   |
| Résidus agricoles (maïs,<br>riz, coton, canne à<br>sucre) | 0,1-2,2   | 1,0 - 12,0 | 9,8 - 10,0 | 400 - 1200       | Alves et al., 2019;<br>Christian et al.,<br>2003; Oros et al.,<br>2006; Oros and<br>Simoneit, 1999;<br>Wiedinmyer et al.,<br>2014)   |
| Ecobuage, savane,<br>herbes, pâturages                    | 0,4 - 1,4 | 1 - 3,4    | 0,7 - 7,0  | 400 - 500        | (Akagi et al., 2011;<br>Alves et al., 2019;<br>Andreae, 2019;<br>Christian et al.,<br>2003; linuma et<br>al., 2007; Oros et<br>al., 2006; Rennie<br>et al., 2020;<br>Wiedinmyer et al.,<br>2014) |

# 4.3. <u>Identification de composés marqueurs ou de profils chimiques particulaires spécifiques</u>

#### 4.3.1. Résultats à partir des analyses ciblées

Les analyses ciblées ont permis d'obtenir une caractérisation chimique étendue de la fraction organique des PM (essentiellement de la fraction non-volatile, voir section 4.2.2.1) émises par deux foyers de type « chauffage résidentiel au bois » et différentes configurations de « brûlage à l'air libre de déchets verts ». L'analyse des profils chimiques ou des marqueurs caractéristiques permettant une distinction potentielle des deux types de sources de combustion de biomasse sont présentés ci-après. Les résultats obtenus sont ensuite mis en regard des connaissances disponibles dans la littérature scientifique. Notons que pour le foyer ouvert, seuls les résultats obtenus pour des conditions de dilution satisfaisantes (facteur 330 environ, FO BS 85) sont considérés.

#### 4.3.1.1. HAP

Les profils chimiques (% ou fraction d'un composé i par rapport à la somme totale des composés considérés) obtenus pour les HAP et les HAP méthylés sont présentés sur les Figures 17 et 18. Seuls les composés identifiés précédemment comme uniquement associés à la phase particulaire dès le champ très proche (composés non volatils) ont été considérés pour éviter tout biais (CHAMPROBOIS, 2014; Nalin et al., 2016) (voir section 4.2.2.1).

Le profil chimique d'émission des HAP est largement dominé par le rétène. Ces résultats confirment bien la spécificité de ce composé comme HAP largement émis par la combustion de biomasse (Ramdahl, 1983; Simoneit, 2002). Il domine d'autant plus les émissions du foyer ouvert et du brûlage de bûches à l'air libre avec une contribution de près de 80 % aux émissions globales de HAP particulaires. Pour les foyers fermés et le brûlage de déchets verts, la contribution du rétène est de 30 à 40 % des émissions globales de HAP associées aux PM. Aucune signature chimique particulière d'un ou de l'autre des types de combustion de biomasse ne peut être mise en évidence car les profils chimiques sont finalement assez similaires. Pour les HAP méthylés, il n'y a pas de prédominance forte d'un ou de plusieurs HAP en particulier. De plus, de la même manière que pour les HAPs, aucun profil chimique ou composé caractéristique ne semble permettre une distinction entre le chauffage résidentiel au bois et le brûlage des déchets verts à l'air libre de nos conditions d'essais.

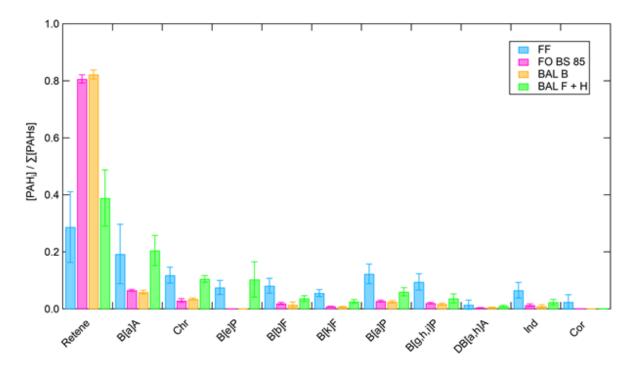


Figure 17 : Profils chimiques des HAP obtenus pour les différents essais de combustion

NB: Foyer fermé: FF AN, AR, BS et BH confondus et AV BS; Cheminée: FO BS 85; Brûlage des déchets verts: BAL H et F confondus ; Brûlage des bûches : BAL B Les barres d'erreur représentent l'écart type  $(2\sigma)$  sur les essais réalisés (n=4, 5 ou 7)

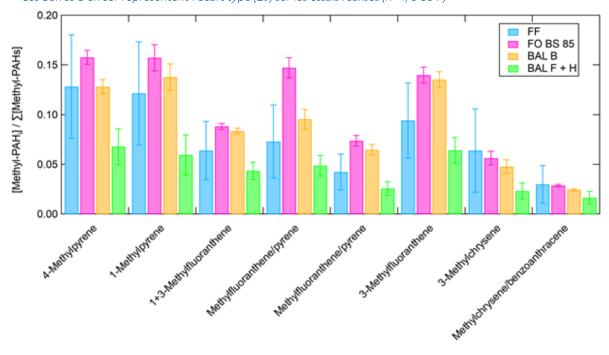


Figure 18 : Profils chimiques des HAP méthylés obtenus pour les différents essais de combustion

NB: Foyer fermé: FF AN, AR, BS et BH confondus et AV BS; Cheminée: FO BS 85; Brûlage des déchets verts: BAL H et F confondus ; Brûlage des bûches : BAL B Les barres d'erreur représentent l'écart type  $(2\sigma)$  sur les essais réalisés (n=4, 5 ou 7)

#### 4.3.1.2. Polyols et sucres alcools

La Figure 19 présente les profils chimiques obtenus pour les polyols et sucres alcools (seuls les sept composés systématiquement > LQ, sur les 10 analysés, sont représentés). De façon générale, le glycérol et l'erythritol prédominent. Ces résultats sont en accord avec la littérature dans le cas de brûlage de tailles d'arbres, de feux de forêts, de prairies ou de savane (Alves et al., 2019; Graham et al., 2002; Medeiros and Simoneit, 2008). Dans le cas du chauffage résidentiel au bois, aucune donnée n'est disponible dans la littérature pour ces composés.

Les résultats obtenus permettent de mettre en évidence une contribution plus importante dans le cas du brûlage à l'air libre des déchets verts de l'erythritol et du sorbitol. Ce constat doit être considéré avec prudence, compte tenu des écarts types très importants associés à ces mesures. Il serait donc difficile d'utiliser ces composés afin de distinguer l'influence respective des sources chauffage résidentiel au bois et brûlage de déchets verts à l'air libre dans les échantillons d'air ambiant d'autant plus que ces composés restent essentiellement identifiés dans la littérature comme des marqueurs des émissions primaires biogéniques (spores fongiques) (Samaké et al., 2019a, 2019b).

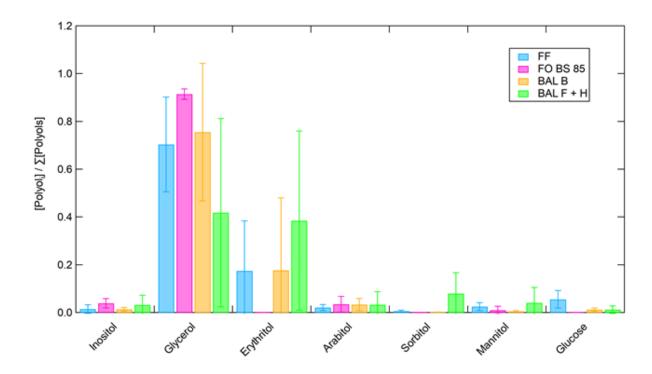


Figure 19: Profils chimiques des polyols et sucres alcools obtenus pour les différents essais de combustion

NB: Foyer fermé: FF AN, AR, BS et BH confondus et AV BS; Cheminée: FO BS 85; Brûlage des déchets verts: BAL H et F confondus ; Brûlage des bûches : BAL B) Les barres d'erreur représentent l'écart type (2 $\sigma$ ) sur les réplicats des essais réalisés (n=4, 5 ou 7)

### 4.3.1.3. Méthoxyphénols, dérivés guaiacyl et syringyl

Les profils chimiques des méthoxyphénols dérivés guaiacyl et syringyl sont présentés sur la Figure 20. Compte tenu des grands écarts types obtenus lors des différents réplicats, les différences ne semblent pas significatives et les profils sont assez similaires entre les différents essais. Seule une contribution plus faible du sinapylaldéhyde peut être observée dans le cas du brûlage des déchets verts à l'air libre. Ce composé a en effet été observé par le passé lors de la combustion de bois à des fins de chauffage résidentiel par différents auteurs (Fine et al., 2001, 2002a, 2002b, 2004; Schauer et al., 2001). Cependant, il n'est pas forcément analysé et rapporté largement dans la littérature dans le cas d'études de brûlage à l'air libre de différentes biomasses ou de déchets verts. Il est difficile de conclure quant à sa spécificité dans les émissions de combustion de bois de chauffage et à son effective contribution mineure pour les combustibles de type déchets verts. En l'état actuel des connaissances et de ces résultats, il semble donc peu robuste de se baser sur ce composé pour discriminer ces deux sources de combustion dans des échantillons d'air ambiant. Il pourrait néanmoins à ce stade être utilisé comme indicateur complémentaire.

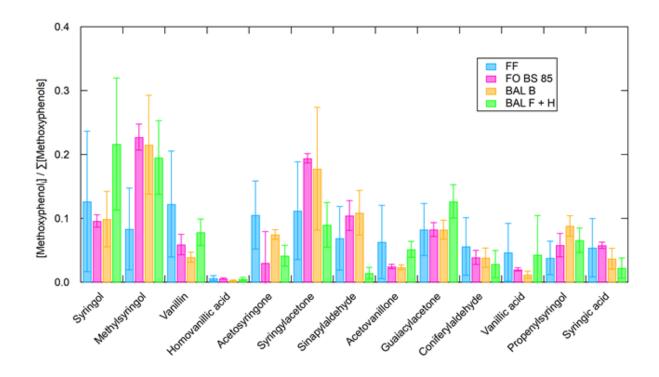


Figure 20 : Profils chimiques des méthoxyphénols, dérivés guaiacyl et syringyl obtenus pour les différents essais de combustion

NB: Foyer fermé: FF AN, AR, BS et BH confondus et AV BS; Cheminée: FO BS 85; Brûlage des déchets verts: BAL H et F confondus; Brûlage des bûches: BAL B)
Les barres d'erreur représentent l'écart type (20) sur les essais réalisés (n=4, 5 ou 7)

#### 4.3.1.4. Alcanes

Les profils chimiques obtenus pour les alcanes sont présentés sur la Figure 21. A l'instar de la littérature, une prédominance des alcanes de hauts poids moléculaires (C<sub>23</sub>-C<sub>31</sub>) est observée pour toutes les conditions de combustion de biomasses (bin Abas et al., 1995; Oros et al., 2006; Oros and Simoneit, 2001b, 2001a; Rogge et al., 1998). De plus, une contribution plus importante des deux alcanes impairs, C<sub>27</sub> et C<sub>29</sub> est observée dans le cas du brûlage de déchets verts à l'air libre. Ces résultats confirment donc ceux rapportés par plusieurs auteurs dans des études américaines plus anciennes (Hays et al., 2002).

L'influence de la parité du nombre de carbone dans la signature chimique des n-alcanes peut être représentée par la détermination du carbon preference index (CPI). Cet indicateur est obtenu par le rapport des concentrations en alcanes impairs sur les alcanes pairs (Equation (3)) (Marzi et al., 1993). La prédominance d'alcanes à nombre de carbone impair se traduit alors par des valeurs de CPI supérieure à 1

$$\mathsf{CPI} = \left(\frac{\sum_{i=n}^{m} C_{2i+1} + \sum_{i=n+1}^{m+1} C_{2i+1}}{2 \cdot \sum_{i=n+1}^{m+1} C_{2i}}\right)$$
 Equation (3)

Avec n = 9 et m = 17.

Dans le cas du brûlage à l'air libre des déchets verts, les CPI des alcanes (calculés de C18 à C35) sont en moyennes de 2,5 à 4 pour la combustion des tailles de haies et des feuilles, tandis que ceux observés pour les combustions de bois en foyers sont deux fois plus faibles (1,1 - 1,9). De plus, la valeur obtenue dans le cas du brûlage des bûches à l'air libre est de l'ordre de 1,5 (Figure 22A). Ces deux derniers résultats sont comparables à ceux disponibles dans la littérature pour la combustion de bois de type bûches au moyen d'appareils de chauffage résidentiel (0,9 - 1,9, C19-C30) (Rogge et al., 1998). Les résultats obtenus pour les déchets verts sont comparables à ceux disponibles dans la littérature pour la combustion de combustibles foliaires (1,6 - 4,4, C16-C35) (Hays et al., 2002), les feux de litière forestière (3,6, C17-C35) (bin Abas et al., 1995) ou de savane (2,9, C20-C34) (linuma et al., 2007) et le brûlage de résidus agricoles (2,1 - 11,6, C16-C35) (Oros et al., 2006). D'autres études américaines, avec des conditions d'essais plus proches d'un brûlage à l'air libre, montrent des CPI pour les conifères (épines sèches et vertes, branches)

situés dans la gamme 0,9 - 3,4 et pour les feuillus (feuilles sèches et vertes, branches) dans la gamme 2,6 - 6,8 (C14-C34 ou C35) (Oros and Simoneit, 2001b, 2001a). Par comparaison, le CPI pour les produits d'abrasion des feuilles (cires végétales) est de l'ordre de 12,1 à 12,4 (C19-C36) (Rogge et al., 1993). La présence de feuilles, et donc l'émission des cires végétales, semble donc expliquer l'obtention des CPI plus forts obtenus. Ce constat est par ailleurs confirmé par les résultats des essais combinés (COMB AN et COMB AR) qui montrent des CPI entre 2,9 (± 0,9) et 2,6 (± 0,3).

Ainsi, la signature chimique des alcanes accompagnée notamment du comportement des composés C27 et C29 et de la détermination du CPI peuvent s'avérer de bons indicateurs, afin de distinguer les sources chauffage résidentiel au bois et brûlage de déchets verts à l'air libre. Néanmoins, comme pour les données de la littérature, les observations faites au cours de la présente étude montrent des écarts faibles entre les valeurs de CPI en regard des écart-types associés à celle-ci. L'utilisation de ces seuls indicateurs peut donc rendre délicate la discrimination de ces deux sources dans des conditions de mélange.

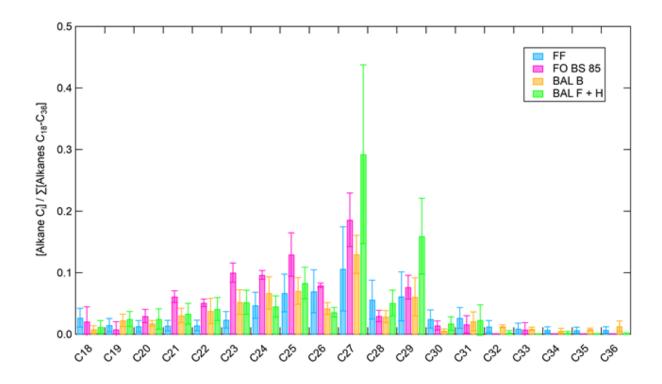


Figure 21 : Profils chimiques des alcanes obtenus pour les différents essais de combustion

NB: Foyer fermé: FAN, AR, BS et BH confondus et AV BS; Cheminée: FO BS 85; Brûlage des déchets verts: BAL H et F confondus; Brûlage des bûches: BAL B)
Les barres d'erreur représentent l'écart type (2σ) sur les essais réalisés (n=4, 5 ou 7)

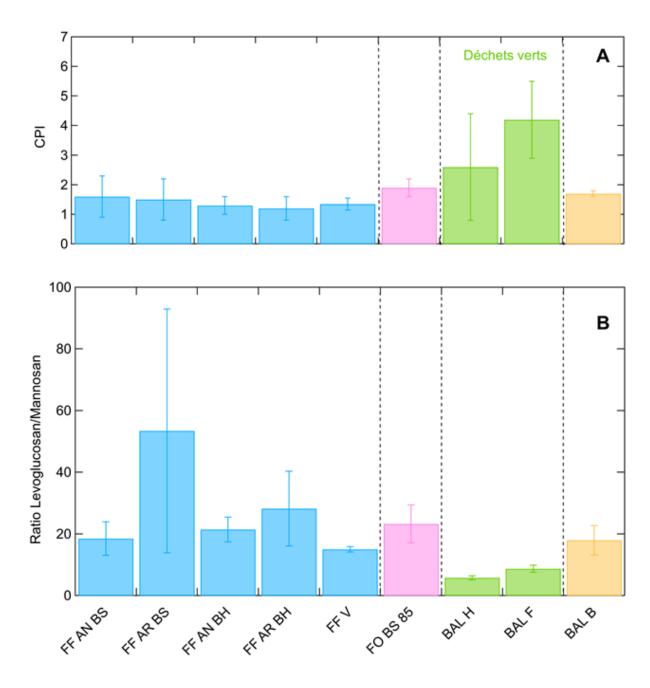


Figure 22 : CPI (carbon preference index) (A) et rapports lévoglucosan/mannosan (B) obtenus pour les différents essais de combustion

**NB**: Les barres d'erreur représentent l'écart type  $(2\sigma)$  sur les essais réalisés (n=4, 5 ou 7)

### 4.3.1.5. Lévoglucosan et ses isomères

Quel que soit le type de combustion considéré, le lévoglucosan représente plus de 90 % des émissions des trois isomères des déshydromonosaccharides (lévoglucosan, mannosan et galactosan) (voir Annexe 6).

Plusieurs auteurs ont rapporté l'utilisation du rapport lévoglucosan/mannosan (L/M) afin de discriminer la combustion de bois durs (angiosperm) et de bois tendres (gymnosperm) (Kawamura et al., 2012; Kirchgeorg et al., 2014; Kuo et al., 2011; Verma et al., 2015). Le lévoglucosan est un produit de la décomposition thermique de la cellulose tandis que les mannosan et galactosan dérivent de la décomposition thermique de l'hémicellulose. Ces deux derniers sont thermiquement moins stables que le lévoglucosan (Simoneit, 2002). Ainsi, la littérature montre que les forts ratios L/M sont indicateurs de la combustion de bois durs tandis que des valeurs plus faibles sont caractéristiques de la combustion de bois tendres. Pour ces derniers, le ratio L/M est en moyenne de 3 à 5 (avec des valeurs entre 0,6-14 selon les études) alors que pour les bois durs, il est en moyenne de 13 à 14 (avec des valeurs dans la gamme (3-

32 selon les études) (Engling et al., 2006, 2009; Fine et al., 2002a, 2004; Nolte et al., 2001; Oros and Simoneit, 2001a, 2001b; Schmidl et al., 2008a).

Les résultats obtenus dans le cas de la présente étude montrent des ratios L/M importants, entre 19 et 30 en moyenne (FF AN BH exclu), dans le cas des foyers fermé et ouvert (Figure 22B). Mises à part les valeurs observées en allure nominale avec du bois humide (56 environ en moyenne avec un grand écart type), les résultats sont cohérents avec ceux de la littérature pour les bois durs étant données les essences brûlées ici (chêne, hêtre et charme en mélange). Les ratios semblent un peu plus importants dans le cas de la combustion de bois humide, mais l'écart type entre les réplicas est aussi plus important, notamment dans le cas de l'allure nominale.

Il ne semble pas y avoir d'impact de la qualité de la combustion sur le ratio L/M. Les valeurs à allures nominale et réduite pour le foyer fermé (non déterminé à allure vive car mannosan < LQ), celles pour le foyer ouvert et dans le cas du brûlage à l'air libre de bûches, sont très similaires. Par comparaison, les ratios L/M sont plus faibles dans le cas du brûlage à l'air libre des déchets verts (en moyenne de l'ordre de 7 pour les feuilles, et 5 pour les tailles de haies). C'est aussi ce qui est retrouvé dans le cas des essais combinés (COMB AN et AR) avec des valeurs L/M entre 5,9 et 7,3 en lien avec la forte prédominance dans ce cas des émissions du brûlage de déchets verts. Ces résultats sont en accord avec ceux disponibles dans la littérature pour le brûlage des feuilles à l'air libre (5,1 - 5,9) (Schmidl et al., 2008b), des herbes de différentes régions (toundra, pampa, ivraie...) (2 - 5) (Oros et al., 2006) et tailles d'arbres (olivier, acacia, vigne, saule pleureur) (4,2 - 8,8) (Alves et al., 2019). Par contre le brûlage de résidus agricoles (canne à sucre, coton, mais, riz, blé...) sont bien plus élevés (13-55) (dos Santos et al., 2002; Sheesley et al., 2003; Zhang et al., 2007) mettant en évidence l'influence de la nature du combustible.

Ainsi, si le ratio L/M peut s'avérer discriminant entre émissions du chauffage résidentiel et celles issues du brûlage à l'air libre de déchets verts « domestiques », il apparaît que son utilisation peut rapidement trouver des limites notamment face à la présence possible d'autres processus de combustion comme le brûlage de résidus agricoles ou lors de l'utilisation de résineux (bois tendres) pour le chauffage résidentiel. Les études réalisées en air ambiant mettent souvent en évidence une gamme étendue de valeurs du rapport L/M. A titre d'exemple, l'observation sur le long terme du ratio L/M sur le site de Grenoble - Les Frênes sur la période 2008-2017 (site urbain de fond, 1 jour sur 3 ou 6, n = 967) montre des valeurs s'étendant de 0,6 à 193,1 avec une moyenne de 13,0 (Ngo et al., 2018).

### 4.3.1.6. Bilan des analyses ciblées

Les résultats des analyses ciblées ont permis de confirmer certaines connaissances existantes dans la littérature, mais également de préciser et d'actualiser certains comportements de familles chimiques ou de valeurs d'indicateurs souvent issues d'études anciennes et/ou nord-américaines.

Les résultats obtenus ont aussi permis de mettre en évidence certaines différences intéressantes entre les deux sources de combustion de biomasse sur les signatures chimiques et certains indicateurs qui en découlent, tels que les CPI des alcanes, le ratio levoglucosan/mannosan ou l'abondance du sinapylaldéhyde, de l'erythritol et du sorbitol au sein des dérivés guaiacyl et syringyl ou des polyols/sucres alcools.

Cependant, la présente étude a également mis en évidence les limites d'exploitation de ces indicateurs pour une distinction forte des sources de ceux-ci, essentiellement en raison de la variabilité importante des résultats obtenus et des possibles facteurs de confusion qui pourraient exister avec d'autres processus de combustion non pris en compte ici (combustion de bois tendres ou émissions de spores fongiques par exemple). Ces éléments pourront néanmoins servir d'indicateurs complémentaires à des approches plus quantitatives.

Ainsi, en l'état actuel des connaissances, le suivi ciblé de certaines substances montre donc ses limites à faire émerger clairement des signatures ou marqueurs (entités) chimiques caractéristiques de l'une ou l'autre des sources de combustion de biomasse et qui pourraient être utilisés dans des approches quantitatives de discrimination de sources de PM dans l'air ambiant. Les résultats obtenus à partir des analyses non ciblées vont permettre d'apporter une autre dimension quant à une possible discrimination des deux sources en tentant de mettre en évidence des entités spécifiques jusqu'alors inconnues.

#### 4.3.2. Résultats à partir des analyses non ciblées

Les résultats présentés en détails dans le corps de ce rapport sont ceux obtenus en mode d'ionisation positive ESI (+). Les résultats détaillés obtenus en mode d'ionisation négative ESI (-) sont disponibles en annexe n°5. Notons que pour le foyer ouvert, seuls les résultats obtenus pour des conditions de dilution d'un facteur 330 environ (FO BS 85) sont considérés.

