



De l'émission à l'évolution dans l'atmosphère ambiante des particules et de leurs précurseurs, émis par le parc en circulation en zones urbaine et périurbaine

Boris Vansevenant

► To cite this version:

Boris Vansevenant. De l'émission à l'évolution dans l'atmosphère ambiante des particules et de leurs précurseurs, émis par le parc en circulation en zones urbaine et périurbaine. Ingénierie de l'environnement. Université Claude Bernard - Lyon I, 2022. Français. <NNT : 2022LYO10213>. <tel-04427881>

HAL Id: tel-04427881

<https://theses.hal.science/tel-04427881v1>

Submitted on 31 Jan 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization



THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD DE LYON 1

**Ecole Doctorale N° 162
Mécanique, énergétique, génie civil, acoustique**

Discipline : Sciences de l'ingénieur

Soutenue publiquement le 19/12/2022, par :
Boris Vansevenant

De l'émission à l'évolution dans l'atmosphère ambiante des particules et de leurs précurseurs, émis par le parc en circulation en zones urbaine et périurbaine.

Devant le jury composé de :

Giroir-Fendler, Anne	Professeure, HDR
Besombes, Jean-Luc	Professeur, HDR
Petitprez, Denis	Professeur, HDR
Deboudt, Karine	Professeure, HDR
André, Jean-Marc	Docteur
Liu, Yao	CR, HDR
Cerezo, Véronique	IPEF, HDR
Ferronato, Corinne	MdC
Gagnepain, Laurent	Docteur

Univ. Lyon 1
Univ. Savoie Mont Blanc
Univ. de Lille
Univ. du Littoral
CITEPA
Univ. Gustave Eiffel
Univ. Gustave Eiffel
Univ. Lyon 1
ADEME

Présidente
Rapporteur
Rapporteur
Examinatrice
Examineur
Directrice de thèse
Co-directrice
Co-encadrante
Invité

Affiliations de l'auteur et des collaborateurs

Cette thèse a été financée par :

- L'IFSTTAR, 25 avenue François Mitterrand, 69500, Bron
- L'Agence de la transition écologique, ADEME, 20 Avenue du Grésillé, 49000 Angers, France, sous la supervision de Laurent Gagnepain (réfèrent ADEME)

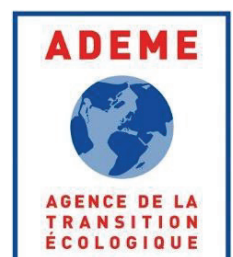
Les travaux présentés dans cette thèse ont été conduits dans les laboratoires :

- EASE (Université Gustave Eiffel), 25 avenue François Mitterrand, 69500, Bron
- IRCELYON (Université Lyon 1 / CNRS), 2 avenue Albert Einstein, 69626 Villeurbanne

Les campagnes de mesures présentées dans cette thèse ont été réalisées dans le cadre des projets :

- EVORA (ADEME)
- MAESTRO (ADEME)
- MAESTRO EU6 (ADEME)
- POLEMICS (ANR)
- EM6.3 (ADEME)

Les travaux ont été réalisés avec la contribution des équipes du laboratoire EASE (Patrick Tassel, Pascal Perret, Sophie Serindat), de l'IRCELYON (Ludovic Fine), ainsi que de stagiaires de Master 2 (Laetitia Beillon, Amélie De Filippis, Li Ran).



Résumé

La pollution atmosphérique représente un enjeu majeur, notamment en zone urbaine. Le transport routier est une source importante de polluants, avec des émissions à l'échappement, dont certaines sont réglementées par l'Union européenne, et des émissions hors échappement. La contribution du trafic routier à la pollution de l'air vient également des polluants dits secondaires, qui ont évolué ou ont été formés dans l'atmosphère. Il existe à ce jour plusieurs difficultés qui limitent l'estimation de la contribution de ce secteur à la pollution atmosphérique, notamment à la pollution particulaire. Tout d'abord, le parc roulant est diversifié, en termes de catégories de véhicule, motorisations et technologies de dépollution, ce qui limite la représentativité des études menées sur des véhicules individuels. De plus, des difficultés méthodologiques persistent sur la quantification de certains composés dits précurseurs, jouant un rôle dans l'évolution atmosphérique des particules. Enfin, les processus d'évolution des particules sont complexes, et leur étude expérimentale est généralement menée dans des conditions peu représentatives.

La première partie de ce travail de thèse porte sur l'étude au laboratoire des émissions et évolutions des polluants de véhicules individuels spécifiques. Tout d'abord, les précurseurs organiques ont été quantifiés pour un large panel de véhicules, couvrant plusieurs catégories, motorisations, et équipés de différentes technologies de dépollution. Un développement a été apporté à la méthodologie de mesure de ces composés. Les émissions de particules ont également été quantifiées pour les véhicules les plus récents. Ensuite, les processus d'évolution des particules ont été caractérisés en conditions contrôlées à l'aide d'une chambre de simulation atmosphérique. Cela a tout d'abord été réalisé dans le noir et dans l'air propre, pour mettre en avant les spécificités de chaque véhicule. Des études sous exposition solaire ont ensuite été menées. Enfin, une étude préliminaire a porté sur l'impact de l'air ambiant sur les évolutions.

La seconde partie de ce travail de thèse concerne l'étude des émissions et évolutions *in situ* des polluants, directement en bord de route avec un parc roulant diversifié en conditions de conduite réelles. Les émissions de particules et précurseurs ont tout d'abord été quantifiées, en zone périurbaine, pour les parcs roulants réels qui ont été caractérisés. Ensuite, un développement méthodologique a été mené pour permettre l'étude des évolutions *in situ*, avec notamment la construction d'une chambre de simulation atmosphérique mobile de 4 m³ qui peut être placée en bord de route. Les processus d'évolution des particules du parc roulant ont ainsi pu être étudiés, dans des conditions représentatives de l'atmosphère. Ceci a été réalisé en zones urbaine et périurbaine, en conditions hivernale et estivale, dans le noir et sous exposition solaire.

Mots clés : conditions contrôlées ; mesures *in situ* ; particules primaires ; particules secondaires ; chambre de simulation atmosphérique.

English summary

Emissions and atmospheric evolutions of particles and particle precursors, emitted by road traffic in urban and suburban areas.

Atmospheric pollution is a major concern, especially in urban areas. Road traffic represents an important source of pollutants, with emissions from the exhaust, partly regulated by the European Union, as well as non-exhaust emissions. Road traffic's contribution to air pollution is also due to secondary pollutants, which have evolved or have been formed in the atmosphere. To this day, several difficulties limit the estimation of road traffic's contribution to atmospheric pollution, notably particulate pollution. First of all, the vehicle fleet is very diverse, in terms of vehicle categories, motorization, and aftertreatment technologies. This limits the representativity of the studies focusing on individual vehicles. Moreover, methodological difficulties remain regarding the quantification of compounds called precursors, which play a role in particle evolutions. Finally, particle evolution processes are complex, and their experimental study is generally conducted under unrepresentative conditions.

The first part of this thesis work focuses on the study, under laboratory conditions, of the emissions and evolutions of pollutants from specific vehicles. First, organic precursors have been quantified for a large panel of vehicles, covering several categories, motorizations and aftertreatment technologies. A methodology was developed to measure those compounds. Furthermore, the emissions of particles were quantified for the most recent vehicles. Next, the particle evolution processes were characterized under controlled conditions, using an atmospheric simulation chamber. This was first performed in the dark with clean air, to highlight the trends of each specific vehicle type. Studies under natural sunlight were also conducted. Finally, a preliminary study was carried out to describe the impact of ambient air on particle evolutions.

The second part of this thesis work focuses on the near road study of *in situ* emissions and evolutions of particles from a diversified vehicle fleet in real driving conditions. The emissions of particles and particle precursors were quantified in a suburban area, with a discussion on the associated characterized fleet. Moreover, a methodological development was conducted to allow the *in situ* study of particle evolution, through the construction of a mobile 4-m³ atmospheric simulation chamber. The particle evolution processes were then characterized in representative conditions, in urban and suburban areas, in the winter and in the summer, in the dark and under natural sunlight.

Key words: controlled conditions; *in situ* measurements; primary particles; secondary particles; atmospheric simulation chamber.

Remerciements

Je tiens dans un premier temps à remercier très chaleureusement Yao Liu, qui a dirigé cette thèse et m'a encadré dans le cadre de mes travaux. Tu m'as accueilli à l'IFSTTAR puis à l'Université Gustave Eiffel, tout d'abord pour mon stage de Master 2, puis en tant qu'ingénieur d'études et enfin en tant que doctorant. Tu m'as énormément appris, avec patience et bienveillance, sur les plans scientifiques, techniques mais aussi au-delà. Tu m'as fait confiance, et offert des opportunités extrêmement riches et diversifiées. Je te renouvelle mes remerciements très sincères, et je suis très enthousiaste à l'idée de poursuivre mes travaux de recherche et ma vie professionnelle à tes côtés.

Je remercie également Véronique Cerezo et Corinne Ferronato, qui ont co-dirigé et co-encadré cette thèse. Véronique, tu as toujours trouvé du temps pour répondre à mes questions, m'aider dans mon avancement et relire mes travaux. Tes remarques m'ont beaucoup appris, et j'ai énormément apprécié cette disponibilité que tu m'as accordée. Je te remercie également pour ta confiance, et je suis très reconnaissant de ton soutien précieux. Corinne, je te remercie également sincèrement pour ton aide, pour tes conseils et pour tes retours toujours très justes et pertinents. J'ai beaucoup apprécié ta bienveillance lors de nos échanges, et c'était un plaisir de travailler à tes côtés.

Je remercie ensuite Madame la Présidente du jury, Anne Giroir-Fendler, ainsi que Jean-Luc Besombes et Denis Petitprez qui ont accepté de rapporter mes travaux, et enfin Karine Deboudt et Jean-Marc André qui ont examiné mon travail de thèse.

Je remercie par ailleurs l'Université Gustave Eiffel, à l'époque IFSTTAR, ainsi que l'ADEME, qui ont financé ces travaux de thèse. Je remercie notamment Laurent Gagnepain, qui a supervisé ma thèse du côté ADEME, avec beaucoup d'attention et de retours riches. Merci à l'ensemble des équipes de l'ADEME, qui offrent aux doctorants un cadre bienveillant, épanouissant et stimulant.

Je remercie sincèrement le laboratoire EASE et l'IRCELYON de m'avoir accueilli pour réaliser cette thèse. Un grand merci aux équipes, tout d'abord côté EASE avec Patrick, Pascal, Sophie puis côté IRCELYON avec Ludovic. Merci également à la partie Nantaise du laboratoire, notamment Tan, qui m'a fait confiance, mais également à Cyrille avec qui il a toujours été très agréable de travailler.

Je remercie par la suite l'ensemble de mes collègues, présents ou passés, qui participent à rendre ce lieu de travail convivial et riche : Patrick, Pascal, Sophie, Cédric, Simon M, Asma, Simon B, Adrien, Laetitia, Amélie, Nicolas, Sylvain, Ludovic, ... Merci de m'avoir beaucoup appris, scientifiquement mais aussi humainement.

Je remercie également ma famille, notamment mes parents qui ont cru en moi et ont toujours fait de leur mieux pour m'accompagner dans ce long chemin d'études... Merci sincèrement à mes amis, qui m'ont écouté, épaulé et soutenu depuis de longues années. Une pensée très chaleureuse pour Chloé et son soutien indéfectible. Merci à Pauline et Alexandre, d'être toujours présents et disponibles pour ces moments simples, et qui m'ont à plusieurs reprises aidé à sortir la tête de la thèse.

Je termine enfin avec une pensée très particulière pour Gauthier. Tu m'as accompagné, aidé et soutenu au cours de ces années. Je n'en serais pas là sans toi, et je te remercie très chaleureusement et sincèrement.

Table des matières

Affiliations de l'auteur et des collaborateurs.....	i
Résumé.....	ii
English summary	iii
Remerciements	v
Table des matières	vi
Liste des abréviations.....	xii
Liste des figures.....	xiv
Liste des tableaux.....	xvi
Liste des équations.....	xvii
Liste des publications liées aux travaux	xviii
Communications orales.....	xix
Introduction.....	1
Chapitre I. État de l'art	5
I.1. Impacts et sources de la pollution atmosphérique.....	6
I.1.1. Impacts sur le climat et l'environnement.....	6
I.1.1. Impacts sur la santé.....	7
I.1.2. Coût économique	8
I.1.3. Sources de polluants atmosphériques	9
I.2. Polluants émis par le trafic routier	10
I.2.1. Émissions des véhicules.....	10
I.2.1.1. Polluants réglementés.....	10
I.2.1.2. Parc roulant et technologies de dépollution.....	12
I.2.1.3. Polluants non réglementés à l'échappement.....	15
I.2.1.4. Polluants hors échappement.....	18
I.2.2. Difficultés méthodologiques de mesure des émissions.....	19
I.2.2.1. Difficultés liées à la prise en compte de la diversité du parc roulant	19
I.2.2.2. Difficultés liées à la mesure des composés organiques	20
I.3. Évolution atmosphérique des particules du trafic routier	23
I.3.1. Processus d'évolutions physique et photochimique des particules	23
I.3.1.1. Processus d'oxydation et d'évolution photochimique.....	23
I.3.1.2. Processus physiques d'évolution des particules	31

I.3.1.3.	Distribution des particules atmosphériques primaires et secondaires.....	32
I.3.2.	Difficultés méthodologiques de caractérisation de l'évolution atmosphérique des particules34	
I.3.2.1.	Difficultés liées aux pertes aux parois des particules en chambre de simulation atmosphérique	34
I.3.2.2.	Difficultés liées au manque de représentativité des conditions d'évolution.....	36
I.4.	Positionnement du travail de thèse	38
I.4.1.	Objectif premier	38
I.4.2.	Objectif second.....	39
Chapitre II.	Matériels et méthodologies	41
II.1.	Méthodologie d'étude au laboratoire des émissions et des évolutions de particules issues de mono-sources au laboratoire	42
II.1.1.	Protocole expérimental.....	42
II.1.2.	Génération des polluants	43
II.1.2.1.	Banc à rouleaux	43
II.1.2.2.	Cycles de conduite.....	44
II.1.2.3.	Caractéristiques des véhicules	45
II.1.2.4.	Prélèvement et transports des gaz d'échappement	47
II.1.3.	Étude des émissions	47
II.1.3.1.	Facteurs d'émission des particules.....	47
II.1.3.2.	Facteurs d'émission des composés organiques	48
II.1.4.	Étude des évolutions	48
II.1.4.1.	Conditionnement de la chambre.....	49
II.1.4.2.	Injection des gaz d'échappement dans la chambre de simulation atmosphérique et temps de mélange	50
II.1.4.3.	Conditions d'évolution	50
II.1.4.4.	Correction des pertes de particules	51
II.1.5.	Synthèse des expérimentations	52
II.2.	Méthodologie d'étude <i>in situ</i> des émissions et des évolutions de particules issues d'un parc roulant réel.....	56
II.2.1.	Protocole expérimental.....	56
II.2.2.	Lieux et dates des campagnes de mesures <i>in situ</i>	57
II.2.3.	Caractérisation du parc roulant et des conditions de circulation	59
II.2.4.	Étude des émissions	60
II.2.4.1.	Détermination des FE de NO avec COPERT5	60

II.2.4.2.	Mesure des polluants et des conditions atmosphériques	60
II.2.4.3.	Détermination des FE	61
II.2.5.	Synthèse des expérimentations	63
II.3.	Instrumentation	64
II.3.1.	Baie d'analyse des polluants réglementés	64
II.3.2.	Mesure des gaz.....	64
II.3.2.1.	MIR2M	64
II.3.2.2.	NO _x EcoPhysics	64
II.3.2.3.	Composés organiques	64
II.3.3.	Mesure des particules	71
II.3.3.1.	SMPS	71
II.3.3.2.	FMPS.....	71
II.3.3.3.	AE33.....	71
Chapitre III.	Développement méthodologique pour la quantification des composés organiques et caractérisation de l'impact des conditions d'échantillonnage.....	73
III.1.	Développement d'une méthode analytique pour la quantification des composés organiques	74
III.1.1.	Description des méthodes analytiques	74
III.1.2.	Étude comparative des deux méthodes analytiques	75
III.1.2.1.	Description de l'étude comparative	75
III.1.2.2.	Résultats de l'étude comparative.....	76
III.1.2.3.	Conclusions de l'étude comparative	80
III.2.	Caractérisation de l'impact des conditions d'échantillonnage sur la quantification des COV/COVI/COSV	81
III.2.1.	Principe de l'étude.....	81
III.2.2.	Analyse	81
III.2.3.	Résultats	83
Conclusions du Chapitre III	84
Chapitre IV.	Émissions et évolutions des particules et précurseurs issus de mono-sources.....	85
IV.1.	Étude des émissions de véhicules individuels en conditions contrôlées	87
IV.1.1.	Facteurs d'émission des COV, COVI et COSV : impact des conditions de conduite, de la catégorie de véhicule et des technologies de dépollution.....	87
IV.1.1.1.	Motorisation diesel	88
IV.1.1.2.	Motorisation essence	90
IV.1.1.3.	Motorisation GNV.....	92

IV.1.2. Facteurs d'émission des composés gazeux et des particules : comparaison des motorisations	93
IV.1.2.1. Émissions des composés gazeux	93
IV.1.2.2. Émissions des particules.....	95
IV.1.3. Conclusions sur l'étude des émissions des motorisations diesel, essence et GNV.....	97
IV.2. Étude des évolutions de particules de mono-sources	98
IV.2.1. Développement et caractérisation d'une méthodologie de correction des pertes aux parois des particules (cf. article en partie IV.2.2.2).....	98
IV.2.2. Évolution dans le noir des particules des véhicules particuliers Euro 3 à Euro 6.....	99
IV.2.2.1. Motorisation diesel (cf. article en partie IV.2.2.2)	99
IV.2.2.2. Article	99
IV.2.2.3. Compléments des résultats avec les véhicules essence et GNV	129
IV.2.3. Évolution sous exposition solaire des particules des véhicules Euro 3 à Euro 6 et impact de l'air ambiant	132
IV.2.3.1. Évolution sous exposition solaire des particules des VP et VUL Euro 6 diesel, essence et GNV.....	132
IV.2.3.2. Évolution des particules en présence d'air ambiant	134
Conclusions du Chapitre IV.....	136
Chapitre V. Émissions et évolutions des particules et précurseurs <i>in situ</i>	139
V.1. Étude des émissions <i>in situ</i> des particules et précurseurs de particules	140
V.1.1. Caractérisation du parc roulant et des conditions de conduite	140
V.1.2. Mesure du fond ambiant et des Δ de concentration	142
V.1.3. Δ [NO] mesurés et facteurs d'émission obtenus avec COPERT.....	144
V.1.4. Facteurs d'émission des particules, du carbone-suie et de composés organiques	145
V.1.5. Comparaisons avec d'autres études.....	147
V.2. Développement de la méthodologie <i>in situ</i> d'étude de l'évolution des particules	150
V.2.1. Développement et construction de la chambre de simulation atmosphérique mobile	150
V.2.1.1. Identification des besoins.....	150
V.2.1.2. Conception	150
V.2.1.3. Construction	152
V.2.2. Caractérisation de la chambre de simulation atmosphérique mobile.....	153
V.2.2.1. Débits de fuites en fonction de la pression relative.....	153
V.2.2.2. Détermination du temps de mélange des polluants.....	155
V.2.3. Développement de la méthodologie d'injection <i>in situ</i>	156

V.2.3.1.	Élaboration de la méthodologie	156
V.2.3.2.	Tests de la méthodologie	156
V.3.	Étude des évolutions <i>in situ</i> des particules	158
V.3.1.	Évolutions dans le noir	158
V.3.2.	Évolutions sous exposition solaire	159
V.3.3.	Évolutions des composés organiques sous exposition solaire	160
V.3.3.1.	Évolutions de certains composés organiques émis par le trafic	161
V.3.3.2.	Analyse qualitative des évolutions d'autres composés.....	162
Conclusions du Chapitre V.....		164
Conclusions générales.....		167
Synthèse des résultats.....		168
Perspectives.....		171
Annexes		i
Annexe 1.	Calcul d'incertitudes associées à la correction des pertes par fuites et dépôts aux parois.	iii
Annexe 2.	Facteurs d'émission des COV, COVI et COSV obtenus au laboratoire.	iv
Annexe 3.	Facteurs d'émission des particules et composés gazeux obtenus au laboratoire.	viii
Annexe 4.	Concentrations du fond ambiant, Δ de concentration et facteurs d'émissions du NO, des particules et des composés organiques obtenus <i>in situ</i>	ix
Annexe 5.	Exemple d'évolution <i>in situ</i> des particules en conditions hivernale en zone urbaine avec artéfact expérimental.	xi
Références.....		xiii

Liste des abréviations

AOP	Aérosol Organique Primaire
AOS	Aérosol Organique Secondaire
CIRC / IARC	Centre International de Recherche sur le Cancer
CO	Monoxyde de carbone
CO ₂	Dioxyde de carbone
COSV	Composé Organique Semi-Volatil
COV	Composé Organique Volatil
COVI	Composé Organique à Volatilité Intermédiaire
COVNM	Composé Organique Volatil Non Méthanique
CVS	Constant Volume Sampler
EEA	European Environment Agency
FAP	Filtre À Particules
FAP add	FAP additif
FAP cat	FAP catalysé
FE	Facteur d'Émission
GIEC / IPCC	Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat
GNL	Gaz Naturel Liquéfié
GNV	Gaz Naturel pour Véhicules
GPL	Gaz de Pétrole Liquéfié
HC(T)	Hydrocarbures (Totaux)
ID	Injection Directe
LD	Limite de Détection
LNT	Lean NO _x Trap
MW	Cycle autoroutier (Motorway)
NEDC	New European Driving Cycle

Liste des abréviations

NIST	National Institute of Standards and Technologies
NO _x	Oxydes d'azote
OCDE / OECD	Organisation de Coopération et de Développement Économiques
OMS / WHO	Organisation Mondiale de la Santé
PFI	Port Fuel Injection
PL	Poids Lourd
PM	Particle Mass
PN	Paricle Number
PUF	Particules UltraFines
RD	Cycle routier (Road)
RDE	Real Driving Emissions
RGE	Recirculation des Gaz d'Échappement
SCR	Selective Catalytic Reduction
TIC	Total Ion Current
UCM	Unresolved Complex Mixture
UE / EU	Union Européenne
Urb	Cycle urbain
Urb_Fr/Ch	Cycle urbain avec démarrage à froid / à chaud
VP	Véhicule Particulier
VUL	Véhicule Utilitaire Léger
WLTC	Worldwide harmonized Light vehicles Test Cycle
WLTC_Fr/Ch	Cycle WLTC avec démarrage à froid / à chaud
WLTP	Worldwide harmonized Light vehicles Test Procedure
ZFE	Zone à Faibles Émissions
#	Nombre de particules

Liste des figures

Figure I-1. Forçage radiatif effectif.	7
Figure I-2. Répartition par secteur des émissions en France métropolitaine.	9
Figure I-3. Répartition du parc statique français en 2019.	13
Figure I-4. Principales familles des composés organiques émis par le trafic routier.	17
Figure I-5. Processus d'oxydation troposphérique des COV, d'après Atkinson and Arey (2003).	24
Figure I-6. Processus physiques d'évolution des particules.	31
Figure I-7. Modes de distribution des particules atmosphériques.	33
Figure II-1. Protocole expérimentale pour les études au laboratoire.	42
Figure II-2. Banc à rouleaux du laboratoire EASE.	43
Figure II-3. Cycles de conduite Atémis.	44
Figure II-4. Chambre de simulation atmosphérique de 8 m ³ du laboratoire EASE.	49
Figure II-5. Protocole expérimentale pour les études <i>in situ</i>	56
Figure II-6. Sites urbain et périurbain choisis pour la réalisation des campagnes de mesures <i>in situ</i>	58
Figure II-7. Caméra d'enregistrement du trafic et radar de mesure de vitesse.	59
Figure II-8. Camion instrumenté pour la mesure des polluants <i>in situ</i>	61
Figure II-9. Illustration de la détermination du Δ de concentration.	62
Figure III-1. Illustrations de différents types de pics présents sur les chromatogrammes.	75
Figure III-2. Résultats de la comparaison des aires (véhicules diesel et essence).	77
Figure III-3. Résultats de la comparaison des aires (véhicules GNV).	79
Figure III-4. Pourcentage de la phase particulaire des composés.	83
Figure IV-1. Facteurs d'émission des COV, COVI et COSV des véhicules diesel.	89
Figure IV-2. Facteurs d'émission des COV, COVI et COSV des véhicules essence.	91
Figure IV-3. Facteurs d'émission des COV, COVI et COSV des véhicules GNV.	92
Figure IV-4. Facteurs d'émission du CO ₂ , du CH ₄ , des NO _x et du CO pour les VP et VUL Euro 6.	94
Figure IV-5. Facteurs d'émission des PN, PM pour les VP et VUL Euro 6.	96
Figure IV-6. Hausse de [PM] pour les véhicules particuliers.	130
Figure IV-7. Evolution relative de [PN] des véhicules particuliers.	131
Figure IV-8. Évolution relative de [PM] et de [PN] dans de l'air propre.	133
Figure IV-9. Évolution de la concentration des particules en nombre [PN].	135
Figure V-1. Description des parcs roulants identifiés.	141
Figure V-2. Concentrations ambiantes en zone périurbaine.	143
Figure V-3. Δ de concentration mesurés pour le NO et facteurs d'émissions obtenus avec COPERT.	144
Figure V-4. Facteurs d'émission <i>in situ</i>	146
Figure V-5. FE <i>in situ</i> , et comparaison avec Martinet (2020).	147
Figure V-6. Comparaison des parcs roulants.	148
Figure V-7. Principe du pincement mécanique des parois en Téflon.	150
Figure V-8. Interface en Téflon.	151

Liste des figures

Figure V-9. Modélisation finale de la chambre et photographie après montage.	152
Figure V-10. Chambre mobile et chambre de 8 m ³	153
Figure V-11. Débits de fuites en fonction de la pression relative.	154
Figure V-12. Temps de mélange des phases gazeuse et particulaire.	155
Figure V-13. Tests de la méthode d'injection <i>in situ</i>	156
Figure V-14. Évolutions <i>in situ</i> dans le noir.	158
Figure V-15. Évolutions <i>in situ</i> au soleil.	160
Figure V-16. Concentrations des COV et COVI en début et en fin d'évolution.	161
Figure V-17. Répartition par familles chimiques dans la chambre mobile.	163

Liste des tableaux

Tableau I.1. Polluants réglementés pour les véhicules particuliers et utilitaires	10
Tableau I.2. Polluants réglementés pour les poids lourds, autobus et autocars.	11
Tableau I.3. Temps de vie atmosphérique de plusieurs précurseurs gazeux.	26
Tableau I.4. Rendements de formation d'AOS pour différents types de composés aliphatiques.	28
Tableau I.5. Rendements de formation d'AOS pour différents types de composés aromatiques.	29
Tableau II.1. Tableau récapitulatif des véhicules utilisés pour les études au laboratoire.	45
Tableau II.2. Taux de transmission du flux lumineux.	51
Tableau II.3. Synthèse des expérimentations réalisées au laboratoire.	53
Tableau II.4. Synthèse des expérimentations <i>in situ</i>	63
Tableau II.5. Synthèse des conditions d'analyse des cartouches DNPH.	65
Tableau II.6. Conditions d'analyse par ATD-GC-MS	66
Tableau II.7. Synthèse des limites de détection.	67
Tableau II.8. Synthèse des facteurs de réponse	68
Tableau III.1. Synthèse des véhicules et cycles sélectionnées pour l'étude des méthodes analytiques.	75
Tableau III.2. Synthèse des méthodes automatique et manuelle.	80
Tableau III.3. Synthèse des cycles sélectionnés pour l'étude de l'impact des conditions d'échantillonnage.	81
Tableau III.4. Concentration effective de saturation C*.	82
Tableau V.1. Temps d'injection.	157
Tableau V.2. Familles chimiques des composés pseudo-identifiés.	162

Liste des équations

Équation I-1. Fraction particulaire d'un composé selon sa concentration effective de saturation.	20
Équation I-2. Temps caractéristique de coagulation.	32
Équation I-3. Variation du nombre de particules en fonction de la taille des particules et du temps.	35
Équation II-1. Facteur d'émission des PN.	47
Équation II-2. Facteur d'émission des composés organiques.	48
Équation II-3. Estimation des FE d'un polluant X à l'aide du NO comme traceur.	61
Équation III-1. Pourcentage d'un composé en phase particulaire.	84
Équation V-1. Formule de la décroissance du CO ₂ au sein de la chambre mobile.	154
Équation V-2. Débit de fuites moyen en fonction de la pression relative.	154
Équation A1.1. Coefficient de dépôts aux parois des particules.	iii
Équation A1.2. Nombre de particules déposées sur les parois par gamme de diamètre.	iii
Équation A1.3. Nombre de particules par gamme de diamètre après correction des dépôts.	iii
Équation A1.4. Nombre total particules en nombre après correction des dépôts.	iii

Liste des publications liées aux travaux

Articles scientifiques

Vansevenant, B., Louis, C., Ferronato, C., Fine, L., Tassel, P., Perret, P., Kostenidou, E., Temime-Roussel, B., D'Anna, B., Sartelet, K., Cerezo, V., Liu, Y., 2021. Evolution under dark conditions of particles from old and modern diesel vehicles in a new environmental chamber characterized with fresh exhaust emissions. *Atmos. Meas. Tech.* 14, 7627–7655. <https://doi.org/10.5194/amt-14-7627-2021>

Kostenidou, E., Martinez-Valiente, A., R'Mili, B., Marques, B., Temime-Roussel, B., Durand, A., André, M., Liu, Y., Louis, C., **Vansevenant, B.**, Ferry, D., Laffon, C., Parent, P., D'Anna, B., 2021. Technical note: Emission factors, chemical composition, and morphology of particles emitted from Euro 5 diesel and gasoline light-duty vehicles during transient cycles. *Atmos. Chem. Phys.* 21, 4779–4796. <https://doi.org/10.5194/acp-21-4779-2021>

Marques, B., Kostenidou, E., Valiente, A.M., **Vansevenant, B.**, Sarica, T., Fine, L., Temime-Roussel, B., Tassel, P., Perret, P., Liu, Y., Sartelet, K., Ferronato, C., D'Anna, B., 2022. Detailed Speciation of Non-Methane Volatile Organic Compounds in Exhaust Emissions from Diesel and Gasoline Euro 5 Vehicles Using Online and Offline Measurements. *Toxics* 10, 184. <https://doi.org/10.3390/toxics10040184>

Ouvrages scientifiques

Liu Y., **Vansevenant B.**, Chapitre Vitesse et pollution, en cours d'élaboration, ouvrage sur la vitesse supervisé par Mignot D., Carnis L., Université Gustave Eiffel

Communications orales

Communications orales sans actes dans un congrès international ou national

Vansevenant B., Liu Y., Ferronato C., Fine L., Tassel P., Louis C., André M. Euro 3 and Euro 5 Diesel vehicles' particles evolution in ageing chamber. 2019, 21rd Transport and Air Pollution TAP Conference, Thessalonique (Grèce)

Vansevenant B., Liu Y., Ferronato C., Cerezo V., Fine L., Martinet S., Tassel P. Primary particle emissions and atmospheric ageing from road traffic. 2020, 10th International Conference on Future Environment and Energy ICFEE, Kyoto (Japon)

Vansevenant B., Liu Y., Cerezo V., Ferronato C. Emissions des polluants du trafic routier en zone urbaine. 2021, e-Journées Techniques de la Route e-JTR, conférence en ligne

Vansevenant B., Toïc G., Beillon L., De Filippis A., Fine L., Tassel P., Perret P., Serindat S., Ferronato C., Cerezo V., Liu Y. Mesure des émissions de polluants des véhicules GNV particuliers et utilitaires, comparaison avec des véhicules diesel et essence. 2021, FUTURE Days, Marne-la-Vallée (France)

Marques B., Kostenidou E., Temime-Roussel B., Fine L., Ferronato C., **Vansevenant B.**, Liu Y., Sartelet K., D'Anna B. Primary and secondary emissions from Euro6 diesel and gasoline vehicles during the POLEMICS campaign: chemical characterization of gas and particle phases. 2021, European Aerosol Conference EAC, conférence en ligne

Séminaires et workshops

Vansevenant B., Liu Y., Cerezo V., Ferronato C. Émissions et évolutions des particules du trafic routier. 2020, séminaire d'échange et de restitution sur le point « Qualité environnementale urbaine – amélioration de la qualité des sols, de l'air et de l'eau en ville » du COP de l'Université Gustave Eiffel, séminaire en ligne

Vansevenant B., Martinet S., Beillon L., De Filippis A., Ferronato C., Fine L., Cerezo V., Liu Y. In situ measurements of emissions and evolutions of particles from road traffic. 2021, workshop « Mitigation and forestalling of Secondary Aerosol formation », Joint Research Center JRC, Ispra (Italie)

Vansevenant B., Liu Y. Emissions de polluants et impact environnemental global des différentes motorisations. 2021, panel de la consultation citoyenne sur la Zone à Faibles Émissions organisée par la métropole de Lyon, Lyon (France)

Introduction

La pollution atmosphérique représente un enjeu majeur du fait de ses impacts sur le climat, l'environnement et la santé. Selon l'OMS, il s'agit de la principale menace environnementale pour la santé humaine, notamment à cause des particules fines. L'exposition à la pollution de l'air aurait ainsi entraîné en France en 2018 plus de 40 000 morts prématurées (European Environment Agency, 2020). L'impact sanitaire induit également un coût économique, estimé en 2010 à 1,6 trillion de dollars pour l'Europe seulement (WHO, 2015). Le trafic routier constitue une des sources principales de polluants atmosphériques, notamment dans les zones urbaines.