## 4.3.2.1. Reproductibilité des essais de combustion

Les Figures 11 et A4-9 illustrent les différences visuelles qui peuvent être mises en évidence entre les chromatogrammes d'analyse obtenus pour les différentes conditions de combustion de biomasse. Néanmoins, ceux obtenus pour les réplicas des essais avec le foyer fermé pour une même condition d'essai (FF AN BS, FF AR BS, FF AN BH ou FF AR BH) montrent également des différences visuelles. Par exemple, dans le cas des essais FF AN BS, le chromatogramme de l'échantillon 820 est visuellement différent des autres, tout comme celui de l'échantillon 825 (Figure A5-1 pour le mode ESI (+), le même constat pouvant être fait à partir des analyses ESI (-)). A l'inverse, les échantillons 822, 823 et 840présentent des chromatogrammes très similaires. Ces différences entre réplicas d'essai ont été confirmées statistiquement par ACP (Figures A5-2 et A5-3). Les résultats obtenus pour les essais FF AN BS montrent une plus grande similarité des deux échantillons 820 et 825 qu'avec les autres. De la même manière, les échantillons 861 pour FF AN BH ; 827 et 839 pour FF AR BS et 867 pour FF AR BH semblent significativement différents des autres réplicas. Ces mêmes différences sont également observées à partir des résultats d'analyse en mode ESI (-). Ces différences peuvent s'expliquer par la variabilité intrinsèque de la combustion de bois bûches mais aussi par des conditions sensiblement différentes avec probablement une température plus froide du foyer, car ces essais étaient souvent en premier dans la journée. Notons qu'aucun lien n'a pu être établi entre les échantillons listés ci-dessus et les pertes potentielles d'espèces semi-volatiles entre l'émission et le point de collecte des échantillons après dilution (voir section 4.2.2.1). En effet, ces échantillons identifiés comme « différents » des autres pour les mêmes conditions d'essai présentent des rapports  $PM_{tot}/PM_{nv}$  très variables (entre 0,9 et 2,0) et tout aussi variables que les échantillons qualifiés comme « similaires ». Seul l'échantillon 820, qui était le tout premier de toute la série d'essais du projet, est significativement différent (avec un ratio PMtot/PMnv = 0,2) et a été exclu de tout traitement statistique par la suite.

#### 4.3.2.2. Comparaison générale des différentes combustions de biomasse

Afin de comparer les différents types de combustion de biomasse, une analyse statistique par ACP a été réalisée sur un ensemble d'échantillons issus des cinq principaux types de combustion de biomasse testés (foyer fermé-toutes allures et humidités de bois confondues-, foyer ouvert, brûlage à l'air libre de tailles de haies, de feuilles et de bûches)) (Figures 23 et A5-5). Il est important de noter que, compte tenu de ressources informatiques limitées (puissance de calcul nécessaire), mais aussi par souci de simplification de la matrice des données entrantes, les échantillons s'écartant significativement des autres pour les essais du foyer fermé (voir section 4.3.2.1) n'ont pas été pris en compte dans le cadre de cette analyse statistique préliminaire. Néanmoins, au minimum trois réplicas par type de combustion ont été conservés afin d'obtenir les résultats les plus représentatifs possibles de la variabilité intrinsèque de la combustion. Le Tableau A5-1 présente les différents échantillons finalement retenus.

Les résultats obtenus permettent de mettre en évidence une distinction claire entre le brûlage de déchets verts et les combustions de bois bûche testées. En effet, les combustions de déchets verts à l'air libre (feuilles et tailles de haies) forment un grand ensemble distinct et largement éloigné des trois autres combustions à base de bûches (foyers fermé ou ouvert, et brûlage de bûches à l'air libre).

Ce résultat montre tout d'abord, que des différences de composition chimique entre émissions de PM issues des deux types de combustion de biomasse (chauffage résidentiel au bois et brûlage de déchets verts à l'air libre) existent. Ensuite, les essais de brûlage à l'air libre de bûches sont extrêmement bien regroupés quel que soit le mode d'ionisation considéré, et très proches, selon la composante 1 (PC1), des autres essais de combustion réalisés à partir de bûches (sèches ou humides) en foyer ouvert ou fermé. Tous ces échantillons contribuent positivement à la PC1, contrairement à ceux du brûlage de déchets verts qui contribuent négativement à cet axe que cela soit en mode ESI (+) ou (-). Il est également important de noter qu'aucune différence significative entre les deux humidités des bûches testées (15 et 25%) ne semble pouvoir être mise en évidence. Ces résultats indiquent donc que la nature du combustible (bûches de bois vs déchets verts) joue un rôle prépondérant dans la signature chimique de la fraction organique de PM émises par la combustion de biomasse.

De façon intéressante, des différences significatives sont observées entre les différents types de déchets verts brulés, notamment à partir des analyses en mode ESI (+), où le brûlage de tailles de haies et le brûlage de feuilles forment deux groupes distincts (Figure 23). Même si ce n'est pas l'objectif de ce projet, il serait donc potentiellement possible de faire émerger des entités chimiques distinctes de l'un et de l'autre des types de déchets verts brulés. On peut également noter qu'un échantillon (848) de brûlage de tailles de haies dans le mode ESI (-) s'écarte significativement des autres (sans lien apparent avec la perte potentielle de la fraction semi-volatile, voir section 4.2.2.1). Ce résultat est confirmé par classification hiérarchique réalisée à partir de la mesure des distances euclidiennes entre les échantillons et présentée sous forme de dendogramme (Figure A5-6).

De façon plus détaillée, les échantillons issus des essais avec les foyers fermés et ouverts forment des groupes assez étendus témoignant bien de la variabilité intrinsèque de la combustion, même si certains réplicas identifiés comme significativement distincts n'ont pas été pris en compte ici (voir section 4.3.2.1). Si les échantillons des essais avec le foyer fermé sont relativement proches selon la composante 1 (PC 1), le groupe reste assez étendu selon la composante 2 (PC 2) avec les échantillons 822 (FF AN BS), 826 (FF AR BS) et 866 (FF AR BH) plus éloignés des autres échantillons du groupe (Figure 23). En mode d'ionisation ESI (-) l'étendue de ce groupe est aussi importante mais moindre que dans le cas de l'ionisation ESI (+). Dans le cas du foyer ouvert (FO BS 85), le groupe d'échantillons est très regroupé pour les résultats obtenus en mode ESI (-) alors qu'il est beaucoup plus large dans le cas des résultats en ESI (+). Ce résultat montre une plus grande cohésion dans le type d'espèces émises et détectées par le mode ESI (-).

Toutefois, dans les deux cas, l'échantillon 882 ( $PM_{tot}/PM_{nv} = 2,1$  vs 2,3 et 2,5 pour les deux autres échantillons) semble plus singulier quel que soit le mode d'ionisation comme également confirmé par l'analyse des dendogrammes (Figures A5-4 et A5-6). Celui-ci était le dernier de la série d'essais et la température du foyer, certainement plus importante, pourrait expliquer les différences observées. Notons que si l'humidité du bois ne semble pas avoir joué un rôle prépondérant sur la composition chimique des PM émises, les échantillons obtenus lors des essais à allure réduite (notamment 826, 828, 829 (FF AR BS)) et 866 (FF AR BH)) présentent des similarités aves les échantillons du foyer ouvert (FO BS 85; 880, 881, 882).

Enfin, notamment en mode ESI (-), les similarités entre foyer ouvert et brûlage des bûches à l'air libre sont très importantes mettant en avant que la qualité de combustion joue également un rôle majeur dans la composition chimique des PM émises (Figures A5-5 et 6).

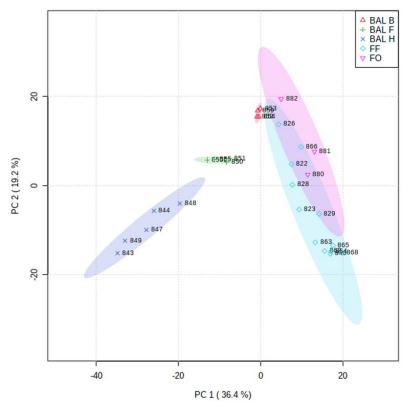


Figure 23 : ACP réalisée sur les échantillons représentant les cinq principales combustions de biomasse testées

NB: Echantillons considérés spécifiés dans le Tableau A5-1; Données issues des analyses en mode ESI (+), normalisées par TC (corrigé de la dilution) et par QC pool et centrées-réduites; Les ellipses représentant les zones de confiance à 95 %

### 4.3.2.3. Comparaison des empreintes chimiques du chauffage résidentiel bois et du brûlage à l'air libre de déchets verts

La comparaison des empreintes chimiques a été réalisée en considérant la quasi-totalité des échantillons des deux types de combustion de biomasse, avec d'un côté le chauffage résidentiel au bois (foyers fermé et ouvert), et de l'autre le brûlage à l'air libre de déchets verts (feuilles et tailles de haies). En effet l'objectif était de prendre en compte toute la variabilité des émissions et de son impact potentiel sur la composition chimique des émissions, en lien avec les conditions de combustion et les usages courant.

Dans ce cadre, les échantillons de brûlage à l'air libre de bûches n'ont pas été considérés car ils ne relèvent pas d'un usage « réel ». De plus, comme démontré juste auparavant, ces échantillons de PM se rapprochent, en termes de composition chimique, des échantillons des foyers ouvert et fermé. Seuls les échantillons 820 (FF AN BS), résolument singulier (voir section 4.3.2.1) et 843 (BAL H), qui présente une température des fumées de 4-8°C supérieure aux autres échantillons de BAL H, n'ont pas été considérés pour la suite de l'analyse statistique. Dans ce dernier cas, 4 des 5 échantillons de BAL H ont donc été inclus dans le traitement de données, dont l'échantillon 847 qui montre un rapport PMtot/PMnv de 0.9 contre 1,4 à 1,6 pour les autres BAL H. Cette solution a été retenue afin de prendre en compte dans l'analyse statistique un éventuel biais de pertes d'information dû à la perte potentielle d'une partie de la fraction semi-volatile de PM émises lors de essais (voir section 4.2.2.1). Enfin, comme indiqué auparavant, l'analyse statistique réalisée intégrait les échantillons de QC pool qui permettent de représenter et prendre en compte la variabilité du système analytique (voir section 3.3.2.2).

La Figure 24 présente les résultats de l'analyse de comparaison statistique par ACP des échantillons des deux types de combustion de biomasse pour les deux modes d'analyse, ESI (+) et (-). Les résultats montrent une distinction claire des trois groupes d'échantillons. Les échantillons de QC pool forment un groupe très restreint dans l'espace des composantes principales et à l'interface entre les deux autres groupes (notamment en ESI (+)). Ce résultat indique que les différences relatives entre les injections d'échantillons tout au long de la séquence analytique sont minimes, et significativement moins importantes que les différences en termes de signature chimique des échantillons de combustion de biomasse. De plus, la localisation dans l'espace des composantes principales du QC pool, représentant donc une composition chimique moyenne des PM issues de la combustion de biomasse, témoigne bien de la qualité des résultats obtenus et de la distinction significative entre les deux types de combustion de biomasse. Les échantillons du brûlage à l'air libre de déchets verts contribuent négativement à la composante 1 (PC1), alors que ceux du chauffage résidentiel au bois contribuent majoritairement de façon positive à cette composante. Ce résultat montre bien qu'il existe des différences significatives de composition chimique entre les PM issues de ces deux types de combustion. Notons qu'en mode ESI (+), l'échantillon 865 (FF AR BH) est très éloigné des autres du groupe du chauffage résidentiel au bois (en bas à droite). Celui-ci était le premier de la série des essais FF AR BH avec une température moyenne des fumées émises de 0,5 °C contre -3 à -4,5 °C pour les autres échantillons. Il peut donc constituer un échantillon aberrant de la série analysée. Enfin, comme observé auparavant (section 4.2.2), les deux types de déchets verts brulés, feuilles et tailles de haies, forment deux sous-groupes distincts. Il serait donc possible d'identifier des entités chimiques caractéristiques de la combustion de ces deux types de combustibles.

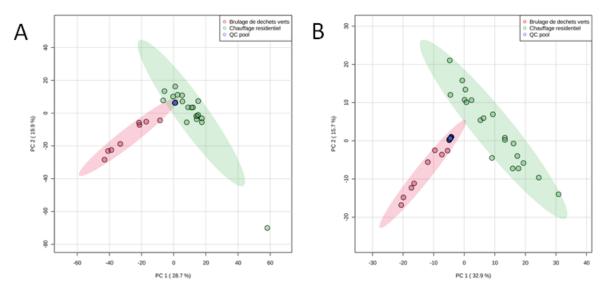


Figure 24 : ACP réalisée sur les échantillons des deux types de combustion de biomasse (chauffage résidentiel au bois et brûlage des déchets verts à l'air libre)

NB: Chauffage résidentiel au bois: Foyers fermé et ouvert, toutes conditions d'essais, en vert); Brûlage des déchets verts à l'air libre : tailles de haies et feuilles, en rouge Les échantillons de QC pool (en bleu) sont également intégrés dans cette analyse. Résultats obtenus à partir des analyses NTS réalisées en mode d'ionisation positive (ESI (+), A) et négative (ESI (-), B) Les ellipses représentant les zones de confiance à 95 %

La distinction des deux types de combustion de biomasse est retrouvée sur les classifications hiérarchiques présentées sur les Figures 25 et A5-7 pour ESI (+) et (-). Elles permettent de visualiser les trois groupes principaux (QC pool, chauffage résidentiel et brûlage de déchets verts à l'air libre) qui sont euxmêmes divisés en sous-groupes. Ces classifications hiérarchiques sont combinées à une carte de chaleur qui permet une visualisation multidimensionnelle des données et donc des liens entre les échantillons et les entités détectées. Le dégradé de couleur représente l'abondance relative d'une entité dans un échantillon donné par rapport à l'ensemble des échantillons considérés. Ainsi, pour le groupe QC pool, toutes les entités sont détectées mais avec des abondances relatives proches de 0.

Comme dans le cas des ACP (Figures 23 et 24) et des classifications hiérarchiques précédentes (Figures A5-4 et A5-6), le brûlage de déchets verts à l'air libre est divisé en deux sous-groupes, avec la distinction du brûlage des tailles de haies et des feuilles. Ainsi, la carte de chaleur en ESI (+) présente des zones où des entités singulières de l'un et de l'autre des combustibles (tailles de haies ou feuilles) peuvent être observées (Figure 25, en bas à gauche). Une zone commune à ces deux types de combustible est aisément observée juste au-dessus. Dans cette zone, les entités chimiques caractéristiques du brûlage de déchets verts, non observées pour les échantillons du chauffage résidentiel au bois (abondances relatives négatives sur la carte de chaleur), peuvent être mises en évidence. En ESI (-) la distinction visuelle sur la carte de chaleur des deux types de combustible est aussi claire (Figure A5-7 en bas à droite, plusieurs zones distinctes notamment pour BAL H). Il existe là aussi une zone commune où des entités caractéristiques du brûlage de déchets verts apparaissent (Figure A5-7, en bas à droite).

Au sein du groupe du chauffage résidentiel au bois, deux grands sous-groupes semblent aussi être mis en évidence avec un rapprochement des échantillons issus des essais à allure nominale d'un côté (FF AN BS ou BH; ESI(+): 823, 825, 840, 861, 862, 863 et 864; ESI(-): 822, 823, 825, 840, 861, 862, 863 et 864) et ceux issus des essais à allure réduite et du foyer ouvert de l'autre (FF AR BS ou BH; ESI (+): 826, 827, 839, 865 et 867; ESI (-): 826, 827, 828, 829 et 839; FO BS 85; ESI (+) et (-): 880, 881 et 882) (Figures 25 et A5-7). Notons que ce deuxième sous-groupe ne comprend aucun échantillon issu des essais à allure nominale.

A l'inverse, le sous-groupe « FF AN » comprend également quelques échantillons à allure réduite (FF AR BS ou BH ; ESI (+) : 828, 829 et 868 ; ESI (-) : 865, 866 et 868). Ainsi, les similarités entre foyer ouvert et foyer fermé fonctionnant à allure réduite semblent donc plus importantes qu'avec l'allure nominale. De plus, dans le sous-groupe « allure nominale », l'échantillon FF AN BH 861 est mis à part en ESI (+) (comme dans le cas de l'ACP préliminaire, Figure 23) avec des entités chimiques singulières apparaissant sur la carte de chaleur (Figure 25). Enfin, comme observé précédemment sur les résultats d'analyse par ACP pour l'ESI (+), l'échantillon 865 représente un groupe à lui seul dans ce mode d'ionisation ; il semble éloigné des autres échantillons de son groupe avec des abondances de certaines entités chimiques très spécifiques.

Dans les deux modes d'ionisation, mais surtout en ESI (-), des entités caractéristiques du chauffage résidentiel au bois sont observées et celles-ci présentent des abondances relatives négatives dans les échantillons du brûlage de déchets verts à l'air libre (Figures 25 et A5-7).

Finalement, les résultats de ces analyses statistiques multivariées non supervisées montrent que les signatures chimiques du chauffage résidentiel au bois et du brûlage à l'air libre de déchets verts semblent significativement différentes. De plus, la classification hiérarchique couplée à la carte de chaleur a permis de mettre en évidence différents groupes d'entités chimiques permettant potentiellement de distinguer les deux types de combustion de biomasse. Des analyses complémentaires basées sur des approches statistiques supervisées ont donc été effectuées afin d'identifier ces entités chimiques caractéristiques de chacune des sources de combustion de biomasse (voir section suivante 4.3.2.4).

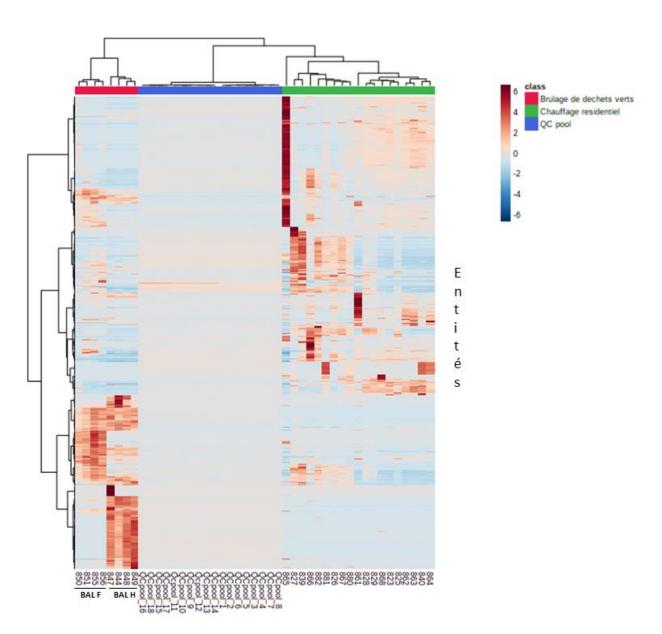


Figure 25 : Classification hiérarchique et carte de chaleur des échantillons issues du chauffage résidentiel au bois (en vert), du brûlage à l'air libre de déchets verts (en rouge) et du QC pool (en bleu) en mode d'ionisation ESI (+)

# 4.3.2.4. Identification d'entités chimiques caractéristiques des deux sources de combustion de biomasse

L'identification des entités caractéristiques des deux types de combustion de biomasse a été rendue possible grâce à la mise en œuvre d'une analyse PLS-DA appliquée sur les échantillons du chauffage résidentiel au bois et brûlage de déchets verts à l'air libre. Ce type d'analyse statistique supervisée permet de maximiser les différences entre les signatures chimiques des échantillons et de mettre en avant des entités discriminantes entres les deux types de combustion de biomasse (Figures 26 et A5-8). Les valeurs de Q² et R² déterminées par validation croisée LOOCV étaient respectivement égales à 0,82 et 0,87 pour le mode d'ionisation ESI (+) et à 0,83 et 0,87 en ESI (-) montrant une bonne prédiction et de bonnes performances du modèle dans notre cas.

Les résultats de la PLS-DA montrent que, pour les deux modes d'ionisation, les deux types de combustion de biomasse sont bien distincts. L'importance des entités (variables) dans la séparation des deux types de combustion de biomasse a été déterminée à partir de l'étude du score VIP. Pour les 2 modes d'ionisation, ESI (+) et (-), la majorité des 30 entités les plus importantes dans la construction du modèle, et donc les plus discriminantes, sont caractéristiques du brûlage de déchets verts à l'air libre avec des scores VIP  $\geq$  1,6 en ESI (+) et  $\geq$  1,5 en ESI (-). Ce résultat est cohérent avec les cartes de chaleur où un nombre plus important d'entités caractéristiques du brûlage à l'air libre de déchets verts a été observé notamment en ESI (+) (Figures 25 et A5-7). Parmi les 30 entités les plus discriminantes observées en ESI (+), 3 sont finalement caractéristiques du chauffage résidentiel au bois. De plus, 10 autres entités (7 en ESI (+) et 3 en ESI (-)) caractéristiques du chauffage résidentiel au bois ont aussi été mises en évidence avec un score VIP moindre (1,4  $\leq$  VIP  $\leq$  1,5) mais toujours discriminant car largement supérieur à 1 (masse moléculaire (MW)/temps de rétention (RT) ; ESI (+) : 351,350/21,64 ; 749,593/21,02 ; 640,588/20,79 ; 321,265/19,9 ; 933,632/21,23 ; 349,259/17,36 et 518,481/19,41 ; ESI (-) : 610,348/15,44 ; 236,178/13,78 et 442,26/17,96).

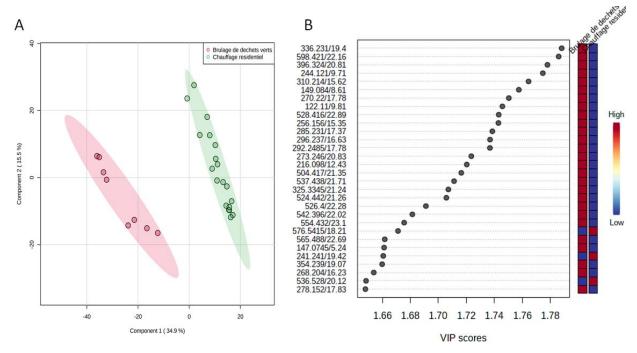


Figure 26 : PLS-DA appliquée sur les échantillons de chauffage résidentiel (foyers fermé et ouvert) et brûlage de déchets verts à l'air libre (BAL H et F) (A) Classification des entités chimiques (échelle de gauche : masse moléculaire (MW)/temps de rétention (RT)); Caractéristiques de chacune des sources selon le score VIP (B)

NB: L'échelle de couleur à droite indique la variation d'abondance de l'entité chimique (100 % = rouge, 0% = bleu) dans l'ensemble des échantillons de l'une et l'autre des types de combustion de biomasse;

Seules les 30 premières entités chimiques avec les scores VIP les plus élevées sont présentées sur le graphique. Résultats obtenus à partir des données d'analyse acquises en mode d'ionisation ESI (+);

Les ellipses représentant les zones de confiance à 95 %.

Les entités chimiques mises en évidence ont par la suite été recherchées individuellement et systématiquement dans tous les échantillons du chauffage résidentiel et du brûlage à l'air libre de déchets verts, afin de vérifier leurs abondances et leurs réponses chromatographiques (résolution et forme des pics). En effet, les entités chimiques avec des abondances non suffisantes et des réponses chromatographiques non satisfaisantes n'ont pas été retenues car, à terme, l'objectif est de permettre leur suivi dans l'air ambiant afin de permettre la distinction des deux sources de combustion. Selon ces critères, seules neuf entités chimiques ont été finalement retenues : Sept sont caractéristiques du brûlage à l'air libre de déchets verts (Figure 27, 4 en ESI (+) et 3 en ESI (-)) et deux sont caractéristiques du chauffage résidentiel au bois, pour les conditions d'essais réalisés ici (Figure 28, une entité pour chaque mode d'ionisation).

Les entités chimiques ont également été recherchées dans les échantillons de combustion combinée chauffage résidentiel au bois et brûlage de déchets verts à l'air libre (COMB AN et COMB AR) (Figures 27 et

Les entités caractéristiques du brûlage à l'air libre de déchets verts ont toutes été aisément observables dans tous les échantillons de COMB AN et AR avec des réponses chromatographiques comparables à celles des échantillons de BAL H et F.

Dans le cas du chauffage résidentiel au bois, les deux entités ont été retrouvées dans les échantillons de COMB AN avec des réponses chromatographiques dans la gamme basse par rapport aux échantillons de FF AN BS, FF AR BS et FO BS 85.

En revanche, dans le cas du COMB AR, il était très difficile de les observer. En effet, les émissions du brûlage de déchets verts à l'air libre lors de ces essais combinés étaient largement supérieures à celles du foyer fermé. Ainsi, les chromatogrammes d'analyses étaient largement dominés par les espèces chimiques provenant des émissions de brûlage de déchets verts et il était donc plus complexe de faire ressortir les espèces caractéristiques du chauffage résidentiel au bois bien moins abondantes.

Néanmoins, ces résultats montrent qu'en conditions de mélange, donc dans l'air ambiant, il sera effectivement possible de distinguer les entités chimiques spécifiques de l'une et de l'autre des sources de combustion de biomasse. Elles pourront être ciblées spécifiquement ce qui pourra permettre d'améliorer la sélectivité et sensibilité analytique de leur détection.