Parmi les polluants du trafic routier, certains sont dits primaires, c'est-à-dire qu'ils sont émis directement par les véhicules. Une partie des polluants issus de l'échappement, et donc des processus de combustion, sont réglementés par l'Union européenne depuis les années 1990. Ces restrictions ont entraîné des évolutions au sein du parc roulant, à travers la mise en place de technologies de dépollution comme les filtres à particules ou les réducteurs de NO_x. Des motorisations alternatives comme le gaz naturel pour véhicules (GNV) ont également été développées dans l'objectif de réduire la consommation ou les émissions polluantes. Il existe par ailleurs de nombreux polluants à l'échappement qui ne sont pas réglementés. C'est le cas des particules ultrafines (< 100 nm), dont la petite taille permet de pénétrer profondément dans le système respiratoire, induisant un fort impact sanitaire. De plus, les véhicules émettent des particules dites hors échappement provenant de sources autres que le moteur. Ces sources sont notamment les freins, l'abrasion des pneus et le contact avec la chaussée. Elles sont de plus en plus étudiées compte-tenu de leur impact actuel et futur avec le développement de motorisations alternatives comme les véhicules électriques.

De plus, la contribution du trafic routier à la pollution atmosphérique vient en partie des particules dites « secondaires », qui correspondent aux particules qui ont évolué ou ont été formées dans l'atmosphère. Des études ont estimé que l'impact des aérosols organiques secondaires pouvait représenter 50 à 85 % de l'impact total des aérosols organiques (Jimenez et al., 2009; Zhu et al., 2017). Ces particules secondaires viennent de processus physiques, comme la coagulation, la nucléation ou la condensation. Les précurseurs gazeux comme les composés organiques participent à ces processus d'évolution. Ceci peut être favorisé par des réactions d'oxydation des composés gazeux volatils, menant à des produits d'oxydation semi-volatils pouvant rejoindre la phase particulaire.

À ce jour, de nombreuses difficultés résident dans l'estimation de la contribution du trafic routier à la pollution particulaire. Ces difficultés concernent tout d'abord l'étude des émissions. Elles sont d'une part liées à la diversité du parc roulant, qui rend difficile la conciliation de l'étude spécifique des technologies avec une étude représentative de la flotte. Elles sont d'autre part liées à la méthodologie de prélèvement et d'analyse des composés organiques. En effet, les conditions expérimentales dans lesquels les composés organiques sont échantillonnés influencent leur répartition entre les phases gazeuse et particulaire, et impactent donc leur quantification. Leur identification à l'échelle moléculaire est également difficile, ce qui entraîne l'exclusion d'une partie des précurseurs des inventaires d'émission. Ces difficultés concernent ensuite la caractérisation des évolutions de particules. Les études d'évolution en chambre de simulation atmosphérique sont soumises aux dépôts des particules sur les parois, ce qui affecte l'observation de certains processus mis en jeu. Ces études sont en outre réalisées dans des conditions généralement peu représentatives de l'atmosphère, impactant ainsi l'estimation de la formation de particules secondaires dans les modèles de qualité de l'air.

Cette thèse a pour objectif premier d'étudier, au laboratoire, les émissions de particules et précurseurs organiques émis par des véhicules considérés individuellement ; et les évolutions des polluants en conditions contrôlées. La partie portant sur l'étude des émissions couvre un large panel de véhicules, anciens et récents (Euro 3 à Euro 6), de différentes catégories (véhicules particuliers et véhicules utilitaires légers) et de motorisations classiques et alternatives (diesel et essence, ainsi que gaz naturel pour véhicules). Cette partie inclut également le développement d'une méthodologie analytique pour la quantification des composés organiques. La seconde partie, portant sur l'étude des évolutions, est réalisée en chambre de simulation atmosphérique. Elle comporte tout d'abord le développement d'une méthodologie de correction des dépôts aux parois des particules. Elle décrit ensuite l'évolution des particules en chambre de simulation atmosphérique, dans l'air propre et dans le noir, pour mettre en avant les évolutions physiques spécifiques à chaque type de véhicule. Elle présente par ailleurs les résultats d'évolution sous exposition solaire naturelle. Enfin, une étude préliminaire vise à discuter l'impact de l'air ambiant sur les processus d'évolution.

Le second objectif est d'étudier, *in situ*, les émissions des particules et précurseurs par un parc en circulation, à travers des études menées directement en bord de route ; et également leurs évolutions en conditions atmosphériques représentatives. Les émissions seront caractérisées pour un parc roulant réel, dans de vraies conditions de conduite en zones urbaine et périurbaine. Cette étude est réalisée en conditions hivernales ainsi qu'en conditions estivales. Par la suite, les travaux se concentrent sur l'étude des évolutions *in situ*. Cette partie comporte tout d'abord une phase de développement méthodologique, notamment à travers la construction d'une chambre de simulation mobile adaptée aux expérimentations en bord de route. Ensuite, les évolutions des particules issues du parc en circulation sont caractérisées dans des conditions atmosphériques représentatives. L'évolution est étudiée en présence d'un fond ambiant réel, contenant les précurseurs et oxydants représentatifs d'environnements urbains, ainsi que sous exposition au rayonnement solaire naturel.

Cette thèse repose donc sur une approche complémentaire laboratoire et *in situ*. Elle est basée dans un premier temps sur l'étude des émissions et des évolutions en conditions contrôlées, pour mettre en avant les spécificités de véhicules considérés individuellement. Elle se base dans un second temps sur l'étude des émissions et évolutions *in situ*, visant à caractériser les mêmes polluants et processus mais dans des conditions représentatives de la réalité, avec un parc roulant réel et des évolutions réalisées dans un fond urbain.

Ce manuscrit est organisé en cinq chapitres :

- Le premier chapitre décrit l'état actuel des connaissances sur les impacts de la pollution atmosphérique, ainsi que sur les polluants primaires et secondaires du trafic routier. Il comprend également la qualification des difficultés expérimentales et méthodologique pour estimer la contribution du trafic routier à la pollution particulaire.
- Le second chapitre présente les méthodologies, protocoles et matériels mis en œuvre dans le cadre de cette thèse pour étudier les émissions et évolutions des particules. Il comprend notamment la description du protocole d'étude au laboratoire puis du protocole *in situ*.

- Le troisième chapitre présente les résultats relatifs au développement mené sur la méthodologie de quantification des composés organiques. Il décrit également la caractérisation de l'impact des conditions expérimentales au laboratoire sur la répartition entre les phases gazeuse et particulaire de ces composés.
- Le quatrième chapitre porte sur les résultats d'émission des particules et composés organiques de véhicules spécifiques, obtenus au laboratoire. Il présente également les résultats d'évolution en chambre de simulation atmosphérique en conditions contrôlées des particules de ces véhicules.
- Le cinquième chapitre décrit tout d'abord les résultats d'émissions de particules et composés organiques obtenus directement en bord de route lors des expérimentations *in situ*. Il présente également le développement de la méthodologie d'étude des évolutions *in situ*, ainsi que les résultats obtenus lors des campagnes en zones urbaine et périurbaine.

Chapitre I. État de l'art

Ce premier chapitre présente l'état des connaissances actuelles sur la contribution du trafic routier à la pollution particulaire. Il identifie également les manques de connaissances et les difficultés méthodologiques limitant l'estimation de cette contribution. Tout d'abord, les impacts environnementaux, sanitaires et économiques de la pollution atmosphérique sont présentés. Les sources de polluants atmosphériques sont analysées, ce qui permet d'identifier le secteur des transports et plus précisément du trafic routier comme une source majeure. Ensuite, les polluants émis par ce secteur sont décrits, d'une part avec les émissions à l'échappement avec les composés réglementés et les composés non réglementés, et d'autre part avec les émissions hors échappement. Les difficultés méthodologiques d'estimation des émissions sont identifiées, notamment la prise en compte de la diversité du parc roulant et la quantification des composés organiques. Enfin, ce chapitre présente les évolutions atmosphériques des particules, menant aux particules dites secondaires, contribuant également à la pollution particulaire. Cette partie analyse d'une part la formation d'aérosols organiques secondaires suite aux processus d'oxydation, et d'autre part l'évolution physique des particules. Les difficultés expérimentales et méthodologiques pour étudier ces processus sont également décrites. Elles sont liées à la perte aux parois des particules lors d'études en chambre de simulation atmosphérique, mais également à un manque de représentativité des conditions d'évolution simulées. Ces freins limitent la modélisation des processus d'évolution, et donc l'estimation de la contribution du trafic à la pollution secondaire.

I.1. Impacts et sources de la pollution atmosphérique

La pollution atmosphérique est un enjeu sociétal majeur, de par ses impacts sur le climat et la santé, avec un coût économique associé significatif. Cette partie décrit ces impacts, puis la contribution des principales sources de polluants atmosphériques.

I.1.1. Impacts sur le climat et l'environnement

Les polluants atmosphériques impactent le bilan énergétique terrestre du fait de forçages radiatifs positifs et négatifs, contribuant ainsi aux changements de température de surface globale. Un réchauffement sans équivoque du système climatique a été établi en 2007 avec le 4^{ème} rapport d'évaluation du GIEC (Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat). L'influence humaine sur le système climatique est clairement établie depuis le 5^{ème} rapport d'évaluation en 2013. Les activités humaines sont les principales responsables de nombreux changements observés sur l'atmosphère ou les océans (Arias et al., 2021). La Figure I-1 donne le forçage radiatif effectif et les changements de température de surface globale pour différents composés, ainsi que le forçage radiatif effectif net des aérosols.

La Figure I-1 indique que le dioxyde de carbone (CO₂), le méthane (CH₄) et les composés organiques volatils non méthaniques (COVNM ou NMVOC en anglais) sont parmi les composés gazeux induisant un forçage radiatif positif le plus important. Ces composés ont donc un effet réchauffant sur le climat. Les NO_x sont quant à eux associés à un forçage radiatif négatif, mais leur rôle dans la formation d'ozone troposphérique contribue au réchauffement du climat (Lammel and Graßl, 1995). L'analyse des composés présents en phase particulaire est plus complexe. Elle dépend des interactions prises en compte (interaction des aérosols avec la lumière ou bien liens avec la formation de nuages). Elle dépend également de la composition chimique des aérosols (souffre, carbone organique, carbone élémentaire, suies ou ammoniac notamment). Le bilan global des aérosols est négatif, induisant donc

un refroidissement du climat. Cependant, d'importantes incertitudes sont associées à ce bilan. De plus, certains aérosols (contenant du carbone-suie) semblent induire un forçage positif.

Parmi ces polluants, une partie non négligeable est issue du secteur des transports routiers. C'est le cas du CO₂, des NO_x, des COVNM, du méthane mais également du carbone-suie. Ce secteur impacte donc le bilan radiatif de la Terre, et contribue à l'influence des activités humaines sur le climat.

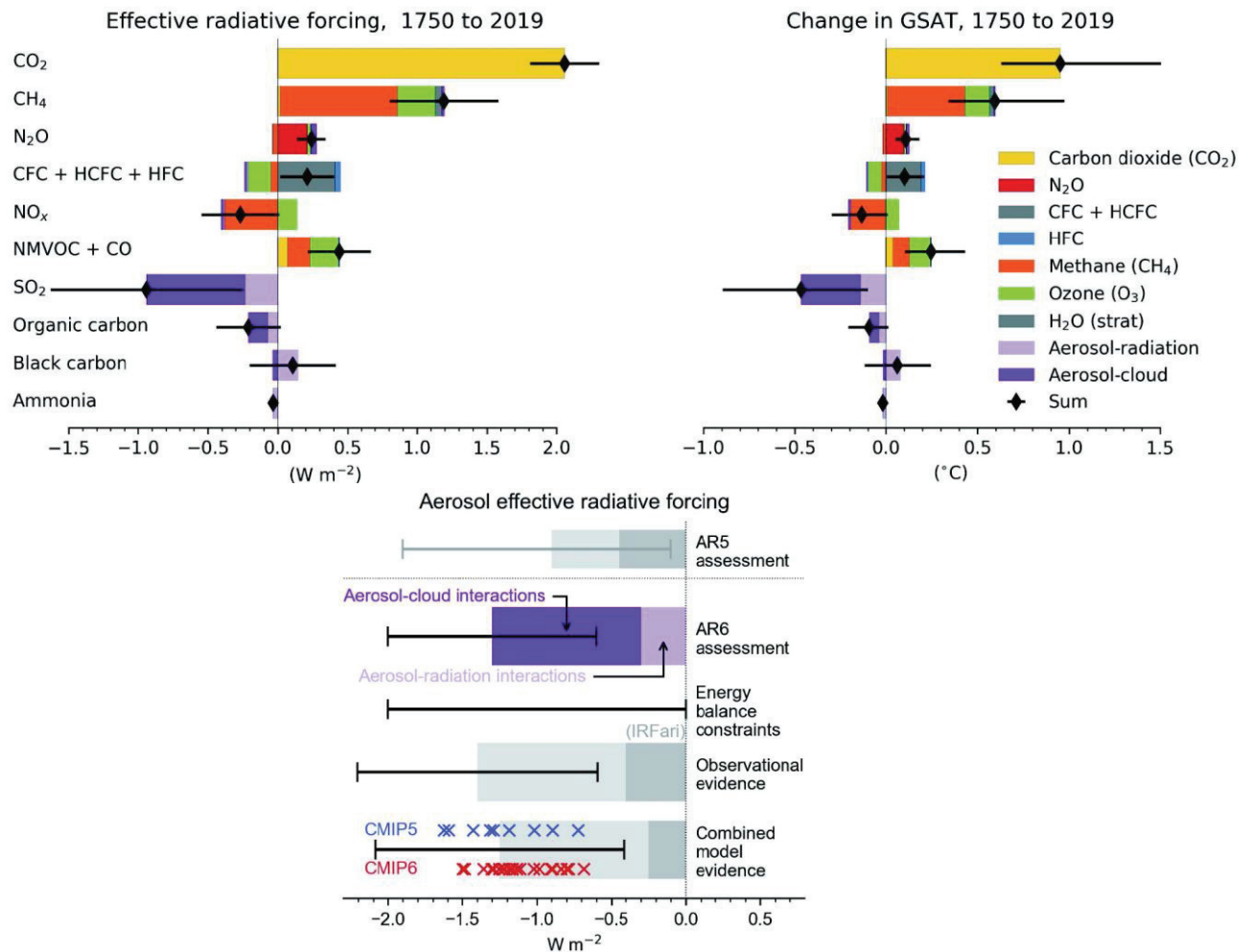


Figure I-1. Contribution au forçage radiatif effectif (en haut à gauche) et aux changements de température globale de surface et de l'air GSAT (en haut à droite) des émissions pour la période 1750-2019. Forçage radiatif effectif net des aérosols pour la période 1750-2014 (en bas). Ces graphiques issus du résumé technique dans le cadre du groupe de travail 1 « la base de sciences physiques » du 6^{ème} rapport d'évaluation du GIEC (Arias et al., 2021).

I.1.1. Impacts sur la santé

Les polluants de l'air comme les particules, l'ozone O₃, le dioxyde d'azote NO₂, le dioxyde de soufre SO₂ et le monoxyde de carbone CO ont également des impacts importants sur la santé humaine. D'après un rapport de l'Organisation Mondiale de la Santé (WHO, 2021), la pollution de l'air augmente la morbidité et la mortalité liées aux maladies cardiovasculaires et respiratoire et au cancer du poumon. L'OMS estime qu'il s'agit de la menace environnementale majeure pour la santé humaine, notamment du fait des PM_{2,5} et PM₁₀ (particules de diamètre inférieur respectivement à 2,5 et 10 µm). L'exposition aux particules ultrafines (PUF), de diamètre inférieur à 100 nm, induit des effets à court

terme (mortalité, admissions hospitalières, symptômes respiratoires) et à long terme (mortalité et morbidité en lien avec problèmes cardiovasculaires, cardiaques ou pulmonaires). Ces particules les plus fines entraînent des effets importants sur la santé, du fait de leur petite taille qui leur permet de pénétrer profondément dans le système respiratoire. Les polluants anthropiques principalement dus aux procédés de combustion sont considérés par l'OMS comme dominants à l'échelle globale. L'étude des polluants du secteur des transports est donc primordiale pour estimer correctement l'impact de ce secteur sur la santé humaine.

L'exposition est un facteur clé pour caractériser les impacts sur la santé des polluants atmosphériques. L'OMS a fixé en 2005 un seuil de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de recommandation pour l'exposition aux $\text{PM}_{2,5}$. En 2019, plus de 90 % de la population mondiale vivait dans des zones où les concentrations de particules excédaient ce seuil. À travers des études d'exposition, il est possible d'estimer le nombre de morts prématurées qui peuvent être attribuées à certains polluants atmosphériques. D'après le rapport de l'OMS, l'exposition à la pollution de l'air ambiant induirait chaque année entre 4 et 9 millions de morts. Un rapport de l'agence environnementale européenne (European Environment Agency, 2020) estime que l'exposition aux $\text{PM}_{2,5}$, au NO_2 , et à l'ozone a entraîné en 2018 un total de 452 400 morts prématurées au sein de l'Europe des 28. Ce chiffre est de 41 300 pour la France. Parmi ces morts prématurées, plus de 80 % sont attribuées aux $\text{PM}_{2,5}$.

L'étude des polluants du secteur des transports comme les particules est donc importante pour mieux connaître l'impact sanitaire de ce secteur. Au-delà des $\text{PM}_{2,5}$, l'OMS recommande d'étudier plus en détail les PUF, sur lesquelles il manque des preuves épidémiologiques basées sur des critères harmonisés (comme les tailles de particules ou les mesures d'exposition) pour pouvoir établir des seuils de recommandation. L'OMS recommande notamment de quantifier ces particules en se basant sur des concentrations en nombre et en considérant les particules dès un diamètre de 10 nm.

I.1.2. Coût économique

L'ensemble des impacts de la pollution atmosphérique a une incidence économique. Un rapport de l'OMS (WHO, 2015) vise à étudier l'impact économique de la pollution de l'air en Europe. Ce rapport se base sur les estimations de morbidité et de mortalité causées par la pollution de l'air. Les résultats montrent qu'en Europe en 2010, le coût associé aux morts prématurées est de 1,431 trillions de dollars (environ 1 300 milliards €). En incluant les coûts entraînés par les problèmes de morbidité, ce montant s'élève à 1,575 trillions de dollars (1 500 milliards €). Ces coûts élevés montrent que l'enjeu sanitaire de la pollution atmosphérique a des répercussions importantes d'un point de vue économique.

Une étude de l'Organisation de Coopération et de Développement Économiques (Dechezleprêtre et al., 2021) a analysé les liens existant en Europe entre les concentrations de polluants et certains indicateurs économiques. Cette étude montre qu'une augmentation de la concentration en particules fines de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ entraîne une diminution du PIB *per capita* de 0,8 %. Ceci est expliqué par l'impact de la pollution de l'air sur la productivité des ouvriers, sur l'absentéisme ou sur la performance des étudiants. Cette étude recommande donc d'abaisser les seuils fixés pour la qualité de l'air, et de mieux les contrôler. Notamment, en respectant les objectifs fixés par la directive 2008/50/EC du parlement européen pour la qualité de l'air, la France aurait pu augmenter son PIB de 1,5 % entre 2010 et 2020.

Les polluants atmosphériques, dont ceux associés au trafic routier, ont des impacts climatiques, sanitaires et économiques significatifs. Leur étude représente un enjeu sociétal important et il est

crucial de bien caractériser les polluants du trafic routier. Les polluants directement émis par le trafic routier, ainsi que les polluants secondaires associés à ce secteur sont décrits dans la partie I.2.

I.1.3. Sources de polluants atmosphériques

Les sources de polluants atmosphériques sont nombreuses et peuvent être naturelles ou anthropiques. Les sources anthropiques peuvent être étudiées par secteur, les principaux étant l'industrie de l'énergie, l'industrie manufacturière, le résidentiel / tertiaire, l'agriculture, le traitement des déchets et les transports. La contribution de chaque secteur est étudiée par le Citepa (www.citepa.org), qui publie pour de nombreux polluants les émissions par type de source (Citepa, 2021). La Figure I-2 donne cette répartition pour l'année 2019 en France métropolitaine, pour les NO_x, le benzène, les PM_{2,5}, les PM₁ et le carbone-suie.

La Figure I-2 montre que le secteur des transports est le principal émetteur des NO_x et du carbone-suie, avec des parts respectives de 58 % et 43 %. Il est le second secteur d'émission du benzène, des PM_{2,5} et des PM₁, avec des parts respectives de 27 %, 18 % et 13 %, après le secteur résidentiel / tertiaire. En zone urbaine, la contribution du secteur des transports aux émissions de particules peut être plus importante. Un rapport de 2017 (Atmo AURA, 2017) indique qu'en 2016, le secteur des transports était responsable d'environ un tiers des émissions de PM_{2,5} au sein de la métropole de Lyon.

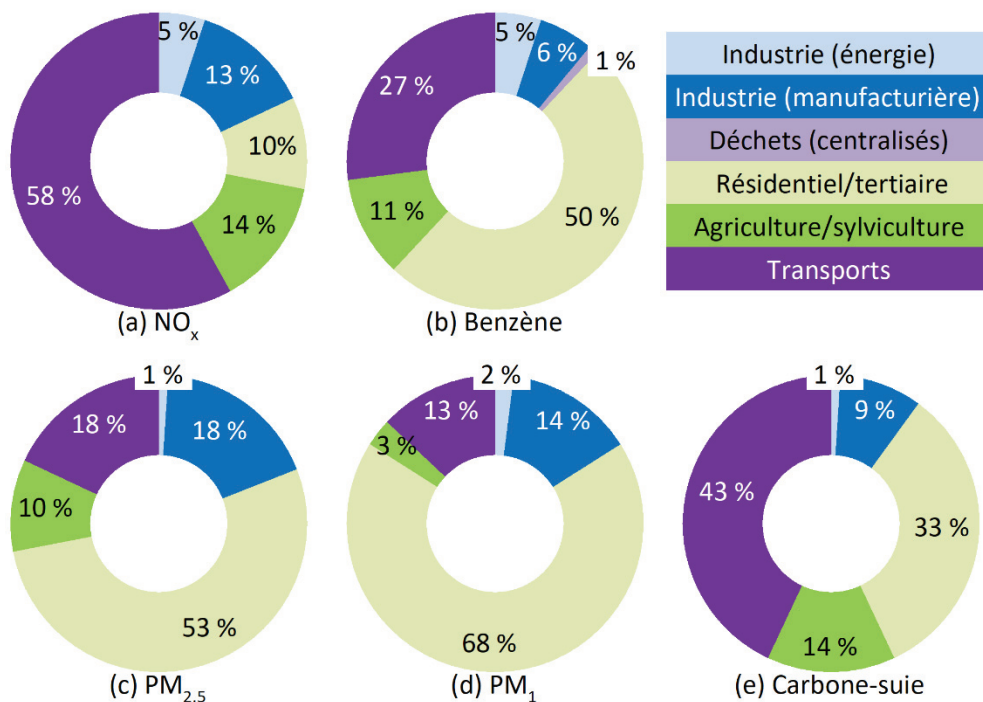


Figure I-2. Répartition par secteur des émissions en France en 2019 des NO_x (a), du benzène (b), des PM_{2,5} (c), des PM₁ (d) et du carbone-suie (e) d'après Citepa (2021).

Le secteur des transports est donc un contributeur majeur de la pollution atmosphérique et de ses impacts. L'étude des polluants véhiculaires représente ainsi un enjeu scientifique majeur. Comme l'indique le rapport d'Atmo AURA (2017), c'est notamment le cas dans les zones urbaines, où sont concentrées les sources d'émission, les expositions et donc les risques. Les polluants spécifiques à ce secteur sont décrits dans la suite de ce chapitre (partie I.2).

I.2. Polluants émis par le trafic routier

Les polluants issus des transports routiers sont nombreux et divers, et peuvent être regroupés en différentes catégories. Une première catégorie concerne les polluants émis directement à l'échappement (polluants issus des processus de combustion). Certains polluants émis à l'échappement sont réglementés par l'Union européenne, mais de nombreux autres ne le sont pas et contribuent à l'impact du trafic routier à la pollution atmosphérique. Une seconde catégorie concerne les polluants dits hors échappement, provenant des freins ou du contact entre le pneu et la chaussée. Cette partie décrit tout d'abord ces polluants, puis présente les freins méthodologiques limitant l'estimation des émissions du trafic routier.

I.2.1. Émissions des véhicules

Cette partie se focalise sur les polluants primaires, émis directement par les véhicules, en détaillant tout d'abord les polluants réglementés par l'UE, puis les évolutions de parc induites par ces réglementations, et enfin les polluants non réglementés à l'échappement et enfin hors échappement.

I.2.1.1. Polluants réglementés

Tableau I.1. Limites tolérées pour les émissions de polluants réglementés des normes Euro 1 à Euro 6d pour les véhicules particuliers et utilitaires, à motorisation diesel ainsi qu'essence, GPL et GNL (gaz de pétrole liquéfié et gaz naturel liquéfié). Les valeurs sont exprimées en mg/km, sauf pour les PN qui sont exprimées en #/km.

Normes	Euro 1	Euro 2	Euro 3	Euro 4	Euro 5a	Euro 5b	Euro 6b	Euro 6c Euro 6d
Mise en application	01/1993	01/1997 (VP) 10/1997 (VUL)	01/2001	01/2006	01/2011	01/2013	09/2015	09/2018
Procédure	NEDC							WLTP-RDE
Valeurs limites d'émission (en mg/km sauf les PN en #/km)								
Diesel								
NO _x	-	-	500	250	180	180	80	80
CO	2720	1000	640	500	500	500	500	500
HCT	-	-	-	-	-	-	-	-
HCNM	-	-	-	-	-	-	-	-
HC+NO _x	970	700	560	300	230	230	170	170
PM	140	80	50	25	5	4,5	4,5	4,5
PN (#/km)	-	-	-	-	6 x 10 ¹¹	6 x 10 ¹¹	6 x 10 ¹¹	6 x 10 ¹¹
Essence et GPL/GNL								
NO _x	-	-	150	80	60		60	60
CO	2720	2200	2200	1000	1000		1000	1000
HCT	-	-	200	100	100		100	100
HCNM	-	-	-	-	68		68	68
HC+NO _x	970	500	-	-	-		-	-
PM	-	-	-	-	5*		5*	4,5
PN (#/km)	-	-	-	-	-		6 x 10 ¹²	6 x 10 ¹¹

* Pour les voitures à injection directe fonctionnant en mélange pauvre (excès d'oxygène)

Afin de réduire les impacts du trafic routier, l'Union européenne a mis en place dans les années 1990 des normes d'émissions pour certains polluants issus de l'échappement. Ces normes, propres à différentes motorisations et catégories de véhicules, sont données dans la réglementation 715/2007/EC, consolidée en septembre 2020 (European Union, 2020). Elles concernent tout d'abord les véhicules particuliers VP et véhicules utilitaires légers VUL, puis les poids-lourds PL, autobus et autocars, et enfin les 2-roues, tricycles et quadricycles à moteur. Elles sont différentes pour la motorisation diesel et pour les motorisations essence et GPL/GNL (Gaz de Pétrole Liquéfié et Gaz Naturel Liquéfié).

Pour les véhicules particuliers et utilitaires légers, les réglementations commencent avec la norme Euro 1 pour les véhicules mis en service dès 1993. Les polluants concernés sont les oxydes d'azote (NO_x), le monoxyde de carbone (CO), les hydrocarbures totaux (HCT), les hydrocarbures non méthaniques (HCNM), les particules en masse (PM) et les particules en nombre (PN). Seules les particules solides sont considérées dans la norme, avec une limite inférieure fixée à 23 nm de diamètre (Ntziachristos, and Samaras, 2021). Les limites tolérées sont données dans le Tableau I.1 pour les VP et VUL, et dans le Tableau I.2 pour les PL, autobus et autocars. Pour les VP et VUL, la procédure de test correspondait à la réalisation sur banc à rouleaux de cycles NEDC (*New European Driving Cycle*). Cependant, ce cycle est jugé peu représentatif des conditions de conduites réelles. Il est donc remplacé dès la norme Euro 6c par le WLTP (*Worldwide harmonized Light vehicles Test Procedure*), davantage représentatif. Cette procédure s'accompagne de mesures embarquées (RDE pour *Real Driving Emissions*) à l'aide d'un PEMS (*Portable Emission Measurement System*) installé à bord des véhicules.

Les limites fixées pour les VP et VUL ont largement diminué avec l'évolution des normes, notamment pour la motorisation diesel. Ainsi, les limites d'émissions de NO_x ont été divisées par 6 entre les normes Euro 3 et Euro 6 diesel. Ce facteur est de 30 pour les PM entre les normes Euro 1 et Euro 6. En outre, la limite en nombre a été introduite afin de limiter les émissions des particules fines (qui interviennent dans le nombre de particules mais faiblement dans la masse). Cette apparition a lieu dès la norme Euro 5 pour les véhicules diesel et dès la norme Euro 6 pour les véhicules essence. Des diminutions importantes sont également imposées aux PL, avec une limite d'émissions de NO_x divisée par 36 entre les normes Euro 0 et Euro VI.

Tableau I.2. Limites tolérées pour les émissions de polluants réglementés des normes Euro 0 à Euro VI pour les poids lourds, autobus et autocars. Les valeurs sont exprimées en g/kWh.

Normes	Euro 0	Euro I	Euro II	Euro III	Euro IV	Euro V	Euro VI
Mise en application	10/1990	10/1993	10/1996	10/2001	10/2006	10/2009	01/2014
Valeurs limites d'émission (en g/kWh)							
NO_x	14,4	9	7	5	3,5	2	0,4
CO	11,2	1,9	4	2,1	1,5	1,5	1,5
HCT	2,4	1,23	1,1	0,66	0,46	0,46	0,13
Particules	-	0,36	0,15	0,13	0,02	0,02	0,01

Afin d'adapter les émissions véhiculaires aux limites fixées par la réglementation européenne, les constructeurs ont développé des technologies de dépollution installées directement dans la ligne d'échappement des véhicules. Ces technologies et l'évolution du parc roulant sont décrites dans la suite de cette partie (I.2.1.2).

I.2.1.2. Parc roulant et technologies de dépollution

Les technologies de dépollution ont été développées pour cibler des polluants spécifiques des motorisations diesel et essence. Ces motorisations représentent un fort intérêt du fait de leur omniprésence au sein du parc roulant français, qui est représenté sur la Figure I-3 d'après (André et al., 2021). Parmi les poids lourds (PL-bus-cars), qui représentent 1,4 % des véhicules, la motorisation diesel est présente sur 98,3 % des véhicules. Pour les VUL, qui représentent 14,8 % du parc roulant, 96,6 % des véhicules sont de motorisation diesel. Enfin, pour les VP, qui couvrent la grande majorité du parc roulant (74,7 %), la motorisation diesel est la principale (58,3 %) et est suivie de la motorisation essence (38,7 %). La catégorie 2-roues inclut plusieurs types de véhicules (motocyclettes, quadricycles, etc.). Elle représente toutefois un intérêt limité, car bien que représentant près de 10 % du parc en termes de nombre de véhicules, sa contribution aux Véh.km n'est que de 1,8 % (les véhicules-kilomètres Véh.km sont le produit du nombre de véhicules avec les kilomètres annuels parcourus).

La première technologie développée pour la motorisation diesel est le catalyseur d'oxydation (DOC pour Diesel Oxidation Catalyst). Il s'agit d'un catalyseur permettant d'oxyder le CO, les HC imbrûlés, mais également les composés présents sous forme particulaire. Les DOC ont une efficacité limitée lorsque le moteur est froid, ce qui peut induire des surémissions de polluants notamment lors de la phase de démarrage. De plus, pour répondre à la norme Euro 5, les véhicules diesel sont équipés de filtres à particules (FAP). Pendant le fonctionnement, les gaz d'échappement passent à travers la structure poreuse du FAP, ce qui permet de retenir les particules avec une très bonne efficacité, de supérieure à 90 % (Yamada et al., 2017). Ce fonctionnement entraîne une accumulation de suie sur le FAP, qui doit régulièrement être régénéré. Les régénérations doivent avoir lieu à environ 650 °C, une température rarement atteinte (Mamakos and Martini, 2011). Des catalyseurs sont alors ajoutés pour réduire cette température. Une première option est de recouvrir les parois du FAP avec un catalyseur, il s'agit alors de FAP « catalysés ». Une seconde option est de l'ajouter directement dans le carburant, il s'agit alors de FAP « additivés ». Enfin, pour réduire les émissions de NO_x des véhicules diesel, deux approches ont été développées. La première est la recirculation des gaz d'échappement (RGE), qui consiste à envoyer une partie des gaz d'échappement vers le collecteur d'admission avant la combustion. Ceci permet au moment de la combustion d'abaisser la température et donc la formation des NO_x. L'efficacité limitée de cette technique a entraîné à partir de la norme Euro 6 le développement des technologies LNT (Lean NO_x Trap) et SCR (Selective Catalytic Reduction). Le LNT permet de piéger les NO_x, puis avec un léger ajout de carburant de les convertir en CO₂ et N₂. Le SCR convertit directement les NO_x en N₂ à l'aide d'urée synthétique. Il existe actuellement un manque de connaissances sur les émissions issues des véhicules diesel les plus récents, équipés des diverses technologies de FAP et réducteurs de NO_x.

Les véhicules essence sont depuis la norme Euro 1 équipés de catalyseurs trois voies (TWC pour Three-Way Catalyst). Ceux-ci permettent de réduire les émissions de CO, de HC et de NO_x. À partir de la norme Euro 4, la motorisation à injection directe (ID) apparaît et se généralise avec les normes Euro 5 et Euro 6. Celle-ci a pour objectif de réduire la consommation de carburant par rapport à la méthode d'injection multipoint (PFI pour Port Fuel Injection). Une réduction de près de 15 % des émissions de CO₂ a été observée dans une étude (Saliba et al., 2017). La motorisation à injection directe (ID) induit cependant une hausse des émissions de particules, et les véhicules essence ID sont donc dès la norme Euro 6c équipés de FAP. Les FAP essence semblent permettre de réduire efficacement les émissions de particules, de 30 à 90 % environ (Jang et al., 2018). De plus, les régénérations ont lieu plus

facilement que sur les véhicules diesel du fait de la température plus élevée. Celles-ci peuvent donc être spontanées et avoir lieu dans davantage de conditions que les régénérations des FAP diesel (qui ont généralement lieu lorsque le régime moteur est élevé et constant, sur autoroute par exemple). Cependant, cette technologie est récente, et peu d'études ont encore été réalisées pour caractériser son impact sur les émissions de certains polluants (particules fines, composés précurseurs).

Ces technologies sont désormais largement répandues au sein du parc roulant. Parmi les VP, 31 % sont des véhicules diesel équipés de FAP (Euro 5 et Euro 6), et 12 % sont également équipés d'un système LNT ou SCR (Euro 6). La part de VP essence Euro 5 et Euro 6, qui ont vu la généralisation de l'injection directe, est de 21 % (13 % pour les Euro 6 seuls, pour lesquels des FAP essence sont également présents). Pour les VUL et PL-bus-cars, la part du diesel est majoritaire, et les véhicules sont plus récents que les VP. Ainsi, les VUL sont à hauteur de 56 % des diesel équipés de FAP, dont la moitié sont des Euro 6 également équipés de LNT/SCR. Pour les PL-bus-cars, 62 % sont des Euro 5 et Euro 6 (répartition égale).

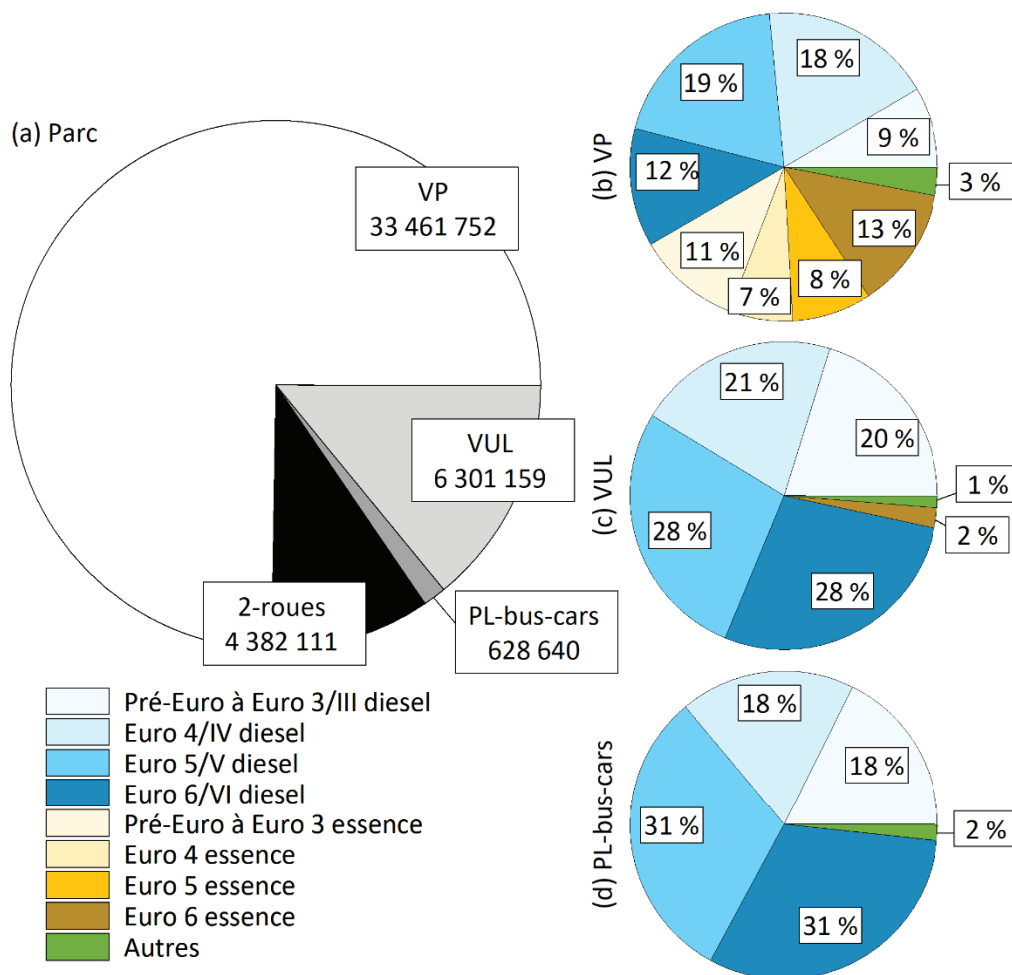


Figure I-3. Répartition du parc statique français en 2019 (André et al., 2021) en termes de nombre de véhicules, par catégorie (a) puis par norme Euro pour les VP (b), VUL (c) et PL-bus-cars (d), pour les motorisations diesel (nuances de bleu), essence (nuances d'orange) et autres (vert). Les étiquettes en (a) donnent le nombre de véhicules pour chaque catégorie. Les normes pré-Euro à Euro 3/III sont rassemblées.

Le développement technologique sur les motorisations principales est donc un moyen d'action pour réduire les émissions de polluants réglementés par le trafic routier. Un second moyen est le développement de motorisations alternatives, comme l'électrique, l'hybride ou encore le gaz naturel pour véhicules. Ces motorisations alternatives sont souvent associées à des émissions de polluants ou à des consommations moindres. Parmi les motorisations alternatives au diesel et à l'essence, les motorisations électriques et hybrides sont les principales au sein des VP. Elles représentent 82 % des VP hors essence et diesel, et sont suivies du GPL (15 %). Le Gaz Naturel pour Véhicules (GNV) est très peu répandu (< 1 %). Pour les VUL, les motorisations alternatives au diesel et à l'essence sont principalement l'électrique et l'hybride (80 %), mais contrairement aux VP, le gaz naturel est bien développé (20 %). Pour les PL-bus-cars, la motorisation alternative majoritaire est le GNV, dont la part est de 88 % pour les PL, 53 % pour les bus et 53 % pour les cars. Les autres motorisations alternatives sont quasi exclusivement l'électrique et l'hybride, dont les parts respectives sont de 12 % (PL), 46 % (bus) et 46 % (cars). Ces motorisations alternatives demeurent minoritaires sur l'ensemble du parc, mais leur part est susceptible d'augmenter significativement avec la mise en place de mesures contraignantes pour les véhicules essence et diesel. Ces mesures contraignantes sont par exemple le développement des Zones à Faibles Émissions (ZFE), ou la fin annoncée par le parlement européen de la vente des moteurs thermiques en 2035.

La motorisation GNV se développe et est encouragée, notamment pour les catégories PL-bus-cars. À titre d'exemple, 78 % des bennes à ordures ménagères étaient à Paris en 2016 de motorisations GNV (ADEME, 2017). Par ailleurs, le réseau de transports en commun lyonnais s'équipe depuis 2019 de bus au BioGNV (SYTRAL). Le GNV est encore très peu répandu au sein des VP, mais son développement est encouragé, notamment à travers des aides financières pour compenser le surcoût lié au prix des véhicules (ADEME, 2022). Le développement de la motorisation GNV est principalement motivé par des arguments environnementaux, avec des réductions d'émissions de particules et de NO_x (ADEME, 2017; SYTRAL). De plus, le GNV est considéré plus sobre en termes d'émissions de CO₂. Les émissions de méthane sont en revanche plus élevées (du fait de la composition du gaz) mais ceci est négligeable s'il s'agit de BioGNV. En effet, le BioGNV est obtenu par récupération du méthane issu de la fermentation de déchets organiques, qui aurait quoi qu'il arrive été émis dans l'atmosphère. Ces émissions importantes de méthane pourraient également contribuer à la formation d'aérosols secondaires (Bianchi et al., 2016). Cependant, des incertitudes existent sur les émissions réelles issues des véhicules GNV. Giechaskiel et al. (2019) ont notamment montré qu'en incluant les particules non mesurées selon la norme (10 à 23 nm de diamètre), les émissions totales des GNV pourraient être plus que doublées. Ces émissions pourraient être causées par des contaminants externes au carburant, comme les huiles de lubrification (Distaso et al., 2020). De plus, les émissions de composés précurseurs et l'impact sur les particules secondaires liées à cette motorisation sont très peu documentés. Le GNV est donc une motorisation en développement, mais dont les émissions de polluants sont encore mal caractérisées. Il est ainsi important de mieux documenter l'impact de cette motorisation sur la pollution particulaire.

L'étude de Giechaskiel et al. (2019) soulève également la question des polluants non réglementés comme les particules de diamètre inférieur à 23 nm. De nombreuses incertitudes existent sur les émissions de ces polluants par le parc roulant, que ce soit pour les motorisations classiques comme l'essence ou le diesel, ou pour les motorisations alternatives. Il existe donc à ce jour un manque de connaissances sur l'impact des technologies les plus récentes (pour le diesel et l'essence) sur les émissions de particules (notamment les PUF), ainsi que sur d'autres polluants comme les composés

organiques. Ce manque de connaissance est également vrai pour certaines motorisations en développement comme le GNV.

Par ailleurs, la hausse de la part de véhicules électriques induit notamment le besoin de mieux caractériser les polluants dits hors échappement, principalement issus des freins ou du contact avec la chaussée. Les polluants non réglementés sont décrits en détails dans la suite de ce chapitre, tout d'abord en se focalisant sur les polluants issus des processus de combustion, puis sur les polluants hors échappement.

I.2.1.3. Polluants non réglementés à l'échappement

En marge des polluants réglementés par l'Union européenne qui sont bien connus, et dont les émissions ont été réduites depuis l'apparition des normes, le trafic routier est responsable d'émissions de nombreux autres polluants. Ces polluants moins connus contribuent aux impacts de ce secteur à la pollution atmosphérique.

- Particules fines et granulométrie

D'après les réglementations actuelles sur les émissions véhiculaires, seules les particules de diamètre supérieur à 23 nm sont prises en compte (Ntziachristos, and Samaras, 2021). Une part importante des particules ultrafines (PUF), soit les particules de diamètres inférieur à 100 nm ($PM_{0.1}$), ne sont donc pas comptabilisées lors des mesures d'émissions. Du fait de leur petit diamètre, ces particules peuvent pénétrer profondément dans le système respiratoire. L'exposition à ces particules induit des effets néfastes sur la santé, chez les personnes ayant déjà des problèmes de santé mais également chez les individus en bonne santé (Knibbs et al., 2011). Le trafic routier est une source importante de PUF (Louis et al., 2017, 2016; Martinet et al., 2017). Giechaskiel et al. (2019) ont notamment montré que les particules de diamètres compris entre 10 et 23 nm pouvaient représenter une part importante des particules prises en compte dans la réglementation (26-31 % pour le diesel, 74 % pour l'essence à injection directe, 14-47 % pour l'essence à injection multipoint et 127-152 % pour le GNV). La mesure des PUF est donc un levier important pour mieux caractériser la contribution du trafic routier à la pollution particulaire. Les PUF ne contribuent que faiblement à la masse particulaire, mais représente la majorité du nombre de particules. Il est donc judicieux de les quantifier en termes de nombre.

- Carbone-suie

Le carbone-suie, ou *Black Carbon* (BC), désigne la suie présente en phase particulaire, issue des processus de combustion incomplète dans le moteur. Le trafic routier est le principal secteur responsable des émissions de BC en France (Figure I-3). Or, ce composé a des impacts importants, notamment sur le climat, en induisant un forçage radiatif positif (IPCC, 2022). Une étude a montré que son impact radiatif pouvait même être renforcé dans des conditions de forte pollution atmosphérique, comme ça peut être le cas dans les zones urbaines des pays développés ou en développement (Peng et al., 2016). En outre, le BC a des impacts sur la santé humaine. Il a été montré que le BC pouvait contribuer au lien existant entre les $PM_{2.5}$ et le cancer du poumon (Lequy et al., 2021).

▪ Composés organiques

Le trafic routier est également une source de composés organiques (6 % des COVNM d'après Citepa (2021)), du fait des processus de combustion. Ceux-ci peuvent être présents en phase gazeuse (Marques et al., 2022) mais également en phase particulaire (Kostenidou et al., 2021). Les principaux composés organiques du trafic routier étudiés dans des études de référence (Deng et al., 2020; Lu et al., 2018; Xu et al., 2020; Zhao et al., 2016, 2015) sont les alcanes et cycloalcanes, les composés aromatiques, et les hydrocarbures aromatiques polycycliques. Certains exemples de composés sont présentés sur la Figure I-4. Les alcanes correspondent aux hydrocarbures aliphatiques formés de chaînes carbonées linéaires ou ramifiées (Figure (a)). Les cycloalcanes sont les équivalents alicycliques des alcanes, et correspondent à ces chaînes carbonées cycliques comme le cyclohexane (Figure (b)). Les composés aromatiques comportent un ou plusieurs cycles aromatiques. Les principaux composés aromatiques monocycliques sont le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes (ortho, méta, para), regroupés sous l'étiquette BTEX (Figure (c)). Il existe par ailleurs d'autres ramifications du benzène qui complètent la famille des composés aromatiques monocycliques. Il existe également des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), comportant plusieurs cycles aromatiques. Le plus simple HAP, le naphthalène, est composé de 2 cycles aromatiques (Figure (d)). De nombreux autres familles de composés organiques atmosphériques existent. C'est le cas par exemple des composés carbonylés, comportant une double liaison entre un atome de carbone et un atome d'oxygène. Les aldéhydes ou les cétones font partie des composés carbonylés.

Les composés organiques peuvent être classés selon leur volatilité, une propriété qui intervient notamment dans la répartition entre les phases gazeuse et particulaire. La volatilité est définie selon la concentration effective de saturation d'un composé C^* , qui représente la concentration au-delà de laquelle un composé rejoindra spontanément la phase particulaire. Robinson et al. (2007) ont proposé une classification des volatilités basée sur C^* , qui sert de référence actuelle. Les principales classes sont ainsi les COV (Composés Organiques Volatils), les COVI (Composés Organiques à Volatilité Intermédiaire) et les COSV (Composés Organiques Semi-Volatils). Les gammes de valeurs de C^* correspondantes sont 10^7 à 10^{11} $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (COV), 10^3 à 10^6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (COVI) et $< 10^2$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (COSV). Les COSV pour lesquels $C^* < 10^1$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ sont parfois appelés composés organiques à faible volatilité. Afin de faciliter l'utilisation de classes de volatilité, une équivalence en terme de nombre d'atomes de carbone est utilisée dans certaines études (Zhao et al., 2016, 2015). Ainsi, les COV correspondent à des alcanes linéaires ayant moins de 12 atomes de carbone, les COVI aux alcanes allant de C12 à C22, et les COSV aux alcanes à partir de C23.

Les composés organiques émis par le trafic routier sont des polluants importants, notamment du fait de leur contribution à la formation des particules dites secondaires. Les processus d'évolution des particules, et le rôle des composés organiques sont décrits dans la suite de ce chapitre.

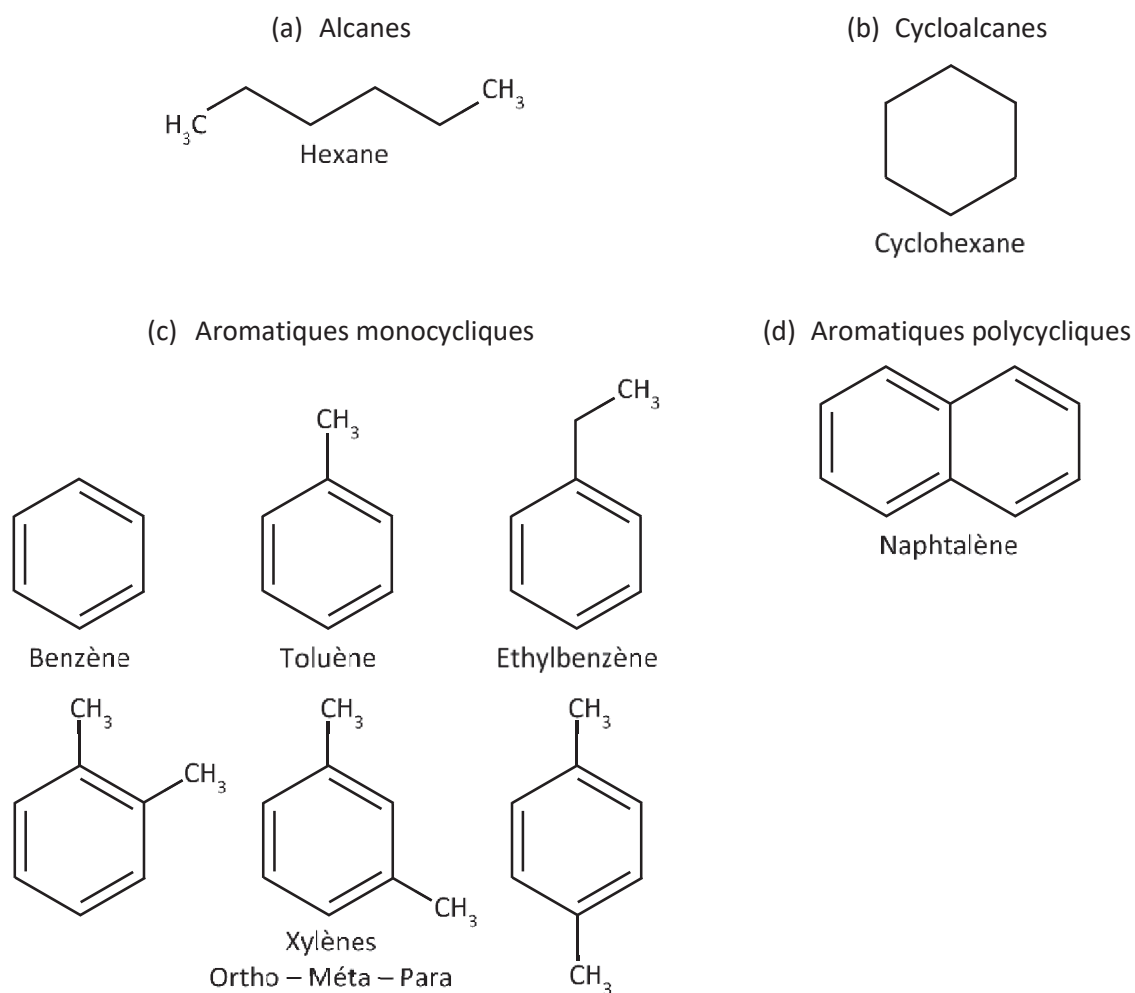


Figure I-4. Principales familles des composés organiques émis par le trafic routier : les alcanes (a), les cycloalcanes (b), les composés aromatiques monocycliques (c) et les composés aromatiques polycycliques (d).

I.2.1.4. Polluants hors échappement

Au-delà des polluants issus des processus de combustion dans le moteur, le trafic routier est émetteur de polluants dits hors échappement, issus notamment des freins, du contact avec la chaussée et de la remise en suspension. Ces polluants suscitent un intérêt croissant depuis plusieurs années. Ceci est notamment dû à leur part, aujourd'hui estimée à environ 90 % des PM_{10} et 85 % des $PM_{2,5}$ du trafic (Timmers and Achten, 2016), qui est susceptible de croître avec la baisse des émissions à l'échappement. Cette tendance va s'accroître avec la hausse de l'électrification du parc, car les polluants hors échappement sont les seuls polluants émis par les véhicules électriques. De plus, du fait du poids des batteries, les véhicules électriques sont en moyenne 24 % plus lourds que leurs équivalents à motorisation thermique (Timmers and Achten, 2016). Or, le poids est un facteur déterminant en termes d'émissions hors échappement. Les polluants hors échappement sont principalement des particules, nommées PHE pour Particules Hors Échappement.

Une première source de PHE est l'abrasion des freins lors des phases de freinage. En condition urbaine, les PM_{10} issues des véhicules particuliers pourraient provenir pour 16 à 55 % des freins (Hooftman et al., 2016). Les PHE issues des freins viennent à la fois des plaquettes de freins (70 %) et des disques (Beji et al., 2020). L'absence de systèmes de freinage régénératif sur un véhicule électrique peut induire des émissions hors échappement comparables voire supérieures aux particules totales (échappement et hors échappement) émises par les équivalents à motorisation thermique (Liu et al., 2021; Timmers and Achten, 2016). Une seconde source de PHE est le contact entre les pneus et la chaussée. Celle-ci désigne les particules venant de l'abrasion des pneus ou de la chaussée lors du passage du véhicule, mais également de la remise en suspension des particules présentes sur la chaussée. Les particules liées à l'abrasion, dont les émissions varient selon les marques de pneus (Grigoratos et al., 2018), ont des tailles de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Celles remises en suspension ont des tailles de quelques dizaines de micromètres (Beji et al., 2020). Dans des cas de manœuvres spécifiques, induisant une forte sollicitation des pneus, certaines particules ultrafines d'environ 30-60 nm, issues de l'abrasion, ont été mesurées par Mathissen et al. (2011). Le bilan des émissions hors échappement indique que l'usure des pneus pourrait représenter 5 à 30 % des PHE (Hooftman et al., 2016), et que la remise en suspension pourrait être la source principale d'émissions (Piscitello, 2021). Les processus d'émission des PHE dépendent principalement de la vitesse du véhicule, de l'intensité et de la répétitivité des freinages, ainsi que de l'état et la nature de la chaussée.

Par ailleurs, les émissions hors échappement concernent également les composés organiques. Les COV ainsi émis proviennent des solvants présents dans les produits de nettoyage (lave-glace) et de dégivrage. Ces émissions dominent à ce jour les émissions de COV du trafic au Royaume-Uni (Harrison et al., 2021).

Des discussions sont en cours pour inclure dans la future norme Euro 7 des limites d'émissions hors échappement (European Commission, 2022). Celles-ci concerneraient notamment les particules issues des pneus et des freins. Ces régulations nécessitent toutefois au préalable une phase d'harmonisation de la méthodologie de mesure de ces polluants.

I.2.2. Difficultés méthodologiques de mesure des émissions

La mesure des émissions du trafic routier est un levier essentiel pour estimer la contribution du trafic routier à la pollution particulaire. Cependant, certains paramètres ou freins méthodologiques limitent cette estimation. Tout d'abord, il est difficile de prendre en compte la diversité du parc roulant lors de l'étude des émissions. Ensuite, la mesure de certains polluants comme les composés organiques dépend fortement des conditions d'échantillonnage, et le traitement analytique de ces mesures peut induire d'importants écarts selon la méthodologie utilisée. Ces deux aspects sont développés ci-dessous.

I.2.2.1. Difficultés liées à la prise en compte de la diversité du parc roulant

Deux approches principales existent pour mesurer les émissions du trafic routier. La première consiste à étudier individuellement des véhicules spécifiques, alors qualifiés de « mono-sources ». Cette approche présente l'avantage de focaliser l'étude des émissions sur des paramètres spécifiques sélectionnés en amont, comme la motorisation, les technologies de dépollution ou les conditions de conduite. Ceci est généralement effectué en laboratoire à l'aide d'un banc à rouleaux, et consiste à placer un véhicule sur un ou deux rouleaux en rotation en adaptant la vitesse selon des cycles prédéfinis. Cette méthode a été largement utilisée depuis plusieurs années (Kostenidou et al., 2021; Liu et al., 2017; Louis et al., 2017, 2016; Marques et al., 2022; Zhao et al., 2016, 2015). Elle permet de placer le véhicule dans des conditions contrôlées, comme l'ont fait Giechaskiel et al. (2022) en étudiant les émissions dans des conditions particulières de température, de conduite ou d'utilisation du véhicule. Un intérêt majeur de ce type d'étude et de pouvoir répéter les conditions, ce qui offre une bonne reproductibilité des résultats et permet l'observation d'événements ponctuels comme la régénération des FAP. Le travail en laboratoire permet également d'associer la mesure des émissions à d'autres aspects de la recherche (installation de divers analyseurs, tests de nouveaux protocoles de mesure, couplage avec des chambres de simulation atmosphérique, etc.). Il est toutefois important de veiller à utiliser des cycles de conduite représentatifs de conditions réelles, comme c'est le cas avec les cycles Artémis ou WLTC. En effet, l'utilisation de l'ancien cycle d'homologation NEDC induisait une sous-estimation conséquente des émissions de polluants par rapport aux émissions réelles. De plus, la diversité du parc est telle qu'il n'est pas possible de tester l'intégralité des types de véhicules existant, ce qui induit un manque de connaissances sur certains véhicules moins testés, comme les véhicules utilitaires légers ou certaines motorisations alternatives (comme le GNV). Enfin, les défauts d'entretien des véhicules peuvent induire d'importants écarts dans les émissions, ce qui est difficilement analysable avec des véhicules considérés individuellement.

Une seconde approche pour l'étude des émissions du trafic routier consiste à considérer un parc hétérogène en circulation réelle. Cette approche permet de prendre en compte la diversité du parc roulant et d'avoir des résultats représentatifs de conditions réelles de conduite. Les émissions « *in situ* » de polluants pour un parc réel en circulation peuvent être estimées à l'aide d'analyseurs placés directement à proximité du trafic, en calculant un facteur d'émission moyen à l'aide d'un traceur. Cette méthode a été beaucoup utilisée dans des tunnels, afin de s'affranchir des polluants de sources externes au trafic routier. Des mesures sur sites ouverts ont également été développées, afin de diversifier les conditions de trafic et de circulation. Ceci nécessite d'utiliser un traceur des émissions du trafic routier, ainsi que la mesure de concentrations de fond ambiant, afin d'estimer les facteurs d'émission du parc en circulation seulement. Les NO_x sont un traceur couramment utilisé. Le parc est

également caractérisé, en termes de catégorie de véhicules, motorisation, norme et vitesse de circulation. Ainsi, les différences de concentration obtenues pour chaque polluant sont converties en facteurs d'émission, en se basant sur le facteur d'émission de NO_x calculé avec le logiciel COPERT en renseignant les informations sur le parc enregistré. Ces mesures ont notamment été développées dans la thèse de Simon Martinet (Martinet, 2020), avec des expérimentations réalisées en tunnel et en zone urbaine (à Nantes et à Lyon). Cette méthode de mesure est soumise à des contraintes comme les conditions météorologiques ou les conditions de circulation, mais permet de caractériser les émissions pour un parc diversifié et dans des conditions de circulation réelles. Elle présente également l'avantage de pouvoir placer de nombreux analyseurs en bord de route, sans se limiter à l'étude des principaux polluants. Le fait de travailler sur un site fixe offre par ailleurs la possibilité de coupler les études avec des analyses complémentaires, comme l'étude du vieillissement des particules en chambre de simulation atmosphérique.

Ces deux approches présentent respectivement des avantages et des inconvénients. La première permet d'étudier des technologies spécifiques dans des conditions répétables, mais se limite à un nombre restreint de véhicules testés dans des conditions simulées. La seconde ne permet pas une analyse fine à l'échelle véhiculaire, mais présente l'avantage de prendre en compte la diversité du parc et de se placer dans des conditions réelles. Les résultats respectifs de ces deux méthodologies peuvent donc représenter une complémentarité intéressante pour tenir compte à la fois des spécificités des véhicules et de leur diversité.

I.2.2.2. Difficultés liées à la mesure des composés organiques

Une seconde difficulté pour quantifier les émissions du trafic routier concerne la mesure des composés organiques, notamment des COVI et COSV. Cette difficulté résulte souvent en l'exclusion de nombreux composés des inventaires d'émission et donc des modèles de qualité de l'air. Elle concerne d'une part l'impact des conditions d'échantillonnage, et d'autre part la méthodologie analytique.

▪ Impacts des conditions d'échantillonnage

Les composés organiques présentent la particularité de se répartir dynamiquement entre les phases gazeuse et particulaire. Cette répartition est décrite par l'Équation I-1 (Seinfeld and Pandis, 2016), selon laquelle elle dépend de la concentration effective de saturation C^* , mais aussi de la concentration totale d'aérosols organiques C_{OA} . Ce dernier paramètre dépend notamment de la dilution. Lors de mesures d'émissions, les composés organiques sont généralement prélevés directement en sortie de pot d'échappement, avec un facteur de dilution dans un ordre de grandeur compris entre 1 et 100 environ. Or, dans l'atmosphère, la dilution subie par les polluants en sortie de pot d'échappement sont de l'ordre de 1000-4000 (Shi et al., 2002; Zhang and Wexler, 2004). Ainsi, la concentration élevée d'aérosols organiques lors des mesures en laboratoire (du fait du facteur de dilution faible par rapport à la dilution atmosphérique) favorise la présence des composés organiques en phase particulaire par rapport à la phase gazeuse. Ceci entraîne une sous-estimation des émissions de COVI et COSV gazeux, qui sont parfois considérés comme non volatils et inclus parmi les particules primaires. Ceci se traduit par une surestimation des émissions d'aérosols organiques primaires (AOP), et par conséquent une sous-estimation de la formation d'aérosols organiques secondaires (AOS).