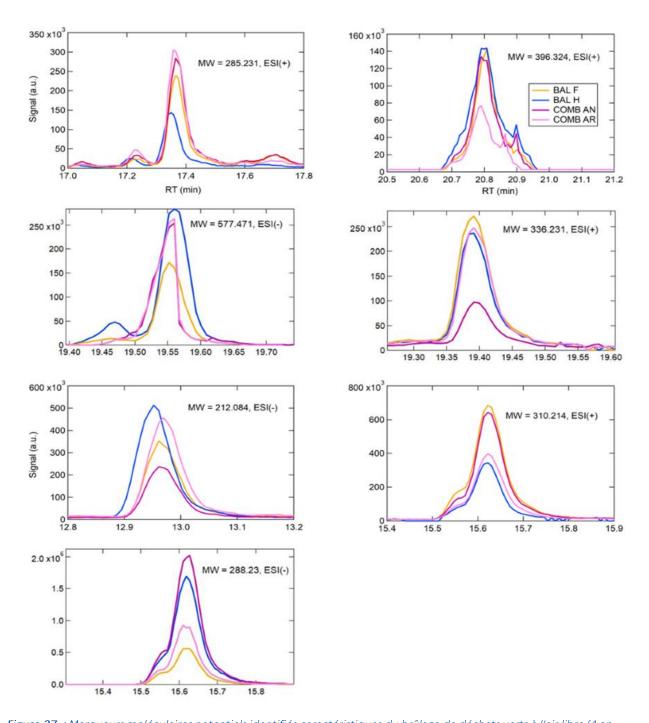
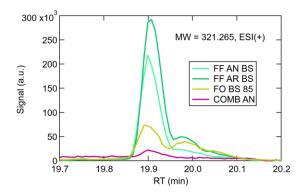


Figure 27 : Marqueurs moléculaires potentiels identifiés caractéristiques du brûlage de déchets verts à l'air libre (4 en mode d'ionisation ESI (+) et 3 en mode d'ionisation ESI (-)).

NB: Identification des pics chromatographiques observés dans des échantillons caractéristiques de brûlage à l'air libre de feuilles (BAL F), de taille de haies (BAL H) et combinés (COMB AN ou AR avec le foyer fermé fonctionnant à allure nominale ou réduite);

Masse moléculaire (MW) en g mol¹



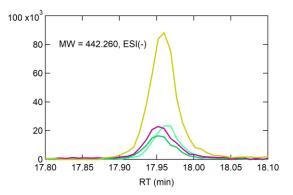


Figure 28 : Marqueurs potentiels identifiés caractéristiques du chauffage résidentiel au bois (1 en mode d'ionisation ESI (+) et 1 en mode d'ionisation ESI (-))

NB: Identification des pic chromatographiques observés dans des échantillons caractéristiques du foyer fermé à allure nominale ou réduite (FF AN BS ou FF AR BS), du foyer ouvert (FO BS 85) et combinés (COMB AN avec le foyer fermé fonctionnant à allure nominale)

Masse moléculaire (MW) en g mol<sup>-1</sup>.

A partir des massifs isotopiques obtenus lors des analyses chimiques, des propositions de formules brutes de ces neuf entités chimiques, que l'on peut considérer comme des marqueurs de sources, ont pu être déterminées (Tableau 15). Pour le brûlage de déchets verts à l'air libre, l'entité 396,324/20,80 (MW/RT) semble particulièrement spécifique car elle est la seule contenant un atome de chlore. Les déchets verts contiennent généralement de plus fortes teneurs en chlore (Cl) que le bois bûche (Kaufmann, 1997; Koppejan et al., 2012). Leur combustion entraine également la formation d'espèces halogénés proportionnellement émises en fonction du contenu en Cl des combustibles (Chandrasekaran et al., 2013a). Ainsi, l'identification de ce type de marqueur moléculaire caractéristique semble cohérente avec la composition chimique typique des déchets verts.

| Masse moléculaire (g mol-1)                             | Propositions de   |  |  |  |  |
|---|---|--|--|--|--|
| / Temps de rétention (min)                              | formule brute   |  |  |  |  |
| Brûlage de déchets verts à l'air libre (feux de jardin) |   |  |  |  |  |
| 212,084 / 12,97   | C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> OS                |  |  |  |  |
| 212,004712,97   | C <sub>712</sub> N <sub>6</sub> S                               |  |  |  |  |
| 288,230 / 15,62   | C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub>                  |  |  |  |  |
|   | C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub>                  |  |  |  |  |
|   | $C_{36}H_{59}N_5O$  |  |  |  |  |
|   | C <sub>35</sub> H <sub>63</sub> NO <sub>5</sub>                 |  |  |  |  |
| 577,471 / 19,56   | $C_{34}H_{57}N_8$   |  |  |  |  |
|   | C <sub>38</sub> H <sub>61</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>   |  |  |  |  |
|   | $C_{30}H_{65}N_4O_4S$   |  |  |  |  |
| 226 221 / 10 /  | C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>   |  |  |  |  |
| 336, 231 / 19,4   | $C_{16}H_{26}N_6O_2$  |  |  |  |  |
|   | C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>   |  |  |  |  |
| 310,214 / 15,62   | $C_{14}H_{26}N_6O_2$  |  |  |  |  |
|   | C <sub>9</sub> H <sub>28</sub> N <sub>9</sub> OS                |  |  |  |  |
| 285,231 / 17,37   | C <sub>16</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>3</sub>                 |  |  |  |  |
| 396,324 / 20,80   | C <sub>16</sub> H <sub>43</sub> CIN <sub>9</sub>                |  |  |  |  |
| Chauffage résidentiel au bois                           |   |  |  |  |  |
|   | C <sub>21</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S |  |  |  |  |
| 442,260 / 17,96   | C <sub>15</sub> H <sub>36</sub> N <sub>7</sub> O <sub>8</sub>   |  |  |  |  |
|   | C <sub>23</sub> H <sub>40</sub> NO <sub>5</sub> S               |  |  |  |  |
| 321,265 / 19,90   | C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> N <sub>4</sub> O                |  |  |  |  |
|   | C <sub>16</sub> H <sub>31</sub> N <sub>7</sub>                  |  |  |  |  |

**Tableau 15 :** Liste et proposition de formule brute des neuf marqueurs potentiels identifiés pour le chauffage résidentiel au bois et le brûlage de déchets verts à l'air libre

### 4.4. Applicabilité pour la déconvolution et l'évaluation des sources de combustion de biomasse dans l'air ambiant ?

Les analyses non ciblées et l'approche par comparaison d'empreintes ont permis de mettre en évidence sept marqueurs caractéristiques pour le brûlage de déchets verts à l'air libre (feux de jardin) et deux marqueurs caractéristiques pour le chauffage résidentiel au bois. Les résultats ont également montré que leur détermination dans les échantillons de PM collectés lors des essais de combustion de biomasse, même réalisés en mélange, est tout à fait réalisable. La problématique se pose quant à leur suivi dans des échantillons de PM d'air ambiant pour lesquels les conditions et concentrations seront résolument différentes de celles des essais du projet SODEMASS.

Afin d'évaluer leur abondance potentielle dans l'air ambiant, une estimation théorique basée sur les émissions de lévoglucosan, composé typique de la combustion de biomasse et largement émis par les deux sources ciblées, a été réalisée. Les rapports d'abondance des 9 marqueurs dans les échantillons de SODEMASS et dans des échantillons d'air ambiant ont été estimés à partir des concentrations moyennes émises déterminées après dilution lors des essais de SODEMASS et à partir de celles observées dans l'air ambiant sur le site de Grenoble - Les Frênes sur la période 2008-2017. Nous avons également considéré un prélèvement haut-volume (30 m³ h-1) de 24 h dans l'air ambiant et avons fait varier la proportion de lévoglucosan dans l'air ambiant provenant du brûlage des déchets verts à libre entre 5 et 50 % (valeurs conformes aux résultats observés à Marseille avec une moyenne de 25 % des PM émises par la combustion de biomasse provenant du brûlage des déchets verts à libre, (Salameh, 2015)) ((Equations (4) et (5)).

$$R_{BAL} = \frac{C_{SODEMASS} \times F_{BAL}}{C_{Grenoble}} \times \frac{1}{24}$$
 Equation (4)

$$R_{CRB} = \frac{C_{SODEMASS} \times (1 - F_{BAL})}{C_{Grenoble}} \times \frac{1}{24}$$
 Equation (5)

Avec:

R<sub>BAL</sub>: rapport d'abondance entre les échantillons SODEMASS et dans l'air ambiant pour les marqueurs du brûlage à l'air libre des déchets verts ;

RCRB: rapport d'abondance entre les échantillons SODEMASS et dans l'air ambiant pour les marqueurs du chauffage résidentiel au bois ;

C<sub>SODEMASS</sub>: concentrations moyennes observées en lévoglucosan après dilution lors des essais de BAL H et F, FF AN BS, FF AR BS et FO BS 85;

CGRENOBLE : concentrations moyennes annuelles ou hivernales en lévoglucosan observées à Grenoble - Les Frênes sur la période 2008-2017. Moyenne = 444 ng m<sup>-3</sup>, moyenne période hivernale = 777 ng m<sup>-3</sup>) (Ngo et al., 2018);

FBAL: proportion théorique de levoglucosan en air ambiant provenant du brûlage à l'air libre des déchets verts;

1/24 : en considérant un prélèvement de 24 h dans l'air ambiant et une même taille de poinçon que lors des analyses effectuées ici ( $\emptyset = 22 \text{ mm}$ ).

Dans ces conditions, RBAL est compris entre 2 et 20 tandis que RCRB varie entre 1 et 3. Cela signifie que les abondances, et donc les réponses chromatographiques des marqueurs identifiés ici seront respectivement 2 à 20 ou 1 à 3 fois moins importantes dans des échantillons de PM d'air ambiant que celles observées sur les Figures 27 et 28. Ce résultat nous conforte donc dans l'applicabilité du suivi dans l'air ambiant de ces marqueurs caractéristiques, d'autant plus que ce déficit d'abondance sera compensé par une meilleure sélectivité et sensibilité analytique avec des analyses réalisées de façon ciblée.

Ces six marqueurs suivis dans des échantillons de PM d'air ambiant pour un site donné, en complément d'autres espèces chimiques caractéristiques de différentes sources de PM, pourront ainsi être insérés dans un modèle source-récepteur de type PMF afin de permettre la discrimination et l'évaluation de la contribution aux concentrations de PM des sources chauffage résidentiel au bois et brûlage de déchets verts à l'air libre (feux de jardin). Il est important de noter qu'une quantification absolue n'est pas nécessaire pour les données d'entrées du modèle PMF. En effet, l'analyse statistique du modèle est basée sur les variations temporelles relatives des concentrations des espèces. Ainsi, une semi-quantification (signal relatif à un étalon interne) serait suffisante afin de permettre l'utilisation des marqueurs identifiées dans ce type de modèle source-récepteur. Il conviendra néanmoins de déterminer l'incertitude de semiquantification associée. Enfin, les résultats obtenus par PMF pourront être croisés et validés par l'étude d'indicateurs d'intérêt à partir du suivi ciblé dans les PM de certaines substances comme mis en évidence au cours de ce projet : CPI des alcanes, ratio levoglucosan/mannosan ou abondance du sinapylaldéhyde, de l'erythritol et du sorbitol au sein des dérivés guaiacyl et syringyl ou des polyols/sucres alcools.

# 5. Conclusions et perspectives

Les différents essais de combustion de biomasse réalisés, simulant des conditions quasi-réelles d'émissions d'appareils de chauffage résidentiel au bois et de pratiques de brûlage de déchets verts à l'air libre (feux de jardin) ont permis de déterminer des facteurs d'émission de polluants et d'espèces chimiques d'intérêt sanitaire ou atmosphérique (CO, PM, EC, OC, HAP, lévoglucosan et ses isomères, dérivés guaiacyl et syringyl, polyols et sucres alcools). Cependant, certaines limitations inhérentes aux taux de dilution utilisées, à la configuration de la chambre de combustion, et notamment de la gaine d'extraction permettant la dilution des fumées, mais aussi aux conditions d'essais (températures extérieures très froides), ont été observées. Elles ont probablement induit la perte d'une partie (variable selon les essais) de la fraction semi-volatile des PM, et des espèces chimiques associées, entre l'émission et les points de prélèvements des PM après dilution, par rapport à celles qui serait observées avec un tunnel à dilution plus conventionnel.

Néanmoins, la caractérisation chimique des échantillons de PM collectés après dilution a permis de mettre en évidence des indicateurs et marqueurs moléculaires permettant de discriminer les sources « chauffage résidentiel au bois » et « brûlage à l'air libre de déchets verts (feux de jardin) » à la qualité de l'air ambiant.

Les analyses chimiques traditionnelles, basées sur le suivi de composés chimiques définis, ont permis de confirmer certaines connaissances existantes dans la littérature, mais aussi d'actualiser certains comportements de familles chimiques ou de valeurs d'indicateurs issues d'études plus anciennes ou nordaméricaines. Les résultats obtenus ont montré certaines différences intéressantes entre les signatures chimiques des deux sources de combustion de biomasse. Divers indicateurs, tels que les CPI des alcanes, le ratio levoglucosan/mannosan ou l'abondance du sinapylaldéhyde, de l'erythritol et du sorbitol au sein des dérivés guaiacyl et syringyl ou des polyols/sucres alcools, ont ainsi pu être dégagés. Cependant, des limites d'utilisation de ces indicateurs pour une discrimination claire des sources sont apparues, essentiellement en raison de la variabilité importante dans les résultats obtenus et des possibles facteurs de confusion qui pourraient exister avec d'autres processus de combustion non pris en compte ici. Ces éléments pourront néanmoins servir d'indicateurs complémentaires, ou de validation croisée, à des approches quantitatives du type modèle source-récepteur.

Les développements d'analyses non ciblées par LC-HRMS (QTof) réalisées au cours du présent projet, ainsi que la mise en œuvre de traitements statistiques avancés de données et de comparaison d'empreintes chimiques, ont permis d'apporter une autre dimension quant à la mise en évidence d'entités chimiques spécifiques, et jusqu'alors inconnues, de chacune des sources de combustion de biomasse.

Ainsi, neuf marqueurs chimiques, sept spécifiques du brûlage de déchets verts à l'air libre (feux de jardin) et deux du chauffage résidentiel au bois, ont pu être identifiés. Les réponses chromatographiques et les abondances potentielles dans l'air ambiant de ces neuf marqueurs moléculaires semblent compatibles avec leur utilisation dans un modèle source-récepteur de type PMF. Ainsi, leur suivi dans des échantillons de PM d'air ambiant, associé à la détermination d'autres espèces chimiques caractéristiques d'autres sources de PM, permettront probablement d'obtenir une distinction effective et une détermination des contributions aux concentrations de PM dans l'air ambiant des sources « chauffage résidentiel au bois » et « brûlage de déchets verts à l'air libre (feux de jardin) ».

Il est néanmoins important de noter que l'utilisation de marqueurs moléculaires de sources de PM n'est valable qu'à condition que ces composés soient essentiellement associés à la phase particulaire dans l'air ambiant et qu'ils soient relativement stables dans l'atmosphère. Il sera donc aussi important d'évaluer leur partage gaz/particule dans l'air ambiant, à partir de prélèvements dédiés de la phase gazeuse et de la phase particulaire, et d'évaluer leur stabilité atmosphérique, notamment sous l'influence d'oxydants tels que l'ozone O<sub>3</sub>, et les radicaux OH ou NO<sub>3</sub>.

Enfin, il apparait important, au préalable de leur utilisation dans un modèle PMF, de vérifier la présence des marqueurs identifiés comme caractéristiques du chauffage résidentiel dans des émissions issues d'appareils de chauffage récents, plus représentatifs de l'évolution du parc actuel, et/ou utilisant des combustibles différents (granulés et/ou résineux). Ceci pourrait être réalisé simplement par la recherche ciblée dans des échantillons provenant de tests d'émission de ce type d'appareils/combustibles obtenus par ailleurs. La même problématique se pose quant à la généralisation des marqueurs identifiés pour le brûlage à l'air libre de déchets verts dans le cas d'autres types de feux ouverts que ceux étudiés ici (feux de jardin). La validité des marqueurs serait à évaluer dans le cas par exemple de feux d'écobuage ou autre feux ouverts de biomasse.

Par ailleurs, si des formules brutes de ces neuf marqueurs ont pu être proposées, leur identification définitive, ou du moins plus avancée, demandera un travail supplémentaire avec notamment l'étude de la fragmentation spécifique de chacun d'entre eux lors de l'analyse des échantillons par LC-MS/MS. Notons néanmoins, que parmi les entités spécifiques au brûlage de déchets verts à l'air libre (feux de

jardin), un composé semble très caractéristique car contenant un atome de chlore, élément particulièrement abondant dans ce type de combustible et conduisant généralement à l'émission de composés halogénés lors de leur combustion.

En complément des résultats d'approche non-ciblée obtenus ici par LC-HRMS, les échantillons collectés ont également été analysés par GC-HRMS. L'analyse combinée par LC et GC permettra d'obtenir la caractérisation chimique la plus large possible des échantillons de combustion de biomasse (Rostkowski et al., 2019). Ce travail additionnel, réalisé dans le cadre de la thèse de Camille Noblet (Noblet, 2021), basé sur un traitement de données et de comparaison d'empreintes similaire à celui réalisé ici, mais appliqué aux données GC-HRMS, permettra de mettre en évidence des marqueurs chimiques supplémentaires caractéristiques de chacune des sources de combustion de biomasse à ceux indiqué ici (voire d'obtenir certains communs).

Des tentatives d'identification plus approfondies des marqueurs identifiés seront également réalisées à partir de la fragmentation caractéristique obtenue en GC/MS, mais aussi en analysant les échantillons avec une énergie d'ionisation faible et par ionisation chimique. Ces deux modes d'ionisation permettent de limiter la fragmentation des molécules, et donc de déterminer plus aisément la masse moléculaire des espèces chimiques mises en évidence. Enfin, comme observé aux cours des différentes analyses statistiques, un travail complémentaire pourrait être réalisé afin de mettre en évidence des entités chimiques distinctes du brûlage de feuilles et du brûlage de tailles de haies que cela soit à partir des données LC- ou GC-HRMS.

A court terme, un suivi dans l'air ambiant, sur un ou plusieurs sites urbain, péri-urbain ou rural, des différents marqueurs finalement identifiés (à partir des résultats LC- et GC-HRMS) pourra être réalisé. La détermination de ces marqueurs dans les PM et leur inclusion, en complément d'une caractérisation chimique étendue, dans un modèle PMF permettrait de tester et valider la pertinence de ceux-ci afin de déconvoluer les deux types de combustion de biomasse, brûlage de déchets verts (feux de jardin) et chauffage résidentiel au bois, et d'évaluer leurs contributions annuelles sur les niveaux de concentrations de PM observés. Ce type d'étude, à réaliser au minimum sur une année, pourrait être mis en œuvre dans le cadre d'une suite à donner au projet SODEMASS.

# RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- bin Abas, M. R., Simoneit, B. R. T., Elias, V., Cabral, J. A. and Cardoso, J. N.: Composition of higher molecular weight organic matter in smoke aerosol from biomass combustion in Amazonia, Chemosphere, 30(5), 995-1015, https://doi.org/16/0045-6535(94)00442-W, 1995.
- AFAC: Détermination de facteurs d'émission de polluants des foyers domestiques alimentés au bois, https://www.ademe.fr/determination-facteurs-demission-polluants-foyers-domestiques-ADEME. alimentes-bois, 2016.
- AFNOR: NF X43-329 Émissions de sources fixes Prélèvement et mesurage d'hydrocarbures aromatiques polycycliques à l'émission., 2003.
- Akagi, S. K., Yokelson, R. J., Wiedinmyer, C., Alvarado, M. J., Reid, J. S., Karl, T., Crounse, J. D. and Wennberg, P. O.: Emission factors for open and domestic biomass burning for use in atmospheric models, Atmospheric Chem. Phys., 11(9), 4039-4072, https://doi.org/10.5194/acp-11-4039-2011, 2011.
- Albinet, A., Tomaz, S. and Lestremau, F.: A really quick easy cheap effective rugged and safe (QuEChERS) extraction procedure for the analysis of particle-bound PAHs in ambient air and emission samples, Sci. Total Environ., 450-451, 31-38, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.01.068, 2013.
- Albinet, A., Nalin, F., Tomaz, S., Beaumont, J. and Lestremau, F.: A simple QuEChERS-like extraction approach for molecular chemical characterization of organic aerosols: application to nitrated and oxygenated PAH derivatives (NPAH and OPAH) quantified by GC-NICIMS, Anal. Bioanal. Chem., 406(13), 3131–3148, https://doi.org/10.1007/s00216-014-7760-5, 2014.
- Albinet, A., Lanzafame, G. M., Srivastava, D., Bonnaire, N., Nalin, F. and Wise, S. A.: Analysis and determination of secondary organic aerosol (SOA) tracers (markers) in particulate matter standard reference material (SRM 1649b, urban dust), Anal. Bioanal. Chem., https://doi.org/10.1007/s00216-019-02015-6, 2019.
- Al-Naiema, I. M. and Stone, E. A.: Evaluation of anthropogenic secondary organic aerosol tracers from aromatic hydrocarbons, Atmospheric Chem. Phys., 17(3), 2053–2065, https://doi.org/10.5194/acp-17-2053-2017, 2017.
- Alves, C., Vicente, A., Nunes, T., Gonçalves, C., Fernandes, A. P., Mirante, F., Tarelho, L., Sánchez de la Campa, A. M., Querol, X., Caseiro, A., Monteiro, C., Evtyugina, M. and Pio, C.: Summer 2009 wildfires in Portugal: Emission of trace gases and aerosol composition, Atmos. Environ., 45(3), 641-649, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.10.031, 2011.
- Alves, C. A., Gonçalves, C., Pio, C. A., Mirante, F., Caseiro, A., Tarelho, L., Freitas, M. C. and Viegas, D. X.: Smoke emissions from biomass burning in a Mediterranean shrubland, Atmos. Environ., 44(25), 3024– 3033, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.05.010, 2010.
- Alves, C. A., Vicente, E. D., Evtyugina, M., Vicente, A., Pio, C., Amado, M. F. and Mahía, P. L.: Gaseous and speciated particulate emissions from the open burning of wastes from tree pruning, Atmospheric Res., 226, 110–121, https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2019.04.014, 2019.
- Amodeo, T., Favez, O. and Jaffrezo, J.-L.: Programmes de recherche expérimentaux pour l'étude des sources de PM en air ambiant, LCSQA. https://www.lcsqa.org/fr/rapport/2016/ineris/programmesrecherche-experimentaux-etude-sources-pm-air-ambiant, 2017.
- Andreae, M. O.: Emission of trace gases and aerosols from biomass burning an updated assessment, Atmospheric Chem. Phys., 19(13), 8523-8546, https://doi.org/10.5194/acp-19-8523-2019, 2019.
- ANSES: Particules de l'air ambiant extérieur. Effets sanitaires des particules de l'air ambiant extérieur selon les composés, les sources et la granulométrie., Saisine n°2014-SA-0156, ANSES, Maisons-Alfort (France). https://www.anses.fr/fr/content/rapport-de-lanses-particules-de-l%E2%80%99air-ambiantext%C3%A9rieur-effets-sanitaires-des-particules-de, 2019.
- Bailleul, S. and Albinet, A.: Interlaboratory comparison for the analysis of PAHs in ambient air (2018), LCSQA. https://www.lcsqa.org/fr/rapport/interlaboratory-comparison-analysis-pah-ambient-air-2018, 2018.
- Bartel, J., Krumsiek, J. and Theis, F. J.: Statistical methods for the analysis of high-throughput metabolomics data, Comput. Struct. Biotechnol. J., 4(5), e201301009, https://doi.org/10.5936/csbj.201301009, 2013.
- van den Berg, R. A., Hoefsloot, H. C., Westerhuis, J. A., Smilde, A. K. and van der Werf, M. J.: Centering, scaling, and transformations: improving the biological information content of metabolomics data, BMC Genomics, 7(1), 142, https://doi.org/10.1186/1471-2164-7-142, 2006.