Cet impact pourrait être limité en effectuant des mesures en bord de route selon la méthodologie *in situ*, après que les polluants aient subi une dilution atmosphérique réelle. Pour les études en

conditions de laboratoire, au cours desquelles le ratio de dilution peut difficilement être augmenté, une solution pourrait consister à chauffer les lignes de prélèvements afin de favoriser la présence des composés en phase gazeuse. Ceci nécessiterait toutefois une évaluation de la répartition par phases des composés selon les conditions sélectionnées.

Équation I-1. Fraction particulière X_p d'un composé i , selon sa concentration effective de saturation C^* et la concentration d'aérosol organique C_{OA} .

$$X_{p,i} = \left(1 + \frac{C_i^*}{C_{OA}}\right)^{-1}$$

▪ Traitement analytique

Une méthode bien adaptée à la mesure des composés organiques est la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS). Cette méthode répandue (Drozd et al., 2019; Kostenidou et al., 2021; Marques et al., 2022; Zhao et al., 2016, 2015) s'applique aux composés organiques prélevés par adsorption sur des supports solides (charbons actifs, noirs de carbone graphité, polymères carbonés, polymères organiques, etc.). Elle consiste à désorber les composés piégés sur les supports, puis à les introduire dans une colonne chromatographique, qui comporte une phase stationnaire et est balayée par une phase mobile. Les composés organiques interagissent avec la phase stationnaire, selon des affinités propres à chaque molécule. Ils sont ainsi séparés, et chaque molécule parcourt la colonne avec un temps qui lui est propre (le temps de rétention). Ensuite, en sortie de colonne, les composés séparés sont détectés par un spectromètre de masse. Ils sont pour cela ionisés par impact électronique, puis les ions formés sont séparés à l'aide d'un champ électromagnétique selon leur rapport de masse sur charge m/z (par exemple avec un quadripôle). Les ions sont détectés et quantifiés en sortie du champ électromagnétique, ce qui permet d'obtenir un signal spectral (en termes de m/z) pour chaque molécule sortant de la colonne chromatographique. Le signal total (tous ions confondus) est appelé le *Total Ion Current* (TIC). L'analyse peut également se faire en filtrant le signal selon des rapports masse sur charge spécifiques. Notamment, certains rapports m/z sont caractéristiques de familles ou molécules. Ainsi, le rapport $m/z = 57$ peut être caractéristique des alcanes, $m/z = 91$ des aromatiques, $m/z = 83$ des cycloalcanes, $m/z = 78$ du benzène et $m/z = 128$ du naphthalène (Kostenidou et al., 2021; Marques et al., 2022; Zhao et al., 2015).

L'analyse des chromatogrammes obtenus comporte tout d'abord une étape de sélection des pics d'intérêt, par exemple avec un critère tel que la limite de détection (LD). Ensuite, les pics sélectionnés doivent être identifiés. L'identification peut être réalisée à l'aide d'étalons contenant une molécule connue. Leur analyse permet de déterminer le temps de rétention et la signature spectrale propres à la molécule en question. Ces informations sont utilisées pour identifier avec certitude les pics correspondant à ces mêmes temps de rétention et signature spectrale. Cependant, le nombre de molécules qui peuvent ainsi être identifiées est restreint en comparaison de la quantité de composés présents dans un échantillon. Les composés non identifiés d'un chromatogramme sont qualifiés de « *Unresolved Complex Mixture* » (UCM). Une partie de l'UCM peut être identifiée différemment, avec une incertitude plus importante, selon une méthode de « pseudo-identification ». Celle-ci se base sur l'analyse de la signature spectrale d'un pic, en la comparant à des bases de données comme la bibliothèque NIST (National Institute of Standards and Technologies). Ce type d'analyse permet généralement d'identifier la famille chimique de la molécule, mais l'identification exacte du composé ne peut pas être établie avec certitude. Bien qu'il s'agisse d'une pseudo-identification, cette méthode

d'analyse peut être intégrée dans les inventaires d'émission basés sur la famille chimique et non sur le composé exact. L'analyse des chromatogrammes est suivie d'une étape visant à quantifier les composés identifiés. Ceci se fait à nouveau à l'aide d'étalons, comportant des molécules connues. Ces étalons sont analysés avec plusieurs niveaux de concentrations, obtenus après des dilutions successives. Le signal obtenu pour chaque molécule avec différentes concentrations initiales est utilisé pour tracer des courbes d'étalonnage. Des facteurs de réponse sont obtenus à partir de ces courbes d'étalonnage. Ils correspondent à un coefficient reliant le signal obtenu pour une molécule et la masse de ce composé au sein de l'échantillon analysé. À nouveau, seuls les composés présents dans les étalons peuvent en principe être quantifiés. Cependant, des hypothèses peuvent être formulées pour attribuer à une molécule le facteur de réponse d'un composé étalonné, mais ces méthodes induisent des incertitudes supplémentaires sur les résultats obtenus.

Ainsi, les étapes de tri, d'identification et de quantification des pics extraits sur les chromatogrammes représentent une difficulté méthodologique, qui limite considérablement le nombre de composés mesurés. Ceci entraîne une sous-estimation des émissions de composés organiques, notamment des COVI et COSV qui ont été moins étudiés que les COV. La majorité des COVI et COSV ne sont ainsi pas quantifiés avec les méthodes chromatographiques classiques (Lu et al., 2018; Zhao et al., 2014). Les études se focalisent généralement sur les émissions de certains COVI ou COSV spécifiques, comme les alcanes linéaires ou certains HAP. Une méthode présentée dans Zhao et al. (2014), basée sur Fraser et al. (1997), vise à quantifier les COVI de l'UCM. Pour cela, le facteur de réponse de l'alcane linéaire le plus proche en termes de temps de rétention est appliqué à l'ensemble des pics présents sur le TIC. Tout d'abord, la gamme de temps de rétention des COVI est divisée en plusieurs canaux, appelés « *bins* », centrés autour des alcanes linéaires identifiés. Le fait de faire correspondre les canaux au temps de rétention est possible car une relation quasi linéaire existe pour les hydrocarbures entre la volatilité (représentée par C^*) et le temps de rétention (Presto et al., 2012; Zhao et al., 2014). Ensuite, l'aire obtenue sur le TIC pour chaque canal est divisée par le facteur de réponse de l'alcane linéaire du canal, corrigé par la fraction que représente le rapport $m/z = 57$ parmi le TIC sur ce canal. Cette méthode permet de mieux représenter la masse de COVI, en intégrant ceux non identifiés présents dans l'UCM. Aussi, le fait de baser ce calcul sur l'aire obtenue par le TIC et non par filtration d'un ion spécifique entraîne l'inclusion de tous les COVI, quelle que soit leur famille chimique, notamment les composés oxygénés. Cependant, certains composés oxygénés ont des facteurs de réponse plus faibles que les alcanes (Zhao et al., 2014), donc utiliser le facteur de réponse de l'alcane linéaire induit une sous-estimation des COVI. Aussi, cette méthode ne permet pas de connaître la proportion de chaque famille chimique parmi les COVI.

Le développement des méthodologies d'échantillonnage et d'analyse des polluants pourrait permettre de mieux connaître l'impact des technologies de dépollution sur les émissions des composés organiques de différentes classes et familles. Ceci est important car les connaissances actuelles se limitent souvent à leur impact sur les émissions de composés spécifiques, ce qui limite l'estimation de la contribution du trafic routier aux particules secondaires.

I.3. Évolution atmosphérique des particules du trafic routier

La partie précédente a présenté les polluants dits primaires, émis directement par le trafic routier. Une fois dans l'atmosphère, ces polluants évoluent du fait de processus physicochimiques et photochimiques. C'est notamment le cas des particules, qui peuvent être formées ou bien évoluer, menant aux particules qualifiées de secondaires. Les processus de formation et d'évolution dépendent d'une part des précurseurs gazeux, notamment des composés organiques, dont la volatilité peut diminuer sous l'effet de la photochimie et de processus d'oxydation. Les particules ainsi formées correspondent aux aérosols organiques secondaires (AOS). L'évolution des particules est également décrite par des processus physiques, pouvant influencer le nombre et la masse des particules atmosphériques. Cette partie présente tout d'abord les processus photochimiques d'oxydation des composés organiques, ainsi que les connaissances actuelles sur la formation d'AOS selon les types de sources et selon la nature des précurseurs. Ensuite, les processus physiques d'évolution sont décrits, ainsi que la distribution des particules atmosphériques résultant des différentes évolutions. Enfin, cette partie présente les freins méthodologiques qui limitent à ce jour l'estimation de la contribution du trafic routier à la pollution secondaire.

I.3.1. Processus d'évolutions physique et photochimique des particules

Les composés organiques sont un constituant majeur des précurseurs gazeux mais aussi des aérosols. Les aérosols organiques (AO) représentent une part significative des particules atmosphériques, et pourraient représenter entre 20 et 90 % (Jimenez et al., 2009; Kanakidou et al., 2005; Murphy et al., 2006; Zhang et al., 2007) des particules de moins de 1 μm (PM_{10}). Ces aérosols organiques sont à la fois des aérosols organiques primaires (AOP), émis directement par les différentes sources dont le trafic routier, et des aérosols organiques secondaires (AOS), formés dans l'atmosphère. Parmi les impacts des aérosols organiques, 50 à 85 % pourraient être dus aux seuls AOS (Jimenez et al., 2009; Zhu et al., 2017). Ainsi, la contribution du trafic routier à la pollution particulaire provient d'une part des particules émises (à l'échappement et hors échappement), mais également de celles qui ont évolué et qui ont été formées par les précurseurs gazeux. Cette section décrit tout d'abord les évolutions photochimiques menant à la formation d'aérosols organiques secondaires, puis les processus physiques régissant l'évolution des particules.

I.3.1.1. Processus d'oxydation et d'évolution photochimique

Dans l'atmosphère, les COV et la majorité des COVI sont présents en phase gazeuse, alors que les COSV sont partiellement et spontanément présents en phase particulaire. Cependant, les composés organiques subissent des processus d'oxydation, donnant lieu à des produits d'oxydation moins volatils. Ces produits sont alors susceptibles de rejoindre la phase particulaire, au même titre que les COSV, selon des processus de nucléation ou condensation décrits dans la section suivante (I.3.1.2).

■ Réactions d'oxydation

Les réactions d'oxydation sont le fait de divers oxydants, et dépendent fortement des conditions atmosphériques dont le rayonnement UV. Le principe de base d'oxydation des COV est décrit dans Atkinson (2000). Ils sont également décrits pour les alcanes et les composés aromatiques dans Srivastava et al. (2022), qui ont réalisé une revue des connaissances actuelles sur la formation d'AOS par les précurseurs organiques anthropiques. Ces deux familles représentent un intérêt particulier car

elles correspondent aux principaux précurseurs anthropiques en zone urbaine. Les réactions d'oxydation atmosphériques sont principalement le fait du radical hydroxyle (HO^\bullet), de l'ozone O_3 et du radical nitrate NO_3 . Le radical nitrate ne joue un rôle que la nuit car sa formation en journée est limitée par la photolyse du NO_2 (Atkinson and Arey, 2003; Seinfeld and Pandis, 2016). Elles sont présentées sur la Figure I-5 d'après Atkinson and Arey (2003). Les COV peuvent être oxydés ou photolysés (sous l'action du rayonnement solaire UV). Pour les alcanes et les composés aromatiques, l'oxydant principal est le radical hydroxyle. Cette oxydation mène à un radical alkyle R^\bullet , qui réagit avec l'oxygène pour former un radical alkyle peroxy RO_2^\bullet . Selon les conditions atmosphériques, notamment la concentration de NO_x , le radical alkyle peroxy peut participer à plusieurs réactions. Les réactions troposphériques ont principalement lieu avec les oxydes d'azote (NO et NO_2) et le radical HO_2 . Si la concentration de NO_x est telle que la réaction dominante est avec le NO , les conditions d'oxydation sont qualifiées de « high- NO_x ». Si c'est la réaction avec HO_2 qui domine, les conditions sont qualifiées de « low- NO_x ». Les limites des conditions « low- NO_x » et « high- NO_x » peuvent être quantifiées selon les ratios de COV et de NO_2 . Ce ratio dépend de la nature chimique des COV, et peut être estimé à partir d'un mix classiquement présent en zone urbaine. Ceci est présenté dans Seinfeld and Pandis (2016), qui, à partir des réactivités du radical hydroxyle avec les COV urbains classiques et avec le NO_2 , estiment une limite à un ratio $\text{COV}:\text{NO}_2$ de 5,5:1. Ainsi, en-deçà de ce ratio, le radical hydroxyle réagit principalement avec les COV, et il s'agit alors de la condition « low- NO_x ». Au-delà de ce ratio, la réaction a principalement lieu avec le NO_2 , définissant la condition « high- NO_x ».

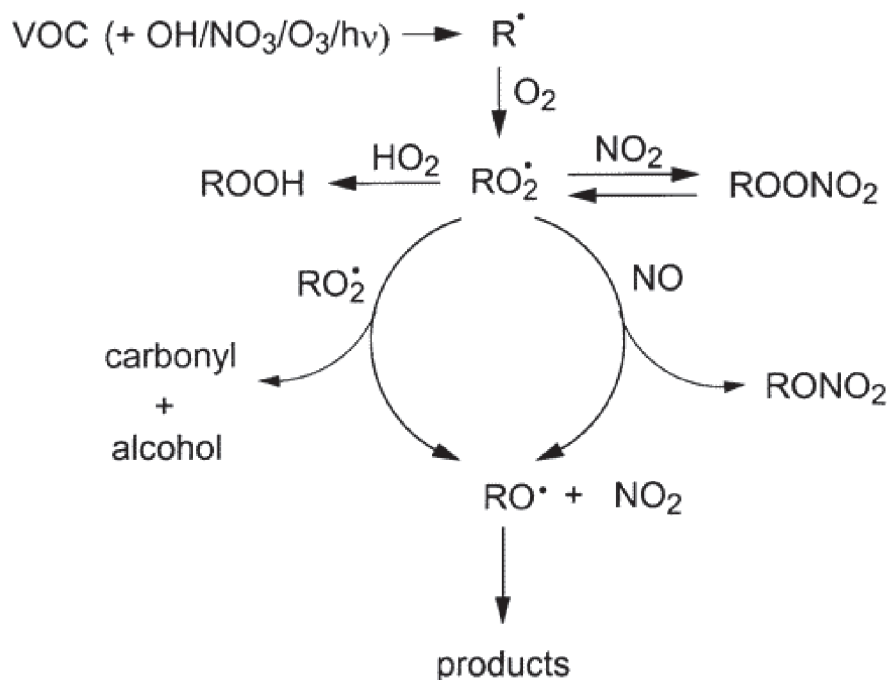


Figure I-5. Processus d'oxydation troposphérique des COV, d'après Atkinson and Arey (2003).

La plupart des réactions d'oxydation entraînent la formation de radicaux alkoxy RO^* . Ces radicaux alkoxy peuvent réagir avec l'oxygène, ou bien subir des réactions de décomposition ou d'isomérisation. Les produits d'oxydation peuvent être des radicaux alkyles R^* (pouvant ainsi entamer un second cycle d'oxydation), ainsi que des composés comportant les groupes fonctionnels hydroxyle, carbonyle, nitrooxy, hydroperoxy, carboxyle ou ester. D'après la synthèse réalisée par Srivastava et al. (2022), les principaux produits d'oxydation des alcanes linéaires et ramifiés sont les alcools, acides carboxyliques, cétones et composés carbonylés (Yong Bin Lim and Ziemann, 2009; Reisen et al., 2005; Ruehl et al., 2013; Srivastava et al., 2022). Pour les composés aromatiques (notamment les BTEX), les principaux produits d'oxydation sont le glyoxal, le méthylglyoxal, des composés dicarbonylés insaturés, des furanones, des phénols, des aldéhydes aromatiques et des acides aromatiques. L'oxydation des HAP donne lieu à des produits d'oxydation oxygénés ou nitrés. Les groupes fonctionnels issus des réactions d'oxydation des composés organiques rendent les molécules davantage polaires, moins volatiles, et donc plus susceptibles de rejoindre la phase particulaire (Seinfeld and Pandis, 2016).

■ Aérosols secondaires anthropiques et biogéniques

Comme indiqué ci-dessus, les aérosols secondaires dépendent de la nature des précurseurs, et donc des sources d'émission. Il est notamment important de distinguer les sources biogéniques et les sources anthropiques. Le principal précurseur biogénique est l'isoprène, qui correspond à environ la moitié des flux totaux de COV (Guenther et al., 1995; Srivastava et al., 2022). Les monoterpènes et les sesquiterpènes, émis par la végétation, sont également des précurseurs biogéniques importants (Hallquist et al., 2009). Les principaux précurseurs anthropiques sont les composés aliphatiques, dont les alcanes, et les composés aromatiques. Un indicateur de la contribution de chaque source est le temps de vie atmosphérique des composés en présence d'oxydants. Ceci est présenté dans Tableau I.3, d'après Seinfeld and Pandis (2016), en présence du radical hydroxyle. Ce tableau montre que les précurseurs anthropiques ont globalement des temps de vie atmosphérique nettement supérieurs à celui des précurseurs biogéniques, de l'ordre de quelques jours contre quelques heures. Ce n'est pas le cas du méthane, dont le temps de vie est très long. Son rôle peut toutefois être significatif du fait de son abondance dans l'atmosphère. Les précurseurs biogéniques sont donc susceptibles de jouer un rôle plus important dans la formation d'AOS. Néanmoins, les sources anthropiques sont prépondérantes en zone urbaine, et peuvent donc contribuer de manière significative à la formation d'AOS. Les études synthétisées dans Srivastava et al. (2022) se focalisent sur ces sources anthropiques, ce qui permet d'en discuter la contribution respective.

Ainsi, il apparaît que les véhicules diesel et essence sont des sources majeures d'aérosols organiques en zone urbaine (Robinson et al., 2007; Schauer, 1996; Schauer et al., 1999; Srivastava et al., 2022). Notamment, les composés aromatiques légers et les HAP pourraient respectivement contribuer à 27 et 54 % des AOS des véhicules diesel (Chan et al., 2009; Srivastava et al., 2022). Toutefois, l'impact des précurseurs émis par les véhicules essence pourrait être plus important que celui lié aux véhicules diesel (Bahreini et al., 2012), notamment du fait d'émissions de COV plus importantes. Il apparaît également que les COVI du trafic routier, qui ne sont que rarement pris en compte dans les modèles, pourraient contribuer à la moitié des COVI de la motorisation diesel. Leur contribution à la formation d'AOS a été estimée à 30 % par Zhao et al. (2014) lors d'une étude sur la formation d'AOS en Californie. Par ailleurs, les autres sources anthropiques contribuent également aux AOS urbains. C'est le cas du secteur résidentiel, notamment à travers la combustion de bois et la cuisine. Le chauffage au bois peut être un contributeur majeur d'AOS, avec une part allant jusqu'à 80 % localement (Bruns et al., 2016;

Srivastava et al., 2022). La cuisine intervient dans la formation d'AOS notamment par la combustion des huiles de cuissons, ce processus étant émetteur d'aldéhydes (Srivastava et al., 2022; Takhar et al., 2021). Enfin, certaines inquiétudes ont été soulevées au sujet de l'impact que pourrait avoir le secteur résidentiel à la formation d'AOS à travers des émissions non liées à ces processus de combustion. Par exemple, les composés des revêtements, adhésifs, produits de nettoyage pourraient avoir une contribution significative à la formation d'AOS (McDonald et al., 2018; Srivastava et al., 2022).

À l'échelle globale, les AOS d'origine biogénique sont les principaux, et représentent 88 TgC/an. L'unité TgC représente des téragrammes de carbone, soit 10^{12} grammes de carbone. Les AOS biogéniques sont suivis des AOS issus de la combustion de biomasse (17 TgC/an), et enfin par les AOS anthropiques (10 TgC/an) (Hallquist et al., 2009; Srivastava et al., 2022). En zone urbaine, les AOS anthropiques sont généralement majoritaires, du fait de la prédominance des sources de précurseurs anthropiques comme le transport. Toutefois, des études ont estimé qu'en été, 60 à 78 % des AOS urbains pouvaient ponctuellement être biogéniques (Ait-Helal et al., 2014; Zhang et al., 2013). Il apparaît donc que la contribution des différentes sources à la formation d'AOS n'est pas clairement établie. En outre, celle-ci est très variable selon la zone géographique (continent, pays, site urbain ou non), les caractéristiques du lieu (proximité du trafic, présence de végétation) et des conditions atmosphériques (saison, température, exposition solaire). Elle dépend également de la concentration et de la nature des précurseurs organiques. Aussi, au-delà de son impact sur la température et le flux solaire, la saison joue un rôle important car les émissions de COV biogéniques varient au cours d'une année. Notamment, les monoterpènes les moins volatils sont émis principalement du printemps à l'automne, alors que les plus volatils comme l' α -pinène et le β -pinène sont émis principalement en été (Llusià and Peñuelas, 2000).

Tableau I.3. Temps de vie atmosphérique en cas de réactions avec le radical HO^\bullet ($[\text{HO}^\bullet] = 1,5 \times 10^6$ molécules/cm³), de plusieurs précurseurs gazeux majoritairement anthropiques ou biogéniques, d'après Seinfeld and Pandis (2016).

	Composé	Temps de vie atmosphérique en cas de réaction avec le radical HO^\bullet
Majoritairement anthropique	n-butane	5,7 jours
	propène	6,6 h
	benzène	12 jours
	toluène	2,4 jours
	m-xylène	7,4 h
	formaldéhyde	1,5 jours
	acétaldéhyde	11h
	acétone	66 jours
Majoritairement biogénique	isoprène	1,7 h
	α -pinène	3,4 h
	β -pinène	2,3 h
	camphène	3,5 h
	2 carène	2,3 h
	3 carène	2,1 h
	d-limonène	1,1 h
	terpinolène	49 min
	méthane	9 ans

- Aérosols secondaires formés avec des précurseurs du trafic routier

La partie précédente indique que les précurseurs anthropiques peuvent donc contribuer significativement à la formation d'aérosols secondaires, notamment en zone urbaine. Elle indique également que la nature chimique des précurseurs joue un rôle important dans les processus de formation.

La revue réalisée par Srivastava et al. (2022) étudie cette dépendance selon la nature chimique, et recense les rendements d'AOS obtenus expérimentalement pour des précurseurs anthropiques spécifiques, de nature aliphatiques (alcanes et cycloalcanes) ou aromatiques. Ces rendements ont été obtenus lors d'études en chambre de simulation atmosphérique, ou bien dans des réacteurs d'oxydation. Les études expérimentales précisent généralement s'il s'agit des conditions high-NO_x ou low-NO_x. Le Tableau I.4 présente les rendements d'AOS obtenus pour des composés anthropiques aliphatiques (alcanes linéaires, ramifiés et cycloalcanes). Il est issu de Srivastava et al. (2022), et ne présente ici que les expérimentations où l'oxydant est le radical hydroxyle (ces réactions étant dominantes en ville).

Les résultats présentés dans le Tableau I.4 montrent que les rendements augmentent significativement entre le C8 et le C15 (Lim and Ziemann, 2005; Srivastava et al., 2022). Ceci a également été observé pour les longues chaînes allant de C10 à C17 en conditions high-NO_x (Presto et al., 2010; Srivastava et al., 2022). De plus, le rendement du C12 linéaire est supérieur à celui 2-méthylundecane (C11 avec une ramification méthyl), lui-même supérieur à celui du 2,3-diméthyldecane (C10 avec deux ramifications méthyl). Ainsi, il apparaît que plus les composés sont ramifiés moins ils sont susceptibles de participer à la formation d'AOS. De plus, il apparaît que les cycloalcanes ont, à nombre de carbone égal, les plus importants rendements. Le rendement d'un cycloalcane est comparable à celui d'un alcane linéaire avec 3-4 atomes de carbone supplémentaires.

Tableau I.4. Rendements de formation d'AOS obtenus en chambre de simulation atmosphérique et en réacteur d'oxydation (*), pour différents types de composés aliphatiques oxydés avec le radical HO^{*} en conditions « low-NO_x » ou « high-NO_x ». Synthèse issue de la revue par Srivastava et al. (2022).

Composés	Rendement massique			Référence	Conditions expérimentales		
	Low-NO _x	High-NO _x	Non précisé		j _{NO2} (min ⁻¹)	[HO [•]] (molé/cm ³)	Temps de réaction
Alcanes linéaires							
C8-C15		0,05-0,56		Lim and Ziemann (2005)	\	(2-3)×10 ⁷	1 h
C6-C17		0-0,877		Lim and Ziemann (2009)	\	3×10 ⁷	1 h
C7	0,044*-0,960*			Li et al. (2019)	\	1,5×10 ⁶	2 min
C10	0,044*-0,960*	0,51	0,25-0,39-0,69-0,96-1,1	Hunter et al. (2014) Lambe et al. (2012) Li et al. (2019) Presto et al. (2010)	0,12 \ \ 0,06	(1-3)×10 ⁷ (8-200)×10 ⁸ 1,5×10 ⁶ \	6-12 h 100 sec 2 min \
C12	0,03-0,044*-0,28-0,960*	0,10-0,23-0,51-0,62		Li et al. (2019) Loza et al. (2014) Presto et al. (2010) Tkacik et al. (2012)	\ 0,2-0,4 0,06 0,06	1,5×10 ⁶ (1-30)×10 ⁶ \ 10 ⁶ -10 ⁷	2 min 18 h \ \
C15		0,51	0,39-0,69-1,1	Lambe et al. (2012) Presto et al. (2010)	\ 0,06	(8-200)×10 ⁸ \	100 sec \
C17		0,51	0,39-0,69-1,1	Lambe et al. (2012) Presto et al. (2010)	\ 0,06	(8-200)×10 ⁸ \	100 sec \
Alcanes ramifiés							
C6-C11		0,040-0,919		Lim and Ziemann (2009)	\	3×10 ⁷	1 h
2-méthylundecane	0,14-0,65	0,05-0,08-0,11-0,61		Loza et al. (2014) Tkacik et al. (2012)	0,2-0,4 0,06	(1-30)×10 ⁶ 10 ⁶ -10 ⁷	18 h \
Hexylcyclohexane	0,14-0,65	0,11-0,61		Loza et al. (2014)	0,2-0,4	(1-30)×10 ⁶	18 h
Cycloalcanes							
C6-8, C10, C12, C15		0,008-0,613		Lim and Ziemann (2009)	\	3×10 ⁷	1 h
C8		0,11-0,25		Tkacik et al. (2012)	0,06	10 ⁶ -10 ⁷	\
C10	1,639*-2,121*	0,11-0,25	0,96-1,37	Hunter et al. (2014) Li et al. (2019) Tkacik et al. (2012)	0,12 \ 0,06	(1-3)×10 ⁷ 1,5×10 ⁶ 10 ⁶ -10 ⁷	6-12 h 2 min \
C12	0,22-0,86	0,8-1,6		Loza et al. (2014)	0,2-0,4	(1-30)×10 ⁶	18 h

* Résultats obtenus avec un réacteur d'oxydation

Les résultats indiquent que les rendements sont plus élevés pour les BTEX que pour les autres composés similaires avec davantage de ramifications. Cette observation est cohérente avec ce qui a été observé pour les composés aliphatiques. Il apparaît également que les rendements sont plus importants pour les BTEX en conditions low- NO_x que high- NO_x . Enfin, le naphthalène semble être un précurseur d'AOS significatif. Plus généralement, les HAP émis par les transports et les industries sont d'importants précurseurs d'AOS urbains, mais ces réactions ne sont pas encore suffisamment documentées.

Les résultats des Tableau I.4 et Tableau I.5 montrent l'importance de la nature et de la structure chimique des précurseurs sur la formation d'AOS. Les ramifications induisent une baisse du rendement de formation d'AOS. Ceci est dû à la fragmentation de la ramification par l'effet de l'oxydation, induisant la formation de composés davantage volatils. Les rendements d'AOS pour les composés aliphatiques sont les plus élevés pour les composés cycliques, puis pour les alcanes linéaires et enfin pour les composés ramifiés. Pour les composés aromatiques, les ramifications jouent également un rôle majeur.

Les résultats de Srivastava et al. (2022) indiquent également la prédominance du rôle des NO_x sur la formation d'AOS. En conditions high- NO_x , l'ozone est détruit, et la formation d'AOS a lieu principalement par interaction avec le radical HO^\bullet (Hurley et al., 2001; Srivastava et al., 2022). En conditions low- NO_x , l'ozone troposphérique peut être formé et la formation d'AOS avec des précurseurs aromatiques est favorisée (Borrás and Tortajada-Genaro, 2012; Srivastava et al., 2022). En revanche, l'impact des conditions de NO_x sur l'oxydation des alcanes n'est pas encore clairement établi. Les conditions urbaines correspondent généralement à des conditions « high- NO_x », ce qui soulève la question de l'applicabilité des résultats à certains contextes.

Enfin, les Tableau I.4 et Tableau I.5 montrent que les conditions expérimentales dans lesquelles les études ont lieu sont très variables. Les conditions utilisées dans les études en réacteur d'oxydation sont très éloignées de la réalité, et visent à accélérer les réactions pour qu'elles aient lieu en quelques minutes seulement. Les études en chambre sont quant à elles censées être davantage représentatives des conditions atmosphériques réelles. Cependant, les conditions simulées restent généralement éloignées des conditions ambiantes. C'est notamment le cas des paramètres expérimentaux influençant grandement la formation des aérosols secondaires, comme l'exposition au rayonnement UV (représentée par le taux de photolyse du NO_2 j_{NO_2}), ainsi que la concentration en oxydants (notamment $[\text{HO}^\bullet]$) et le temps de réaction. Les Tableau I.4 et Tableau I.5 montrent en effet que certains de ces paramètres sont très éloignés des conditions réelles. Par exemple, la concentration moyenne atmosphérique en radicaux hydroxyles $[\text{HO}^\bullet]$ peut être considérée comme étant environ $(1,5-1,9) \times 10^6$ molécules/ cm^3 (Lambe et al., 2012; Li et al., 2018). Elle est en revanche nettement supérieure dans certaines des études réalisées en chambre de simulation, allant jusqu'à 30×10^6 molécules/ cm^3 . Ces valeurs élevées visent à simuler en quelques heures plusieurs jours d'exposition aux oxydants atmosphériques. Elles soulèvent cependant la question de la représentativité et de l'applicabilité des résultats.

I.3.1.2. Processus physiques d'évolution des particules

Les particules atmosphériques évoluent sous l'action de processus physiques. Ceux-ci correspondent d'une part à des interactions gaz-gaz ou gaz-particules (nucléation et condensation). Ces interactions dépendent grandement de la volatilité des composés gazeux. Des réactions spontanées peuvent avoir lieu pour les composés semi-volatils. Elles dépendent en revanche des conditions d'oxydation et d'exposition UV pour les composés les plus volatils, comme décrit dans la section précédente. Les processus physiques correspondent également à des interactions particules-particules (coagulation). Ces processus physiques, pouvant mener aux particules secondaires (aérosols organiques secondaires et plus généralement mais particules ayant vieilli et évolué dans l'atmosphère) sont présentés sur la Figure I-6 et sont décrits-ci-dessous.

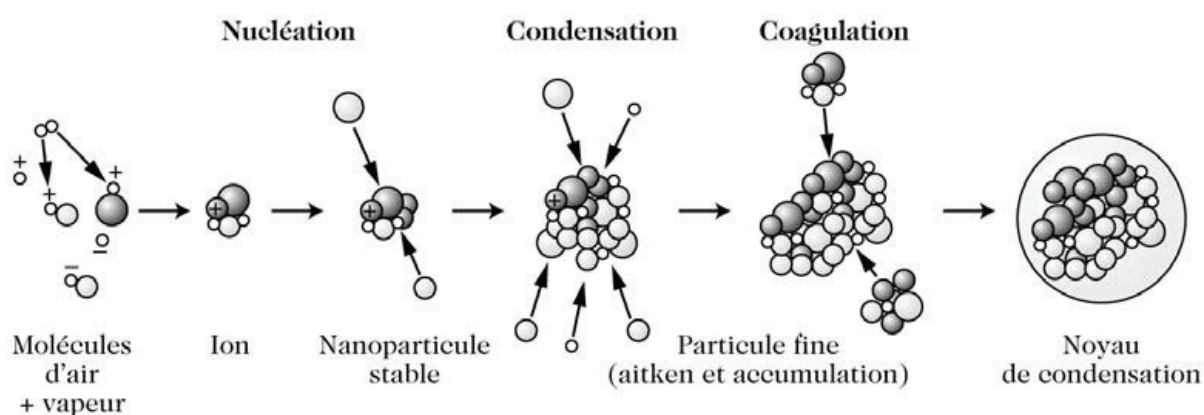


Figure I-6. Schématisation des processus physiques d'évolution des particules (nucléation, condensation et coagulation) d'après Delmas et al. (2005).

La nucléation désigne la formation d'une particule à partir de composés gazeux semi-volatils. La particule formée a une taille de l'ordre de quelques nanomètres, et a un temps de vie court. Elle peut d'une part s'évaporer et revenir en phase gazeuse, ou bien grossir par condensation ou coagulation. La nucléation induit une augmentation du nombre de particules mesurées. Elle induit également une augmentation de la masse de particules mesurées, mais cette augmentation est peu significative du fait de la faible contribution des nanoparticules à la masse particulaire totale.

La condensation désigne le dépôt de matière gazeuse semi-volatile sur une particule préexistante. Ce processus induit une augmentation de la masse des particules, ainsi qu'un grossissement de la taille. Elle n'a pas d'impact sur le nombre de particules mesurées. Sous certaines conditions, le processus inverse peut également avoir lieu. Il s'agit de l'évaporation de composés semi-volatils, depuis la particule vers la phase gazeuse. Ceci induit une baisse de la masse particulaire.

Enfin, la coagulation désigne le regroupement de deux particules préexistantes en une seule particule. Ce processus n'a pas d'impact sur la masse totale de particules. En revanche, elle induit une diminution du nombre total de particules, ainsi qu'un grossissement de la taille des particules. Le temps caractéristique de coagulation désigne le temps nécessaire pour qu'une population de particules soit divisée par deux (en termes de nombre) par coagulation. Sa formulation simplifiée est donnée dans

Seinfeld and Pandis (2016) pour une population de particules bimodale, et est présentée sur l'Équation I-2. Cette équation montre que la coagulation est plus rapide lorsque le diamètre des particules du mode secondaire est éloigné de celui du mode principal. La coagulation est également plus rapide lorsque la concentration initiale augmente. Une tendance similaire existe avec la température.

Ces processus sont généralement en compétition les uns avec les autres. Ils dépendent d'une part de la concentration, de la nature, et de la volatilité des composés présents en phase gazeuse. La volatilité est fortement influencée par les processus photochimiques d'oxydation des composés organiques. Les processus physiques dépendent également de la concentration, de la taille et de la surface disponible de la phase particulaire. Notamment, lorsque la concentration de composés semi-volatils est suffisante (relativement à la concentration effective de saturation), ceux-ci rejoignent la phase particulaire par nucléation ou condensation. La prédominance d'un des deux processus est déterminée par la probabilité pour un composé semi-volatil gazeux d'être en contact avec un autre composé gazeux ou plutôt avec une particule. Ainsi, si la surface de dépôt des particules (dépendant du nombre de particules et de leur taille) est faible, la nucléation sera prédominante. En revanche, si la surface de dépôt est importante, les composés gazeux sont davantage susceptibles de condenser sur les particules. Enfin, la coagulation peut être plus marquée lorsqu'un pic de nucléation significatif est présent (car la concentration initiale augmente, et les particules de nucléation ont généralement un diamètre éloigné du mode principal).

Les processus physiques décrits ici, ainsi que les réactions photochimiques et les processus d'oxydation des composés organiques sont des processus complexes, dépendant fortement des conditions atmosphériques. Leur étude expérimentale est associée à de nombreuses difficultés méthodologiques. Celles-ci impactent la compréhension des processus, et donc l'estimation de la contribution du trafic routier à la pollution particulaire. Ces difficultés méthodologiques sont présentées à la fin de ce chapitre.

Équation I-2. Temps caractéristique de coagulation τ_c , d'après Seinfeld and Pandis (2016), où k désigne la constante de Boltzmann, T la température, μ la viscosité, D_{pi} le diamètre d'une particule, et N_0 la concentration en nombre initiale.

$$\tau_c = \frac{2}{\left(\frac{2kT}{3\mu} \times \frac{(D_{p1} + D_{p2})^2}{D_{p1} \times D_{p2}} \right) \times N_0}$$

I.3.1.3. Distribution des particules atmosphériques primaires et secondaires

Les particules atmosphériques primaires et secondaires sont généralement présentes dans l'atmosphère en suivant des distributions spécifiques, composées de différents modes. Ces modes sont présentés sur la Figure I-7 issue de Seinfeld and Pandis (2016). Sur les concentrations en nombre, deux modes sont présents, les modes de nucléation et le mode Aitken. Le premier correspond aux particules de diamètres inférieurs à 20 nm, qui sont les particules formées par nucléation avant un potentiel grossissement. L'existence de ce mode est définie principalement par les conditions atmosphériques, qui peuvent favoriser ou non le processus de nucléation. Le mode Aitken correspond principalement à des particules primaires dont les particules issues de la combustion, émises avec un diamètre compris entre 20 et 100 nm. Ces particules sont susceptibles d'évoluer, par coagulation ou par condensation de composés gazeux à leur surface. Les particules du mode de nucléation et du mode d'Aitken sont

dites ultrafines (PUF), c'est-à-dire que leur diamètre est inférieur à 100 nm. La Figure I-7 illustre clairement que les PUF représentent la quasi-totalité de la distribution en nombre, mais que leur contribution au volume (et donc à la masse si la densité est prise en compte) est négligeable (sauf pour les plus grosses particules du mode Aitken qui contribuent également à la masse). Ceci rejoint ce qui a été décrit plus tôt (I.1.1) sur la nécessité de quantifier les particules par leur nombre afin de prendre en compte les particules les plus fines.

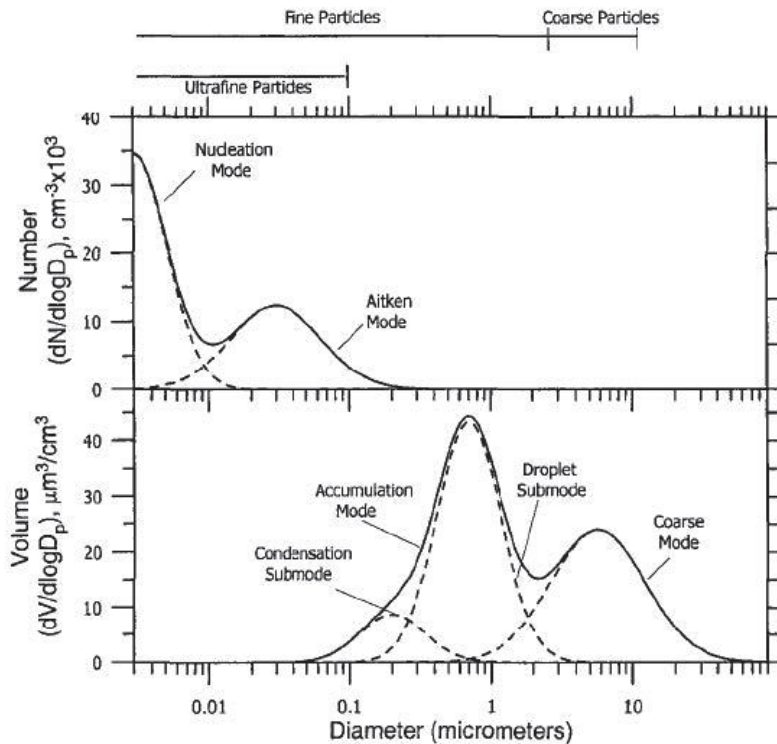


Figure I-7. Modes de distribution des particules atmosphériques en nombre (haut) et en volume (bas) pour des diamètres allant de 3 nm à 100 µm, d'après Seinfeld and Pandis (2016).

La Figure I-7 montre également que les particules sont présentes dans deux autres modes, présents sur la distribution volumique : le mode d'accumulation et le mode grossier (« *coarse* »). Des résultats similaires existent sur la distribution massique, car le volume et la masse sont reliés directement par la densité. Le mode d'accumulation couvre les particules de diamètres compris entre 50 nm et environ 2 µm. Elles sont issues d'émissions primaires, mais également de la condensation (de sulfates, nitrates et composés organiques) et de la coagulation de particules issues des modes de nucléation et Aitken notamment (Seinfeld and Pandis, 2016). Ces particules peuvent être accumulées dans l'atmosphère jusqu'à ce qu'un processus atmosphérique comme la pluie les fasse retomber au sol. De plus, les processus de coagulation au sein de ce mode ne sont pas significatifs, et le grossissement vers le mode grossier est long. Le temps de vie des particules du mode d'accumulation peut donc atteindre plusieurs jours voire semaines. Ce mode correspond aux particules fines, qui désignent les particules de diamètres inférieur à 2,5 µm. Enfin, le mode grossier correspond aux particules de diamètre allant de quelques micromètres à environ 100 µm. Celles-ci sont principalement des particules primaires, issues de processus mécaniques comme la remise en suspension ou l'érosion de poussières, pollens, embruns marins (Seinfeld and Pandis, 2016). Le principal processus d'élimination de ces particules est la

sédimentation, et leur temps de résidence est inférieur à celui des particules du mode d'accumulation. Les particules des modes d'accumulation et grossier représentent la quasi-totalité du volume (et donc de la masse) des particules. Leur contribution à la distribution en nombre est négligeable. Elles sont ainsi bien décrites par la quantification massique selon les appellations usuelles PM_{10} , $PM_{2,5}$ et PM_1 .

I.3.2. Difficultés méthodologiques de caractérisation de l'évolution atmosphérique des particules

Le trafic routier contribue de manière significative à la pollution particulaire atmosphérique. Les émissions des particules primaires et des composés organiques participent à l'évolution des particules et donc aux particules secondaires, dont les impacts sont significatifs. L'étude des évolutions des particules et précurseurs de particules issus du trafic routier est donc un enjeu majeur pour mieux caractériser l'impact de ce secteur à la pollution particulaire. Ces études nécessitent des moyens matériels et des méthodologies sophistiqués. L'étude de l'évolution atmosphérique des particules se fait par combinaison de modèles atmosphériques et d'études expérimentales. Ces dernières sont généralement réalisées en chambre de simulation atmosphérique. Ces équipements présentent de nombreux avantages, et permettent d'étudier en conditions contrôlées l'évolution des particules pendant plusieurs heures. Cependant, leur utilisation est soumise à des difficultés, tout d'abord du fait des dépôts des particules sur les parois, mais également du fait du manque de représentativité des conditions atmosphériques simulées. Ces difficultés sont décrites ci-dessous.

I.3.2.1. Difficultés liées aux pertes aux parois des particules en chambre de simulation atmosphérique

- Principe des expérimentations en chambre de simulation atmosphérique

L'objectif des chambres de simulation atmosphériques de permettre la simulation d'une atmosphère dans laquelle des polluants spécifiques évoluent. Tout d'abord, l'échantillon (gaz d'échappement par exemple) est introduit dans la chambre de simulation, dont les parois sont généralement en Téflon même si des alternatives comme l'acier inoxydable existent (Yi et al., 2017). Les tailles sont très variables, avec des volumes allant de quelques mètres cubes jusqu'à plus de 200 m³ (Rohrer et al., 2005; Wang, 2010). Après l'injection, l'évolution est suivie pendant plusieurs heures. Des conditions d'évolutions spécifiques peuvent être créées, avec l'injection préalable de particules inorganiques appelées « *seeds* », servant de surface de dépôt, avec l'ajout d'oxydants ou de réactifs spécifiques, et avec une exposition aux UV. Les chambres de simulation atmosphériques sont largement utilisées (Babar et al., 2017; Jorga et al., 2021; Kaltsonoudis et al., 2019; Leskinen et al., 2015; Liu et al., 2015; Vu et al., 2019), car elles permettent d'étudier l'évolution de polluants de différentes sources dans des conditions diverses, avec une meilleure représentativité des conditions réelles qu'avec un réacteur à écoulement. Toutefois, un manque de représentativité des conditions expérimentales persiste, induisant des écarts dans l'estimation des aérosols secondaires (Chen et al., 2019). De plus, l'utilisation même des chambres de simulation est accompagnée d'artéfacts expérimentaux qu'il faut corriger, comme les pertes aux parois des particules du fait notamment de la charge électrostatique du Téflon. Des méthodes de correction des artéfacts ont été développées, mais des difficultés demeurent.

▪ Pertes aux parois et méthodes de correction

La principale difficulté méthodologique impactant les études en chambre de simulation atmosphérique est la perte des particules au cours du temps, par dilution et par dépôt sur les parois. Ce perte induit des variations de masse, nombre et taille des particules dans la chambre. Ceci a un effet sur l'observation des processus physiques jouant eux-mêmes un rôle sur la masse (condensation), le nombre (nucléation, coagulation) ou la taille des particules (condensation, coagulation). Il est donc important de prendre en compte et de corriger les pertes des particules.

Le premier phénomène causant des pertes de particules est la dilution de l'air dans la chambre, induite par les fuites et le prélèvement des analyseurs. Ces pertes sont identiques pour l'ensemble des gaz et particules. Elles peuvent donc facilement être corrigées, par exemple grâce à un traceur inerte comme le CO₂, qui permet de déterminer un coefficient de pertes par dilution.

Le second phénomène induisant des pertes est le dépôt des particules sur les parois, notamment celles en Téflon. Il s'agit d'un processus de premier-ordre, décrit par l'Équation I-3 (Wang et al., 2018a), où N est la concentration de particules en nombre, D_p le diamètre des particules, t le temps, et k la constante de dépôts aux parois. Ce processus est dû à la diffusion brownienne, à la sédimentation, à la turbulence et à la charge électrostatique des parois (Leskinen et al., 2015; Nah et al., 2017; Pierce et al., 2008; Seinfeld and Pandis, 2016; Wang et al., 2018a). Ainsi, le dépôt des particules les plus petites (moins de 50 nm) est principalement le fait de la diffusion, alors que c'est la sédimentation qui impacte le plus celui des plus grosses particules (au-delà de 1 µm). Un levier pour réduire l'impact des dépôts aux parois est de maximiser la ratio volume / surface lors de la conception des chambres. Cependant, ce phénomène reste présent et doit être corrigé analytiquement lors du traitement des données.

Équation I-3. Variation du nombre de particules selon la taille des particules et le temps.

$$\frac{\partial N(D_p, t)}{\partial t} = -k(D_p t)N(D_p t)$$

Il existe plusieurs méthodes pour corriger les pertes de particules causées par le dépôt sur les parois. Certaines études ont utilisé un coefficient de perte non dépendant du diamètre (Grieshop et al., 2009; Nah et al., 2017; Pathak et al., 2007). Ceci repose sur l'utilisation d'un traceur de pertes comme le carbone-suie. Ce composé inerte et présent en phase particulaire est considéré comme un traceur fiable. Cette méthode offre l'avantage d'utiliser un traceur qui donne un coefficient de perte pour chaque expérience. Les variations d'une expérimentation à l'autre (causées par les changements de conditions expérimentales, de charge électrostatique sur les parois et par les perturbations à proximité de la chambre) sont ainsi prises en compte. Cependant, la prise en compte d'un coefficient unique pour toutes les tailles de particules est une approximation qui peut limiter l'observation des processus physiques d'évolution des particules.

D'autres méthodes se basent ainsi sur un coefficient de pertes prenant en compte la taille des particules. Celui-ci est généralement déterminé à l'aide de particules de sulfate d'ammonium (Wang et al., 2018a). En l'absence de matière condensable, ce composé inerte n'est soumis qu'aux fuites, dépôts aux parois, et à la coagulation qui peut être considérée comme négligeable si la concentration en surface est suffisamment faible (inférieure à 3000 µm²/cm³ d'après Nah et al. (2017)). Des coefficients de pertes pour chaque diamètre de particules peuvent ainsi être obtenus. Toutefois, cette méthode repose sur l'hypothèse que la nature des particules n'impacte pas les dépôts aux parois, et

donc que les coefficients obtenus pour le sulfate d'ammonium sont directement applicables aux particules étudiées. De plus, les expérimentations avec le sulfate d'ammonium ne peuvent pas être réalisées quotidiennement. Elles ne sont donc en général réalisées que ponctuellement au cours d'une campagne expérimentale (début, milieu et fin par exemple). Ainsi, les perturbations quotidiennes entre chaque expérience, causées par la circulation autour de la chambre, le nombre d'analyseurs, la température ou l'humidité, ne sont pas prises en compte.

Il n'existe donc à ce jour pas de méthode de correction des dépôts aux parois qui permette de prendre en compte les particules de l'étude, les variations quotidiennes, et la taille des particules, tout en se basant sur un traceur mesurable.

I.3.2.2. Difficultés liées au manque de représentativité des conditions d'évolution

▪ Conditions d'évolution

Une autre difficulté relative aux études en chambre de simulation atmosphérique concerne la représentativité et l'applicabilité des résultats obtenus, en comparaison à des conditions ambiantes. Tout d'abord, la concentration des composés présents en chambre intervient dans l'évolution des particules (précurseurs, ozone, NO_x, oxydants, etc.). Des conditions éloignées de celles de l'atmosphère ambiante peuvent être simulées, notamment pour accélérer les réactions. Chen et al. (2019) ont montré que les processus d'oxydation et de formation d'AOS mis en jeu différaient entre des concentrations initiales de précurseurs qualifiées de faibles ou d'élevées. Notamment, avec une concentration de précurseurs élevée (peu réaliste par rapport aux conditions atmosphériques), les produits d'oxydation et les AOS sont moins oxydés qu'à des concentrations initiales faibles. Ceci pourrait provenir d'une exposition relative aux oxydants plus faible qu'en atmosphère réelle (relativement à la quantité de précurseurs), et engendrer une sous-estimation des AOS. La simulation de conditions éloignées des conditions réelles peut donc induire un biais dans l'étude de l'évolution des particules. Il en est de même pour l'utilisation de lumière UV, dont l'intensité simulée peut être supérieure à celle reçue à la surface de la Terre. Une intensité importante permet d'accélérer l'oxydation, mais peut également favoriser certaines réactions, différemment de ce qui aurait lieu sous irradiation solaire réelle. Aussi, les conditions d'humidité simulées en chambre jouent un rôle sur la formation d'AOS. Les rendements peuvent ainsi être surestimés avec une humidité relative trop importante, car des réactions en phase aqueuse peuvent être favorisées (Srivastava et al., 2022). La mauvaise représentativité des conditions simulées peut donc fausser l'interprétation des processus d'évolution des particules.

Par ailleurs, les études sont généralement réalisées dans une base d'air propre, dans laquelle certains polluants, précurseurs ou oxydants sont ajoutés artificiellement. Seulement, ceci ne permet pas de simuler l'atmosphère réelle et sa complexité chimique. En effet, les réactions que subit un précurseur isolé sont différentes de celles qui ont lieu dans l'atmosphère ambiante, composée de mélanges complexes de précurseurs avec différentes volatilités, et en présence de divers oxydants. Ainsi, Deng et al. (2017) ont montré que la masse d'AOS formés par la photooxydation du toluène était 9 à 34 fois supérieure dans un mélange d'air ambiant que dans de l'air propre. La bonne représentativité de la complexité de l'air ambiant et l'étude des évolutions dans ces conditions pourrait représenter un levier pour mieux estimer les AOS lors d'études en chambres de simulation atmosphérique. Ce point est mis en avant dans Kaltsonoudis et al. (2019), qui présentent une nouvelle chambre conçue pour réaliser des études dans de l'air ambiant. Celle-ci est dédoublée, afin de comparer les résultats entre l'air

ambiant d'un côté, et l'air ambiant mélangé à un échantillon de l'autre. Cette chambre est également conçue pour être placée en extérieur et étudier les évolutions de particules sous lumière naturelle. Enfin, cette chambre est déplaçable et peut être placée dans des atmosphères diverses. Ceci montre l'intérêt de compléter les études focalisées sur une source précise dans une atmosphère simulée avec des études d'évolution dans des atmosphères complexes, réalisées à proximité de sources réelles.

Les points soulevés par Chen et al. (2019), Deng et al. (2017) et Kaltsonoudis et al. (2019) indiquent qu'une meilleure compréhension des évolutions de particules nécessite des études en chambre de simulation avec des conditions plus représentatives des conditions réelles. La synthèse réalisée par Srivastava et al. (2022) met en avant des recommandations allant dans le même sens. Il est notamment conseillé pour les études futures de considérer les sources d'émissions dans leur entièreté (et non avec un polluant isolé) et de réaliser les études en laboratoire dans des mélanges complexes pour se rapprocher autant que possible des conditions atmosphériques réelles. Il est également suggéré d'aborder la formation d'AOS avec une vision transverse, alliant des études en laboratoire aux études de terrain *in situ*, en les couplant à la modélisation. L'application de ces principes au trafic routier correspondrait à des études dans des conditions simulées avec un ajout de précurseurs ou oxydants limité, à des études réalisées en présence d'air ambiant provenant par exemple de zone urbaine, et également à des études réalisées avec les polluants d'un parc roulant réel et non seulement de mono-sources étudiées individuellement. L'irradiation solaire naturelle apparaît également comme un élément permettant de se rapprocher de conditions d'évolutions représentatives des conditions atmosphériques réelles.

- Impacts sur la modélisation de l'évolution des particules

Malgré de nombreuses études de terrain et en laboratoire sur la formation des AOS, des écarts importants persistent entre les modélisations et les observations (Carlton et al., 2009; Hallquist et al., 2009; Hodzic et al., 2016; Kroll and Seinfeld, 2008; Srivastava et al., 2022). Ces écarts se traduisent par une sous-estimation des AOS dans les modèles. Plusieurs causes, en partie décrites précédemment, sont soulevées pour expliquer ces différences. Tout d'abord, certains précurseurs ne sont généralement pas pris en compte dans les inventaires d'émissions et donc dans les modèles malgré leur contribution à la formation d'AOS (Srivastava et al., 2022; Tkacik et al., 2012; Zhao et al., 2016, 2015). C'est notamment le cas des COVI et des COSV, dont la mesure est associée à des difficultés méthodologique et métrologique (détaillées dans la partie I.2.2.2). C'est également le cas du méthane, un composé dont les produits d'oxydation ont une volatilité relativement élevée (hydroperoxyde de méthyle ou formaldéhyde par exemple). Une étude a cependant montré que sa contribution pouvait être significative du fait de son abondance atmosphérique, et représenter à elle seule jusqu'à 0,13 % du budget global d'aérosols organiques (Bianchi et al., 2016). De plus, certaines réactions chimiques ont été moins étudiées que l'oxydation en phase gazeuse. C'est le cas des réactions d'oxydation hétérogènes, c'est-à-dire ayant lieu directement à la surface des aérosols, ou encore des réactions chimiques en phase aqueuse. Enfin, les expérimentations réalisées pour quantifier la formation d'AOS par des précurseurs sont généralement réalisées dans des conditions peu représentatives de l'atmosphère ambiante. Ainsi, les résultats obtenus peuvent différer de ce qui a réellement lieu dans l'atmosphère, dont la complexité chimique ne peut pas être reproduite en laboratoire. Les difficultés liées à la mesure des émissions, principalement des composés organiques, et à l'étude des évolutions, notamment du fait de conditions peu représentatives, mènent ainsi à une mauvaise estimation de la contribution réelle du trafic routier à la pollution particulaire.

I.4. Positionnement du travail de thèse

Au vu des connaissances actuelles, des limites existent pour estimer l'impact réel du trafic routier sur la pollution particulaire atmosphérique. Tout d'abord, des difficultés méthodologiques limitent la quantification des émissions de composés organiques (des COVI notamment). Ceci induit un manque de connaissances sur les émissions de précurseurs organiques issus des véhicules. De plus, les émissions de particules ultrafines sont encore mal documentées, notamment pour les véhicules équipés des technologies les plus récentes ainsi que pour les technologies alternatives comme le GNV. Par ailleurs, un manque de connaissances significatif existe sur les processus d'évolution atmosphériques des particules, ce qui entraîne une sous-estimation des particules secondaires dans les modèles atmosphériques. Les évolutions des particules issues des véhicules les plus récents ou de véhicules à motorisation alternative comme le GNV sont à ce jour encore trop peu documentées. Enfin, un levier majeur pour améliorer la compréhension de l'impact du trafic routier sur la pollution particulaire est la représentativité des conditions expérimentales. Ceci est valable pour les émissions, dont l'étude en conditions de laboratoire avec un nombre restreint de véhicules ne permet pas de considérer la diversité du parc roulant réel. Le manque de représentativité est également vrai pour l'étude des évolutions de particules, qui sont généralement étudiées dans des conditions simulées peu représentatives de l'atmosphère ambiante. Ainsi, cette thèse de doctorat s'articule autour de deux objectifs, définis autour des manques de connaissances portant sur les émissions et évolutions des particules des véhicules et du trafic routier.

I.4.1. Objectif premier

Tout d'abord, cette thèse a pour objectif d'étudier les émissions et évolutions de particules et précurseurs pour des véhicules individuels au laboratoire sur le banc à rouleaux. L'étude portera sur des véhicules avec des caractéristiques spécifiques, notamment avec des véhicules récents de plusieurs motorisations et équipés de différents systèmes de dépollution.

Cet objectif nécessite dans un premier temps une étude sur l'influence de la méthodologie de prélèvement et d'analyse sur la quantification des composés organiques, afin de mieux prendre en compte les composés ciblés.

Ensuite, les émissions de particules et précurseurs de particules seront étudiées pour des véhicules récents encore peu documentés. L'étude se focalisera notamment sur des véhicules essence à injection directe équipés de FAP, et sur des véhicules diesel équipés de FAP et de réducteurs de NO_x. L'étude portera également sur les émissions de la motorisation GNV, une motorisation alternative en développement et peu documentée. Des conditions de conduite diverses et représentatives seront étudiées.

Enfin, les évolutions des particules émises par ces véhicules seront étudiées sous diverses conditions. Ceci sera réalisé en chambre de simulation atmosphérique, dans le but de se placer dans des conditions d'évolution se rapprochant de celles de l'atmosphère réelle.

I.4.2. Objectif second

Le second objectif de ce travail de thèse vise à étudier les émissions et évolutions des particules *in situ* en bord de route, pour un parc roulant diversifié en conditions de conduite réelles.

Tout d'abord, les émissions du trafic seront quantifiées, en zones urbaines et périurbaines. La méthodologie *in situ* sera mise en œuvre, car elle permet de déployer une instrumentation diversifiée, pour la mesure de plusieurs polluants mais également pour l'étude des évolutions de particules. Ainsi, les émissions de particules (incluant les particules ultrafines) et précurseurs organiques seront quantifiées, pour un parc roulant réel. Le parc sera caractérisé, en termes de nombre, catégorie de véhicules, motorisation et norme Euro. L'impact de la saisonnalité sera étudié, à travers une campagne hivernale et une campagne estivale.

Cet objectif porte également sur l'étude des évolutions de particules dans des conditions représentatives, notamment en considérant une source dans son entièreté et une atmosphère réelle en hiver et en été. Ceci sera donc réalisé en étudiant les évolutions de particules directement *in situ*, à proximité du trafic réel. Une chambre de simulation sera pour cela couplée à la plateforme de mesure des émissions *in situ*. Un développement méthodologique sera au préalable effectué. Il s'agit dans un premier temps de développer une chambre de simulation mobile, déplaçable en bord de route, et avec des caractéristiques comparables à la chambre existante au laboratoire (pour une comparaison des résultats). Dans un second temps, il s'agit de concevoir et tester un protocole expérimental pour réaliser les études d'évolution *in situ* dans des conditions représentatives.

Chapitre II. Matériels et méthodologies

Ce chapitre présente les matériels et méthodologies utilisées dans le cadre de thèse en vue de répondre aux objectifs définis dans le Chapitre I. La méthodologie d'étude au laboratoire est tout d'abord décrite. La méthodologie *in situ* est ensuite présentée, pour la partie de mesure des émissions uniquement. L'étude des évolutions *in situ* relève d'un développement méthodologique propre à cette thèse, qui est détaillé dans le Chapitre V. Enfin, ce chapitre présente l'instrumentation utilisée pour les études au laboratoire et *in situ*.

II.1. Méthodologie d'étude au laboratoire des émissions et des évolutions de particules issues de mono-sources au laboratoire

II.1.1. Protocole expérimental

Le protocole expérimental utilisé pour étudier en laboratoire les émissions et évolutions des particules émises par des mono-sources d'émissions est présenté sur la Figure II-1. Le véhicule testé est placé sur le banc à rouleaux, où il est conduit pendant un cycle de conduite. Deux voies distinctes permettent de prélever les gaz d'échappement : le CVS (Constant Volume Sampler) et un éjecteur suivi par une ligne en acier inoxydable chauffée à 120 °C. Le CVS achemine l'échappement vers une baie d'analyse des composés réglementés. Divers analyseurs additionnels peuvent également être branchés au CVS. La ligne chauffée transporte les gaz d'échappement vers un système de prélèvement des composés organiques (avec une cartouche Tenax, éventuellement précédée d'un filtre quartz), qui sont analysés *a posteriori* par ATD-GC-MS au laboratoire IRCELYON. La ligne chauffée peut également être connectée à la chambre de simulation atmosphérique, ce qui permet d'y introduire directement les polluants pendant un cycle de conduite. Des analyseurs sont connectés à la chambre pour suivre l'évolution des polluants pendant plusieurs heures. Chaque étape du protocole est détaillée ci-dessous.

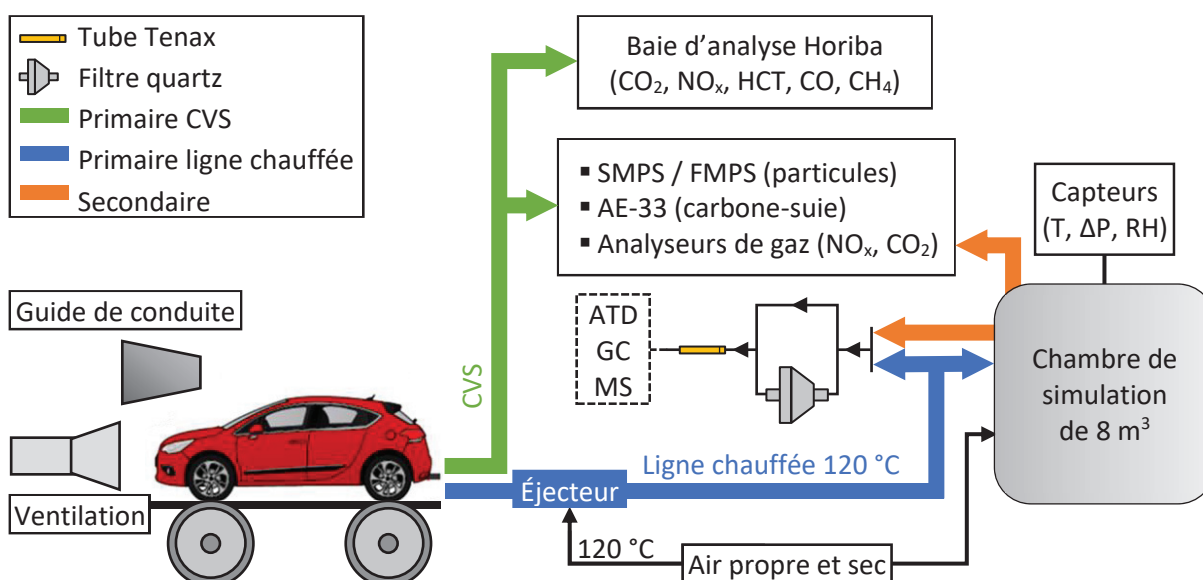


Figure II-1. Protocole expérimental pour l'étude au laboratoire des émissions et évolutions des particules émises par des mono-sources.