- Bertrand, A., Stefenelli, G., Pieber, S. M., Bruns, E. A., Temime-Roussel, B., Slowik, J. G., Wortham, H., Prévôt, A. S. H., Haddad, I. E. and Marchand, N.: Influence of the vapor wall loss on the degradation rate constants in chamber experiments of levoglucosan and other biomass burning markers, Atmospheric Chem. Phys., 18(15), 10915–10930, https://doi.org/10.5194/acp-18-10915-2018, 2018.
- Bressi, M., Sciare, J., Ghersi, V., Bonnaire, N., Nicolas, J. B., Petit, J.-E., Moukhtar, S., Rosso, A., Mihalopoulos, N. and Féron, A.: A one-year comprehensive chemical characterisation of fine aerosol (PM<sub>2.5</sub>) at urban, suburban and rural background sites in the region of Paris (France), Atmos Chem Phys, 13(15), 7825–7844, https://doi.org/10.5194/acp-13-7825-2013, 2013.
- Broadhurst, D., Goodacre, R., Reinke, S. N., Kuligowski, J., Wilson, I. D., Lewis, M. R. and Dunn, W. B.: Guidelines and considerations for the use of system suitability and quality control samples in mass spectrometry assays applied in untargeted clinical metabolomic studies, Metabolomics, 14(6), https://doi.org/10.1007/s11306-018-1367-3, 2018.
- Brüggemann, M., Poulain, L., Held, A., Stelzer, T., Zuth, C., Richters, S., Mutzel, A., van Pinxteren, D., Iinuma, Y., Katkevica, S., Rabe, R., Herrmann, H. and Hoffmann, T.: Real-time detection of highly oxidized organosulfates and BSOA marker compounds during the F-BEACh 2014 field study, Atmos Chem Phys, 17(2), 1453–1469, https://doi.org/10.5194/acp-17-1453-2017, 2017.
- 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, Atmospheric Meas. Tech., 3(1), 79–89, https://doi.org/10.5194/amt-3-79-2010, 2010.
- CEN (European Comittee for Standardization): EN 14211:2012 Ambient air Standard method for the measurement of the concentration of nitrogen dioxide and nitrogen monoxide by chemiluminescence, CEN, Brussels (Belgium)., 2012a.
- CEN (European Comittee for Standardization): EN 14626:2012 Ambient air quality Standard method for the measurement of the concentration of carbon monoxide by non-dispersive infrared spectroscopy, CEN, Brussels (Belgium)., 2012b.
- CEN (European Comittee for Standardization): EN 12341:2014 Ambient air Standard gravimetric measurement method for the determination of the PM10 or PM2.5 mass concentration of suspended particulate matter., CEN, Brussels (Belgium)., 2014.
- CEN (European Comittee for Standardization): EN 16909:2017 Ambient air Measurement of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) collected on filters, CEN, Brussels (Belgium)., 2017.
- CEN (European Comittee for Standardization): EN 16510-1:2018, Residential solid fuel burning appliances. General requirements and test methods, 2018.
- CHAMPROBOIS: Transformation physico-chimique d'un aerosol de combustion de bois en champ proche de la source, ADEME., 2014.
- Chandrasekaran, S. R., Hopke, P. K., Hurlbut, A. and Newtown, M.: Characterization of Emissions from Grass Pellet Combustion, Energy Fuels, 27(9), 5298–5306, https://doi.org/10.1021/ef4010169, 2013a.
- Chandrasekaran, S. R., Hopke, P. K., Newtown, M. and Hurlbut, A.: Residential-Scale Biomass Boiler Emissions and Efficiency Characterization for Several Fuels, Energy Fuels, 27(8), 4840–4849, https://doi.org/10.1021/ef400891r, 2013b.
- Chen, J., Li, C., Ristovski, Z., Milic, A., Gu, Y., Islam, M. S., Wang, S., Hao, J., Zhang, H., He, C., Guo, H., Fu, H., Miljevic, B., Morawska, L., Thai, P., Lam, Y. F., Pereira, G., Ding, A., Huang, X. and Dumka, U. C.: A review of biomass burning: Emissions and impacts on air quality, health and climate in China, Sci. Total Environ., 579, 1000–1034, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.025, 2017.
- Chiappini, L., Verlhac, S., Aujay, R., Maenhaut, W., Putaud, J. P., Sciare, J., Jaffrezo, J. L., Liousse, C., Galy-Lacaux, C., Alleman, L. Y., Panteliadis, P., Leoz, E. and Favez, O.: Clues for a standardised thermal-optical protocol for the assessment of organic and elemental carbon within ambient air particulate matter, Atmos Meas Tech, 7(6), 1649–1661, https://doi.org/10.5194/amt-7-1649-2014, 2014.
- Chong, J., Wishart, D. S. and Xia, J.: Using MetaboAnalyst 4.0 for Comprehensive and Integrative Metabolomics Data Analysis, Curr. Protoc. Bioinforma., 68(1), e86, https://doi.org/10.1002/cpbi.86, 2019
- Christian, T. J., Kleiss, B., Yokelson, R. J., Holzinger, R., Crutzen, P. J., Hao, W. M., Saharjo, B. H. and Ward, D. E.: Comprehensive laboratory measurements of biomass-burning emissions: 1. Emissions from Indonesian, African, and other fuels, J. Geophys. Res. Atmospheres, 108(D23), https://doi.org/10.1029/2003JD003704, 2003.

- CITEPA: Gaz à effet de serre et polluants atmosphériques. Bilan des émissions en France de 1990 à 2017. Format Secten, CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique). https://www.citepa.org/fr/secten/, 2019.
- Cogut, A.: Open burning of waste: a global health disaster, REGIONS OF CLIMATE ACTION. https://www.semanticscholar.org/paper/OPEN-BURNING-OF-WASTE%3A-A-GLOBAL-HEALTH-DISASTER-Cogut/9314094b71d64d20c79d9eba98d2d3d878f44c7f#paper-header, 2017.
- Collet, S.: Emissions liées à la combustion du bois par les foyers domestiques, rapport INERIS., 2002.
- Collet, S.: Facteurs d'émission de polluants de feux simulés de déchets et de produits issus de la biomasse, Ineris. https://www.ineris.fr/fr/facteurs-emission-polluants-feux-simules-dechets-produits-issus-biomasse, 2011.
- Collet, S.: Influence de divers paramètres sur les performances environnementales et énergétiques des appareils domestiques fonctionnant au bois, Ineris., 2017.
- Collet, S. and Fianni, E.: PAH, PCB and PCDD/F emissions from simulated forest and landfill fires, Organohalogen Compd., 68, 307–310, 2006.
- Creusot, N., Casado-Martinez, C., Chiaia-Hernandez, A., Kiefer, K., Ferrari, B. J. D., Fu, Q., Munz, N., Stamm, C., Tlili, A. and Hollender, J.: Retrospective screening of high-resolution mass spectrometry archived digital samples can improve environmental risk assessment of emerging contaminants: A case study on antifungal azoles, Environ. Int., 139, 105708, https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105708, 2020.
- Crippa, M., Decarlo, P. F., Slowik, J. G., Mohr, C., Heringa, M. F., Chirico, R., Poulain, L., Freutel, F., Sciare, J., Cozic, J., di Marco, C. F., Elsasser, M., Nicolas, J., Marchand, N., Abidi, E., Wiedensohler, A., Drewnick, F., Schneider, J., Borrmann, S., Nemitz, E., Zimmermann, R., Jaffrezo, J.-L., Prevot, A. S. H. and Baltensperger, U.: Wintertime aerosol chemical composition and source apportionment of the organic fraction in the metropolitan area of Paris, Atmospheric Chem. Phys., 13(2), 961–981, https://doi.org/10.5194/acp-13-961-2013, 2013.
- Declercq, C., Pascal, M., Chanel, O., Corso, M., Ung, A., Pascal, L., Blanchard, M., Larrieu, S. and Medina, S.: Impact sanitaire de la pollution atmosphérique dans neuf villes françaises. Résultats du projet Aphekom., INVS. https://www.santepubliquefrance.fr/determinants-de-sante/pollution-et-sante/air/documents/rapport-synthese/impact-sanitaire-de-la-pollution-atmospherique-dans-neuf-villes-francaises.-resultats-du-projet-aphekom, 2012.
- Denier van der Gon, H. A. C., Bergström, R., Fountoukis, C., Johansson, C., Pandis, S. N., Simpson, D. and Visschedijk, A. J. H.: Particulate emissions from residential wood combustion in Europe revised estimates and an evaluation, Atmos Chem Phys, 15(11), 6503–6519, https://doi.org/10.5194/acp-15-6503-2015, 2015.
- Dhammapala, R., Claiborn, C., Corkill, J. and Gullett, B.: Particulate emissions from wheat and Kentucky bluegrass stubble burning in eastern Washington and northern Idaho, Atmos. Environ., 40(6), 1007–1015, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.11.018, 2006.
- Dhammapala, R., Claiborn, C., Jimenez, J., Corkill, J., Gullett, B., Simpson, C. and Paulsen, M.: Emission factors of PAHs, methoxyphenols, levoglucosan, elemental carbon and organic carbon from simulated wheat and Kentucky bluegrass stubble burns, Atmos. Environ., 41(12), 2660–2669, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.11.023, 2007.
- Donahue, N. M., Kroll, J. H., Pandis, S. N. and Robinson, A. L.: A two-dimensional volatility basis set Part 2: Diagnostics of organic-aerosol evolution, Atmospheric Chem. Phys., 12(2), 615–634, https://doi.org/10.5194/acp-12-615-2012, 2012.
- Dudzik, D., Barbas-Bernardos, C., García, A. and Barbas, C.: Quality assurance procedures for mass spectrometry untargeted metabolomics. a review, J. Pharm. Biomed. Anal., 147, 149–173, https://doi.org/10.1016/j.jpba.2017.07.044, 2018.
- Dunn, W. B., Wilson, I. D., Nicholls, A. W. and Broadhurst, D.: The importance of experimental design and QC samples in large-scale and MS-driven untargeted metabolomic studies of humans, Bioanalysis, 4(18), 2249–2264, https://doi.org/10.4155/bio.12.204, 2012.
- Dvorská, A., Lammel, G. and Klánová, J.: Use of diagnostic ratios for studying source apportionment and reactivity of ambient polycyclic aromatic hydrocarbons over Central Europe, Atmos. Environ., 45(2), 420–427, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.09.063, 2011.
- Eades, P., Kusch-Brandt, S., Heaven, S. and Banks, C. J.: Estimating the Generation of Garden Waste in England and the Differences between Rural and Urban Areas, Resources, 9(1), 8, https://doi.org/10.3390/resources9010008, 2020.

- Eglinton, G. and Hamilton, R. J.: Leaf Epicuticular Waxes, Science, 156(3780), 1322–1335, https://doi.org/10.1126/science.156.3780.1322, 1967.
- 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.: Comprehensive primary particulate organic characterization of vehicular exhaust emissions in France, Atmos. Environ., 43(39), 6190–6198, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.09.001, 2009.
- Engling, G., Carrico, C. M., Kreidenweis, S. M., Collett Jr., J. L., Day, D. E., Malm, W. C., Lincoln, E., Min Hao, W., Iinuma, Y. and Herrmann, H.: Determination of levoglucosan in biomass combustion aerosol by high-performance anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection, Atmos. Environ., 40, Supplement 2, 299–311, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.12.069, 2006.
- Engling, G., Lee, J. J., Tsai, Y.-W., Lung, S.-C. C., Chou, C. C.-K. and Chan, C.-Y.: Size-Resolved Anhydrosugar Composition in Smoke Aerosol from Controlled Field Burning of Rice Straw, Aerosol Sci. Technol., 43(7), 662–672, https://doi.org/10.1080/02786820902825113, 2009.
- Engskog, M. K. R., Haglöf, J., Arvidsson, T. and Pettersson, C.: LC–MS based global metabolite profiling: the necessity of high data quality, Metabolomics, 12(7), 114, https://doi.org/10.1007/s11306-016-1058-x, 2016.
- ERFI: Evaluation des performances des systèmes de réduction des émissions de polluants pour les appareils individuels de chauffage au bois, ADEME. https://www.ademe.fr/evaluation-performances-systemes-reduction-emissions-polluants-appareils-individuels-chauffage-bois, 2016.
- 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 (26/01/2005)., Off. J., L23, 3–16, 2005.
- European Official Journal: Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and amending Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council, , L348, 84–97, 2008.
- Fakouri Baygi, S., Fernando, S., Hopke, P. K., Holsen, T. M. and Crimmins, B. S.: Automated Isotopic Profile Deconvolution for High Resolution Mass Spectrometric Data (APGC-QToF) from Biological Matrices, Anal. Chem., 91(24), 15509–15517, https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b03335, 2019.
- Favez, O.: Pistes d'évolution du programme CARA du dispositif national de la qualité de l'air, LCSQA. https://www.lcsqa.org/fr/rapport/pistes-devolution-du-programme-cara-du-dispositif-national-de-la-qualite-de-lair, 2019.
- Favez, O. and Leoz, E.: Description du programme CARA du dispositif national de surveillance de la qualité de l'air, LCSQA. https://www.lcsqa.org/fr/rapport/2014/ineris/description-programme-cara-dispositif-national-surveillance-qualite-air, 2014.
- Favez, O., Cachier, H., Sciare, J., Sarda-Estève, R. and Martinon, L.: Evidence for a significant contribution of wood burning aerosols to PM2.5 during the winter season in Paris, France, Atmos. Environ., 43(22–23), 3640–3644, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.04.035, 2009.
- 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.: Inter-comparison of source apportionment models for the estimation of wood burning aerosols during wintertime in an Alpine city (Grenoble, France), Atmos Chem Phys, 10(12), 5295–5314, https://doi.org/10.5194/acp-10-5295-2010, 2010.
- Favez, O., Albinet, A., Aujay, R., Jaffrezo, J.-L., Golly, B. and Cohen, Y.: Impact de la combustion de biomasse sur les concentrations de PM<sub>10</sub> (programme CARA hiver 2014-2015), LCSQA. https://www.lcsqa.org/rapport/2015/ineris/impact-combustion-biomasse-concentrations-pm10-programme-cara-hiver-2014-2015, 2015.
- Fine, P. M., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T.: Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from Fireplace Combustion of Woods Grown in the Northeastern United States, Environ. Sci. Technol., 35(13), 2665–2675, https://doi.org/10.1021/es001466k, 2001.
- Fine, P. M., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T.: Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from the Fireplace Combustion of Woods Grown in the Southern United States, Environ. Sci. Technol., 36(7), 1442–1451, https://doi.org/10.1021/es0108988, 2002a.

- Fine, P. M., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T.: Organic compounds in biomass smoke from residential wood combustion: Emissions characterization at a continental scale, J. Geophys. Res. Atmospheres, ICC 11-1, https://doi.org/10.1029/2001JD000661@10.1002/(ISSN)2169-8996.ICCPA1, 2002b.
- Fine, P. M., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T.: Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from the Fireplace Combustion of Wood Types Grown in the Midwestern and Western United States, Environ. Eng. Sci., 21(3), 387–409, https://doi.org/10.1089/109287504323067021, 2004.
- Fuller, G. W., Tremper, A. H., Baker, T. D., Yttri, K. E. and Butterfield, D.: Contribution of wood burning to PM10 in London, Atmos. Environ., 87, 87–94, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.12.037, 2014.
- Gika, H. G., Theodoridis, G. A., Wingate, J. E. and Wilson, I. D.: Within-Day Reproducibility of an HPLC-MS-Based Method for Metabonomic Analysis: Application to Human Urine, J. Proteome Res., 6(8), 3291–3303, https://doi.org/10.1021/pr070183p, 2007.
- Golly, B., Brulfert, G., Berlioux, G., Jaffrezo, J.-L. and Besombes, J.-L.: Large chemical characterisation of PM10 emitted from graphite material production: Application in source apportionment, Sci. Total Environ., 538, 634–643, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.07.115, 2015.
- Graham, B., Mayol Bracero, O. L., Guyon, P., Roberts, G. C., Decesari, S., Facchini, M. C., Artaxo, P., Maenhaut, W., Köll, P. and Andreae, M. O.: Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia 1. Characterization by NMR and GC-MS, J. Geophys. Res. Atmospheres, 107(D20), LBA 14-1-LBA 14-16, https://doi.org/10.1029/2001JD000336, 2002.
- Gromski, P. S., Muhamadali, H., Ellis, D. I., Xu, Y., Correa, E., Turner, M. L. and Goodacre, R.: A tutorial review: Metabolomics and partial least squares-discriminant analysis a marriage of convenience or a shotgun wedding, Anal. Chim. Acta, 879, 10–23, https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.02.012, 2015.
- Hawthorne, S. B., Miller, D. J., Barkley, R. M. and Krieger, M. S.: Identification of methoxylated phenols as candidate tracers for atmospheric wood smoke pollution, Environ. Sci. Technol., 22(10), 1191–1196, https://doi.org/10.1021/es00175a011, 1988.
- Hawthorne, S. B., Krieger, M. S., Miller, D. J. and Mathiason, M. B.: Collection and quantitation of methoxylated phenol tracers for atmospheric pollution from residential wood stoves, Environ. Sci. Technol., 23(4), 470–475, https://doi.org/10.1021/es00181a013, 1989.
- Hays, M. D., Geron, C. D., Linna, K. J., Smith, N. D. and Schauer, J. J.: Speciation of Gas-Phase and Fine Particle Emissions from Burning of Foliar Fuels, Environ. Sci. Technol., 36(11), 2281–2295, https://doi.org/10.1021/es0111683, 2002.
- Hays, M. D., Fine, P. M., Geron, C. D., Kleeman, M. J. and Gullett, B. K.: Open burning of agricultural biomass: Physical and chemical properties of particle-phase emissions, Atmos. Environ., 39(36), 6747–6764, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.07.072, 2005.
- Hedberg, E., Johansson, C., Johansson, L., Swietlicki, E. and Brorström-Lundén, E.: Is Levoglucosan a Suitable Quantitative Tracer for Wood Burning? Comparison with Receptor Modeling on Trace Elements in Lycksele, Sweden, J. Air Waste Manag. Assoc., 56(12), 1669–1678, https://doi.org/10.1080/10473289.2006.10464572, 2006.
- Herich, H., Gianini, M. F. D., Piot, C., Močnik, G., Jaffrezo, J.-L., Besombes, J.-L., Prévôt, A. S. H. and Hueglin, C.: Overview of the impact of wood burning emissions on carbonaceous aerosols and PM in large parts of the Alpine region, Atmos. Environ., 89, 64–75, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.02.008, 2014.
- Hites, R. A. and Jobst, K. J.: Is Nontargeted Screening Reproducible?, Environ. Sci. Technol., 52(21), 11975–11976, https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05671, 2018.
- Hites, R. A. and Jobst, K. J.: Response to "Letter to the Editor: Optimism for Nontarget Analysis in Environmental Chemistry," Environ. Sci. Technol., 53(10), 5531–5533, https://doi.org/10.1021/acs.est.9b02473, 2019.
- Hollender, J., van Bavel, B., Dulio, V., Farmen, E., Furtmann, K., Koschorreck, J., Kunkel, U., Krauss, M., Munthe, J., Schlabach, M., Slobodnik, J., Stroomberg, G., Ternes, T., Thomaidis, N. S., Togola, A. and Tornero, V.: High resolution mass spectrometry-based non-target screening can support regulatory environmental monitoring and chemicals management, Environ. Sci. Eur., 31(1), 42, https://doi.org/10.1186/s12302-019-0225-x, 2019.
- IARC: Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures. http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol92/mono92.pdf, 2010.
- Iinuma, Y., Brüggemann, E., Gnauk, T., Müller, K., Andreae, M. O., Helas, G., Parmar, R. and Herrmann, H.: Source characterization of biomass burning particles: The combustion of selected European conifers,

- African hardwood, savanna grass, and German and Indonesian peat, J. Geophys. Res. Atmospheres, 112(D8), https://doi.org/10.1029/2006JD007120, 2007.
- INDDIGO, LH2 and ADEME: Enquête nationale sur la gestion domestique des déchets organiques en France, ADEME. https://www.ademe.fr/enquete-nationale-gestion-domestique-dechets-organiques-france, 2008.
- Janhäll, S., Andreae, M. O. and Pöschl, U.: Biomass burning aerosol emissions from vegetation fires: particle number and mass emission factors and size distributions, Atmospheric Chem. Phys., 10(3), 1427–1439, https://doi.org/10.5194/acp-10-1427-2010, 2010.
- Jenkins, B. M., Turn, S. Q., Williams, R. B., Goronea, M. and Abd-el-Fattah, H.: Atmospheric pollutant emission factors from open burning of agricultural and forest biomass by wind tunnel simulations. Volume 1. Final report, California Univ., Davis, CA (United States). https://www.osti.gov/biblio/445837-atmospheric-pollutant-emission-factors-from-open-burning-agricultural-forest-biomass-wind-tunnel-simulations-volume-final-report, last access: 24 April 2020a, 1996.
- Jenkins, B. M., Jones, A. D., Turn, S. Q. and Williams, R. B.: Emission Factors for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Biomass Burning, Environ. Sci. Technol., 30(8), 2462–2469, https://doi.org/10.1021/es950699m, 1996b.
- Kannan, G. K., Gupta, M. and Chandra Kapoor, J.: Estimation of gaseous products and particulate matter emission from garden biomass combustion in a simulation fire test chamber, Atmos. Environ., 39(3), 563–573, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.09.041, 2005.
- Katsoyiannis, A., Sweetman, A. J. and Jones, K. C.: PAH molecular diagnostic ratios applied to atmospheric sources: a critical evaluation using two decades of source inventory and air concentration data from the UK, Env. Sci Technol, 45(20), 8897–8906, https://doi.org/10.1021/es202277u, 2011.
- Kaufmann, H.: Chlorine-compounds in emissions and residues from the combustion of herbaceous biomass, Doctoral Thesis, ETH Zurich https://www.research-collection.ethz.ch/handle/20.500.11850/143593, last access: 12 August 2020, 1997.
- Kawamura, K., Izawa, Y., Mochida, M. and Shiraiwa, T.: Ice core records of biomass burning tracers (levoglucosan and dehydroabietic, vanillic and p-hydroxybenzoic acids) and total organic carbon for past 300years in the Kamchatka Peninsula, Northeast Asia, Geochim. Cosmochim. Acta, 99, 317–329, https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.08.006, 2012.
- Keshtkar, H. and Ashbaugh, L. L.: Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon particulate emission factors from agricultural burning, Atmos. Environ., 41(13), 2729–2739, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.11.043, 2007.
- Kim, K.-H., Jahan, S. A., Kabir, E. and Brown, R. J. C.: A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects, Environ. Int., 60, 71–80, https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.07.019, 2013.
- Kirchgeorg, T., Schüpbach, S., Kehrwald, N., McWethy, D. B. and Barbante, C.: Method for the determination of specific molecular markers of biomass burning in lake sediments, Org. Geochem., 71, 1–6, https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2014.02.014, 2014.
- Koppejan, J., Loo, S. van and Loo, S. van: The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing, Routledge., 2012.
- Kotchenruther, R. A.: Source apportionment of PM2.5 at multiple Northwest U.S. sites: Assessing regional winter wood smoke impacts from residential wood combustion, Atmos. Environ., 142, 210–219, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.07.048, 2016.
- Krauss, M., Singer, H. and Hollender, J.: LC-high resolution MS in environmental analysis: from target screening to the identification of unknowns, Anal. Bioanal. Chem., 397(3), 943–951, https://doi.org/10.1007/s00216-010-3608-9, 2010.
- Kuo, L.-J., Louchouarn, P. and Herbert, B. E.: Influence of combustion conditions on yields of solvent-extractable anhydrosugars and lignin phenols in chars: Implications for characterizations of biomass combustion residues, Chemosphere, 85(5), 797–805, https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.06.074, 2011.
- LABERCA: Accréditation N° 1-0549. Dépistage de l'utilisation d'agonistes beta-adrénergiques par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse haute résolution, https://www.ineris.fr/sites/ineris.fr/files/contribution/Documents/LABERCA\_Dervilly\_NTS.pdf, 2017.
- Lacaux, J. P., Brustet, J. M., Delmas, R., Menaut, J. C., Abbadie, L., Bonsang, B., Cachier, H., Baudet, J., Andreae, M. O. and Helas, G.: Biomass burning in the tropical savannas of Ivory Coast: An overview of