II.1.2. Génération des polluants

II.1.2.1. Banc à rouleaux

Le banc à rouleaux permet de simuler une conduite de véhicule particulier (VP) ou véhicule utilitaire léger (VUL) dans un environnement contrôlé, comme illustré sur la Figure II-2. Les deux roues motrices sont placées sur un rouleau dynamique d'un diamètre de 122 cm mis en rotation sous l'action des roues. Les deux roues non-motrices du véhicule sont placées sur un second rouleau, dont la vitesse est identique à celle du premier. Ce second rouleau n'est présent que depuis 2020. Les véhicules testés avant cela avaient leurs roues non motrices fixées directement au sol. Le rouleau des roues motrices exerce une contrainte lors de sa rotation, afin de simuler l'inertie du véhicule, la pente d'une route, les frottements et la résistance aérodynamique. Une « loi de route » est créée pour chaque véhicule afin d'adapter la résistance exercée par le rouleau à différents paramètres comme la masse du véhicule, son aérodynamisme ou la nature des pneus. Un système de ventilation est placé devant le moteur et souffle de l'air à un débit proportionnel à la vitesse des roues. Ceci permet de refroidir le moteur comme il le serait lors d'une conduite sur route. Un guide de conduite est placé devant le véhicule. Il projette des cycles de conduite, indiquant au conducteur la vitesse et les rapports de boîte à suivre, ce qui permet de contrôler le régime moteur.

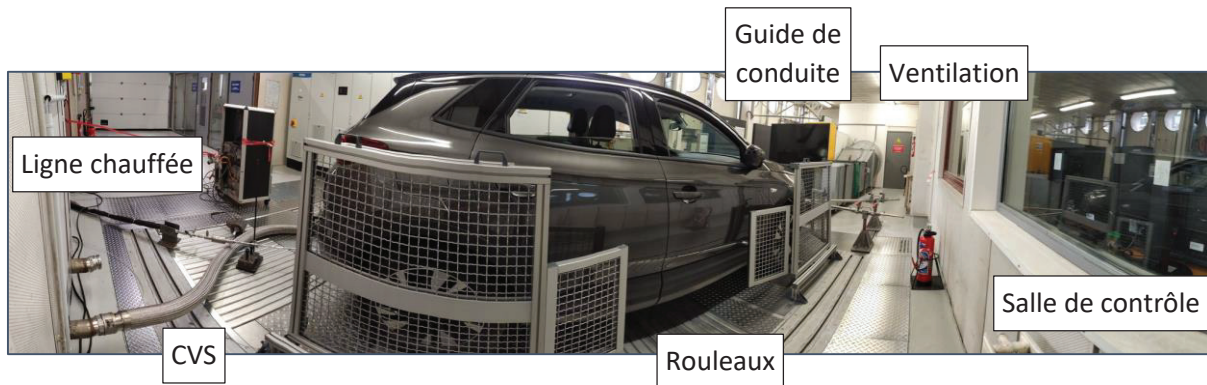


Figure II-2. Banc à rouleaux du laboratoire EASE (Université Gustave Eiffel).

II.1.2.2. Cycles de conduite

Plusieurs cycles de conduite sont réalisés lors des essais sur le banc à rouleaux. Ils sont représentés sur la Figure II-3. Les cycles Artémis (André, 2004) simulent des conditions de conduite spécifiques, représentant une conduite urbaine, sur route ou sur autoroute. Les vitesses moyennes de ces cycles sont 17,6 km/h (urbain « Urb »), 57,4 km/h (routier « RD » pour *Road*), 96,8 km/h (autoroutier « MW » pour *Motorway*). Il existe également le cycle WLTC, utilisé à partir de la norme Euro 6c pour l'homologation des véhicules. Celui-ci est divisé en quatre phases, dont les vitesses moyennes sont respectivement 19,1 km/h, 40,6 km/h, 56,0 km/h et 88,7 km/h. La phase 1 est ainsi comparable au cycle Artémis urbain, la phase 3 au cycle routier et la phase 4 au cycle autoroutier.

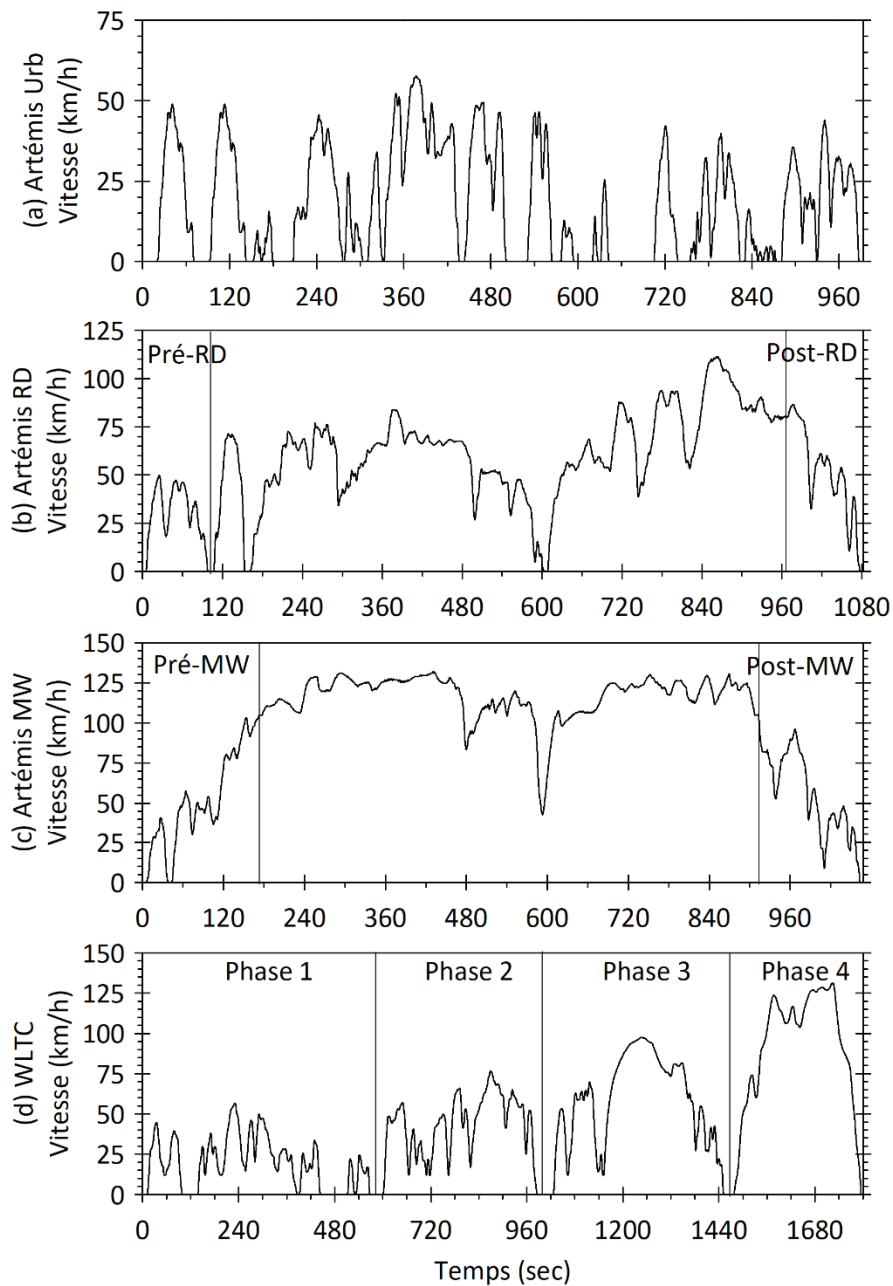


Figure II-3. Cycles de conduite Artémis (urbain Urb (a), routier RD (b), autoroutier MW (c)) et WLTC (d).

II.1.2.3. Caractéristiques des véhicules

Les émissions et évolutions des particules émises par un total de 22 véhicules ont été étudiées dans le cadre de cette thèse. Les véhicules étudiés ont été sélectionnés selon plusieurs caractéristiques, visant à obtenir une meilleure représentativité du parc roulant français. Ainsi, les études se sont portées principalement sur des VP (18) mais également sur des VUL (4). De même, la majorité des véhicules correspondent aux motorisations principales (diesel et essence) mais des études sur la motorisation alternative GNV ont également été menées. Enfin, les véhicules sélectionnés couvrent une large gamme d'ancienneté, et donc de technologies de dépollution (d'Euro 3 à Euro 6). Ces véhicules sont référencés avec un code comportant leur catégorie, leur motorisation, leur norme Euro, les technologies de dépollution les équipant, et enfin un numéro pour les différencier (le cas échéant). Cette notation sera utilisée dans l'ensemble de cette thèse.

Parmi les VP étudiés, 8 sont de motorisation diesel. Ils couvrent les normes Euro 3 et Euro 4 (uniquement équipés de DOC), ainsi que les normes Euro 5 (équipés de DOC et de FAP additivés ou catalysés) et Euro 6 (équipés de DOC, de FAP additivés et catalysés, et de SCR ou LNT). Les émissions du véhicule VP-Dies-E5-FAPadd-#1def sont très élevées et comparables à celles d'un véhicule sans FAP. Ceci laisse supposer que la FAP est défectueux, d'où l'ajout de « def » en fin de référence. De plus, 9 VP essence ont été étudiés. Ils vont de la norme Euro 3 à Euro 5 pour ceux à motorisation PFI équipés uniquement de TWC. Des VP essence à injection directe ont également été testés, couvrant les normes Euro 5 (équipés de TWC uniquement) et Euro 6 (également équipés de FAP). Enfin, un VP GNV a été étudié, de norme Euro 6. Ce véhicule présente des caractéristiques très proches des véhicules VP-Dies-E6-FAPcat-LNT-#2 et VP-EssID-E6-FAP-#4, en termes de dimension, constructeur. Ceci a été fait dans le but de pouvoir comparer ces trois véhicules pour observer l'effet seul de la motorisation sur les émissions de polluants.

Par ailleurs, parmi les 4 VUL testés, 2 sont des véhicules diesel Euro 6 équipés de FAP catalysés et LNT. Un VUL GNV de norme Euro 6 a également été testé. Ce véhicule est comparable au second VUL diesel (VUL-Dies-E6-FAPcat-LNT-#2), en termes de marque et modèle. Tout comme pour les VP, ce choix a été fait pour comparer les variations d'émissions liées à la motorisation uniquement. Ce VUL GNV est également équipé d'un moteur essence. Toutefois, celui-ci n'est présent qu'en cas de panne GNV. Il ne s'agit pas d'une motorisation essence classique. Notamment, la vitesse est limitée à 90 km/h avec ce moteur, et celui-ci ne semble être équipé d'aucune technologie de dépollution. Ce mode est malgré tout référencé comme VUL-Ess-E6.

L'approvisionnement en carburant est réalisé systématiquement dans la même station-service (sauf pour le GNV). Les carburants utilisés sont du gazole et du SP95/98.

Rappel :

- DOC : diesel oxydation catalyst
- FAP / FAPadd / FAPcat : filtre à particules (additivé / catalysé)
- SCR : selective catalytic reduction
- LNT : lean NO_x trap
- TWC : three-way catalyst
- PFI / ID : injection multipoint (port fuel injection) / injection directe
- GNV : gaz naturel pour véhicules

Tableau II.1. Tableau récapitulatif des véhicules utilisés pour les études des émissions et évolutions des particules au laboratoire.

VP	Énergie	Diesel	Diesel	Diesel	Diesel	Diesel	Diesel	Diesel	Diesel	GNV
	Réf. véhicule	VP-Dies-E3	VP-Dies-E4	VP-Dies-E5-FAPadd-#1def	VP-Dies-E5-FAPadd-#2	VP-Dies-E5-FAPcat	VP-Dies-E6-FAPadd-SCR	VP-Dies-E6-FAPcat-LNT-#1	VP-Dies-E6-FAPcat-LNT-#2	VP-GNV-E6
	Norme Euro	Euro 3	Euro 4	Euro 5	Euro 5	Euro 5	Euro 6b	Euro 6d	Euro 6d-TEMP	Euro 6c
	Dépollu.	DOC	DOC	DOC FAPadd	DOC FAPadd	DOC FAPcat	DOC FAPad SCR	DOC FAPcat LNT	DOC FAPcat LNT	
	Carac. moteur	1.9 JTD	1.5 Dci	2.0 HDI	1.6 HDI	1.3 VCDI	1.6l blue HDI S&S 75ch	1.5 dci	III 1.6 TDI 16V 116 cv	III 1.5 TGI 131 16V DSG7 131 cv
VP	Énergie	Essence PFI	Ess. PFI	Ess. PFI	Essence ID	Ess. ID	Ess. ID	Ess. ID	Ess. ID	Ess. ID
	Réf. véhicule	VP-Ess-E3	VP-Ess-E4	VP-Ess-E5	VP-EssID-E5-#1	VP-EssID-E5-#2	VP-EssID-E6-FAP-#1	VP-EssID-E6-FAP-#2	VP-EssID-E6-FAP-#3	VP-EssID-E6-FAP-#4
	Norme Euro	Euro 3	Euro 4	Euro 5	Euro 5	Euro 5	Euro 6d-TEMP	Euro 6c	Euro 6d-TEMP	Euro 6c
	Dépollu.	TWC	TWC	TWC	TWC	TWC	TWC FAP	TWC FAP	TWC FAP	TWC FAP
	Carac. moteur	1.8 l	1.6 16V	1.0 WTI	III 1.2l TCE 16V 100 cv	1.4 TSI 16V DSG7	1.4 T-GDi GPF 16v DSG7	1.2 S&S Fap	FL 1.3 GPF GSE T4 2WD 16V BVR6 150 cv	VII 1.5 TSI 16V Blue Motion 130 cv
VUL	Énergie	Diesel		Diesel		GNV / essence		GNV / essence		
	Réf. véhicule	VUL-Dies-E6-FAPcat-LNT-#1		VUL-Dies-E6-FAPcat-LNT-#2		VUL-Ess-E6		VUL-GNV-E6		
	Norme Euro	Euro 6b		Euro 6d-TEMP		Euro 6c		Euro 6c		
	Dépollu.	DOC FAPcat LNT		DOC FAPcat LNT						
	Carac. moteur	2.3 DCi Fap		2.3 MjT diesel		II 35 L 3.0 MJTD 157 cv		II 35 L 3.0 MJTD 157 cv		

II.1.2.4. Prélèvement et transports des gaz d'échappement

Les gaz d'échappement sont prélevés dans deux voies distinctes. La première est le CVS, qui conduit les gaz d'échappement à une température d'environ 40°C, et avec une dilution variable au cours d'un cycle (pour maintenir un volume total échappement + air de dilution constant). La dilution moyenne varie également selon les cycles (allant de 15 à 50 environ). Le CVS permet d'acheminer les polluants vers une baie d'analyse dédiée à la mesure réglementaire. Ceci permet d'obtenir les concentrations de CO₂, NO_x, HCT, CO et CH₄ en données instantanées. Le CVS remplit également des sacs en Tedlar, qui sont analysés à la fin du cycle par la baie d'analyse. Ceci permet d'obtenir des concentrations moyennes. La mesure des polluants règlementés avec une méthodologie harmonisée offre la possibilité de comparer les émissions des véhicules testés, à la fois entre eux mais aussi de des données de la littérature. Ces résultats servent de référence pour identifier des particularités sur certains véhicules (mauvais fonctionnement d'une technologie de dépollution par exemple) ou des comportements spécifiques (régénérations de FAP par exemple). Par ailleurs, des analyseurs complémentaires peuvent être connectés sur le tuyau du CVS.

La seconde voie de prélèvement utilise un éjecteur à dilution constante, alimenté par de l'air propre (filtration au charbon actif et avec un filtre HEPA), déshumidifié et chauffé à 120°C. Différents éjecteurs ont été utilisés (Dekati L7, Sapelem 50 NL/min, Sapelem 1 NL/min) selon le niveau des émissions et les conditions expérimentales. Ils couvrent des ratios de dilution allant de 1,6 à 15,0. Les gaz prélevés sont ensuite conduits dans une ligne en acier inoxydable de diamètre extérieur ½ ", chauffée elle aussi à 120 °C pour éviter le dépôt sur les parois et la condensation des composés semi-volatils. Cette ligne est nettoyée par injection d'air propre chauffé à 120 °C pendant au moins 2 h, après chaque journée d'utilisation. Elle est utilisée pour acheminer les gaz d'échappement vers le système de prélèvement des composés organiques. La ligne chauffée est également connectée à la chambre de simulation atmosphérique, et permet d'y introduire les gaz d'échappement pendant un cycle de conduite avant l'étude de leur évolution.

II.1.3. Étude des émissions

II.1.3.1. Facteurs d'émission des particules

Les facteurs d'émission (FE) des particules de diamètres 6 à 523 nm sont obtenus à l'aide du FMPS connecté sur le tuyau CVS (voir description du FMPS en partie II.3.3.2). Les concentrations sont mesurées avec une résolution d'une seconde, avant le cycle pour obtenir une concentration de blanc [PN]_{blanc} et pendant le cycle pour obtenir une concentration moyenne [PN]_{cycle}. Le facteur d'émission (FE) est obtenu selon l'Équation II-1, à l'aide du débit du CVS D_{CVS}, du temps du cycle t_{cycle} et de sa distance. Le FE des particules en masse PM peut être obtenu identiquement à partir de la distribution massique des particules, calculée à partir de la distribution en nombre et de la densité des particules.

Équation II-1. Facteur d'émission des PN calculé avec les données du FMPS connecté au CVS.

$$FE_{PN} = ([PN]_{cycle} - [PN]_{blanc}) \times D_{CVS} \times \frac{t_{cycle}}{distance}$$

II.1.3.2. Facteurs d'émission des composés organiques

Les facteurs d'émission des composés organiques sont obtenus à partir des masses de COV, COVI et COSV prélevées sur les cartouches Tenax en sortie de la ligne chauffée. La quantification de la masse prélevée est détaillée dans la partie de description des analyses ATD-GC-MS en partie II.3.2.3. Sur la majorité des campagnes expérimentales, la cartouche n'était pas précédée de filtre en quartz, afin de collecter un maximum de matière même semi-volatile. En revanche, sur d'autres campagnes, un filtre quartz était placé en amont de la cartouche, dans le but de séparer la matière organique en phases gazeuse et particulaire, et de se rapprocher des méthodologies décrites dans la littérature. Une partie de la matière organique, notamment semi-volatile, est ainsi arrêtée par le filtre et n'est pas quantifiée sur la cartouche. Pour comparer les résultats obtenus avec et sans filtre, une étude a été réalisée pour quantifier la perte induite par la présence du filtre. Un facteur de perte a été déterminé, et est appliqué aux prélèvements avec filtre. Ceci est détaillée dans le Chapitre III.

Pour étudier les émissions, la masse de composés organiques $m_{COV/I/SV}$ prélevée sur la cartouche est divisée par le volume d'air prélevé sur la cartouche $V_{cartouche}$. Ceci qui permet d'obtenir la concentration des COV/I/SV dans la ligne chauffée. Cette concentration est multipliée par le facteur de dilution de la ligne chauffée FD_{ligne} , menant à la concentration des COV/I/SV dans les gaz d'échappement. Le débit d'échappement $D_{échap}$, ainsi que le temps t_{cycle} et la distance du cycle permettent enfin de déterminer les FE des COV/I/SV, comme présenté dans l'Équation II-2.

Équation II-2. Facteur d'émission des composés organiques calculé à partir des cartouches prélevées en sortie de la ligne chauffée.

$$FE_{COV/I/SV} = \frac{m_{COV/I/SV}}{V_{cartouche}} \times FD_{ligne} \times D_{échap} \times \frac{t_{cycle}}{distance}$$

II.1.4. Étude des évolutions

L'étude de l'évolution dans le temps des gaz d'échappement issus de mono-sources d'émissions étudiés sur le banc à rouleaux est réalisée au sein de la chambre de simulation atmosphérique du laboratoire EASE. Celle-ci a été développée et caractérisée dans le cadre de la thèse de doctorat de Cédric Louis (Louis, 2018). Elle est présentée sur la Figure II-4. Il s'agit d'une chambre cubique de 8 m³, composée d'une structure en aluminium et de parois en Téflon. Elle est recouverte de parois en bois, pour protéger le Téflon est pour maintenir la chambre dans le noir. Ces parois sont présentes par défaut, mais peuvent être retirées ponctuellement pour exposer la chambre à la lumière. Une des faces comporte une porte, pour effectuer des opérations de maintenance, ainsi que pour introduire ou évacuer des grands volumes d'air. La chambre présente au centre d'une paroi 5 interfaces d'injection et de prélèvement, espacées régulièrement entre 20 et 180 cm de hauteur (par rapport au bas de la paroi). Ces interfaces permettent d'injecter les gaz d'échappement et l'air propre, mais aussi de connecter les capteurs de température, pression relative et humidité. Elles permettent également de connecter une pompe de prélèvement et les systèmes de mesure. Une sortie réservée aux cartouches se trouve au milieu de la paroi, et est composée d'un tube en acier inoxydable pénétrant à environ 10 cm dans la chambre (pour ne pas prélever trop proche de la paroi, tout en limitant la longueur de parcours des polluants). De plus, 5 tubes en acier inoxydable longs d'1 m, répartis sur les 5 hauteurs, permettent de prélever les autres polluants dont les particules au centre de la chambre en

évitant les effets de stratifications. Ces 5 tubes de prélèvement sont ensuite reliés entre eux, et sont connectés aux instruments de mesure à l'aide d'un diviseur 4 voies (TSI).

Le protocole expérimental d'utilisation de cette chambre est décrit dans la suite de cette partie. Par ailleurs, des améliorations du système ont été apportées dans le cadre de cette thèse, pour mieux prendre en compte les dépôts aux parois des particules. Cet aspect est détaillé dans la partie IV.2.1.

II.1.4.1. Conditionnement de la chambre

Dans un premier temps, la chambre de simulation est nettoyée pour enlever les éventuels polluants présents dans son enceinte. Cette opération a lieu avant chaque expérimentation, et consiste en l'injection d'air propre et sec à débit élevé (entre 150 et 300 L/min) pendant un minimum de 12 h. La porte de la chambre est entrouverte, afin de laisser s'échapper l'air tout en maintenant une surpression d'environ 5 Pa pour éviter toute contamination externe. Le volume de la chambre est ainsi renouvelé au moins 13 fois, donnant un taux d'air propre théorique dans la chambre de 99 %. Il est également possible de nettoyer la chambre manuellement à l'aide de tissus microfibrés. Cette opération induit cependant une importante charge électrostatique aux parois, et donc une augmentation des dépôts des particules. Elle n'a donc été réalisée qu'une fois, au début de la première campagne expérimentale de cette thèse.

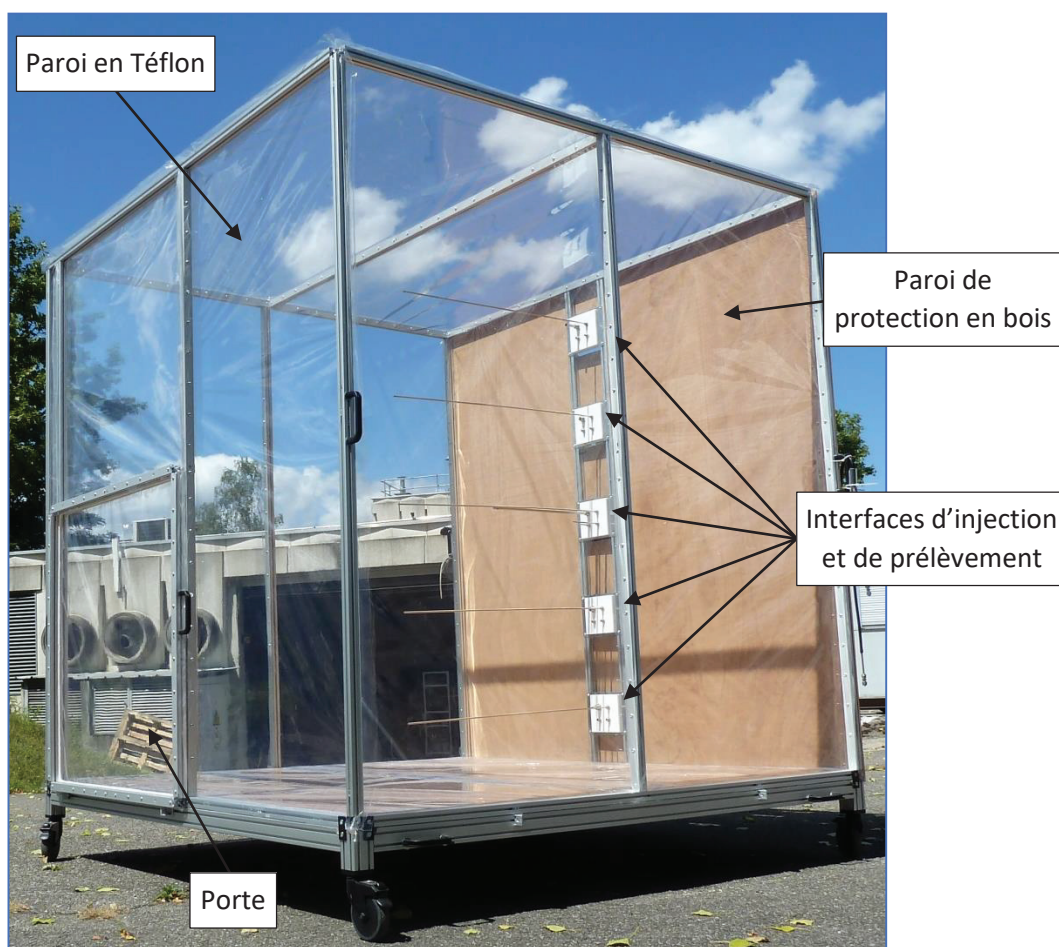


Figure II-4. Chambre de simulation atmosphérique de 8 m³ du laboratoire EASE.

Une fois la chambre propre, elle est conditionnée pour la placer dans les conditions d'évolutions souhaitées : dans l'air propre ou en présence d'air ambiant. Pour les expérimentations réalisées dans l'air propre, la porte est refermée, et de l'air propre et sec est injecté à environ 3-9 L/min pour conserver une légère surpression. Les analyseurs sont connectés pour mesure les concentrations de blanc dans la chambre pendant environ 15 min, puis la chambre est prête pour l'injection des gaz d'échappement. Pour les expérimentations en présence d'air ambiant, la chambre est déplacée en dehors du laboratoire (sur son parking, situé en zone périurbaine). La porte de la chambre est ouverte, est une pompe de débit 100 L/min place la chambre en sous-pression. L'air ambiant pénètre ainsi dans la chambre, pendant au moins 30 min. Les concentrations de blanc sont suivies avec les analyseurs. Ensuite, la pompe est arrêtée, la porte refermée, et la chambre replacée au laboratoire. De l'air propre et sec est injecté à environ 3-9 L/min pour conserver une légère surpression de l'ordre de 5 Pa. La chambre est alors prête pour l'injection des gaz d'échappement dans le fond ambiant préalablement introduit.

II.1.4.2. Injection des gaz d'échappement dans la chambre de simulation atmosphérique et temps de mélange

Une fois la chambre conditionnée, l'injection des gaz d'échappement est réalisée pendant un ou deux cycles de conduite. L'injection se fait depuis la ligne chauffée, après la dilution primaire due à l'éjecteur. La jonction entre la ligne chauffée et la chambre se fait à une hauteur de 90 cm. L'injection dans la chambre induit une dilution secondaire. La dilution totale des gaz d'échappement dépend ainsi de l'éjecteur et du temps d'injection (et donc du cycle de conduite). Elle varie entre 12,0 et 386,7. Cette gamme importante permet de simuler des conditions variées en termes de concentrations initiales de particules. Pendant l'injection, des pompes à débits variables peuvent être mises en place temporairement afin de limiter l'augmentation de la pression relative à environ 30 Pa.

Après l'injection, un temps est nécessaire à l'homogénéisation des gaz d'échappement dans la chambre. Ce temps a été estimé dans la thèse de Cédric Louis (Louis, 2018), à travers une étude sur le mélange du CO₂ dans la chambre. Le temps de mélange ainsi estimé est de 20 min, et l'étude des évolutions considèrera donc comme temps initial la 21^{ème} minute après la fin de l'injection.

II.1.4.3. Conditions d'évolution

Pendant le temps d'homogénéisation des polluants dans la chambre, celle-ci est placée dans les conditions d'évolution souhaitées. Pour les expérimentations réalisées dans le noir, la chambre est laissée dans le laboratoire avec les parois en bois qui bloquent la lumière extérieure. Pour les expérimentations sous exposition solaire réelle, la chambre est déplacée sur le seuil du laboratoire dans une zone orientée vers le sud. Les parois en bois sont retirées, sauf celle où se trouvent les interfaces de prélèvement (cette face est orientée vers le nord, ce qui n'impacte donc pas le flux solaire reçu dans la chambre). Des capteurs d'intensité lumineuse sont placés à proximité de la chambre pour quantifier le flux solaire reçu.

Le flux mesuré à proximité de la chambre est différent du flux reçu à l'intérieur, du fait des réflexions et de l'absorption induites par les parois en Téflon. Ceci a été quantifié pour différentes gammes de longueurs d'onde, selon différentes incidences et pour plusieurs épaisseurs de Téflon. Ces résultats, issus de la thèse de Cédric Louis (Louis, 2018), sont présentés dans le Tableau II.2.

Tableau II.2. Taux de transmission du flux lumineux pour différentes épaisseurs de Téflon, incidences, et gammes de longueurs d'onde.

Épaisseur de la membrane (μm)	Angle d'incidence de la lumière ($^\circ$)	Taux de transmission (%)			
		UV-C 220-280 nm	UV-B 280-315 nm	UV-A 315-400 nm	Visible 400-1050 nm
70	20	67	61	58	83
70	25	71	72	66	86
70	35	73	76	68	90
70	45	82	82	77	92
70	67	87	86	88	92
70	90	91	90	89	93
140	20	55	52	56	58
140	25	61	57	59	65
140	35	71	61	63	75
140	45	74	68	73	76
140	67	82	73	81	88
140	90	83	77	83	89

Une fois le temps de mélange atteint et la chambre conditionnée pour l'évolution, l'étude des évolutions des particules démarre. Pendant la phase d'évolution, les analyseurs sont connectés à la chambre. Leur prélèvement et les fuites sont compensés par l'injection d'air propre et sec, qui vise également à maintenir une surpression d'environ 5 à 10 Pa dans la chambre. La surpression doit être suffisante pour éviter les contaminations externes, mais doit rester minimale pour ne pas induire des fuites supplémentaires. Le débit d'injection de l'air de compensation est maintenu aussi constant que possible au cours d'une expérimentation, mais peut être changé si la pression relative sort de la gamme souhaitée. Il varie cependant d'une expérience à l'autre, notamment selon le nombre d'analyseurs connectés à la chambre. Le débit varie ainsi entre 6 et 15 L/min. L'étude des évolutions dure entre 6 et 10 h, durée au-delà de laquelle les concentrations ont été trop affectées par les fuites, prélèvement et pertes.

II.1.4.4. Correction des pertes de particules

Les particules subissent des pertes pendant la phase d'évolution. Celles-ci sont dues à la dilution, induite par l'injection d'air pour compenser les fuites et le prélèvement des analyseurs, mais aussi au dépôt sur les parois en Téflon. Ces pertes affectent les concentrations et distributions de particules dans la chambre, ce qui limite l'analyse des processus physicochimiques. Une méthodologie de correction de ces pertes a été développée dans le cadre de cette thèse. Elle est présentée dans la partie IV.2.2.2. La méthodologie de correction induit une incertitude sur les résultats obtenus. Cette incertitude est déterminée analytiquement, et son estimation pour chaque expérimentation est présentée en annexe (Annexe 1).

II.1.5. Synthèse des expérimentations

Le Tableau II.3 synthétise les expérimentations réalisées au laboratoire pour l'étude des émissions et évolutions des particules et précurseurs, émis par des mono-sources d'émissions. Pour les 22 véhicules testés, le nombre de cycles réalisés pour l'étude émissions est indiqué par type de cycle (cycles Artémis Urb Fr, Urb Ch, RD et MW, et cycles WLTC Fr et Ch). La dilution primaire due à l'éjecteur est précisée, tout comme la température de la ligne chauffée (certains tests à 80 °C ont été réalisés). Pour chaque véhicule, il est indiqué si la cartouche était précédée d'un filtre, et si des mesures de FE de particules ont été réalisées sur le CVS. Les cycles injectés pour l'étude des évolutions sont également indiqués, avec le nombre de répétitions effectuées par cycle. Les différentes conditions d'évolutions qui ont été réalisées sont données pour chaque type de cycle (dans de l'air propre ou en présence d'air ambiant, dans le noir ou sous exposition solaire).

Rappel :

- Urb_Fr/Ch : cycle Artémis Urbain avec démarrage à froid / à chaud
- RD : cycle Artémis routier
- MW : cycle Artémis autoroutier
- WLTC_Fr/Ch : cycle WLTC avec démarrage à froid / à chaud

Tableau II.3. Synthèse des expérimentations réalisées au laboratoire pour l'étude des émissions et évolutions de particules émises par des mono-sources d'émissions.

Véhicule	Cycle	Dilution primaire	T ligne (°C)	Cycles répétés	Mesure des COV/I/SV	FE des PN/PM	Cycles injectés	Dilution totale	Conditions d'évolution
VP-Dies-E3	Urb_Fr	8,4	120	2	Sans filtre		2	96,7	Air propre + noir
	Urb_Ch	8,4	120	5					
	MW	8,4	120	6			3	65,2	Air propre + noir
	WLTC_Fr	8,4	120	3					
VP-Dies-E4	Urb_Fr	8,4	120	2	Sans filtre		2	96,7	Air propre + noir
	Urb_Ch	8,4	120	6					
	RD	8,4	120	3					
	MW	8,4	120	7			3	130,4	Air propre + noir
	WLTC_Fr	8,4	120	3					
VP-Dies-E5-FAPadd-#1def	Urb_Fr	2,3-15,0	80-120	6	Sans filtre		2	19,3-386,7	Air propre + noir
	MW	2,3	120	5			1	26,0	Air propre + noir
VP-Dies-E5-FAPadd-#2	Urb_Fr	8,4	120	2	Sans filtre		2	96,7	Air propre + noir
	Urb_Ch	8,4	120	6					
	RD	8,4	120	3					
	MW	8,4	120	6			3	65,2-130,4	Air propre + noir
	WLTC_Fr	8,4	120	3					
VP-Dies-E5-FAPcat	Urb_Fr	8,4	120	2	Sans filtre		2	96,7	Air propre + noir
	Urb_Ch	8,4	120	6					
	MW	8,4	120	6			2	65,2	Air propre + noir
	WLTC_Fr	8,4	120	3					
VP-Dies-E6-FAPadd-SCR	Urb_Fr	8,4	120	4	Sans filtre		1	96,7	Air propre + noir
	Urb_Ch	8,4	120	3					
	RD	8,4	120	3					
	MW	8,4	120	4			1	65,2	Air propre + noir
VP-Dies-E6-FAPcat-LNT-#1	Urb_Fr	1,6	120	3	Avec filtre	Sur le CVS			
	Urb_Ch	1,6	120	3					
	RD	1,6	120	3					
	MW	1,6	120	4					
	WLTC_Fr	1,6	120	3					
VP-Dies-E6-FAPcat-LNT-#2	Urb_Fr	1,6	120	3	Avec filtre	Sur le CVS	3	12,1	Air propre + noir Air propre + soleil
	Urb_Ch	1,6	120	3					
	RD	1,6	120	3					
	MW	1,6	120	3			1	16,3	Air propre + noir
	WLTC_Fr	1,6	120	3					

VP-Ess-E3	Urb_Fr	8,4	120	2	Sans filtre		1	96,7	Air propre + noir
	Urb_Ch	8,4	120	6					
	MW	8,4	120	6			3	65,2	Air propre + noir
	WLTC_Fr	8,4	120	3					
VP-Ess-E4	Urb_Fr	8,4	120	1	Sans filtre				
	Urb_Ch	8,4	120	6					
	RD	8,4	120	3					
	MW	8,4	120	6			1	130,4	Air propre + noir
	WLTC_Fr	8,4	120	3					
VP-Ess-E5	Urb_Fr	2,3-8,4	120	6	Sans filtre		3	19,3	Air propre + noir
	Urb_Ch	8,4	120	6					
	MW	2,3-8,4	120	6			3	12,1-130,4	Air propre + noir
	WLTC_Fr	8,4	120	4					
VP-EssID-E5-#1	Urb_Fr	8,4	120	6	Sans filtre		2	96,7	Air propre + noir
	Urb_Ch	8,4	120	3					
	RD	8,4	120	3					
	MW	8,4	120	4			2	130,4	Air propre + noir
VP-EssID-E5-#2	Urb_Fr	8,4	120	2	Sans filtre		2	96,7	Air propre + noir
	Urb_Ch	8,4	120	6					
	RD	8,4	120	3					
	MW	8,4	120	6			1	130,4	Air propre + noir
	WLTC_Fr	8,4	120	3					
VP-EssID-E6-FAP-#1	Urb_Fr	8,4	120	3	Avec/sans filtre	Sur le CVS			
	Urb_Ch	8,4	120	6					
	RD	8,4	120	3					
	MW	8,4	120	6					
	WLTC_Fr	8,4	120	3					
VP-EssID-E6-FAP-#2	Urb_Fr	8,4	120	5	Avec/sans filtre	Sur le CVS	5	96,7	Air propre + noir Air ambiant + noir Air ambiant + soleil
	Urb_Ch	8,4	120	3					
	RD	8,4	120	3					
	MW	8,4	120	4			4	130,4	Air propre + noir Air ambiant + noir Air ambiant + soleil
	WLTC_Fr	8,4	120	5					
VP-EssID-E6-FAP-#3	WLTC_Fr	1,6	120	3	Avec filtre	Sur le CVS			
VP-EssID-E6-FAP-#4	Urb_Fr	1,6	120	3	Avec filtre	Sur le CVS	3	12,1	Air propre + noir Air propre + soleil
	Urb_Ch	1,6	120	3					
	RD	1,6	120	3					
	MW	1,6	120	4			4	16,3	Air propre + noir Air propre + soleil
	WLTC_Fr	1,6	120	3					

VP-GNV-E6	Urb_Fr	1,6	120	3	Avec filtre	Sur le CVS	3	12,1	Air propre + noir
	Urb_Ch	1,6	120	3					
	RD	1,6	120	3					
	MW	1,6	120	4			3	16,3	Air propre + noir Air propre + soleil
	WLTC_Fr	1,6	120	6					
VUL-Dies-E6-FAPcat-LNT-#1	Urb_Fr	8,4	120	3	Avec/sans filtre	Sur le CVS			
	Urb_Ch	8,4	120	3					
	RD	8,4	120	3					
	MW	8,4	120	3					
	WLTC_Fr	8,4	120	3					
VUL-Dies-E6-FAPcat-LNT-#2	MW	1,6	120	3	Avec filtre	Sur le CVS	3	16,3	Air ambiant + noir Air ambiant + soleil
	WLTC_Fr	1,6	120	3					
VUL-Ess-E6	Urb_Fr	1,6	120	3	Avec filtre	Sur le CVS			
	Urb_Ch	1,6	120	3					
	WLTC_Fr	1,6	120	3					
VUL-GNV-E6	Urb_Fr	1,6	120	4	Avec filtre	Sur le CVS	3	12,1	Air propre + soleil Air ambiant + noir Air ambiant + soleil
	Urb_Ch	1,6	120	3					
	MW*	1,6	120	3			3		Air propre + soleil Air ambiant + soleil
	WLTC_Fr	1,6	120	3					

* phases 3 et 4 d'un cycle WLTC_Ch

II.2. Méthodologie d'étude *in situ* des émissions et des évolutions de particules issues d'un parc roulant réel

II.2.1. Protocole expérimental

Le protocole expérimental mis en œuvre pour l'étude *in situ* des émissions de particules et précurseurs émis par un parc réel en circulation est présenté sur la Figure II-5. Il est basé sur la méthodologie de mesure *in situ* des émissions, développée au laboratoire EASE dans le cadre de la thèse de Simon Martinet (Martinet, 2020). La première étape consiste en la sélection du lieu, selon les critères retenus pour l'étude. À proximité de l'axe choisi, des équipements de caractérisation de l'environnement et du trafic sont placés. Enfin, les analyseurs de mesures, installés dans un camion instrumenté, sont placés en bord de route. Ceci permet d'estimer les facteurs d'émission de divers polluants pour un parc caractérisé. L'ensemble des étapes de cette méthodologie est détaillé dans la suite de cette partie. Par ailleurs, un volet d'étude des évolutions *in situ* des polluants a été développé et mis en œuvre dans le cadre de cette thèse. Cet aspect correspond à un développement méthodologique, décrit dans la partie V.2.

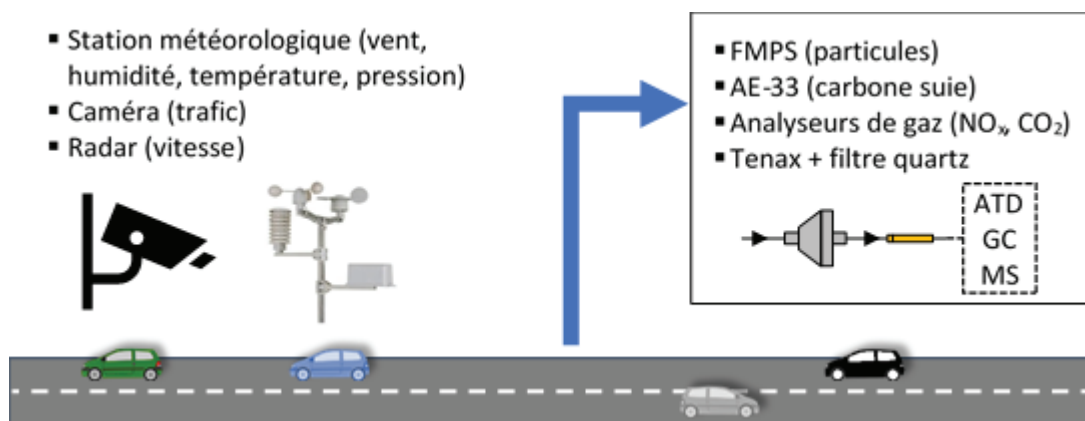


Figure II-5. Protocole expérimentale pour l'étude *in situ* des émissions et évolutions des particules émises par un parc en circulation.

II.2.2. Lieux et dates des campagnes de mesures *in situ*

Deux lieux de mesure, représentés sur la Figure II-6, ont été sélectionnés pour la réalisation des campagnes de mesures *in situ*, le premier en zone urbaine et le second en zone périurbaine.

Le site urbain est localisé dans le 7^e arrondissement de la ville de Lyon (Rhône), dans une zone principalement composée d'habitations et de commerces. L'étude se focalise sur une rue à sens unique (rue St. Jérôme), sur laquelle les véhicules roulent dans le sens Nord-Sud avec une vitesse limitée à 50 km/h. Un panneau *STOP* est situé à environ 15 m après le camion instrumenté. Le site de mesures est situé sur une place de stationnement, en bordure directe de la voie de circulation, et le long d'un square fermé au public, délimité à l'Est par l'avenue Jean Jaurès. Une station de mesure Atmo AURA (station « Trafic Jaurès ») est installée sur le square le long de l'avenue Jean Jaurès. Cette avenue accueille des véhicules uniquement dans le sens Sud-Nord, ainsi que des trolleybus dans les deux sens de circulation. Un arrêt est situé sur le square. La campagne sur le site urbain a été réalisée en conditions hivernales, du 25 février au 11 mars 2021. Il est important de noter qu'à cette période, un couvre-feu était en place du fait de la situation sanitaire, et le télétravail était très fortement encouragé. Ainsi, les conditions de circulation pendant cette campagne sont perturbées par rapport aux conditions normales, et sont notamment moins denses.

Le second site de mesure est situé en zone périurbaine, dans la commune de Bron (Rhône), limitrophe à Lyon. Cette zone est principalement composée d'habitations, et d'une zone d'activité commerciale. Le site de mesure est placé le long de l'avenue François Mitterrand, sur un parking de la cité des mobilités (qui abrite notamment l'Université Gustave Eiffel). L'avenue François Mitterrand accueille en son centre une ligne de tramway, entourée de part et d'autre par une voie de circulation limitée à 50 km/h, une zone de stationnement, une piste cyclable et un trottoir. Du fait de cette organisation, le prélèvement depuis le camion instrumenté se fait à 6 m du trafic. La voie de circulation accueille en outre deux lignes de bus. Les mesures se focalisent sur une voie de circulation, celle allant dans le sens Ouest-Est (la plus proche du camion instrumenté). Le site de mesure est situé 40 m en amont d'un feu de circulation. Par ailleurs, un arrêt de tramway est situé 100 m après le passage devant le site de mesure. L'impact potentiel des tramways sur les concentrations de particules est discuté dans le Chapitre V. Ce site a accueilli une campagne hivernale, du 12 au 19 mars 2021. Là aussi, les conditions de circulation étaient perturbées par la crise sanitaire. Une campagne estivale a également été réalisée sur le site périurbain, du 5 au 23 juillet 2021. Les restrictions sanitaires n'étaient plus en vigueur, mais cette période présente toutefois la particularité de correspondre avec les vacances scolaires d'été.

Au cours de chaque campagne, les mesures étaient focalisées sur les émissions liées au pic de trafic matinal. Les mesures étaient réalisées pendant une période d'une heure, généralement comprise entre 8 h et 10 h. Cet horaire est choisi du fait de l'intérêt que représentent les pics de trafic d'un point de vue d'émissions de polluants.



Figure II-6. Sites urbain (a) et périurbain (b) choisis pour la réalisation des campagnes de mesures *in situ*.

II.2.3. Caractérisation du parc roulant et des conditions de circulation

Pendant les phases de mesures *in situ*, le parc roulant est caractérisé à l'aide d'une caméra (en haut sur la Figure II-7) et d'un radar (en bas sur la Figure II-7). La caméra (Hikvision IDS-TCM-403) détecte le passage des véhicules et les photographie. Un logiciel de lecture intégré permet de lire et retranscrire la plaque minéralogique. Les plaques minéralogiques sont par la suite transmises à une entreprise spécialisée, qui effectue un enrichissement du fichier. Cet enrichissement permet d'obtenir pour chaque véhicule sa date de mise en circulation (à partir de laquelle la norme Euro est déterminée), sa catégorie et le type de motorisation. Lors des campagnes *in situ*, environ 89 % des véhicules enregistrés ont pu être caractérisés. Par ailleurs, le radar (TagMaster compteur Blackcat) mesure la vitesse moyenne des véhicules pendant la période de mesure. Ces informations sont utilisées pour caractériser et comparer les parcs en circulation lors des différentes journées et campagnes d'études *in situ*.



Figure II-7. Caméra d'enregistrement du trafic et radar de mesure de vitesse.

II.2.4. Étude des émissions

II.2.4.1. Détermination des FE de NO avec COPERT5

Au-delà de l'analyse même des parcs roulants, les données de trafic permettent d'estimer un facteur d'émission de NO moyen pour chacune des expérimentations. Le NO est considéré comme un traceur des émissions du trafic dans la méthodologie *in situ*, et son facteur d'émission est nécessaire au calcul des FE des autres polluants. Les émissions de NO par catégorie de véhicules sont bien connues, et des inventaires d'émission détaillés alimentent le logiciel COPERT5. Ce logiciel est donc utilisé, en renseignant les catégories de véhicules, leur motorisation, leur norme Euro, leur nombre et leur vitesse moyenne. Le calcul doit également prendre en compte la distance annuelle parcourue pour chaque segment de véhicules. Cette donnée est obtenue grâce au parc IFSTTAR de l'année 2019 (André et al., 2021). Ainsi, le logiciel COPERT5 donne en sortie de calcul une masse de NO émise pour chaque parc considéré. La conversion en FE, exprimé en masse/véh/km, est enfin réalisée à partir des éléments d'entrée.

II.2.4.2. Mesure des polluants et des conditions atmosphériques

La mesure *in situ* des polluants est réalisée depuis un camion instrumenté, montré sur la Figure II-8. Le camion est équipé pour la mesure des particules (FMPS, SMPS, AE33), ainsi que pour plusieurs gaz (MIR2M pour le CO₂, NO_x EcoPhysics). Pour l'étude des émissions, les particules sont mesurées avec le FMPS (diamètres 6 à 523 nm, résolution de 1 sec) et l'AE33 (concentration massique de carbone-suie, résolution de 1 min). Les NO_x sont mesurés par l'analyseur EcoPhysics (résolution de 1 sec). Les caractéristiques techniques de ces analyseurs sont fournies dans la partie II.3. Les tuyaux de prélèvement des analyseurs de particules sont en silicone (TSI), et ceux des analyseurs gaz sont en Téflon. Leur longueur est comprise dans la gamme [4,5-5,9] m pour les analyseurs de gaz et [3,1-4,7] m pour les analyseurs de particules. Ces tuyaux prélèvent l'air de bord de route depuis l'arrière du camion instrumenté (Figure II-8), à une hauteur comprise entre 1 m 10 et 1 m 75 pour la campagne hivernale, et à une hauteur de 83 cm pour la campagne estivale. Ils mesurent les concentrations de polluants du bord de route en continu pendant 1 h chaque jour, correspondant à l'heure d'étude des émissions de polluants *in situ*. Des systèmes de prélèvement des composés organiques sont également placés au niveau de la zone de prélèvement. Il s'agit d'une cartouche Tenax, précédée d'un filtre quartz. Une pompe assure le prélèvement sur ces supports, avec un débit de 392 mL/min (campagne hivernale) et de 43 mL/min (campagne estivale). Certains composés carbonylés (aldéhydes et cétones) ont également été échantillonnés à un débit de 2 L/min, grâce à des cartouches de gel de silice imprégné de 2,4-DNPH, et ultérieurement analysés sous forme d'hydrazones par chromatographie en phase liquide (voir partie II.3.2.3). Par ailleurs, une station météorologique est installée sur le site de mesure (PCE Instruments PCE-FWS 20). Celle-ci enregistre les données de température, pression atmosphérique, humidité, vitesse et direction du vent.

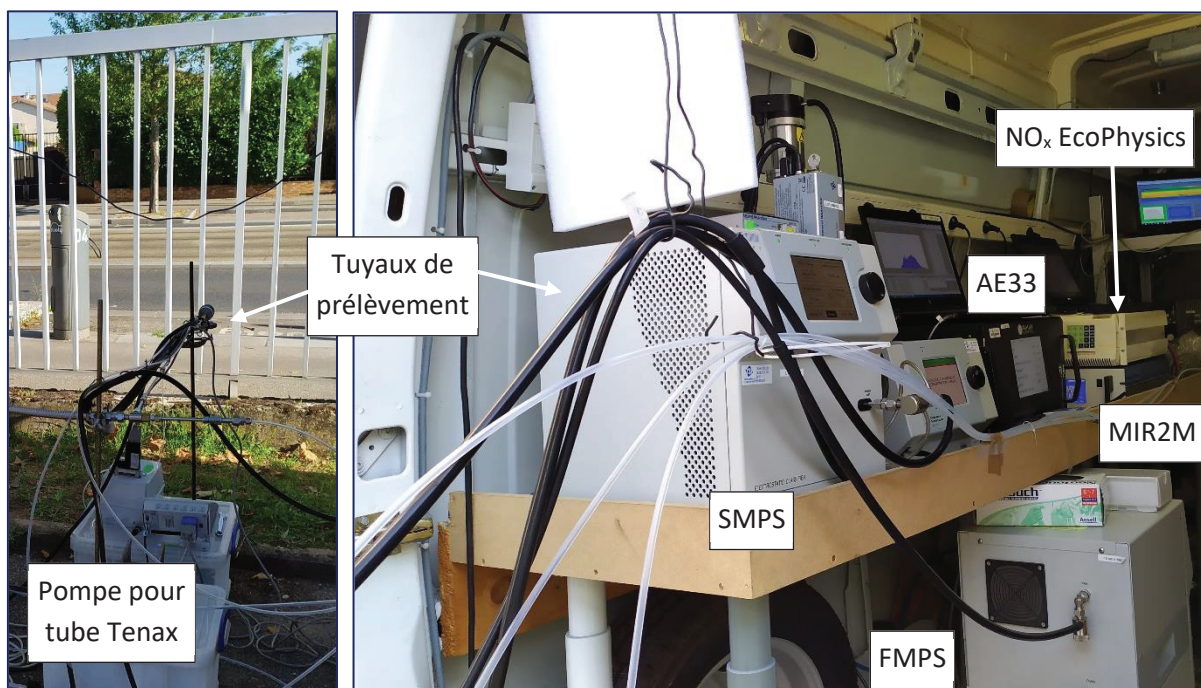


Figure II-8. Camion instrumenté (droite) pour la mesure des polluants lors des études *in situ*, et tuyaux de prélèvement des polluants (gauche).

II.2.4.3. Détermination des FE

La détermination des facteurs d'émission *in situ* des polluants étudiés est réalisée avec le NO comme traceur, selon la méthode basée sur les NO_x détaillée dans la thèse de Simon Martinet (Martinet, 2020). L'utilisation du NO au lieu des NO_x a été décidée car la mesure du NO est directe avec l'analyseur EcoPhysics, et parce que c'est le composé largement majoritaire à l'émission (par rapport au NO₂). C'est également un polluant dont les émissions sont bien documentées dans le logiciel COPERT5. La méthode de calcul repose sur l'Équation II-3, dans laquelle les termes Δ représentent les différences de concentrations entre la mesure sur site pendant l'étude et le fond ambiant. Ainsi, le FE d'un polluant X est égale au ratio de la différence de concentration du polluant X avec celle du NO, multiplié par le FE du NO déterminé avec COPERT5.

Équation II-3. Estimation des FE d'un polluant X à l'aide du NO comme traceur.

$$FE_X = \frac{\Delta[X]}{\Delta[NO]} \times FE_{NO}$$

La détermination des Δ de concentration est réalisée à partir d'un fond ambiant « proche » de la mesure. Les mesures de fond ambiant ont donc été estimées à partir des concentrations minimales sur la période de mesure. Ceci est illustré sur la Figure II-9, avec le Δ [PN] obtenu pendant environ 1 h 30 lors d'une mesure *in situ* hivernale en zone périurbaine.

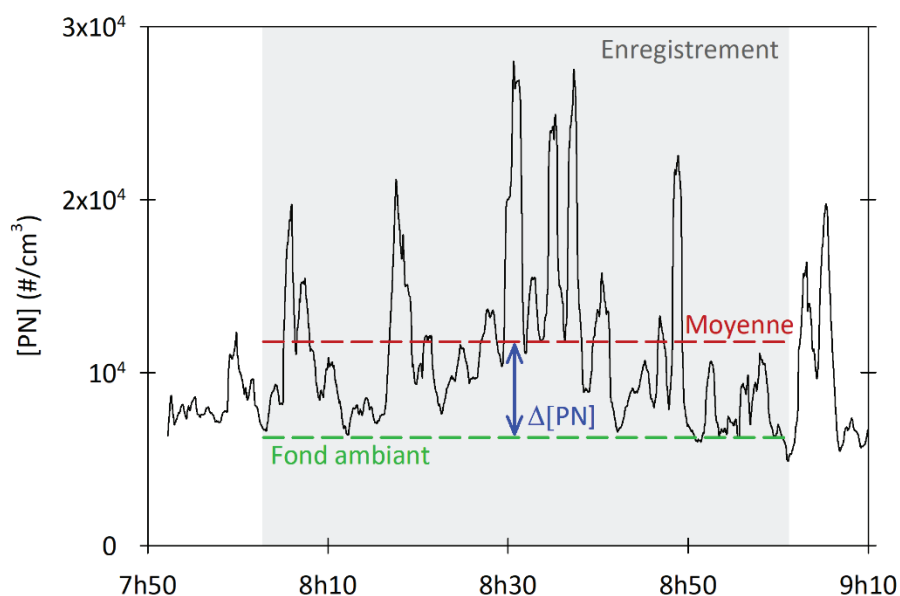


Figure II-9. Illustration de la détermination du Δ de concentration pour les PN lors d'une mesure dans le cadre de la campagne hivernale en zone périurbaine. La zone grisée correspond à l'heure de mesure. Les lignes hachurées correspondent à la concentration de fond (vert) et à la concentration moyenne (rouge). Le Δ [PN] est illustré par la double flèche bleue.

La méthodologie de détermination du fond ambiant (minimum mesuré sur la période d'enregistrement) est appliquée aux particules, au carbone-suie et au NO. Elle ne peut en revanche pas être appliquée pour les composés organiques, pour lesquels seule la concentration moyenne est mesurée. Le fond ambiant est donc estimé, à partir d'une corrélation avec les [PM]. Cela se base sur la méthode utilisée dans Xu et al. (2020), selon laquelle le carbone-suie est dans une rue canyon bien corrélé avec les composés organiques. Ici, la corrélation entre les concentrations de composés organiques d'une part, et de PM, PN et BC d'autre part a été étudiée. La meilleure corrélation est obtenue pour les PM, qui sont donc choisies pour estimer les concentrations de fond ambiant des composés organiques.

II.2.5. Synthèse des expérimentations

Le Tableau II.4 synthétise les expérimentations réalisées en zones urbaine et périurbaine dans le cadre de la campagne hivernale de mars 2021 et de la campagne estivale de juillet 2021. Ces campagnes de mesure ont également été l'occasion de développer et appliquer la méthodologie d'étude des évolutions *in situ* des particules. Ce volet a été réalisé suite au développement d'une chambre de simulation atmosphérique mobile, déplaçable en bord de route afin d'être couplée à la plateforme d'étude des émissions *in situ*. Le développement de ce volet « évolutions » et notamment de la chambre, ainsi que les phases de test et d'application sont détaillés dans le chapitre dédié aux résultats des mesures *in situ* (partie V.2).

Tableau II.4. Synthèse des expérimentations *in situ* réalisées en zones urbaine et périurbaine dans le cadre des campagnes hivernale et estivale.

Campagne hivernale 2021											
Zone urbaine	Date	01/03	02/03	03/03	04/03	05/03	08/03	09/03	10/03	11/03	
	Heure de début	08h51	08h30	08h17	08h16	08h30	08h40	08h33	08h25	08h19	
	Heure de fin	09h51	09h30	09h17	09h17	09h30	09h40	09h33	09h25	09h19	
Zone périurbaine	Date	12/03		15/03		16/03		17/03		18/03	19/03
	Heure de début	09h54		08h24		08h14		08h07		08h05	08h02
	Heure de fin	10h54		09h24		09h14		09h07		09h05	09h02
Campagne estivale 2021											
Zone périurbaine	Date	08/07	09/07	15/07	19/07	20/07	21/07	22/07	23/07		
	Heure de début	08h26	08h32	08h21	08h39	08h11	08h13	08h12	08h14		
	Heure de fin	09h26	09h32	09h21	09h39	09h10	09h06	09h12	09h14		

II.3. Instrumentation

II.3.1. Baie d'analyse des polluants réglementés

La baie d'analyse HORIBA située après le tunnel CVS est dédiée à la mesure réglementaire. Elle mesure le CO et le CO₂ par détection infrarouge, les NO_x par chimiluminescence et les hydrocarbures totaux par détection à ionisation de flamme. Une mesure en ligne est réalisée avec une résolution d'une seconde. L'analyse des sacs en Tedlar remplis pendant la durée d'un cycle donne un facteur d'émission moyen. Pour le cycle WLTC, un sac est rempli à chacune des 4 phases du cycle.

II.3.2. Mesure des gaz

II.3.2.1. MIR2M

La concentration du CO₂ est mesurée par le MIR2M (Environment SA). Il repose sur un principe de mesure infrarouge non dispersive. L'échantillon gazeux est tout d'abord filtré, puis traverse une cellule optique. Un faisceau est alors envoyé à différentes longueurs d'onde, correspondant à celles d'absorption des gaz mesurés (CO, O₂, CO₂). Ce faisceau est atténué au fur et à mesure qu'il traverse l'échantillon selon la loi de Beer-Lambert. L'absorption dépend pour chaque longueur d'onde de la distance traversée ainsi que de la concentration de l'espèce absorbante. L'atténuation du faisceau à une longueur d'onde caractéristique d'un élément chimique permet, en connaissant la distance parcourue, d'obtenir la concentration de l'élément chimique en question. Le MIR2M permet de suivre la concentration du CO₂ chaque seconde sur une plage de concentration allant de 0,01 % à 25 %, avec un débit de prélèvement de 1,5 L/min et une incertitude analytique de 0,001 %.

II.3.2.2. NO_x EcoPhysics

La concentration de NO_x est mesurée avec un CLD 822 (EcoPhysics) qui utilise la chimiluminescence. Une première chambre permet de mesurer directement la concentration de NO. Dans une seconde chambre, le NO₂ est réduit en NO. La concentration de NO est ensuite mesurée, et donne la quantité initiale de NO_x totaux (NO et NO₂ réduit en NO). La concentration de NO₂ seule est enfin calculée à partir des concentrations de NO_x et de NO. Cet analyseur a une gamme de mesure allant de 0,005 à 5000 ppm et son débit de prélèvement est de 2 L/min. La résolution temporelle est de 1 seconde.

II.3.2.3. Composés organiques

▪ Cartouches DNPH

Certains aldéhydes et cétones sont prélevés sur des cartouches DNPH, analysées par chromatographie liquide et détection UV. Après prélèvement, les cartouches DNPH sont fermées avec des bouchons « lock luer », puis elles sont stockées en sachet hermétique. Leur conservation se fait à la température de 4 °C. Pour l'analyse, les bouchons sont retirés, et une seringue remplie d'acétonitrile est connectée à la sortie de la cartouche DNPH afin de la rétro-balayer par l'éluant (sens contraire du débit de prélèvement). L'extraction est faite manuellement. L'extrait est recueilli dans une fiole jaugée de 5 ml qui est ajustée avec de l'acétonitrile. Un aliquote est analysé dans les plus brefs délais, et un autre aliquote est conservé au maximum un mois pour un répéta éventuel. L'analyse est faite par chromatographie liquide et détection UV. Les conditions expérimentales et les matériels sont synthétisés dans le Tableau II.5.

Tableau II.5. Synthèse des conditions d'analyse des cartouches DNPH.

Colonne utilisée	AGILENT ZORBAX SB C18, diamètre des particules 5 µm, 4,6 mm diamètre, 250 mm de longueur
Débit colonne	1 ml/min
Composition éluant	60 % acétonitrile, 40 % eau
Mode isocratique	
Longueur d'onde de détection	360 nm
Appareillage	Shimadzu
Pompe	LC40
Passeur	SIL-20AC HT
Détecteur	SPD-M10A vp

▪ ATD-GC-MS

Les COV, COVI et COSV sont échantillonnés par piégeage par adsorption sur support solide. L'air à analyser est pompé au travers du tube rempli de Tenax TA à un débit contrôlé compris entre 45 et 200 mL/min. La phase particulaire et une partie des COSV sont dans certains cas arrêtés sur des filtres en quartz (2500 QAT-UP et QAO-UP) en amont du tube. La mesure des COV/COVI/COSV est réalisée par thermodésorption couplée à la chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse (ATD-CG-MS). L'appareillage utilisé est le désorbeur Unity Markes couplé au GC6890 et MS5973 d'Agilent Technologies. Le matériel pour l'échantillonnage des composés organiques ainsi que l'ensemble des analyses sont fournis par l'IRCELYON.

Les COV/COVI/COSV adsorbés sont tout d'abord restitués à l'aide du thermodésorbeur directement connecté à l'entrée de la colonne chromatographique. La thermodésorption est réalisée en deux étapes :

- Désorption primaire : les COV/I/SV piégés sur le support solide sont désorbés sous l'effet de la température et entraînés par un flux de gaz inerte dans un piège froid maintenu à -10 °C.
- Désorption secondaire : cette seconde désorption correspond au transfert des composés vers la colonne chromatographique. Le piège froid est chauffé très rapidement (40 °C/s) et balayé à contre-courant par la phase mobile gazeuse, permettant ainsi une injection rapide des composés dans la colonne chromatographique.

La quantification des différents composés est réalisée par dopage des tubes d'adsorbants par des quantités connues des composés d'intérêt (préparation de solutions étalons des composés dans du méthanol et injection d'1 µL de ces solutions par le biais d'un injecteur chauffé et sous flux de gaz inerte dans les tubes d'adsorbants). L'analyse des tubes étalons est réalisée dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les tubes échantillonnés. Chaque point de la gamme d'étalonnage est réalisé au minimum 3 fois, la reproductibilité est estimée à $\pm 5\%$. Enfin, en sortie de colonne chromatographique, l'échantillon est analysé avec un spectromètre de masse en mode scan, qui opère à une énergie de 70 eV. La gamme spectrale mesurée couvre une gamme allant de 33 à 450 amu. L'ensemble des conditions d'analyse sont présentées dans le Tableau II.6.