- the field experiment Fire of Savannas (FOS/DECAFE 91), J. Atmospheric Chem., 22(1), 195–216, https://doi.org/10.1007/BF00708189, 1995.
- Lagler, F., Barbiere, M., Borowiak, A. and Putaud, J.: Evaluation of the field comparison exercise for PM10 and PM2.5, Ispra, January 18th March 14th, 2018, Publications Office of the European Union, JRC, Luxembourg. doi:10.2760/32013, 2019.
- Lanz, V. A., Prévôt, A. S. H., Alfarra, M. R., Weimer, S., Mohr, C., DeCarlo, P. F., Gianini, M. F. D., Hueglin, C., Schneider, J., Favez, O., D'Anna, B., George, C. and Baltensperger, U.: Characterization of aerosol chemical composition with aerosol mass spectrometry in Central Europe: an overview, Atmos Chem Phys, 10(21), 10453–10471, https://doi.org/10.5194/acp-10-10453-2010, 2010.
- Laskin, A., Laskin, J. and Nizkorodov, S. A.: Mass spectrometric approaches for chemical characterisation of atmospheric aerosols: critical review of the most recent advances, Environ. Chem., 9(3), 163–189, https://doi.org/10.1071/EN12052, 2012.
- Laskin, A., Gilles, M. K., Knopf, D. A., Wang, B. and China, S.: Progress in the Analysis of Complex Atmospheric Particles, Annu. Rev. Anal. Chem., 9(1), 117–143, https://doi.org/10.1146/annurev-anchem-071015-041521, 2016.
- Lee, L. C., Liong, C.-Y. and Jemain, A. A.: Partial least squares-discriminant analysis (PLS-DA) for classification of high-dimensional (HD) data: a review of contemporary practice strategies and knowledge gaps, Analyst, 143(15), 3526–3539, https://doi.org/10.1039/C8AN00599K, 2018.
- Lemieux, P. M., Lutes, C. C. and Santoianni, D. A.: Emissions of organic air toxics from open burning: a comprehensive review, Prog. Energy Combust. Sci., 30(1), 1–32, https://doi.org/10.1016/j.pecs.2003.08.001, 2004.
- Leoz, E., Besombes, J.-L., Pissot, N., Allemand, N., Mandin, C., Collet, S., Riberon, J. and Jaffrezo, J. L.: Contribution du chauffage au bois à la qualité de l'air extérieur : données existantes et études en cours en France, Pollut. Atmos., spécial Mars, 121–133, 2008.
- Li, X., Wang, S., Duan, L., Hao, J., Li, C., Chen, Y. and Yang, L.: Particulate and Trace Gas Emissions from Open Burning of Wheat Straw and Corn Stover in China, Environ. Sci. Technol., 41(17), 6052–6058, https://doi.org/10.1021/es0705137, 2007.
- Lutes, C. and Kariher, P.: Evaluation of emissions from the open burning of land-clearing debris, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C. (USA). https://cfpub.epa.gov/si/si\_public\_record\_Report.cfm?Lab=NRMRL&dirEntryId=115208&CFID=43128 081&CFTOKEN=66812276, 1996.
- Maenhaut, W., Vermeylen, R., Claeys, M., Vercauteren, J., Matheeussen, C. and Roekens, E.: Assessment of the contribution from wood burning to the PM<sub>10<\sub> aerosol in Flanders, Belgium, Sci. Total Environ., 437, 226–236, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.08.015, 2012.
- Marzi, R., Torkelson, B. E. and Olson, R. K.: A revised carbon preference index, Org. Geochem., 20(8), 1303–1306, https://doi.org/10.1016/0146-6380(93)90016-5, 1993.
- Mastrangelo, A., Ferrarini, A., Rey-Stolle, F., García, A. and Barbas, C.: From sample treatment to biomarker discovery: A tutorial for untargeted metabolomics based on GC-(EI)-Q-MS, Anal. Chim. Acta, 900, 21–35, https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.10.001, 2015.
- Medeiros, P. M. and Simoneit, B. R. T.: Source Profiles of Organic Compounds Emitted upon Combustion of Green Vegetation from Temperate Climate Forests, Environ. Sci. Technol., 42(22), 8310–8316, https://doi.org/10.1021/es801533b, 2008.
- Medina, S., Pascal, M. and Tillier, C.: Impacts de l'exposition chronique aux particules fines sur la mortalité en France continentale et analyse des gains en santé de plusieurs scénarios de réduction de la pollution atmosphérique, Santé Publique France. file:///E:/my%20doc/CDI%20INERIS/Bibliographie/Aerosol%20-%20Air%20quality/Sant%C3%A9%20Publique%20France\_pollution-atmospherique\_dec%C3%A8s\_2016.pdf, 2016.
- Mihai, F., Banica, A. and Grozavu, A.: Backyard burning of household waste in rural areas. Environmental impact focusing on air pollution, 19th Int. Multidiscip. Sci. GeoConference SGEM 2019, 19(5.1), 55–62, https://doi.org/10.5593/sgem2019/5.1/S20.007, 2019.
- Murtagh, F. and Legendre, P.: Ward's Hierarchical Agglomerative Clustering Method: Which Algorithms Implement Ward's Criterion?, J. Classif., 31(3), 274–295, https://doi.org/10.1007/s00357-014-9161-z, 2014.
- Nalin, F., Golly, B., Besombes, J.-L., Pelletier, C., Aujay-Plouzeau, R., Verlhac, S., Dermigny, A., Fievet, A., Karoski, N., Dubois, P., Collet, S., Favez, O. and Albinet, A.: Fast oxidation processes from emission to

- ambient air introduction of aerosol emitted by residential log wood stoves, Atmos. Environ., 143, 15–26, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.08.002, 2016.
- Ngo, S., Salomon, M., Favez, O., Albinet, A., Jaffrezo, J. L., Besombes, J. L., Thomasson, A. and Moussu, E.: Suivi long terme des particules issus de la combustion de biomasse à Grenoble, LCSQA. https://www.lcsqa.org/fr/rapport/suivi-long-terme-des-particules-issus-de-la-combustion-de-biomasse-grenoble, 2018.
- Nizkorodov, S. A., Laskin, J. and Laskin, A.: Molecular chemistry of organic aerosols through the application of high resolution mass spectrometry, Phys. Chem. Chem. Phys., 13(9), 3612–3629, https://doi.org/10.1039/C0CP02032J, 2011.
- Noblet, C.: Caractérisation chimique de l'aérosol organique atmosphérique en utilisant des approches d'analyses non ciblées, Université Savoie Mont Blanc, prévue, 2021.
- Nolte, C. G., Schauer, J. J., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T.: Highly Polar Organic Compounds Present in Wood Smoke and in the Ambient Atmosphere, Environ. Sci. Technol., 35(10), 1912–1919, https://doi.org/10.1021/es001420r, 2001.
- Nozière, B., Kalberer, M., Claeys, M., Allan, J., D'Anna, B., Decesari, S., Finessi, E., Glasius, M., Grgić, I., Hamilton, J. F., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jaoui, M., Kahnt, A., Kampf, C. J., Kourtchev, I., Maenhaut, W., Marsden, N., Saarikoski, S., Schnelle-Kreis, J., Surratt, J. D., Szidat, S., Szmigielski, R. and Wisthaler, A.: The Molecular Identification of Organic Compounds in the Atmosphere: State of the Art and Challenges, Chem. Rev., 115(10), 3919–3983, https://doi.org/10.1021/cr5003485, 2015.
- Nussbaumer, T.: Biomass combustion in Europe overview on technologies and regulations, NYSERDA, New-York (USA). https://www.nyserda.ny.gov/-/media/Files/Publications/Research/Biomass-Solar-Wind/Biomass-Combustion-in-Europe.pdf, 2008.
- Nussbaumer, T., Klippel, N. and Johansson, L.: Survey on measurements and emission factors on particulate matter from biomass combustion in IEA countries, Valencia (Spain), http://www.verenum.ch/Publikationen/Biomass-Conf9.2.pdf, 2008.
- Oros, D. R. and Simoneit, B. R. T.: Identification of Molecular Tracers in Organic Aerosols from Temperate Climate Vegetation Subjected to Biomass Burning, Aerosol Sci. Technol., 31(6), 433–445, https://doi.org/10.1080/027868299303986, 1999.
- Oros, D. R. and Simoneit, B. R. T.: Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning Part 1. Temperate climate conifers, Appl. Geochem., 16(13), 1513–1544, https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00021-X, 2001a.
- Oros, D. R. and Simoneit, B. R. T.: Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning Part 2. Deciduous trees, Appl. Geochem., 16(13), 1545–1565, https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00022-1, 2001b.
- Oros, D. R., Abas, M. R. bin, Omar, N. Y. M. J., Rahman, N. A. and Simoneit, B. R. T.: Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning: Part 3. Grasses, Appl. Geochem., 21(6), 919–940, https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.01.008, 2006.
- Panteliadis, P., Hafkenscheid, T., Cary, B., Diapouli, E., Fischer, A., Favez, O., Quincey, P., Viana, M., Hitzenberger, R., Vecchi, R., Saraga, D., Sciare, J., Jaffrezo, J. L., John, A., Schwarz, J., Giannoni, M., Novak, J., Karanasiou, A., Fermo, P. and Maenhaut, W.: ECOC comparison exercise with identical thermal protocols after temperature offset correction instrument diagnostics by in-depth evaluation of operational parameters, Atmos Meas Tech, 8(2), 779–792, https://doi.org/10.5194/amt-8-779-2015, 2015.
- Parshintsev, J. and Hyötyläinen, T.: Methods for characterization of organic compounds in atmospheric aerosol particles, Anal. Bioanal. Chem., 1–21, https://doi.org/10.1007/s00216-014-8394-3, 2014.
- Pascal, M., Corso, M., Chanel, O., Declercq, C., Badaloni, C., Cesaroni, G., Henschel, S., Meister, K., Haluza, D., Martin-Olmedo, P. and Medina, S.: Assessing the public health impacts of urban air pollution in 25 European cities: Results of the Aphekom project, Sci. Total Environ., 449, 390–400, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.01.077, 2013.
- Patti, G. J., Yanes, O. and Siuzdak, G.: Metabolomics: the apogee of the omics trilogy, Nat. Rev. Mol. Cell Biol., 13(4), 263–269, https://doi.org/10.1038/nrm3314, 2012.
- PEREN2BOIS: Evaluation technico-économique des meilleures techniques disponibles de réduction des émissions de poussières fines et de composés organiques pour les appareils de combustion domestique utilisant la biomasse, ADEME. https://www.ineris.fr/fr/peren2bois-evaluation-technico-economique-performances-energetiques-environnementales-meilleures, 2012.

- Peter, K. T., Wu, C., Tian, Z. and Kolodziej, E. P.: Application of Nontarget High Resolution Mass Spectrometry Data to Quantitative Source Apportionment, Environ. Sci. Technol., 53(21), 12257–12268, https://doi.org/10.1021/acs.est.9b04481, 2019.
- Petit, J.-E., Favez, O., Sciare, J., Canonaco, F., Croteau, P., Močnik, G., Jayne, J., Worsnop, D. and Leoz-Garziandia, E.: Submicron aerosol source apportionment of wintertime pollution in Paris, France by double positive matrix factorization (PMF²) using an aerosol chemical speciation monitor (ACSM) and a multi-wavelength Aethalometer, Atmospheric Chem. Phys., 14(24), 13773–13787, https://doi.org/10.5194/acp-14-13773-2014, 2014.
- Puxbaum, H., Caseiro, A., Sánchez Ochoa, A., Kasper Giebl, A., Claeys, M., Gelencsér, A., Legrand, M., Preunkert, S. and Pio, C.: Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background, J. Geophys. Res. Atmospheres, 112(D23), https://doi.org/10.1029/2006JD008114, 2007.
- Ramdahl, T.: Retene—a molecular marker of wood combustion in ambient air, Nature, 306(5943), 580–582, https://doi.org/10.1038/306580a0, 1983.
- Rennie, M., Samburova, V., Sengupta, D., Bhattarai, C., Arnott, W. P., Khlystov, A. and Moosmüller, H.: Emissions from the Open Laboratory Combustion of Cheatgrass (Bromus Tectorum), Atmosphere, 11(4), 406, https://doi.org/10.3390/atmos11040406, 2020.
- Robinson, A. L., Subramanian, R., Donahue, N. M. and Rogge, W. F.: Source apportionment of molecular markers and organic aerosol-1. Polycyclic aromatic hydrocarbons and methodology for data visualization, Environ. Sci. Technol., 40(24), 7803–7810, https://doi.org/10.1021/es0510414, 2006.
- Robinson, A. L., Donahue, N. M., Shrivastava, M. K., Weitkamp, E. A., Sage, A. M., Grieshop, A. P., Lane, T. E., Pierce, J. R. and Pandis, S. N.: Rethinking organic aerosols: Semivolatile emissions and photochemical aging, Science, 315(5816), 1259–1262, https://doi.org/10.1126/science.1133061, 2007.
- Rodríguez-Pérez, R., Fernández, L. and Marco, S.: Overoptimism in cross-validation when using partial least squares-discriminant analysis for omics data: a systematic study, Anal. Bioanal. Chem., 410(23), 5981–5992, https://doi.org/10.1007/s00216-018-1217-1, 2018.
- Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T.: Sources of fine organic aerosol. 4. Particulate abrasion products from leaf surfaces of urban plants, Environ. Sci. Technol., 27(13), 2700–2711, https://doi.org/10.1021/es00049a008, 1993.
- Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A. and Cass, G. R.: Sources of Fine Organic Aerosol. 9. Pine, Oak, and Synthetic Log Combustion in Residential Fireplaces, Environ. Sci. Technol., 32(1), 13–22, https://doi.org/10.1021/es960930b, 1998.
- Röhler, L., Bohlin-Nizzetto, P., Rostkowski, P., Kallenborn, R. and Schlabach, M.: Non-target and suspect characterisation of organic contaminants in ambient air, Part I: Combining a novel sample clean-up method with comprehensive two-dimensional gas chromatography, Atmospheric Chem. Phys. Discuss., 1–33, https://doi.org/10.5194/acp-2020-263, 2020a.
- Rostkowski, P., Haglund, P., Aalizadeh, R., Alygizakis, N., Thomaidis, N., Arandes, J. B., Nizzetto, P. B., Booij, P., Budzinski, H., Brunswick, P., Covaci, A., Gallampois, C., Grosse, S., Hindle, R., Ipolyi, I., Jobst, K., Kaserzon, S. L., Leonards, P., Lestremau, F., Letzel, T., Magnér, J., Matsukami, H., Moschet, C., Oswald, P., Plassmann, M., Slobodnik, J. and Yang, C.: The strength in numbers: comprehensive characterization of house dust using complementary mass spectrometric techniques, Anal. Bioanal. Chem., 411(10), 1957–1977, https://doi.org/10.1007/s00216-019-01615-6, 2019.
- Saarikoski, S. K., Sillanpää, M. K., Saarnio, K. M., Hillamo, R. E., Pennanen, A. S. and Salonen, R. O.: Impact of Biomass Combustion on Urban Fine Particulate Matter in Central and Northern Europe, Water. Air. Soil Pollut., 191(1), 265–277, https://doi.org/10.1007/s11270-008-9623-1, 2008.
- Salameh, D.: Impacts atmosphériques des activités portuaires et industrielles sur les particules fines (PM2.5) à Marseille, thesis, Aix-Marseille, 21 July http://www.theses.fr/2015AIXM4732, last access: 8 April 2020, 2015.
- Samaké, A., Jaffrezo, J.-L., Favez, O., Weber, S., Jacob, V., Canete, T., Albinet, A., Charron, A., Riffault, V., Perdrix, E., Waked, A., Golly, B., Salameh, D., Chevrier, F., Oliveira, D. M., Besombes, J.-L., Martins, J. M. F., Bonnaire, N., Conil, S., Guillaud, G., Mesbah, B., Rocq, B., Robic, P.-Y., Hulin, A., Meur, S. L., Descheemaecker, M., Chretien, E., Marchand, N. and Uzu, G.: Arabitol, mannitol, and glucose as tracers of primary biogenic organic aerosol: the influence of environmental factors on ambient air concentrations and spatial distribution over France, Atmospheric Chem. Phys., 19(16), 11013–11030, https://doi.org/10.5194/acp-19-11013-2019, 2019a.

- Samaké, A., Jaffrezo, J.-L., Favez, O., Weber, S., Jacob, V., Albinet, A., Riffault, V., Perdrix, E., Waked, A., Golly, B., Salameh, D., Chevrier, F., Oliveira, D. M., Bonnaire, N., Besombes, J.-L., Martins, J. M. F., Conil, S., Guillaud, G., Mesbah, B., Rocq, B., Robic, P.-Y., Hulin, A., Meur, S. L., Descheemaecker, M., Chretien, E., Marchand, N. and Uzu, G.: Polyols and glucose particulate species as tracers of primary biogenic organic aerosols at 28 French sites, Atmospheric Chem. Phys., 19(5), 3357–3374, https://doi.org/10.5194/acp-19-3357-2019, 2019b.
- Samanipour, S., Martin, J. W., Lamoree, M. H., Reid, M. J. and Thomas, K. V.: Letter to the Editor: Optimism for Nontarget Analysis in Environmental Chemistry, Environ. Sci. Technol., 53(10), 5529–5530, https://doi.org/10.1021/acs.est.9b01476, 2019.
- Sangster, T., Major, H., Plumb, R., Wilson, A. J. and Wilson, I. D.: A pragmatic and readily implemented quality control strategy for HPLC-MS and GC-MS-based metabonomic analysis, Analyst, 131(10), 1075–1078, https://doi.org/10.1039/B604498K, 2006.
- dos Santos, C. Y. M., Azevedo, D. de A. and de Aquino Neto, F. R.: Selected organic compounds from biomass burning found in the atmospheric particulate matter over sugarcane plantation areas, Atmos. Environ., 36(18), 3009–3019, https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00249-2, 2002.
- Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T.: Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 3. C1–C29 Organic Compounds from Fireplace Combustion of Wood, Environ. Sci. Technol., 35(9), 1716–1728, https://doi.org/10.1021/es001331e, 2001.
- Schmidl, C., Marr, I. L., Caseiro, A., Kotianová, P., Berner, A., Bauer, H., Kasper-Giebl, A. and Puxbaum, H.: Chemical characterisation of fine particle emissions from wood stove combustion of common woods growing in mid-European Alpine regions, Atmos. Environ., 42(1), 126–141, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.09.028, 2008a.
- Schmidl, C., Bauer, H., Dattler, A., Hitzenberger, R., Weissenboeck, G., Marr, I. L. and Puxbaum, H.: Chemical characterisation of particle emissions from burning leaves, Atmos. Environ., 42(40), 9070–9079, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.09.010, 2008b.
- Schymanski, E. L., Jeon, J., Gulde, R., Fenner, K., Ruff, M., Singer, H. P. and Hollender, J.: Identifying Small Molecules via High Resolution Mass Spectrometry: Communicating Confidence, Environ. Sci. Technol., 48(4), 2097–2098, https://doi.org/10.1021/es5002105, 2014.
- Schymanski, E. L., Singer, H. P., Slobodnik, J., Ipolyi, I. M., Oswald, P., Krauss, M., Schulze, T., Haglund, P., Letzel, T., Grosse, S., Thomaidis, N. S., Bletsou, A., Zwiener, C., Ibáñez, M., Portolés, T., de Boer, R., Reid, M. J., Onghena, M., Kunkel, U., Schulz, W., Guillon, A., Noyon, N., Leroy, G., Bados, P., Bogialli, S., Stipaničev, D., Rostkowski, P. and Hollender, J.: Non-target screening with high-resolution mass spectrometry: critical review using a collaborative trial on water analysis, Anal. Bioanal. Chem., 407(21), 6237–6255, https://doi.org/10.1007/s00216-015-8681-7, 2015.
- Sheesley, R. J., Schauer, J. J., Chowdhury, Z., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T.: Characterization of organic aerosols emitted from the combustion of biomass indigenous to South Asia, J. Geophys. Res. Atmospheres, 108(D9), https://doi.org/10.1029/2002JD002981, 2003.
- Shen, G., Wang, W., Yang, Y., Ding, J., Xue, M., Min, Y., Zhu, C., Shen, H., Li, W., Wang, B., Wang, R., Wang, X., Tao, S. and Russell, A. G.: Emissions of PAHs from Indoor Crop Residue Burning in a Typical Rural Stove: Emission Factors, Size Distributions, and Gas–Particle Partitioning, Environ. Sci. Technol., 45(4), 1206–1212, https://doi.org/10.1021/es102151w, 2011.
- Shen, G., Xue, M., Wei, S., Chen, Y., Wang, B., Wang, R., Lv, Y., Shen, H., Li, W., Zhang, Y., Huang, Y., Chen, H., Wei, W., Zhao, Q., Li, B., Wu, H. and Tao, S.: Emissions of parent, nitrated, and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons from indoor corn straw burning in normal and controlled combustion conditions, J. Environ. Sci., 25(10), 2072–2080, https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60249-6, 2013.
- Sheppard, P. A.: Atmospheric tracers and the study of the general circulation of the atmosphere, Rep. Prog. Phys., 26(1), 213–267, https://doi.org/10.1088/0034-4885/26/1/307, 1963.
- Simoneit, B. R. T.: Biomass burning a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion, Appl. Geochem., 17(3), 129–162, https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00061-0, 2002.
- Simoneit, B. R. T., Sheng, G., Chen, X., Fu, J., Zhang, J. and Xu, Y.: Molecular marker study of extractable organic matter in aerosols from urban areas of China, Atmospheric Environ. Part Gen. Top., 25(10), 2111–2129, https://doi.org/10.1016/0960-1686(91)90088-O, 1991.
- Simoneit, B. R. T., Rogge, W. F., Mazurek, M. A., Standley, L. J., Hildemann, L. M. and Cass, G. R.: Lignin pyrolysis products, lignans, and resin acids as specific tracers of plant classes in emissions from biomass combustion, Environ. Sci. Technol., 27(12), 2533–2541, https://doi.org/10.1021/es00048a034, 1993.

- Simoneit, B. R. T., Schauer, J. J., Nolte, C. G., Oros, D. R., Elias, V. O., Fraser, M. P., Rogge, W. F. and Cass, G. R.: Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles, Atmos. Environ., 33(2), 173–182, https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00145-9, 1999.
- Simpson, C. D., Paulsen, M., Dills, R. L., Liu, L.-J. S. and Kalman, D. A.: Determination of Methoxyphenols in Ambient Atmospheric Particulate Matter: Tracers for Wood Combustion, Environ. Sci. Technol., 39(2), 631–637, https://doi.org/10.1021/es0486871, 2005.
- 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.: Speciation of organic fraction does matter for source apportionment. Part 1: A one-year campaign in Grenoble (France), Sci. Total Environ., 624, 1598–1611, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.135, 2018.
- Szymańska, E., Saccenti, E., Smilde, A. K. and Westerhuis, J. A.: Double-check: validation of diagnostic statistics for PLS-DA models in metabolomics studies, Metabolomics, 8(Suppl 1), 3–16, https://doi.org/10.1007/s11306-011-0330-3, 2012.
- Trygg, J., Holmes, E. and Lundstedt, T.: Chemometrics in Metabonomics, J. Proteome Res., 6(2), 469–479, https://doi.org/10.1021/pr060594q, 2007.
- Verlhac, S., Favez, O. and Albinet, A.: Interlaboratory comparison organized for the European laboratories involved in the analysis of levoglucosan and its isomers, LCSQA. https://www.lcsqa.org/fr/rapport/2013/ineris/comparaison-inter-laboratoires-organisee-laboratoires-europeens-impliques-analys, 2013.
- Verma, S. K., Kawamura, K., Chen, J., Fu, P. and Zhu, C.: Thirteen years of observations on biomass burning organic tracers over Chichijima Island in the western North Pacific: An outflow region of Asian aerosols, J. Geophys. Res. Atmospheres, 120(9), 4155–4168, https://doi.org/10.1002/2014JD022224, 2015.
- Viana, M., Alastuey, A., Querol, X., Guerreiro, C., Vogt, M., Colette, A., Collet, S., Albinet, A., Fraboulet, I., Lacome, J.-M., Tognet, F. and de Leeuw, F.: Contribution of residential combustion to ambient air pollution and greenhouse gas emissions, European Environment Agency (EEA). https://www.eionet.europa.eu/etcs/etc-atni/products/etc-atni-reports/etcacm\_tp\_2015\_1\_residential\_combustion, 2016.
- Vicente, E. D. and Alves, C. A.: An overview of particulate emissions from residential biomass combustion, Atmospheric Res., 199, 159–185, https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2017.08.027, 2018.
- Vogel, A. L., Lauer, A., Fang, L., Arturi, K., Bachmeier, F., Daellenbach, K. R., Käser, T., Vlachou, A., Pospisilova, V., Baltensperger, U., Haddad, I. E., Schwikowski, M. and Bjelić, S.: A Comprehensive Nontarget Analysis for the Molecular Reconstruction of Organic Aerosol Composition from Glacier Ice Cores, Environ. Sci. Technol., 53(21), 12565–12575, https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03091, 2019.
- Waked, A., Favez, O., Alleman, L. Y., Piot, C., Petit, J.-E., Delaunay, T., Verlinden, E., Golly, B., Besombes, J.-L., Jaffrezo, J.-L. and Leoz-Garziandia, E.: Source apportionment of PM10 in a north-western Europe regional urban background site (Lens, France) using positive matrix factorization and including primary biogenic emissions, Atmos Chem Phys, 14(7), 3325–3346, https://doi.org/10.5194/acp-14-3325-2014, 2014.
- Wardoyo, A. Y.: Biomass burning: particle emissions, characteristics, and airborne measurements, phd, Queensland University of Technology https://eprints.qut.edu.au/16492/, last access: 30 April 2020, 2007
- Weber, S., Salameh, D., Albinet, A., Alleman, L. Y., Waked, A., Besombes, J.-L., Jacob, V., Guillaud, G., Meshbah, B., Rocq, B., Hulin, A., Dominik-Sègue, M., Chrétien, E., Jaffrezo, J.-L. and Favez, O.: Comparison of PM10 Sources Profiles at 15 French Sites Using a Harmonized Constrained Positive Matrix Factorization Approach, Atmosphere, 10(6), 310, https://doi.org/10.3390/atmos10060310, 2019.
- Weggler, B. A., Ly-Verdú, S., Jennerwein, M. K., Sippula, O., Reda, A. A. A., Orasche, J., Gröger, T. M., Jokiniemi, J. and Zimmermann, R.: Untargeted identification of wood type-specific markers in particulate matter from wood combustion, Environ. Sci. Technol., https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01571, 2016.
- Westerhuis, J. A., Hoefsloot, H. C. J., Smit, S., Vis, D. J., Smilde, A. K., van Velzen, E. J. J., van Duijnhoven, J. P. M. and van Dorsten, F. A.: Assessment of PLSDA cross validation, Metabolomics, 4(1), 81–89, https://doi.org/10.1007/s11306-007-0099-6, 2008.
- WHO: Air quality guidelines. Global update 2005. Particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide, WHO. http://www.euro.who.int/en/health-topics/environment-and-health/Housing-and-health/publications/pre-2009/air-quality-guidelines.-global-update-2005.-particulate-matter,-ozone,-nitrogen-dioxide-and-sulfur-dioxide, 2005.

- WHO (REVIHAAP): Review of evidence on health aspects of air pollution REVIHAAP project: final technical report, WHO/Europe. http://www.euro.who.int/en/health-topics/environment-and-health/air-quality/publications/2013/review-of-evidence-on-health-aspects-of-air-pollution-revihaap-project-final-technical-report, 2013.
- Wiedinmyer, C., Yokelson, R. J. and Gullett, B. K.: Global Emissions of Trace Gases, Particulate Matter, and Hazardous Air Pollutants from Open Burning of Domestic Waste, Environ. Sci. Technol., 48(16), 9523–9530, https://doi.org/10.1021/es502250z, 2014.
- Wiesen, M. and Ciceu, I.: Agricultural and Garden Waste Burning Legislation in European Countries, Levogo. https://www.levego.hu/site/assets/files/4883/agricultural\_waste\_burning\_legislation\_final.pdf, 2018.
- Worley, B. and Powers, R.: Multivariate Analysis in Metabolomics, Curr. Metabolomics, 1(1), 92–107, https://doi.org/10.2174/2213235X11301010092, 2013.
- Xi, B., Gu, H., Baniasadi, H. and Raftery, D.: Statistical Analysis and Modeling of Mass Spectrometry-Based Metabolomics Data, in Mass Spectrometry in Metabolomics: Methods and Protocols, edited by D. Raftery, pp. 333–353, Springer, New York, NY, https://doi.org/10.1007/978-1-4939-1258-2\_22, , 2014.
- Xia, J. and Wishart, D. S.: Web-based inference of biological patterns, functions and pathways from metabolomic data using MetaboAnalyst, Nat. Protoc., 6(6), 743–760, https://doi.org/10.1038/nprot.2011.319, 2011.
- Xie, M., Hannigan, M. P. and Barsanti, K. C.: Gas/Particle Partitioning of 2-Methyltetrols and Levoglucosan at an Urban Site in Denver, Environ. Sci. Technol., 48(5), 2835–2842, https://doi.org/10.1021/es405356n, 2014.
- Yttri, K. E., Schnelle-Kreis, J., Maenhaut, W., Abbaszade, G., Alves, C., Bjerke, A., Bonnier, N., Bossi, R., Claeys, M., Dye, C., Evtyugina, M., García-Gacio, D., Hillamo, R., Hoffer, A., Hyder, M., Iinuma, Y., Jaffrezo, J.-L., Kasper-Giebl, A., Kiss, G., López-Mahia, P. L., Pio, C., Piot, C., Ramirez-Santa-Cruz, C., Sciare, J., Teinilä, K., Vermeylen, R., Vicente, A. and Zimmermann, R.: An intercomparison study of analytical methods used for quantification of levoglucosan in ambient aerosol filter samples, Atmos Meas Tech, 8(1), 125–147, https://doi.org/10.5194/amt-8-125-2015, 2015.
- Zhang, H., Hu, D., Chen, J., Ye, X., Wang, S. X., Hao, J. M., Wang, L., Zhang, R. and An, Z.: Particle Size Distribution and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Emissions from Agricultural Crop Residue Burning, Environ. Sci. Technol., 45(13), 5477–5482, https://doi.org/10.1021/es1037904, 2011.
- Zhang, Y., Shao, M., Zhang, Y., Zeng, L., He, L., Zhu, B., Wei, Y. and Zhu, X.: Source profiles of particulate organic matters emitted from cereal straw burnings, J. Environ. Sci., 19(2), 167–175, https://doi.org/10.1016/S1001-0742(07)60027-8, 2007.
- Zhang, Y., Favez, O., Petit, J.-E., Canonaco, F., Truong, F., Bonnaire, N., Crenn, V., Amodeo, T., Prévôt, A. S. H., Sciare, J., Gros, V. and Albinet, A.: Six-year source apportionment of submicron organic aerosols from near-continuous highly time-resolved measurements at SIRTA (Paris area, France), Atmospheric Chem. Phys., 19(23), 14755–14776, https://doi.org/10.5194/acp-19-14755-2019, 2019.

# **INDEX DES TABLEAUX ET FIGURES**

### **TABLEAUX**

| Tableau 1:    | Nombre et caractéristiques des essais effectués (valeurs moyenne des charges brûlés,<br>des durées et des températures des fumées après dilution)16   |
|---------------|---|
| Tableau 2:    | Concentrations des composés dans les deux solutions d'étalons internes d'extraction<br>(EIE) utilisés (µg mL-1), ions ciblés, temps de rétention et correspondance des pics avec<br>la Figure A3-1221 |
| Tableau 3:    | Gradient d'élution chromatographique pour l'analyse non-ciblée des échantillons par LC-HRMS23   |
| Tableau 4:    | Paramètres instrumentaux du QToF pour les deux modes d'ionisation utilisés23  |
| Tableau 5:    | Débits d'émission des foyers, de la chambre de combustion et des facteurs de dilution<br>obtenus lors des essais (moyenne. Nombre et description des essais, voir Tableau 1).29                       |
| Tableau 6:    | Comparaison des facteurs d'émission moyens en PM (non volatiles et totales) et CO obtenus dans le cadre du projet SODEMASS avec ceux établis lors d'études précédentes                                |
| Tableau 7 :   | Comparaison des facteurs d'émission moyens en HAP obtenus dans le cadre du projet<br>SODEMASS avec ceux établis lors d'études précédentes   |
| Tableau 8 : 0 | Comparaison des facteurs d'émission moyens en lévoglucosan obtenus dans le cadre du<br>projet SODEMASS avec ceux établis lors d'études précédentes366   |
| Tableau 9:    | Comparaison des facteurs d'émission moyens en EC et OC, et ratios OC/EC, obtenus dans le cadre du projet SODEMASS avec ceux établis lors d'études précédentes388                                      |
| Tableau 10    | : Facteurs d'émission reportés dans la littérature pour les PM (totales, PM $_{2.5}$ dans la majorité des cas) lors du brûlage à l'air libre de différentes biomasses (g kg $^{1}$ , brut)39          |
| Tableau 11 :  | Facteurs d'émission moyens (± écart type) des HAP pour les différents essais de brûlage à l'air libre400  |
| Tableau 12 :  | Facteurs d'émission reportés dans la littérature pour les HAP lors du brûlage à l'air libre de différentes biomasses (mg kg-1, brut)400   |
| Tableau 13 :  | Facteurs d'émission moyens (± écart type) de EC, OC, TC (g éq.C kg¹ combustible sec), ratios OC/EC et lévoglucosan (mg kg¹ combustible sec) pour les différents essais de brûlage à l'air libre411    |
| Tableau 14    | : Facteurs d'émission reportés dans la littérature pour EC et OC (g éq.C kg¹, brut), lévoglucosan (mg kg¹, brut) et ratios OC/EC lors du brûlage à l'air libre de différentes biomasses421            |
| Tableau 15    | : Liste et proposition de formule brute des 9 marqueurs potentiels identifiés pour le chauffage résidentiel au bois et le brûlage de déchets verts à l'air libre577                                   |

## **FIGURES**

| Figure 1 : | Profils chimiques des n-alcanes (concentration relative en %) issus de la littérature pour les<br>émissions véhiculaires dans un tunnel à Marseille (El Haddad et al., 2009) (a), pour la<br>combustion du bois (Rogge et al., 1998) (b), pour les émissions de détritus végétaux (Rogge<br>et al., 1993) (c), et pour la combustion du feuillage vert (Hays et al., 2002) (d). Issu de<br>(Salameh, 2015) |
|------------|--|
| Figure 2 : | Exemple d'empreinte chimique d'un échantillon de combustion de biomasse obtenu par LC-HRMS (analyse non-ciblée). Chaque point représente une entité chimique (feature).  |
| Figure 3:  | Vue extérieure de la chambre de combustion 1000 m³ et disposition des foyers de combustion étudiés à l'intérieur de celle-ci13   |
| Figure 4 : | Photographies des différents types de combustibles brulés lors de l'étude15  |
| Figure 5 : | Point de prélèvement à l'émission au niveau du foyer fermé et de la cheminée17   |
| Figure 6 : | Point de prélèvement dans la gaine d'extraction après dilution des fumées18  |
| Figure 7 : | Photographie des filtres et poinçons de filtres collectés lors des essais de combustion de biomasse  |
| Figure 8 : | Synthèse du protocole final utilisé pour l'extraction et préparation des échantillons pour les analyses non-ciblées22  |
| Figure 9 : | Suivi des aires du pic (log de l'aire) observées pour la <sup>13</sup> C-sulfamethazine (étalon interne d'extraction) entre les QC pool (point rouges) et les échantillons de combustion de biomasse (point bleus) selon l'ordre d'injection24   |
| Figure 10  | : Nombre d'entités détectées (moyenne ± 2 <b>σ,</b> mode ESI (+)) dans les blancs de terrains ainsi<br>que pour chaque typologie d'essais de combustion de biomasse25  |
| Figure 11  | Comparaison des chromatogrammes obtenus pour les différentes conditions d'essais de combustion (mode ESI (+))25  |
| Figure 12  | : Evolution des facteurs d'émission des foyers ouvert et fermé en CO (A) et particules totales (B) en fonction du tirage (mesures à l'émission)  |
| Figure 13  | : Comparaison des facteurs d'émission en PM totales déterminés par gravimétrie à partir des prélèvements à l'émission et après dilution (à la sortie de la chambre de combustion) (A). Zoom sur les faibles valeurs (B)333   |
| Figure 14  | : Comparaison des facteurs d'émission en PM non volatiles déterminés à partir des mesures<br>à l'émission (gravimétrie, filtre uniquement) et des mesures (TEOM-50) après dilution (à la<br>sortie de la chambre de combustion)344   |
| Figure 15  | : Evolution des facteurs d'émission en lévoglucosan en fonction du tirage (mesures après dilution)   |
| Figure 16  | : Facteurs d'émission en PM (totales et fraction non-volatile) obtenus pour les différents essais de brulage à l'air libre39   |
| Figure 17  | : Profils chimiques des HAP obtenus pour les différents essais de combustion422  |
| Figure 18  | : Profils chimiques des HAP méthylés obtenus pour les différents essais de combustion433   |
| Figure 19  | : Profils chimiques des polyols et sucres alcools obtenus pour les différents essais de combustion444  |
| Figure 20  | : Profils chimiques des méthoxyphénols, dérivés guaiacyl et syringyl obtenus pour les<br>différents essais de combustion455  |
| Figure 21  | : Profils chimiques des alcanes obtenus pour les différents essais de combustion466  |
| Figure 22  | : CPI (carbon preference index) (A) et rapports lévoglucosan/mannosan (B) obtenus pour les différents essais de combustion477  |
| Figure 23  | s : ACP réalisée sur les échantillons représentant les cinq principales combustions de biomasse testées500   |
| Figure 24  | : ACP réalisée sur les échantillons des deux types de combustion de biomasse (chauffage résidentiel au bois et brûlage des déchets verts à l'air libre)522   |

| Figure 25   | : Classification hiérarchique et carte de chaleur des échantillons issues du chauffage résidentiel au bois (en vert), du brûlage à l'air libre de déchets verts (en rouge) et du QC pool (en bleu) en mode d'ionisation ESI (+)533  |
|-------------|---|
| Figure 26 : | PLS-DA appliquée sur les échantillons de chauffage résidentiel (foyers fermé et ouvert) et brûlage de déchets verts à l'air libre (BAL H et F) (A) ; classification des entités chimiques (échelle de gauche : masse moléculaire (MW)/temps de rétention (RT)) caractéristiques de chacune des sources selon le score VIP (B) |
| Figure 27 : | Marqueurs moléculaires potentiels identifiés caractéristiques du brûlage de déchets verts à l'air libre (4 en mode d'ionisation ESI (+) et 3 en mode d'ionisation ESI (-))566   |
| Figure 28   | Marqueurs potentiels identifiés caractéristiques du chauffage résidentiel au bois (1 en mode d'ionisation ESI (+) et 1 en mode d'ionisation ESI (-))577   |

# **SIGLES ET ACRONYMES**

| ACN      | Acétonitrile   |
|----------|--|
| ADEME    | Agence de la transition écologique   |
| ACP      | Analyse en composantes principales   |
| BAL B    | Brûlage air libre bûches   |
| BAL F    | Brûlage air libre feuilles   |
| BAL H    | Brûlage air libre haies  |
| CPI      | Carbon preference index  |
| CITEPA   | Centre interprofessionnel technique d'études de la pollution atmosphérique |
| COMB AN  | Combiné déchets verts + FF AN BS   |
| COMB AR  | Combiné déchets verts + FF AR BS   |
| CIL      | Comparaison inter-laboratoires   |
| PC       | Composantes principales  |
| DCM      | Dichlorométhane  |
| ESI      | Electrospray ionization  |
| EC       | Elemental carbon   |
| EIE      | Etalon interne d'extraction  |
| EII      | Etalon interne d'injection   |
| FE       | Facteur d'émission   |
| FD       | Facteur de dilution  |
| FV       | Flamme verte (label)   |
| FF A     | Foyer fermé allumage   |
| FF AN BH | Foyer fermé allure nominale bois humide                                    |
| FF AN BS | Foyer fermé allure nominale bois sec                                       |
| FF AR BH | Foyer fermé allure réduite bois humide                                     |
| FF AR BS | Foyer fermé allure réduite bois sec  |
| FF V     | Foyer fermé allure vive  |
| FO BS 42 | Foyer ouvert bois sec 42   |
| FO BS 85 | Foyer ouvert bois sec 85   |
| GC       | Gas chromatography   |
| HPLC     | High performance liquid chromatography                                     |
| HRMS     | High resolution mass spectrometry  |
| HAP      | Hydrocarbures aromatiques polycycliques                                    |
| Ineris   | Institut national de l'environnement industriel et des risques             |
| JRC      | Joint research center  |
| LQ       | Limite de quantification   |
| LC       | Liquid chromatography  |
| NIST     | National institute of standards and technology                             |
| NTS      | Non target screening   |
| OC       | Organic carbon   |
| OMS      | Organisation mondiale de la santé  |
| PLS-DA   | Partial-least square – discriminant analysis                               |
| PM       | Particulate matter   |
| PNSQA    | Plan national de surveillance de la qualité de l'air                       |
| PNSE     | Plan national santé environnement  |
| PMnv     | PM non volatiles   |

|                   | _  |
|-------------------|--|
| PM <sub>tot</sub> | PM totales                               |
| PTFE              | Polytétrafluoroéthylène                  |
| PMF               | Positive matrix factorization            |
| PAD               | Pulsed amperometric detection            |
| QToF              | Quadrupole à temps de vol                |
| QA                | Quality assurance                        |
| QC                | Quality control                          |
| QuEChERS          | Quick easy cheap rugged and safe         |
| RFE               | Recursive feature extraction             |
| SRM               | Standard reference material              |
| TEOM              | Tapered element oscillating microbalance |
| RT                | Temps de rétention                       |
| TC                | Total carbon                             |
| TSP               | Total suspended particles                |
| VIP               | Variable importance in projection        |

# **LISTE DES ANNEXES**

| Repère | Désignation   | Nb pages |
|--------|---|----------|
| 1      | Instrumentation en continu mise en œuvre à l'émission et après dilution. Principes et références normatives des méthodes de mesure mises en œuvre à l'émission des foyers fermé et ouvert | 2        |
| 2      | Comparaison des facteurs d'émission des PM déterminées à partir de<br>mesures après dilution  | 1        |
| 3      | Description détaillée des tests et résultats relatifs au développement<br>et à l'optimisation des protocoles d'extraction et d'analyse non-<br>ciblées                                    | 10       |
| 4      | Résultats détaillés des contrôles qualité des analyses non ciblées  | 4        |
| 5      | Eléments complémentaires des analyses non-ciblées et résultats<br>détaillés obtenus à partir des analyses ESI (-)   | 6        |
| 6      | Base de données regroupant l'ensemble des résultats des facteurs d'émission (Database_ADEME_SODEMASS_2020.xlxs).  | 1        |

# ANNEXE 1: Instrumentation en continu mise en œuvre à l'émission et après dilution. Principes références normatives des méthodes mesure mises en œuvre à l'émission des foyers fermé et ouvert

#### Les méthodes de mesures normalisées

Les méthodes de référence et les normes auxquelles elles se rattachent sont listées dans le tableau ciaprès.

Les mesures en continu d'O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, et NO<sub>x</sub> sont effectués au moyen d'analyseurs automatiques après prélèvement avec une sonde chauffée, filtration et séchage de l'effluent par condensation. Les mesures sont donc effectuées sur gaz sec.

| Paramètre                              | Principe  | Référence<br>normative |  |  |
|--|---|------------------------|--|--|
| Mesu                                   | Mesures en continu au moyen d'analyseurs automatiques |                        |  |  |
| O <sub>2</sub>                         | Paramagnétisme  | EN 14789               |  |  |
| $CO_2$                                 | Infra-rouge non dispersif                             | NF X 20-380            |  |  |
| CO                                     | Infra-rouge non dispersif                             | EN 15058               |  |  |
| $NO_x$ (NO et $NO_2$ )                 | Chimiluminescence                                     | EN 14792               |  |  |
| ,                                      | Mesures par méthodes manuelles                        |                        |  |  |
| Teneur en vapeur<br>d'eau              | Condensation et/ou absorption                         | EN 14790               |  |  |
| Caractérisation des écoulements gazeux |   |                        |  |  |
| Température                            | Thermocouple de type K                                |                        |  |  |
| Tirage                                 | Mesure de la pression statique                        |                        |  |  |

Tableau A1-1: Liste de méthodes de mesures normalisées utilisées à l'émission

EN 14789 : Émissions de sources fixes - Détermination de la concentration volumétrique en oxygène (O2) - Méthode de référence : paramagnétisme

NF X 20-380 : Analyse des gaz - Dosage du dioxyde de carbone - Guide pour le choix des méthodes de dosage

EN 15058 : Émissions de sources fixes - Détermination de la concentration massique en monoxyde de carbone (CO) - Méthode de référence : spectrométrie infra-rouge non dispersive

EN 14792 : Émissions de sources fixes - Détermination de la concentration massique en oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>) - Méthode de référence : chimiluminescence

EN 14790 : Emissions de sources fixes - Détermination de la vapeur d'eau dans les conduits.

| Polluant mesuré    | Modèle d'analyseur  |
|--------------------|---|
| O <sub>2</sub>     | Multigas analyzer PG250<br>(Horiba)<br>Gamme : 0-25% volume |
| СО                 | Multigas analyzer PG250<br>(Horiba)<br>Gamme : 0-1000 ppm   |
| NO/NO <sub>2</sub> | Multigas analyzer PG250<br>(Horiba)<br>Gamme : 0-100 ppm    |
| CO <sub>2</sub>    | Ultramat analyer 22P (Siemens)<br>Gamme : 0-5000 ppm        |

Tableau A1-2 : Instrumentation en continu utilisée pour les mesures des polluants gazeux à l'émission des foyers fermé et ouvert

#### Méthodes de mesures non normalisées

### <u>Détermination de la fraction solide et condensable</u>

A l'émission, les fractions solides et condensables ont été caractérisées selon le protocole de détermination des émissions d'aérosols solides et liquides des appareils de chauffage résidentiel utilisant de la biomasse comme combustible défini dans le cadre de le projet PEREN2BOIS (PEREN2BOIS, 2012). La fraction solide recueillie sur filtre est déterminée par gravimétrie. La fraction condensable est piégée par barbotage dans l'isopropanol. L'extrait sec est déterminé par méthode gravimétrique.

### Instrumentation en continu mise en œuvre après dilution

| Polluant mesuré    | Modèle d'analyseur  |
|--------------------|---|
| СО                 | Model 48i CO Analyzer (Thermo)<br>Gamme : 0-10000 ppm                                   |
| NO/NO <sub>2</sub> | Model 42i (NO-NO <sub>2</sub> -NO <sub>x</sub> ) Analyzer (Thermo)<br>Gamme : 0-100 ppm |
| $CO_2$             | VA 3000 (Horiba)<br>Gamme : 0-5000 ppm  |
| PM <sub>nv</sub>   | TEOM-50, Model 1400a (R&P)<br>Gamme  : 0-5 g m <sup>-3</sup>                            |

Tableau A1-3: Instrumentation en continu utilisée pour les mesures des polluants après dilution

# ANNEXE 2 : Comparaison des facteurs d'émission des PM déterminées à partir de mesures après dilution

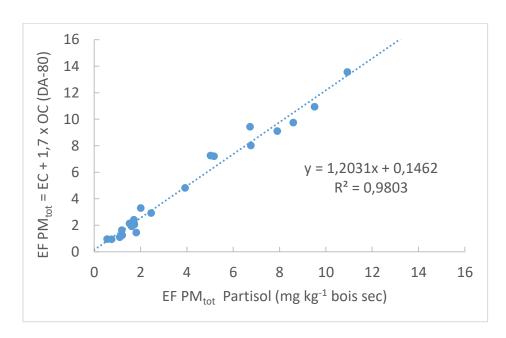


Figure A2-1 : Comparaison des facteurs d'émission en PM totales déterminés à partir des mesures après dilution par méthode gravimétrique (Partisol) et par reconstruction basée sur les mesures EC/OC (DA-80) (tous foyers et conditions de combustion confondues)

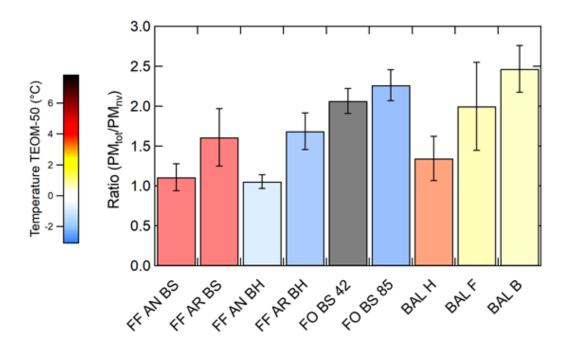


Figure A2-2 : Ratio PM totales/ PM non-volatiles en fonction de la température des fumées après dilution. PMtot déterminées à partir des mesures après dilution par méthode gravimétrique (Partisol) et PMnv, à partir des mesures TEOM-50

# ANNEXE 3 : Description détaillée des tests et résultats relatifs au développement et à l'optimisation des protocoles d'extraction et d'analyse nonciblées

| Composés                         | Fournisseurs                                 | Pureté (%)               |  |  |  |
|----------------------------------|--|--------------------------|--|--|--|
| <u>Etalor</u>                    | Etalons internes d'extraction et d'injection |                          |  |  |  |
| Beflubutamid-d <sub>7</sub>      | <b>HPC Standards</b>                         | 99,8                     |  |  |  |
| Metsulfuron-d₃                   | HPC Standards                                | 99,6                     |  |  |  |
| Succinic acid-d4                 | CDN Isotope                                  | 99,0                     |  |  |  |
| Nonanedioic acid-d <sub>14</sub> | CDN isotopes                                 | 99,0                     |  |  |  |
| <sup>13</sup> C-Sulfamethazine   | Sigma Aldrich                                | 99,9                     |  |  |  |
| Simazine-d₁o                     | Dr Ehrenstorfer                              | 98,1                     |  |  |  |
| Diuron-d <sub>6</sub>            | Dr Ehrenstorfer                              | 99,6                     |  |  |  |
| <sup>13</sup> C-Diclofénac       | Dr Ehrenstorfer                              | 97,7                     |  |  |  |
| Сс                               | mposés de la solution de contré              | ôle                      |  |  |  |
| 4-Methylnonanoic acid            | Sigma Aldrich                                | 97,0                     |  |  |  |
| 10-Hydroxydecanoic acid          | Sigma Aldrich                                | 85,0                     |  |  |  |
| 4-Oxoheptanedioic acid           | Sigma Aldrich                                | 98,0                     |  |  |  |
| 5-Oxoazelaic acid                | Sigma Aldrich                                | 96,0                     |  |  |  |
| 9-Nitroanthracene                | Sigma Aldrich                                | 99,0                     |  |  |  |
| Succinic acid                    | Sigma Aldrich                                | 99,0                     |  |  |  |
| Sebacic acid                     | Sigma Aldrich                                | 100,0                    |  |  |  |
| Vanillin                         | Sigma Aldrich                                | 99,0                     |  |  |  |
| Acetovanillone                   | Sigma Aldrich                                | 99,0                     |  |  |  |
| Vanillic acid                    | Sigma Aldrich                                | 99,0                     |  |  |  |
| Coniferylaldehyde                | Sigma Aldrich                                | 99,0                     |  |  |  |
| Syringol                         | Sigma Aldrich                                | 99,0                     |  |  |  |
| Syringaldehyde                   | Sigma Aldrich                                | 99,0                     |  |  |  |
| Methylsyringol                   | Sigma Aldrich                                | 99,0                     |  |  |  |
| Sinapylaldehyde                  | Sigma Aldrich                                | 99,0                     |  |  |  |
| Benzo[a]pyrene                   | Accustandard                                 | 99,4                     |  |  |  |
| Fluoranthene                     | Accustandard                                 | 99,9                     |  |  |  |
| Solvants                         |  |                          |  |  |  |
| Acétonitrile                     | Honeywell, Merck                             | 99,9                     |  |  |  |
| Méthanol                         | Honeywell, Merck                             | 99,9                     |  |  |  |
| Dichlorométhane                  | VWR Chemicals                                | 99,8                     |  |  |  |
| Acide formique                   | Fischer Chemical                             | LC/MS Grade              |  |  |  |
| Acide acétique                   | Fischer Chemical                             | LC/MS Grade              |  |  |  |
| Eau                              | Millipore                                    | Milli-Q (18 M <b>Ω</b> ) |  |  |  |

Tableau A3-1 : Liste des solvants et des composés marqués et non marqués utilisés pour l'étude SODEMASS

## Développement du protocole analytique

Comme indiqué en section 3.3.2.1, le travail réalisé dans le cadre de ce projet comprenait également un effort conséquent de développement et d'optimisation du protocole analytique NTS appliqué aux échantillons de PM issues de la combustion de biomasse. Le détail de l'ensemble des résultats est présenté ci-dessous. Pour toutes les expériences d'optimisation, les tests ont été réalisés en mode d'ionisation positive ESI (+) et négative ESI (-).

### Optimisation des paramètres d'analyse

Les résultats des tests sur l'influence des différents tampons (adduits) de la phase mobile MeOH/H₂O sur la réponse spectrométrique de différentes molécules caractéristiques des émissions de la combustion de biomasse sont présentés sur la Figure A3-1. L'utilisation d'un adduit permet de modifier le pH de la phase mobile et ainsi de favoriser l'ionisation par protonation ou déprotonation des ions. L'ajout d'acide permet notamment une meilleure ionisation dans le cas d'une source ESI comme utilisée ici.

Les résultats obtenus montrent des réponses (aires de pics) pour l'acétovanillone, le lévoglocusan ou le coniferylaldéhye plus importantes dans le cas de l'utilisation du mélange acide acétique/acétate d'ammonium (1 mM). Pour les composés tels que les synapylaldéhyde, vanilline et B[a]P, la réponse est plus importante dans le cas de l'acide formique mais reste significative également dans le cas du mélange acide acétique/acétate d'ammonium. Compte tenu de ces résultats, l'élution pour l'analyse des échantillons a été finalement réalisée avec du méthanol (phase mobile B) et de l'eau + 1 mM acide acétique + 1 mM acétate d'ammonium (phase mobile A).

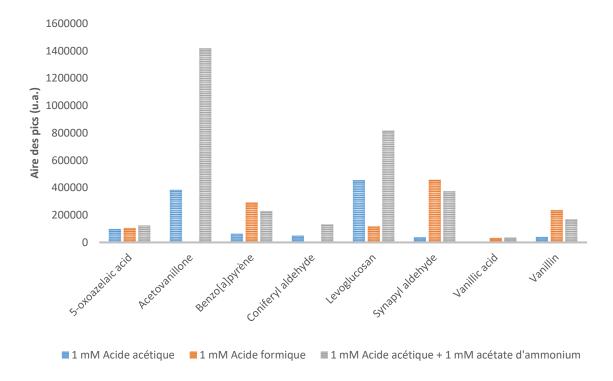


Figure A3-1 : Influence des différents tampons (adduits) testés sur l'ionisation de diverses molécules caractéristiques des émissions de la combustion de biomasse. Injection d'une solution étalon à environ 1 000 ng mL $^{-1}$  (n = 1)

La comparaison des quatre gradients d'élution testés sur un échantillon de biomasse (foyer fermé) est présentée sur la Figure A3-2. Le gradient 1 (Tableau A3-1) a conduit à un chromatogramme très dense ne permettant pas d'avoir une séparation satisfaisante des nombreuses substances présentes dans ce type d'échantillon. Le gradient 2 (Tableau A3-3), isocratique, a permis d'obtenir une meilleure séparation. Cependant, la fin du chromatogramme restait très chargée et la zone de 11 à 13 min semblait comprendre peu de composés ce qui indique qu'ils n'étaient pas bien répartis tout le long du chromatogramme. Le gradient 3 (Tableau A3-3), linéaire, semblait permettre une bonne détection des composés sur le début du chromatogramme mais le gradient était long et n'apportait que peu d'information supplémentaires. Le gradient finalement retenu (4), avec une séparation des composés satisfaisante, résulte d'un compromis entre le gradient 3, linéaire pour le début du chromatogramme, et du gradient 2, isocratique pour la partie finale.

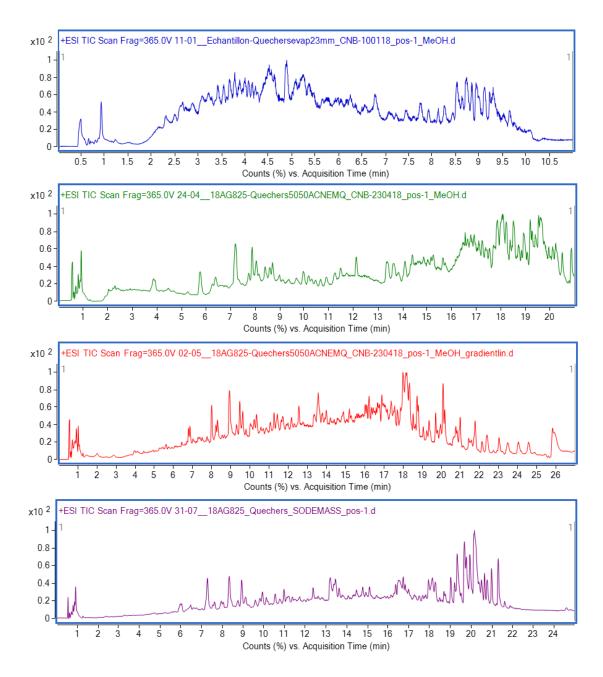


Figure A3-2 : Comparaison des chromatogrammes obtenus (ESI (+)) pour un échantillon de biomasse (FF AN) de l'étude CHAMPROBOIS avec les différents gradients d'élution testés

NB: gradient 1 (10,5 min, Tableau A3-2)) en bleu) ; gradient 2 (21 min, Tableau A3-3) en vert ; gradient 3 linéaire (27 min, Tableau A3-4) en rouge ; gradient 4 retenu (25 min, Tableau 3) en violet

| Temps<br>(min)    | Phase mobile A<br>(%) | Phase mobile B<br>(%) |
|-------------------|-----------------------|-----------------------|
| 0                 | 100                   | 0                     |
| 0,6               | 100                   | 0                     |
| 1,2               | 80                    | 20                    |
| 3,2               | 40                    | 60                    |
| 3,2<br>3,5<br>6,5 | 30                    | 70                    |
| 6,5               | 20                    | 80                    |
| 8                 | 2                     | 98                    |
| 9                 | 0                     | 100                   |
| 10,5              | 100                   | 0                     |

Tableau A3-2: Premier gradient d'élution testé pour l'analyse non-ciblée des échantillons par LC-HRMS pour l'élution des composés

|       | 61 1:1 4       | 51 1.11 5      |
|-------|----------------|----------------|
| Temps | Phase mobile A | Phase mobile B |
| (min) | (%)            | (%)            |
| 0     | 98             | 2<br>2         |
| 0,6   | 98             |                |
| 1,2   | 80             | 20             |
| 5     | 80             | 20             |
| 5,5   | 70             | 30             |
| 6,5   | 70             | 30             |
| 7     | 60             | 40             |
| 10    | 60             | 40             |
| 10,5  | 50             | 50             |
| 13    | 50             | 50             |
| 13,5  | 35             | 65             |
| 15    | 35             | 65             |
| 15,5  | 20             | 80             |
| 17    | 20             | 80             |
| 17,5  | 10             | 90             |
| 19    | 5              | 95             |
| 20    | 2              | 98             |
| 21    | 98             | 2              |

Tableau A3-3 : Deuxième gradient d'élution testé pour l'analyse non-ciblée des échantillons par LC-HRMS pour l'élution des composés

| Temps<br>(min) | Phase mobile A<br>(%) | Phase mobile B<br>(%) |
|----------------|-----------------------|-----------------------|
| 0              | 100                   | 0                     |
| 2              | 100                   | 0                     |
| 18             | Ο                     | 100                   |
| 22,5           | 0                     | 100                   |
| 27             | 100                   | 0                     |

Tableau A3-4 : Troisième gradient d'élution testé pour l'analyse non-ciblée des échantillons par LC-HRMS pour l'élution des composés

### Optimisation du protocole d'extraction/préparation des échantillons

Les deux protocoles d'extraction des filtres testés (ultrasons et par agitation, QuEChERS-like) ont donné des résultats en termes d'efficacité d'extraction mais aussi de dégradation du support de prélèvement des PM (filtre) résolument différents. La Figure A3-3 montre la comparaison des chromatogrammes obtenus pour l'extraction par ultrasons (10 min) et par QuEChERS-like d'un échantillon de biomasse (foyer fermé) et d'un blanc filtre de laboratoire (poinçons de 1,5 cm², solvant MeOH/H<sub>2</sub>0 (50/50, v/v), centrifugation (7 min, 4500 rpm), filtration à 0,2 µm, évaporation et reprise de l'extrait dans un volume de 400 µl). Si des différences notables peuvent être observées entre blanc et échantillon dans le cas de l'extraction par QuEChERS-like, dans le cas de l'extraction par ultrasons les deux chromatogrammes sont superposables. Cette observation est confirmée par le nombre d'entités détectés de 352 dans le blanc et de 470 dans l'échantillon pour la méthode QuEChERS-like alors que pour la méthode par ultrasons, le nombre d'entités détectés dans le blanc (670) est même plus élevé que dans l'échantillon (528). La méthode d'extraction par ultrasons semble très efficace mais elle extrait aussi beaucoup de composés provenant du filtre lui-même. Si l'objectif dans le cadre d'une démarche NTS est bien d'extraire le maximum de composés et donc d'information, il est aussi de limiter les contaminations venant des supports de collecte ou des différentes matériels utilisés lors de la préparation des échantillons. Dans cette optique, la méthode d'extraction par agitation (QuEChERS-like) semblait un meilleur compromis et a donc été adoptée. Elle permet de plus une extraction satisfaisante des différents analytes comme cela a été démontré auparavant dans le cas d'analyses de composés ciblés associés aux PM (Albinet et al., 2013, 2013, 2019). En ce sens, des tests d'extraction de filtres dopés avec la solution de contrôle contenant

une série de composés caractéristiques de la combustion de biomasse (voir section 3.3.2.2) ont montré des rendements d'extraction compris entre 70 et 130 % pour tous les 17 composés ciblés.

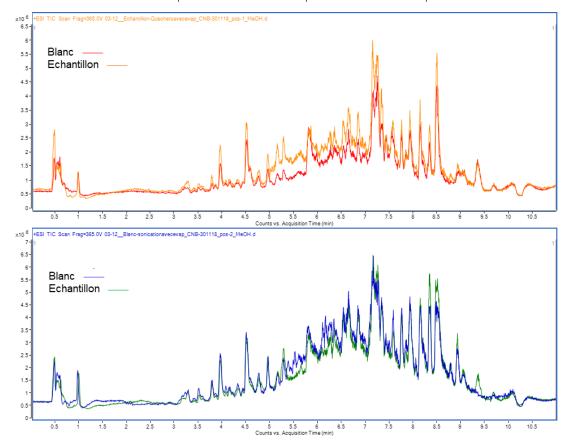


Figure A3-3 : Comparaison des chromatogrammes obtenus (ESI (+)) entre un échantillon de combustion de biomasse (FF AN) de l'étude CHAMPROBOIS et un blanc filtre de laboratoire extraits avec la méthode par agitation (QuEChERS-like) (haut) et par ultrasons (bas)

Les résultats des tests sur la nature du solvant d'extraction et de proportions de mélange de solvants [acétonitrile (ACN)/ $\rm H_2O$  (80/20, 50/50 ou 20/80, v/v), ACN/( $\rm H_2O$  + 0.1 % d'acide formique) (80/20), ACN/dichlorométhane (DCM) (30/70)] sont présentés ci-dessous. La Figure A3-4 montre que pour la première partie du chromatogramme (cinq premières minutes d'élution), l'intensité de certains pics est meilleure dans le cas du mélange ACN/ $\rm H_2O$ . Le nombre d'entités détectées est légèrement plus important dans le cas du mélange ACN/DCM pour les échantillons mais également pour les blancs. Lors de l'ajout du mélange ACN/DCM, le filtre devenait transparent alors que le phénomène n'a pas été observé lors de l'ajout du mélange ACN/ $\rm H_2O$ . Le DCM, solvant traditionnelement utilisé pour sa capacité d'extraction, conduit probablement à une dégradation des constituants même du filtre de collecte des PM entrainant des contaminations.

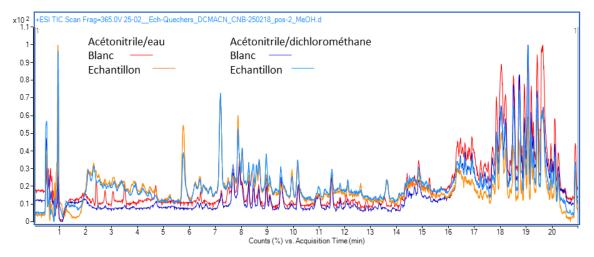
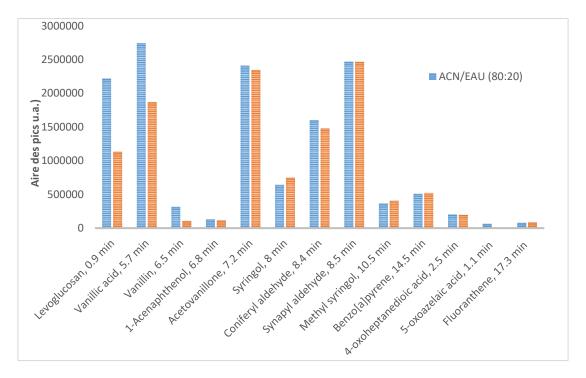


Figure A3-4 : Comparaison des chromatogrammes obtenus après extraction QuEChERS d'un échantillon de combustion de biomasse (FF AN) de l'étude CHAMPROBOIS et d'un filtre blanc laboratoire avec un mélange ACN/H₂O (80/20) ou ACN/DCM (30/70). Poinçons de Ø= 22 mm extraits

La Figure A3-5 montre une comparaison de l'efficacité d'extraction des mélanges ACN/ $H_2O$  (80/20) ou ACN/DCM (30/70) sur diverses molécules caractéristiques des émissions de la combustion de biomasse. Les résultats des tests basés sur le dopage d'un filtre avec une quantité connue (1000 ng environ) de composés étalons (solution de contrôle) (n = 1) montrent qu'avec le mélange ACN/ $H_2O$ , l'aire obtenues pour les molécules est légèrement supérieure. Ceci est d'autant plus significatif dans le cas de molécules polaires telles que le lévoglucosan ou vanillic acid. Dans le cas de molécules apolaires (e.g. B[a]P), l'efficacité est similaire entre les deux mélanges testés.



FigureA3-5 : Comparaison de l'efficacité d'extraction des mélanges ACN/H<sub>2</sub>O (80/20) ou ACN/DCM (30/70) sur diverses molécules caractéristiques des émissions de la combustion de biomasse. Dopage d'un filtre avec une quantité connue (1 000 ng environ) de composés étalons (solution de contrôle) (n = 1)

Les résultats des tests d'extraction avec différentes proportions du mélange  $ACN/H_2O$  d'un échantillon de combustion de biomasse (foyer fermé) et d'un filtre blanc de laboratoire sont présentés sur la Figure A3-6. La proportion  $ACN/H_2O$  (50/50) s'est révélée la plus efficace en termes du nombre d'entités extraites mais aussi du ratio nombre d'entités extraites dans les échantillons/nombre d'entités extraites dans les blancs.

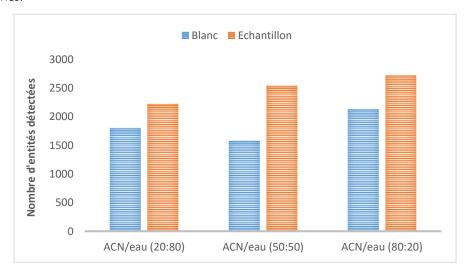


Figure A3-6 : Comparaison du nombre d'entités détectées selon différentes proportions du mélange ACN/H2O. Extraction QuEChERS d'un échantillon de combustion de biomasse (FF AN) de l'étude CHAMPROBOIS et d'un filtre blanc de laboratoire. Poinçons de  $\emptyset$ = 22 mm extraits

Les résultats des tests sur l'étape de filtration des extraits et de la porosité du filtre utilisé [Captiva, PTFE, 13 mm, 0,45 μm vs. Uptidisc, PTFE, 13 mm, 0,2 μm] sont présentés sur la Figure A3-7. Les résultats montrent que la filtration de l'extrait, testé sur un filtre dopé avec une quantité connue (1000 ng environ) de composés étalons (solution de contrôle) n'a pas semblé entrainer de pertes majeures de composés. Une filtration de tous les échantillons à 0,2 µm a donc été adoptée car elle permet de minimiser les interférences et d'éviter l'encrassement de l'appareil par le dépôt et l'accumulation de particules dans le système.

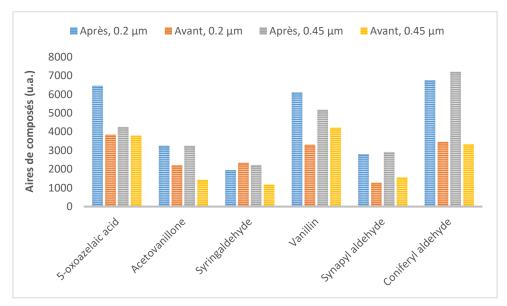


Figure A3-7: Comparaison de l'impact de la filtration de l'extrait avec deux porosités de filtres testés  $(0,2 \, \mu m)$  et 0,45 µm). Filtre quartz dopé avec une quantité connue (1 000 ng environ) de composés étalons (solution  $de\ contrôle$ ) (n = 1)

L'analyse d'échantillons trop chargés pourrait conduire à des bouchages du système chromatographique mais pourrait surtout amener à une importante saturation du signal réduisant la qualité des données. Une saturation du signal doit ainsi être évitée car cela ne permet plus de rendre compte précisément du signal mesuré et peut masquer l'ionisation et la détection d'autres substances présentes en plus faibles quantités. Ainsi différents tests de dilution finale de l'extrait avant injection ont été réalisés. Les résultats sur l'étape de dilution finale des extraits (200, 500 μL, 4, 6 mL) sont présentés ci-après. La Figure A3-8 présente une comparaison des chromatogrammes obtenus pour des échantillons plus ou moins chargés (filtres visuellement noir ou gris) avec un volume d'extrait final de 200 μL. L'échantillon chargé montre une saturation du signal dans ces conditions après 14 min d'analyse.

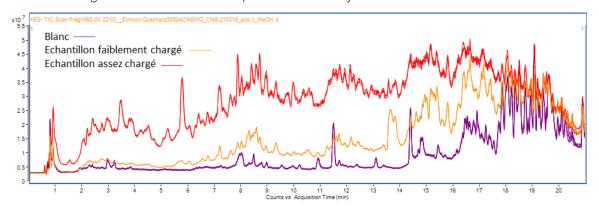


Figure A3-8 : Chromatogrammes obtenus pour différents échantillons de charge matricielle variée (échantillons de CHAMPROBOIS, FF AN et blanc terrain). Extraction QuEChERS, ACN/H2O, poinçons de Ø= 22 mm extraits et volume final de 200 µL

Ainsi, dans le cas des échantillons très chargés du brûlage à l'air libre (BAL H, F et B) et des essais combinés (COMB AR et AN), différents volumes finaux de dilution des extraits ont été testés afin d'obtenir des chromatogrammes sans saturation mais sans signal trop faible également (Figure A3-9). Dans le cas du brûlage à l'air libre de tailles de haies (BAL H), avec des volumes de dilution de 200 ou 800 µL une saturation du signal sur l'ensemble du chromatogramme est observée. A l'inverse, avec 10 ou 20 mL, la dilution est trop importante car peu d'entités sont détectées. Entre 2 et 4 mL, un bon compromis entre la détection des composés et la robustesse du système est obtenue et permet de garantir une bonne reproductibilité des analyses tout en évitant une saturation du signal.

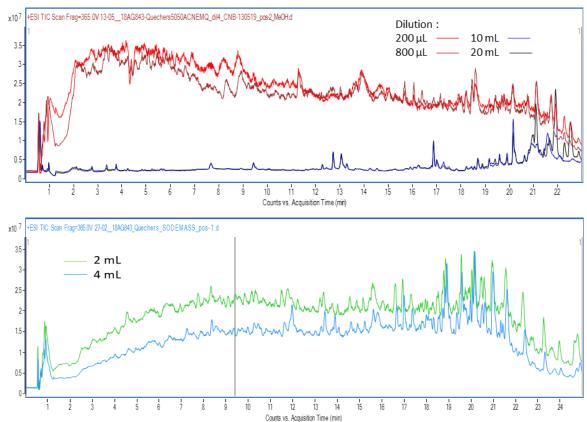


Figure A3-9 : Chromatogrammes obtenus pour un échantillon de brûlage à l'air libre de tailles de haies (BAL H) avec différents volumes finaux de dilution de l'extrait (200, 800 µl, 2, 4, 10 et 20 mL). Extraction QuEChERS, ACN/H2O, poinçons de Ø= 22 mm extraits

Dans ces conditions, le nombre d'entités détectées pour chaque facteur (volume) de dilution finale par rapport à  $200\,\mu\text{L}$  est présenté sur Figure A3-10. Les facteurs de dilution de 10 (volume final de 2 mL) et 20 (volume final de 4 mL) permettent la détection du plus grand nombre d'entités. Afin d'éviter toute saturation, un volume final de dilution de l'extrait de 4 mL a finalement été retenu pour les échantillons de brûlage à l'air libre tailles de haies et les échantillons combinés.

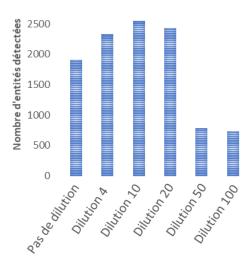


Figure A3-10 : Nombre d'entités détectées pour un échantillon de brûlage à l'air libre de tailles de haies selon la dilution finale appliquée. Volume de référence = 200 μL (pas de dilution). Extraction QuEChERS, ACN/H2O, poinçons de Ø = 22 mm extraits

Une dilution d'un facteur 10 intermédiaire (volume final de 2 mL) pour le brûlage à l'air libre des feuilles (BAL F) et des bûches (BAL B) a été sélectionné. (Figure A3-11).

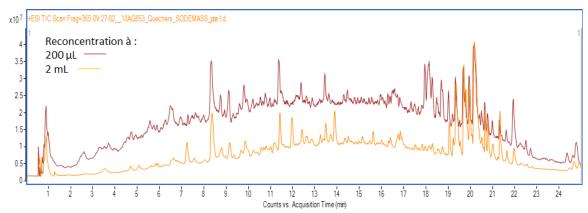


Figure A3-11 : Chromatogrammes obtenus pour un échantillon de brûlage à l'air libre de bûches (BAL B) avec différents volumes finaux de dilution de l'extrait (200 μl et 2 mL). Extraction QuEChERS, ACN/H2O, poinçons de Ø= 22 mm extraits

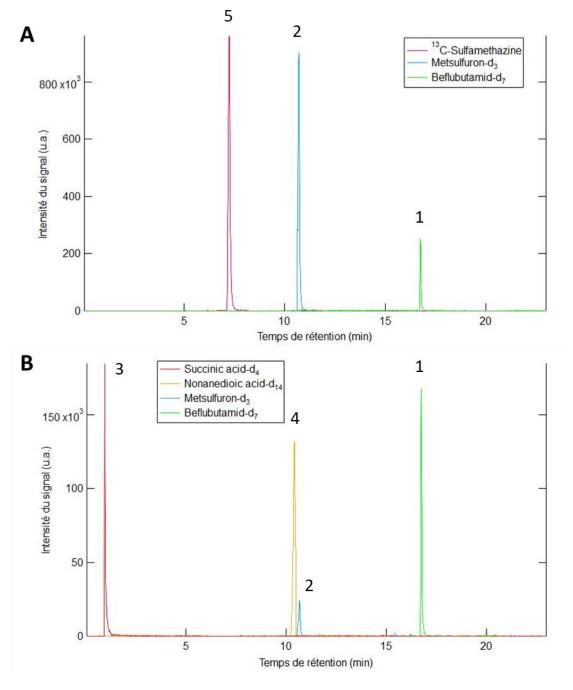


Figure A3-12 : Répartition sur le chromatogramme d'analyse des étalons internes d'extraction (EIE) en mode d'ionisation positif (A) et en mode d'ionisation négatif (B)

# ANNEXE 4: Résultats détaillés des contrôles qualité des analyses non ciblées

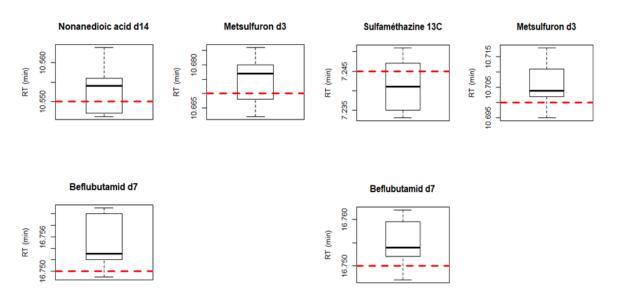


Figure A4-1 : Variation du temps de rétention de l'ion mono-isotopique de différents étalons internes d'extraction (EIE) en mode ESI (-) (gauche) et ESI (+) (droite) lors de l'analyse des échantillons

NB: Les valeurs de temps de rétention de ces composés dans la base de données (correspondantes à l'analyse de l'étalon analytique de cette substance) sont représentées par les traits rouges

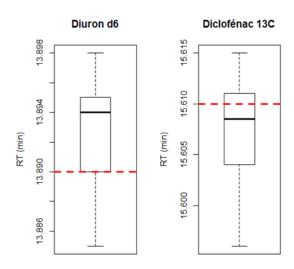


Figure A4-2: Variation du temps de rétention de l'ion mono-isotopique des différents étalons internes d'injection (EII) lors de l'analyse des échantillons en mode ESI (+)

NB: Les valeurs de temps de rétention de ces composés dans la base de données (correspondantes à l'analyse de l'étalon analytique de cette substance) sont représentées par les traits rouges

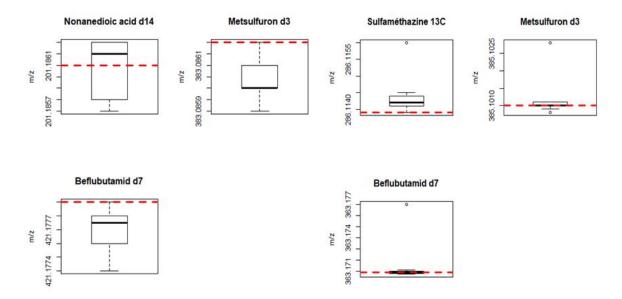


Figure A4-4 : Variation du ratio masse sur charge (m/z) de l'ion mono-isotopique de différents étalons internes d'extraction (EIE) en mode ESI (-) (gauche) et ESI (+) (droite) lors de l'analyse des échantillons

**NB**: Les valeurs des masses moléculaires ionisées sont représentées par les traits rouges

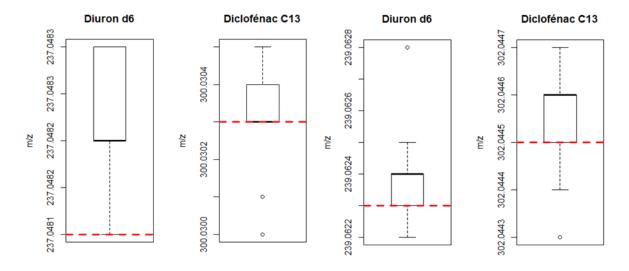


Figure A4-5 : Variation du ratio masse sur charge (m/z) de l'ion mono-isotopique des différents étalons internes d'injection (EII) lors de l'analyse des échantillons en mode ESI (-) (gauche) et en mode ESI (+) (droite)

NB: Les valeurs des masses moléculaires ionisées sont représentées par les traits rouges

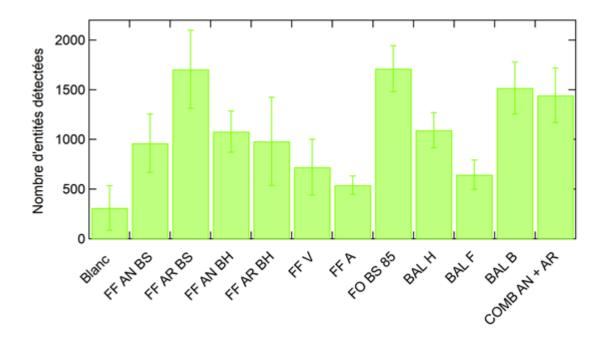


Figure A4-6 : Nombre d'entités détectées (moyenne  $\pm$  2 $\sigma$ , mode ESI (-)) dans les blancs de terrains et pour chaque typologie d'essais de combustion de biomasse (n = 2 à 8 pour les essais et 11 pour les blancs, COMB AN et AR confondus)

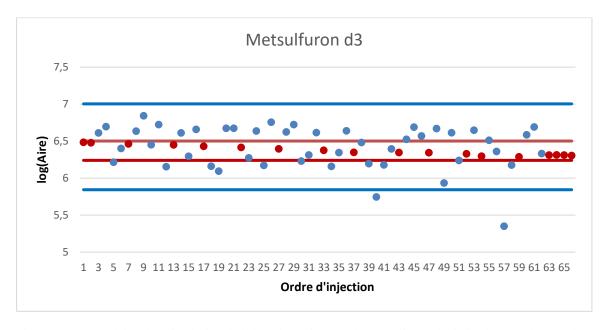


Figure A4-7 : Suivi des aires du pic (log de l'aire) observées pour le metsulfuron-d₃ (étalon interne d'extraction) entre les QC pool (point rouges) et les échantillons de combustion de biomasse (point bleus) selon l'ordre d'injection

NB: Les lignes rouges et bleues représentent l'écart type observé (2 $\sigma$ ) respectivement pour l'ensemble des QC pool et des échantillons

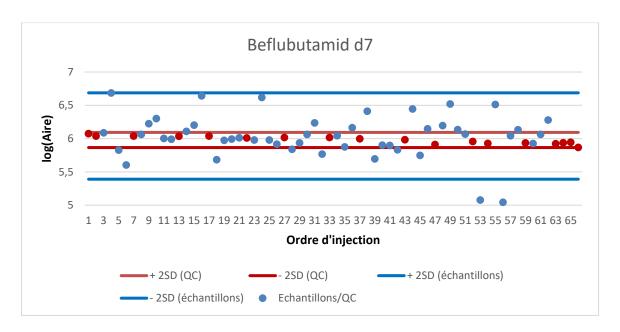


Figure A4-8: Suivi des aires du pic (log de l'aire) observées pour le beflubutamid-d<sub>7</sub> (étalon interne d'extraction) entre les QC pool (point rouges) et les échantillons de combustion de biomasse (point bleus) selon l'ordre d'injection

NB: Les lignes rouges et bleues représentent l'écart type observé (2 $\sigma$ ) respectivement pour l'ensemble des QC pool et des échantillons

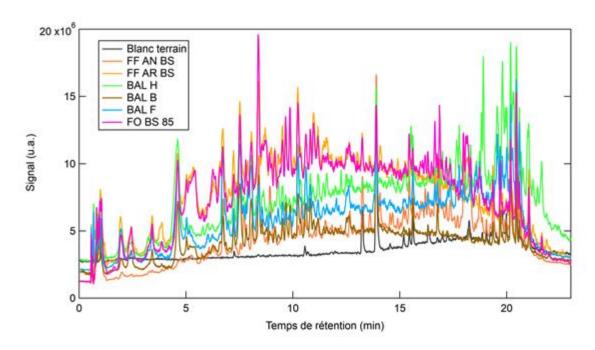


Figure A4-9 : Comparaison des chromatogrammes obtenus pour les différentes conditions d'essais de combustion (mode ESI (-))

NB: Volumes finaux de dissolution des extraits :  $\mu$ L (FF AN BS ou AR BS, FO85 et blanc de terrain), 2 ml (BAL F et BAL B) et 4 ml (BAL H)

# ANNEXE 5 : Eléments complémentaires des analyses nonciblées et résultats détaillés obtenus à partir des analyses ESI (-)

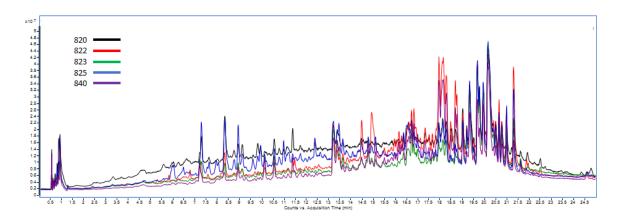


Figure A5-1 : Comparaison des chromatogrammes d'analyse des échantillons issus des essais avec le foyer fermé à allure nominale avec du bois sec (FF AN BS) BS (mode ESI (+))

| Essais   | Identifiant des   |  |
|----------|---|--|
| Lasais   | échantillons  |  |
| FF AN BS | <u><b>820</b></u> , 822, 823, <b>825</b> <sup>a</sup> , 840 |  |
| FF AR BS | 826, <b>827</b> , 828, 829, <b>839</b>                      |  |
| ff an bh | <i>861</i> , 862, 863, 864                                  |  |
| FF AR BH | 865, 866, <b>867</b> , 868                                  |  |
| FO BS 85 | 880, 881, 882   |  |
| BALH     | 843 b, 844, 847, 848, 849                                   |  |
| BALF     | 850, 851, 855, 856  |  |
| BALB     | <u>852, 853, 854, 859</u>                                   |  |

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup>Les échantillons en italique gras n'ont pas été inclus dans l'analyse préliminaire par ACP de comparaison générale des différentes combustions de biomasse (Figures 2, A5-4 à A5-6)

Tableau A5-1: Liste des échantillons collectés et mise en évidence des échantillons retenus pour l'analyse statistique préliminaire par ACP de comparaison générale des différentes combustions de biomasse et pour l'analyse finale de comparaison d'empreintes

<sup>&</sup>lt;sup>b</sup> Seuls les échantillons soulignés et en rouge n'ont pas été inclus dans l'analyse finale de comparaison d'empreintes chimiques (Figures 24 à 26 et A5-7, A5-8)

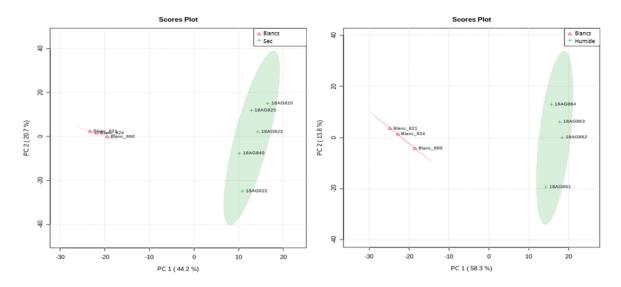


Figure A5-2 : Résultats des analyses en composantes principales appliquées sur les blancs et les échantillons du foyer fermé à allure nominale (FF AN BS, à gauche) et avec du bois humide (FF AN BH, à droite) (uniquement en mode ESI (+))

NB: Les ellipses représentant les zones de confiance à 95 %

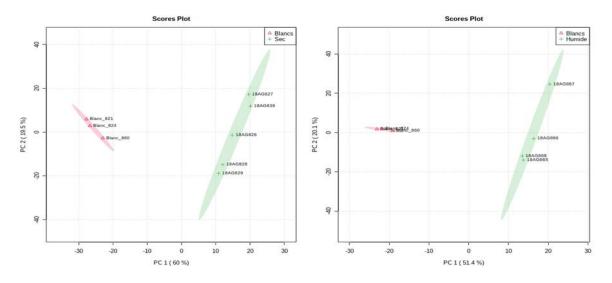


Figure A5-3 : Résultats des analyses en composantes principales appliquées sur les blancs et les échantillons du foyer fermé à allure réduite (FF AR BS, à gauche) et avec du bois humide (FF AR BH, à droite) (uniquement en mode ESI (+))

NB: Les ellipses représentant les zones de confiance à 95 %

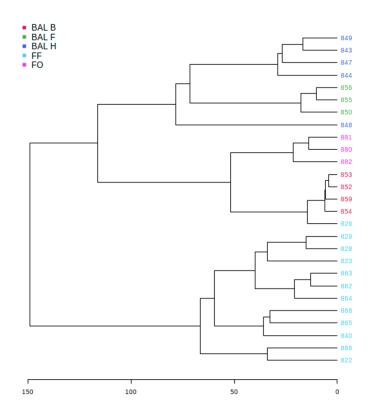


Figure A5-4 : Classification hiérarchique utilisant la distance euclidienne permettant de mettre en évidence sous forme de dendogramme les similarités ou différences entre les cinq combustions principales de biomasse testées (données issues des analyses en mode ESI (+))

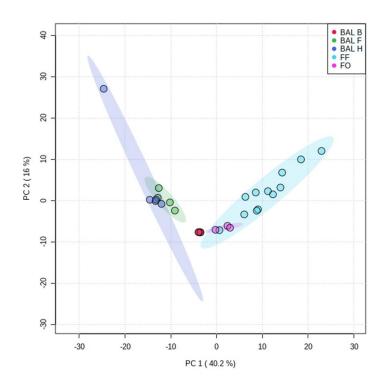


Figure A5-5 : ACP réalisée sur les échantillons représentant les cinq combustions principales de biomasse testées. Echantillons considérés spécifiés dans le Tableau A5-1

NB: Données issues des analyses en mode ESI (-), normalisées par TC (corrigé de la dilution) et par QC pool et centréesréduites

Les ellipses représentant les zones de confiance à 95 %

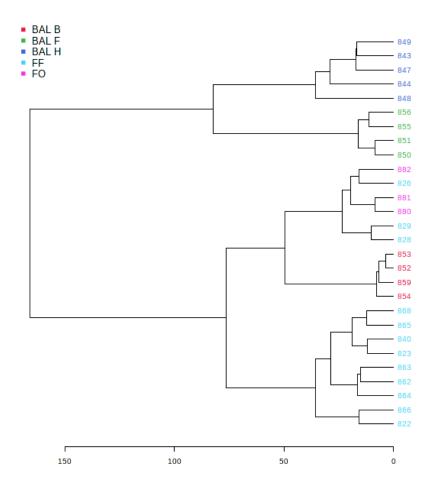


Figure A5-6 : Classification hiérarchique utilisant la distance euclidienne permettant de mettre en évidence sous forme de dendogramme les similarités ou différences entre les cinq combustions principales de biomasse testées (données issues des analyses en mode ESI (-))

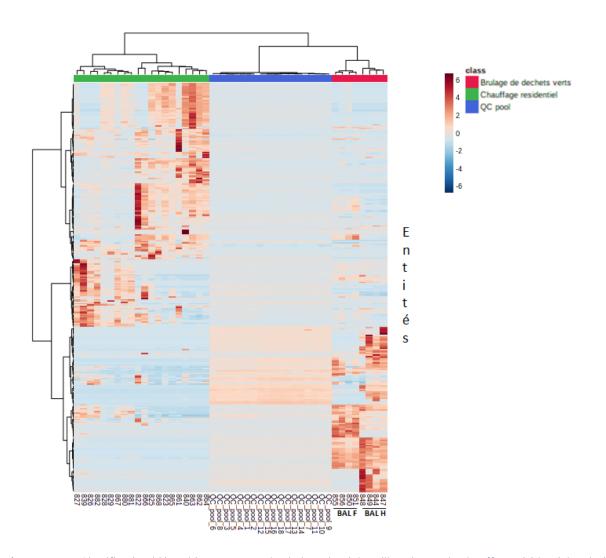


Figure A5-7 : Classification hiérarchique et carte de chaleur des échantillons issues du chauffage résidentiel au bois (en vert), du brûlage à l'air libre de déchets verts (en rouge) et du QC pool (en bleu) en mode d'ionisation ESI (-)

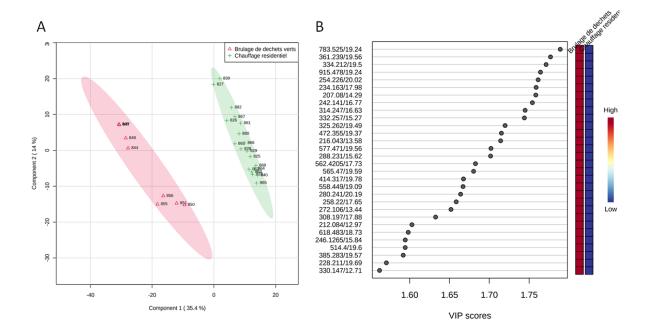


Figure A5-8 : PLS-DA appliquée sur les échantillons de chauffage résidentiel (foyers fermé et ouvert) et brûlage de déchets verts à l'air libre (BAL H et F) (A) et classification des entités chimiques (échelle de gauche : masse moléculaire (MW)/temps de rétention (RT)) caractéristiques de chacune des sources selon le score

NB: L'échelle de couleur à droite indique la variation d'abondance de l'entité chimique (100 % = rouge, 0% = bleu) dans l'ensemble des échantillons de l'une et l'autre des types de combustion de biomasse; eules les 30 premières entités chimiques avec les scores VIP les plus élevées sont présentées sur le graphique; Les entités caractéristiques du chauffage résidentiel présentent des VIP plus faibles mais toujours ≥ 1,4; Résultats obtenus à partir des données d'analyse acquises en mode d'ionisation ESI (-); Les ellipses représentant les zones de confiance à 95 %

# ANNEXE 6: Base de données ADEME SODEMASS 2020

La base de données de l'étude SODEMASS est disponible en ligne accès sur le site de l'ADEME dans la Librairie de l'ADEME (médiathèque).

Un fichier présente l'ensemble des données dans un tableur Excell :

annexe6-deconvolution-sources-particules-combustion-biomasse-2021.xls

### L'ADEME EN BREF

À l'ADEME - l'Agence de la transition écologique -, nous sommes résolument engagés dans la lutte contre le réchauffement climatique et la dégradation des ressources.

Sur tous les fronts, nous mobilisons les citoyens, les acteurs économiques et les territoires, leur donnons les moyens de progresser vers une société économe en ressources, plus sobre en carbone, plus juste et harmonieuse.

Dans tous les domaines - énergie, économie circulaire, alimentation, mobilité, qualité de l'air, adaptation au changement climatique, sols... - nous conseillons, facilitons et aidons au financement de nombreux projets, de la recherche jusqu'au partage des solutions.

À tous les niveaux, nous mettons nos capacités d'expertise et de prospective au service des politiques publiques.

L'ADEME est un établissement public sous la tutelle du ministère de la Transition écologique et du ministère de l'Enseignement supérieur, de la Recherche et de l'Innovation.

# LES COLLECTIONS DE L'ADEME



#### **FAITS ET CHIFFRES**

L'ADEME référent : Elle fournit des analyses objectives à partir d'indicateurs chiffrés régulièrement mis à jour.



#### **CLÉS POUR AGIR**

L'ADEME facilitateur : Elle élabore des guides pratiques pour aider les acteurs à mettre en œuvre leurs projets de façon méthodique et/ou en conformité avec la réglementation.



### ILS L'ONT FAIT

L'ADEME catalyseur : Les acteurs témoignent de leurs expériences et partagent leur savoir-faire.



### **EXPERTISES**

L'ADEME expert : Elle rend compte des résultats de recherches, études et réalisations collectives menées sous son regard



### **HORIZONS**

L'ADEME tournée vers l'avenir : Elle propose une vision prospective et réaliste des enjeux de la transition énergétique et écologique, pour un futur désirable à construire ensemble.



Q

Égalité Fraternité

# **DECONVOLUTION DES** SOURCES DE PARTICULES DE COMBUSTION DE BIOMASSE

La discrimination, dans l'air ambiant, des particules (PM) issues du chauffage résidentiel au bois et brûlage à l'air libre de déchets verts (feux de jardin) est difficilement réalisable.

L'objectif du projet SODEMASS est d'identifier des marqueurs moléculaires organiques spécifiques et/ou des signatures chimiques caractéristiques de ces deux sources de PM.

Différents essais ont été réalisées dans des conditions "réelles", au sein d'une chambre de combustion permettant de simuler les conditions de dilution de l'air ambiant. Différents appareils de chauffage résidentiel ont été testés à différentes allures et humidités de bois. Les expériences de brûlage de déchets verts ont été réalisées en utilisant deux types de matériaux : feuilles d'arbres et tailles de haies. La combustion de bûches de bois à l'air libre a aussi été testée.

Les échantillons de PM collectés sont caractérisés à l'aide d'approches d'analyses ciblées et non ciblées (spectrométrie de masse à haute résolution).

Des résultats intéressants pour les analyses ciblées ont pu être mis en évidence. Cependant, les indicateurs identifiés ne semblent pas assez spécifiques pour permettre une discrimination claire des deux sources dans l'air ambiant.

L'approche non ciblée a été réalisée à partir d'analyses par LC-Q-ToF-MS. Le protocole d'extraction et d'analyse des échantillons a été optimisé afin de détecter le plus grand nombre d'espèces possible.

Après validation des données, les empreintes chimiques obtenues ont été comparées en combinant diverses analyses statistiques. Neuf marqueurs caractéristiques de chaque source de combustion de biomasse (sept pour le brûlage de déchets verts - feux de jardin - et deux pour le chauffage résidentiel au bois) ont finalement été mis en évidence et pourront être utilisés ultérieurement lors d'études de sources de PM.

L'objectif est l'identification de marqueurs ou de signatures chimiques spécifiques, permettant la discrimination des particules issues du chauffage résidentiel au bois de celles issues du brûlage de déchets verts à l'air libre (feux de jardin).

La caractérisation des PM a été menée selon deux approches : Analyses chimiques ciblées et nonciblées (LC-HRMS).

Sept marqueurs « brûlage de déchets verts » et deux marqueurs « chauffage résidentiel au bois » ont été identifiés à partir des analyses non-ciblées et seront utilisables lors d'études de sources de PM à venir.