Tableau II.6. Conditions d'analyse par ATD-GC-MS des COV/COSV échantillonnés sur Tube Tenax TA

Thermodésorption	
Temps de purge	1 minute
Débit purge tube	15 mL/min
Durée de désorption primaire	8 minutes
Température de désorption primaire	290 °C
Débit de désorption primaire	35 mL/min
Température du piège froid	- 10 °C
Débit split (inlet split)	-
Durée désorption secondaire	3 minutes
Température désorption secondaire	300 °C
Débit split (outlet split)	15 mL/min
Température interface	140 °C
Chromatographie en phase gazeuse	
Colonne	HP1, 30 mètres, 0,25 mm, 0,25 µm
Programmation de température	45 °C (2 min), 5 °C/min, 320 °C (5 min)
Phase mobile	Hélium
Débit	1,4 mL/min
Spectrométrie de masse	
Mode d'ionisation	Impact électronique
Energie des électrons	70 eV
Plage de scan	33-450 uma

▪ Méthodologie analytique

Extraction et sélection des pics

Les données des chromatogrammes sont extraites à partir du logiciel Enhanced Data Analysis, afin de connaître pour chaque pic l'aire associée. L'extraction se fait en filtrant certains rapports de masse sur charge m/z pour cibler des familles chimiques. Ainsi, le fragment $m/z = 57$ est utilisé pour les alcanes, le fragment 78 pour le benzène, le fragment 83 pour les cycloalcanes, le fragment 91 pour les composés aromatiques hors benzène et le fragment 128 pour le naphthalène.

Les extractions obtenues pour les fragments 78, 83, 91 et 128 contiennent un nombre restreint de pics. Ceux-ci sont identifiés individuellement, selon la méthode décrite ci-dessous. En revanche, l'extraction du fragment 57 donne généralement un très grand nombre de pics (jusqu'à plusieurs centaines), dont l'identification individuelle serait trop longue. Un tri préalable est alors effectué, dont le but premier est d'enlever les pics résiduels, qui sont trop petits pour être effectivement représentatifs d'un composé chimique. Ainsi, pour ne considérer que les pics significatifs, une limite de détection est déterminée pour chaque campagne expérimentale. Pour cela, plusieurs chromatogrammes sont analysés, et les pics dont l'intensité vaut 3 fois l'intensité du bruit de fond sont sélectionnés. Les aires correspondant à ces pics sont relevées, et moyennées. La valeur d'aire correspondant à la moyenne moins une fois l'écart-type est considérée comme la limite de détection. Cette limite permet de ne sélectionner que les pics dont la détection est significative, afin d'enlever les perturbations dues au bruit de fond. Le Tableau II.7 synthétise les aires choisies comme limites de détection pour chaque fragment et chaque campagne expérimentale.

Les pics dont l'aire est inférieure à la limite de détection sont automatiquement enlevés pour la suite de l'analyse des alcanes (fragment 57). Certaines pollutions, correspondant à des pics non représentatifs d'un composé chimique étudié mais dont l'aire est au-delà de la limite de détection, peuvent toutefois persister. S'ils ne sont pas enlevés manuellement, ils peuvent alors induire une surestimation de la quantité de polluant étudié. Le développement de cette partie de la méthodologie analytique, et ses éventuels impacts, ont été étudiés en détails dans le Chapitre III (partie III.1). Ses conclusions indiquent que l'application automatique du critère de limite de détection (sans vérification manuelle complémentaire) est suffisante pour estimer l'aire correspondant aux alcanes. La surestimation est raisonnable pour les véhicules diesel et essence, et relativement importante pour les véhicules GNV. Un facteur de correction est déterminé dans la partie III.1 et est appliqué à l'ensemble des données mesurées au laboratoire.

Tableau II.7. Synthèse des limites de détection pour le rapport de masse sur charge 57 pour chaque campagne expérimentale.

Campagnes	Laboratoire					<i>In situ</i>	
	2018	2019 (printemps)	2019 (automne)	2020	2021	2021 (hiver)	2021 (été)
Aide de la limite de détection	11863	8002	6113	5702	12020	6604	5420

Identification des composés

Les pics des chromatogrammes doivent être identifiés pour connaître la nature des composés chimiques correspondants. L'identification est tout d'abord réalisée par comparaison des temps de rétention avec ceux des composés injectés lors du dopage des tubes. Ceci permet d'identifier avec certitude les pics correspondant à plusieurs composés individuels, comme les BTEX, le naphthalène, le cyclohexane ou la plupart des alcanes linéaires.

Pour les fragments 83 et 91, qui peuvent contenir des cycloalcanes et des composés aromatiques autres que ceux précédemment identifiés, une analyse complémentaire est réalisée. Pour cela, la signature spectrale des pics non identifiés sont rentrées dans des bases de données (PBM, NIST) pour être comparées aux composés renseignés dans ces bibliothèques. Ceci est une pseudo-identification, et ne permet pas d'identifier avec certitude le composé chimique. En revanche, cette pseudo-identification permet en général de déterminer s'il s'agit bien d'un composé appartenant à la famille étudiée (cycloalcanes, aromatiques), ou s'il s'agit de pollution (liée à la colonne par exemple) voire de composés d'une autre famille. Les critères retenus pour valider une pseudo-identification sont : une première correspondance atteinte avec une certitude supérieure à 75 %, ou bien des correspondances multiples avec des composés de la même famille chimique. Lorsqu'un pic est pseudo-identifié, le résultat est attribué aux pics des autres chromatogrammes ayant le même temps de rétention.

Pour le fragment m/z 57, le nombre de pics est en général très important, et ne permet pas de pseudo-identifier chaque pic individuellement. Une méthode alternative est alors utilisée, basée sur des nombreuses études de référence (Drozd et al., 2019; Zhao et al., 2016, 2015, 2014). Cette méthode repose sur l'hypothèse que l'ensemble des pics du fragment 57, après application des critères de sélection détaillés ci-dessus, sont des alcanes. Elle consiste à définir des gammes de temps de rétention appelées « *bins* ». Elles sont centrées autour de chaque alcane linéaire. Par exemple, la bin « C10 » est

centrée autour du temps de rétention du décane. Pour chaque chromatogramme, l'aire de chaque *bin* correspond à la somme des aires des pics dont le temps de rétention est inclus dans la gamme associée.

La méthode des « *bins* » est bien adaptée aux mesures sur des sources spécifiques pour quantifier des polluants primaires. Toutefois, elle paraît moins adaptée aux mesures *in situ*, qui n'ont pas lieu directement à l'échappement mais dans l'air ambiant du bord de route. Ainsi, la diversité des composés organiques peut être bien plus importante, incluant notamment des composés biogéniques ou d'autres familles chimiques (alcools par exemple). L'hypothèse selon laquelle le fragment 57 ne contient que des alcanes est alors moins raisonnable. Pour les études *in situ*, il a donc été décidé de pseudo-identifier chacun des pics du fragment 57, afin d'enlever les composés d'autres familles chimiques. Cette pseudo-identification est réalisée comme décrit précédemment pour les fragments 83 et 91. Une fois le tri effectué, les pics pseudo-identifiés comme des alcanes sont classés par temps de rétention, selon la méthode des *bins*. Leur traitement ultérieur (quantification notamment) sera réalisé identiquement à celui appliqué aux mesures au laboratoire.

Quantification

La quantification des composés organiques est effectuée à partir des facteurs de réponse obtenus lors du dopage des tubes. Ceux-ci sont présentés dans le Tableau II.8. Lorsqu'aucun facteur de réponse n'est pas disponible, un facteur supposé comparable est attribué (valeurs marquées d'un astérisque). De plus, pour la campagne de 2020, qui a eu lieu en fin d'année, les facteurs de réponse de 2021 sont utilisés.

Pour les alcanes, la quantification est basée sur la méthode des « *bins* » décrite précédemment. Pour cela, le facteur de réponse des alcanes linéaires est appliqué à l'ensemble de la *bin* correspondante. De plus, les *bins* pour lesquelles aucun facteur de réponse n'a pu être déterminé se voient attribuer le facteur de réponse de la *bin* la plus proche. C'est notamment le cas des *bins* en dessous de C10 pour l'année 2018, et des *bins* inférieures à C6 de 2019 à 2021. C'est également le cas des *bins* au-delà de C20 pour 2018 et au-delà de C16 pour 2019 à 2021.

Pour les cycloalcanes, il n'y a pas de facteur de réponse pour les cycloalcanes hors cyclohexane en 2018, 2020 et 2021. C'est alors le facteur du cyclohexane qui est attribué.

Pour les composés aromatiques, certains facteurs ne sont pas disponibles pour le benzène (2018) et pour une partie des xylènes (2018, 2020 et 2021). Le facteur manquant du benzène est remplacé par celui du toluène. Les facteurs manquants de certains xylènes sont remplacés par ceux des xylènes ayant un facteur de réponse. De plus, il n'y a pas de facteur de réponse pour les autres aromatiques en 2018. Les facteurs de 2019 sont pris, en se basant sur le fait que les facteurs des BTEX aient très peu varié entre ces deux années.

Pour le naphthalène, un facteur n'est disponible qu'en 2018. Pour les autres années, c'est celui du toluène qui est pris, d'après le fait que les facteurs du toluène et du naphthalène soient très proches en 2018.

Classification

Les composés quantifiés sont ensuite classés par gamme de volatilité : COV, COVI et COSV. Pour les alcanes, les *bins* jusqu'à C11 incluse correspondent aux COV. Les *bins* C12 à C22 sont les COVI. Les COSV correspondent aux *bins* à partir de C23. Ceci est réalisé selon la classification donnée dans Zhao et al. (2014), basant la volatilité sur le nombre de carbone. Une analyse similaire est réalisée pour les autres familles chimiques. Les composés dont le temps de rétention est inférieur à celui de l'alcane linéaire C12 sont considérés comme COV. Les composés dont le temps de rétention est compris entre les temps de rétention du C12 linéaire et du C22 linéaire sont considérés comme COVI, et ceux au-delà comme des COSV.

Complément : prélèvements sur filtres en quartz

Des filtres en quartz ont été prélevés au cours des campagnes au laboratoire et *in situ* réalisées dans le cadre de cette thèse. Des COSV et des particules organiques ont ainsi été échantillonnés sur ces filtres, dont l'analyse serait complémentaire au prélèvement sur cartouches Tenax. Des essais préliminaires d'analyse par ATD-GC-MS ont montré des résultats peu concluants (trop peu de matière organique extraite du filtre). Une extraction par solvant permettrait une meilleure analyse. Cependant, celle-ci demanderait en amont un important développement méthodologique, pour déterminer les conditions d'analyse (choix des composés ciblés, du solvant adapté, du protocole d'extraction puis d'analyse et étalonnage notamment). Ce développement nécessiterait une étude à part entière, qui n'a pas été réalisée dans le cadre de cette thèse. Les prélèvements sur filtre effectués au laboratoire et en bord de route n'ont donc pas été analysés, mais seront intégrés à une étude ultérieure.

Tableau II.8. Synthèse des facteurs de réponse utilisés lors des campagnes expérimentales au laboratoire de 2018 à 2021. Les valeurs associées d'un astérisque sont des valeurs attribuées et non mesurées par gamme d'étalonnage. Les facteurs de réponse sont exprimés en aire/ng.

	2018	2019	2020*	2021
Alcanes				
< Hexane	10252*	11439*	2993*	2993*
Hexane	10252*	11439	2993	2993
Heptane	10252*	24669	1425	1425
Octane	10252*	7644	1550	1550
Nonane	10252*	18795	3139	3139
Décane	10252	27284	3604	3604
Undécane	12730	33782	4012	4012
Dodécane	15739	42563	4013	4013
Tridécane	18514	50502	4052	4052
Tétradécane	21216	48541	3941	3941
Pentadécane	23681	47117	3511	3511
Hexadécane	25748	43527	3222	3222
Heptadécane	27000	43527*	3222*	3222*
Octadécane	25759	43527*	3222*	3222*
Nonadécane	20103	43527*	3222*	3222*
Éicosane	15204	43527*	3222*	3222*
> Éicosane	15204*	43527*	3222*	3222*
Cycloalcanes				
Cyclohexane	6427	8287	3582	3582
Autres cycloalcanes	6427*	11265	3582*	3582*
Aromatiques monocycliques				
Benzène	49453*	35288	7008	7008
Toluène	49453	40098	7164	7164
Éthylbenzène	47296	49148	8175	8175
m+p- xylène	44848	39602	6734*	6734*
o- xylène	44848*	42335	6734	6734
Aromatiques C9	5972*	5972	1014*	1014*
Aromatiques C10	6734*	6734	1014*	1014*
Aromatiques polycycliques				
Naphtalène	49974	40098*	7164*	7164*

II.3.3. Mesure des particules

II.3.3.1. SMPS

La mesure des particules est effectuée entre autres par un SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer, TSI, modèle 3080), composé d'un neutraliseur d'aérosol avancé (modèle 3087), d'une colonne DMA (Differential Mobility Analyzer, modèle 3081) et d'un CPC (Condensation Particle Counter, modèle 3775). Tout d'abord, l'échantillon est prélevé à travers un impacteur inertiel qui permet d'éliminer les particules supérieures à la gamme de mesure du DMA. À la sortie de l'impacteur, le flux des particules passe dans un neutraliseur à rayon X, qui porte les particules à un état de charge connu. Ensuite, ce flux est mélangé à un flux d'air sec et laminaire (« Sheath Flow ») qui l'entraîne dans la colonne DMA. À ce niveau, les particules sont séparées en fonction de leur mobilité électrique. La mobilité électrique est inversement proportionnelle au diamètre de la particule considérée, il est donc possible de sélectionner une gamme de taille unique en imposant à l'électrode centrale le potentiel adéquat. Enfin, la concentration des particules sélectionnées par la colonne DMA est mesurée par un CPC, à l'aide d'un faisceau laser dans une atmosphère sursaturée de butanol. Le SMPS permet de balayer les particules de tailles comprises entre 14,1 et 615,3 nm toutes les 5 min, avec un débit d'entrée de 0,3 L/min et une incertitude analytique de 5 %. Les concentrations volumiques et surfaciques peuvent être obtenues à partir de la distribution numérique, en faisant l'hypothèse que les particules sont sphériques. La concentration massique peut également être calculée à partir de la densité des particules. Une densité arbitraire de 1,2 a été choisie, selon des valeurs trouvées dans la littérature (Barone et al., 2011; Totton et al., 2010).

II.3.3.2. FMPS

Les particules sont également étudiées avec un FMPS (Fast Mobility Particle Sizer, TSI, modèle 3091). Cet analyseur utilise la technique de la mobilité électrique avec plusieurs électromètres à faible bruit pour la détection des particules. Il donne une concentration en nombre total de particules ainsi qu'une distribution en taille allant de 5,6 à 560 nm pour un nombre de particules allant jusqu'à 10^7 #/cm³. Son débit de prélèvement est de 10 L/min, et sa résolution temporelle de 1 seconde. Là-aussi, les distributions massiques, volumiques et surfaciques peuvent être calculées à partir de la distribution numérique, avec les mêmes hypothèses que celles listées pour le SMPS.

II.3.3.3. AE33

L'AE33 (Magee Scientific) permet de mesurer la concentration de carbone-suie. Il analyse le carbone élémentaire sur 7 longueurs d'onde de l'UV à l'IR. Le principe de mesure de l'AE33 repose sur l'atténuation de l'intensité d'un faisceau lumineux au travers d'un échantillon de particules déposées sur un filtre. La filtration est effectuée sur une bande filtrante. Cette bande avance automatiquement quand l'atténuation du rayonnement lumineux par les particules accumulées sur le filtre excède la limite maximale acceptée par l'analyseur. Les longueurs d'onde mesurées sont 370, 470, 525, 590, 660, 880 et 940 nm. La longueur d'onde 880 nm correspond à l'absorption du carbone-suie (Andreae and Gelencser, 2006). La limite de détection sur 1 h est de 5 ng/m³, avec une plage de concentrations allant de 10 à 10⁵ ng/m³. Le débit d'entrée de l'AE33 est de 5 L/min, et sa résolution temporelle peut être réglée à une seconde ou une minute.

Chapitre III. Développement méthodologique pour la quantification des composés organiques et caractérisation de l'impact des conditions d'échantillonnage

Les freins méthodologiques pour la quantification des émissions de composés organiques du trafic routier (partie I.2.2.2) limitent la compréhension des processus de formation des particules secondaires et donc l'estimation du rôle du trafic vis-à-vis de la pollution particulaire. Ce chapitre présente tout d'abord le développement d'une méthode analytique pour la sélection des pics lors des extractions de chromatogrammes. Celle-ci vise à accélérer et optimiser le traitement des chromatogrammes obtenus par ATD-GC-MS, tout en incluant les composés souvent exclus des inventaires, comme les alcanes ramifiés et les composés des classes COVI et COSV. Ensuite, ce chapitre présente l'étude de l'impact des conditions d'échantillonnage sur la quantification des composés organiques. Ceci vise notamment à caractériser la répartition entre les phases gazeuse et particulaire des COVI et COSV dans les conditions de prélèvement utilisées dans le cadre de cette thèse.

III.1. Développement d'une méthode analytique pour la quantification des composés organiques

L'étude bibliographique réalisée en partie I.2.2.2 a mis en avant le besoin de développer une méthodologie analytique pour la quantification des composés organiques. Celle-ci doit permettre un traitement efficace des chromatogrammes, tout en incluant dans les inventaires les composés généralement exclus du fait des difficultés méthodologiques actuelles. Dans le cadre de cette thèse, la méthodologie doit se focaliser sur la famille des alcanes (extraite par sélection du rapport m/z 57). En effet, les extractions des autres rapports masse sur charge visent des composés individuels (comme le benzène avec le rapport m/z 78) ou des familles pour lesquelles les chromatogrammes comportent peu de pics. Ceux-ci peuvent donc être analysés individuellement (familles cycloalcanes et aromatiques avec m/z 83 et 91 respectivement). La méthodologie développée doit permettre de trier les pics du chromatogramme après extraction avec le rapport m/z 57, afin d'enlever les pics correspondant au bruit de fond et être représentative de l'aire correspondant effectivement aux alcanes. Cette méthodologie doit également permettre un traitement efficace d'importants jeux de données chromatographiques. Deux méthodologies ont ainsi été développées : une méthode dite « automatique » et une méthode dite « manuelle ». Elles sont décrites ci-dessous, puis elles sont testées et comparées.

III.1.1. Description des méthodes analytiques

La première méthode consiste en un tri automatique des pics de chaque chromatogramme, basé sur un critère de limite de détection. La valeur de limite de détection déterminée pour chaque campagne expérimentale (partie II.3.2.3) est appliquée automatiquement à chaque pic extrait avec le rapport m/z 57. Ainsi, les pics dont l'aire est supérieure à la limite de détection sont conservés (Figure III-1 (a)), et ceux dont l'aire est inférieure sont enlevés (Figure III-1 (b)). Toutefois, certains pics dont l'aire est supérieure à la limite de détection peuvent correspondre à du bruit de fond élevé ou de la pollution (de la colonne chromatographique par exemple), comme illustré sur la (Figure III-1 (c)). La conservation de ces pics avec cette méthode « automatique » induit une surestimation des alcanes.

La seconde méthode dite « manuelle » est basée sur le même principe de sélection avec la limite de détection. Elle est ensuite complétée par une analyse visuelle de chaque chromatogramme, pour enlever manuellement les pics résiduels correspondant à du bruit de fond ou de la pollution (Figure III-1 (c)). Cette méthode nécessite toutefois un temps d'analyse conséquent.

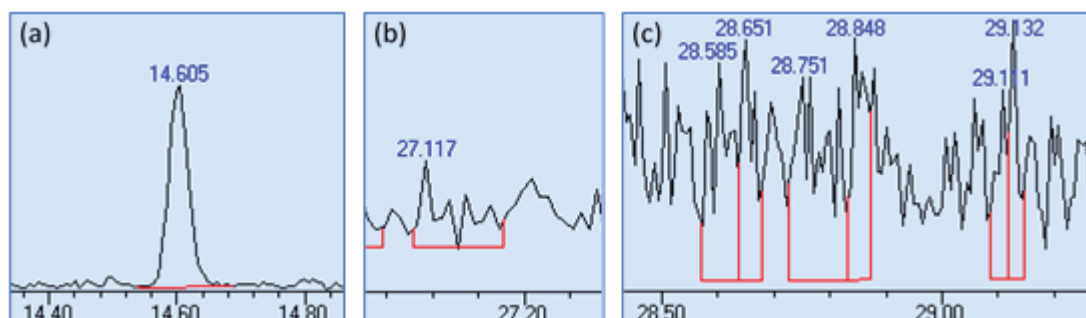


Figure III-1. Illustrations de différents types de pics présents sur les chromatogrammes : pics supérieurs à la limite de détection (a), pics inférieurs à la limite de détection (b), pics supérieurs à limite de détection mais liés au bruit de fond (c).

III.1.2. Étude comparative des deux méthodes analytiques

III.1.2.1. Description de l'étude comparative

Cette partie présente une étude comparative visant à quantifier les différences entre l'aire initiale du chromatogramme (juste après extraction) et les aires obtenues après application des méthodes de tri « automatique » et « manuelle ». Les aires du chromatogramme et les aires obtenues avec les deux méthodes sont également comparées avec l'aire correspondant aux alcanes. Pour cela, les pics obtenus par la méthode manuelle ont été identifiés individuellement, afin de déterminer la nature chimique des composés. Les composés identifiés ou pseudo-identifiés comme des alcanes (d'après les critères définis en partie II.3.2.3) permettent de déterminer l'aire de chaque chromatogramme effectivement représentative de cette famille chimique. Cette donnée est utilisée comme référence, car elle est considérée comme l'aire qui serait obtenue avec une méthode idéale. Ainsi, la différence entre l'aire obtenue avec une des deux méthodes et l'aire des alcanes représente une surestimation de la quantité d'alcanes.

Cette étude a été réalisée avec les données d'une campagne de mesures comptant 8 véhicules, comme indiqué dans le Tableau III.1. Ils couvrent un large panel de caractéristiques, et incluent les données de 5 VP Euro 6 (2 VP diesel, 2 VP essence et 1 VP GNV) et de 3 VUL Euro 6 (1 VUL diesel, 1 VUL essence et 1 VUL GNV). L'étude a été réalisée sur les données des cycles WLTC (WLTC_Fr et WLTC_Ch). Trois chromatogrammes ont été sélectionnés pour chaque véhicule diesel et essence. Les résultats obtenus pour les véhicules GNV montraient des tendances peu répétables et différentes des autres véhicules. Il a donc été décidé d'inclure dans l'étude l'ensemble des chromatogrammes disponibles pour ces deux véhicules (WLTC, Urb, RD et MW), soit un total de 35 chromatogrammes. La synthèse des cycles sélectionnées par véhicules est présentée dans le Tableau III.1.

Tableau III.1. Synthèse des véhicules et cycles sélectionnés pour l'étude des méthodes analytiques développées pour le traitement des alcanes.

Véhicule	WLTC_Fr	WLTC_Ch	Urb_Fr	Urb_Ch	RD	MW
VP-Dies-E6-FAPcat-LNT-#1	1	2				
VP-Dies-E6-FAPcat-LNT-#2	1	2				
VUL-Dies-E6-FAPcat-LNT-#2	2	1				
VP-EssID-E6-FAP-#3	2	1				
VP-EssID-E6-FAP-#4	2	1				
VUL-Ess-E6	2	1				
VP-GNV-E6	3	3	3	3	3	4
VUL-GNV-E6	3	3	4	3		3

III.1.2.2. Résultats de l'étude comparative

La Figure III-2 montre les résultats de l'étude comparative des méthodes automatique et manuelle pour les véhicules diesel (a) et essence (b). L'aire totale du chromatogramme est représentée avec une large barre grise, à l'intérieur de laquelle sont montrées les aires obtenues avec la méthode automatique (bleu foncé), la méthode manuelle (bleu clair), ainsi que l'aire des alcanes (vert).

Les résultats des véhicules 1 et 3 (VP-Dies-E6-FAPcat-LNT-#1 et VUL-Dies-E6-FAPcat-LNT-#2) sont comparables. L'aire du chromatogramme correspondant à des alcanes est de $(70 \pm 9) \%$ pour le premier véhicule et $(82 \pm 6) \%$ pour le troisième. Les aires obtenues après application des deux méthodes donnent des résultats très proches, qui correspondent pour le premier véhicule à $(99 \pm 2) \%$ de l'aire totale (méthode automatique) et $(95 \pm 2) \%$ (méthode manuelle). La surestimation ainsi induite est d'un facteur 1,4, identique pour les deux méthodes. Pour le troisième véhicule, la surestimation est du même ordre, d'un facteur moyen 1,2 pour les deux méthodes.

Pour le second véhicule diesel (VP-Dies-E6-FAPcat-LNT-#2), les aires d'alcanes sont nettement inférieures, de l'ordre de 10 % de l'aire totale. Les aires obtenues avec les méthodes automatique et manuelle, respectivement de $(94 \pm 5) \%$ et $(78 \pm 11) \%$ de l'aire totale, sont plus élevées. La surestimation induite est donc importante, de 15,9 avec la méthode automatique et 13,3 avec la méthode manuelle. Ce véhicule est associé à des aires chromatographiques faibles (inférieures à environ 6×10^5), ce qui traduit des émissions d'alcanes faibles et donc une surestimation absolue peu conséquente. Un tel facteur de surestimation pourra être pris en compte pour l'ensemble des chromatogrammes associés à des émissions faibles.

Pour les véhicules essence, présentés sur la Figure (b), l'aire que représentent les alcanes est élevée et relativement constante. Les alcanes représentent ainsi entre 74 et 88 % des aires totales. Les aires obtenues après application des deux méthodes sont elles aussi élevées et relativement constantes. Elles sont comprises entre 98 et 100 % de l'aire totale pour la méthode automatique et entre 88 et 100 % pour la méthode manuelle. Les facteurs de surestimation d'alcanes induits par l'utilisation des deux méthodes sont en moyenne de 1,3 pour la méthode automatique et de 1,2 pour la méthode manuelle. Toutefois, pour le VUL, l'analyse approfondie par secteur donne des surestimations relatives importantes pour les COVI et COSV. Elles sont en moyenne d'un facteur 203 pour les COVI et 41 pour les COSV.

Les analyses réalisées pour les véhicules diesel et essence indiquent que les deux méthodes développées donnent des résultats très proches. Leur utilisation entraîne une surestimation de l'aire d'alcane raisonnable d'un facteur 1,3 environ. Une attention particulière sera portée aux chromatogrammes avec une aire faible ($< 6 \times 10^5$ environ), et aux segments COVI et COSV du VUL essence.

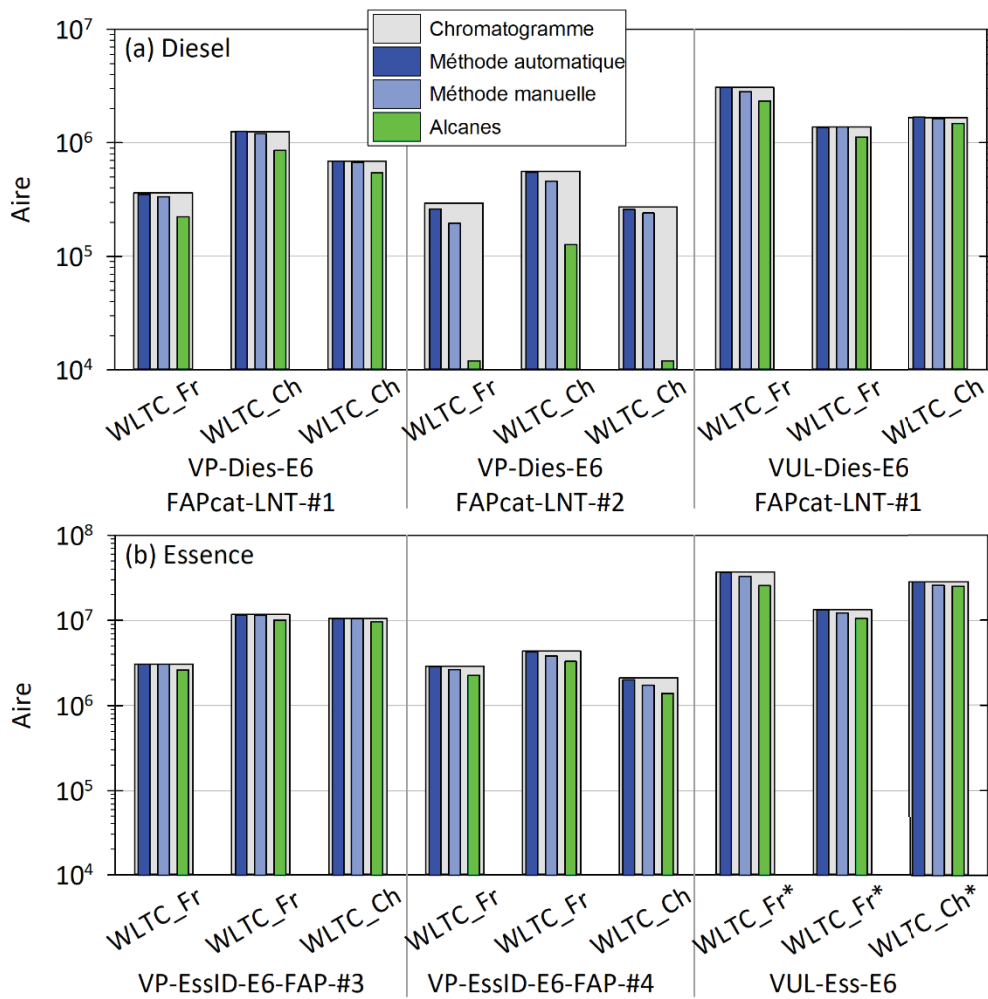


Figure III-2. Résultats de la comparaison des aires obtenues après extraction du chromatogramme (gris), après application des méthodes automatique (bleu foncé) et manuelle (bleu clair), et après sélection des pics identifiés ou pseudo-identifiés comme alcanes (vert). Les résultats sont ceux des véhicules diesel (a) et essence (b), en conditions WLTC_Fr et WLTC_Ch (phases 1-2-3 uniquement pour les cycles marqués d'un astérisque).

Les résultats obtenus pour les véhicules GNV sont présentés sur la Figure III-3. Ils sont représentés de manière identique à la Figure III-2. Toutefois, des analyses préliminaires menées sur les cycles WLTC uniquement montraient des résultats variables. Celles-ci ont donc été complétées avec les autres cycles réalisés. Les résultats obtenus pour les cycles WLTC_Fr, WLTC_Ch, Urb_Fr, Urb_Ch, RD et MW sont donc présentés, sur la Figure (a) pour le VP (VP-GNV-E6) et sur la Figure (c) pour le VUL (VUL-GNV-E6). Ils montrent des tendances différentes de celles observées sur les véhicules diesel et essence. Tout d'abord, les aires des pics identifiés ou pseudo-identifiés comme des alcanes représentent des proportions de chromatogrammes bien plus faibles. Ainsi, pour le VP, la part de l'aire des chromatogrammes correspondant aux alcanes est de $(70 \pm 39) \%$ pour les WLTC_Fr, $(79 \pm 21) \%$ pour les WLTC_Ch, $(39 \pm 17) \%$ pour les Urb_Fr, $(32 \pm 20) \%$ pour les Urb_Ch, $(13 \pm 12) \%$ pour les RD et $(47 \pm 33) \%$ pour les MW. Les surestimations d'alcanes induites par l'utilisation de la méthode manuelle sont en moyenne d'un facteur 1,6. En revanche, les résultats de la méthode automatique sont bien plus éloignés des aires d'alcanes. Cette méthode induit des surestimations d'alcanes élevées, d'un facteur moyen de 4,2. Ainsi, l'utilisation de cette méthode induit une importante surestimation des alcanes. De plus, les résultats obtenus sont très variables au sein même d'une catégorie de cycle.

Pour le VUL, des résultats comparables sont obtenus. La méthode induit une surestimation des alcanes raisonnable, d'un facteur moyen 1,3. En revanche, la méthode automatique induit là aussi d'importants écarts par rapport à l'aire des alcanes. Les surestimations d'alcanes liées à cette méthode sont d'un facteur moyen 4,0.

Pour les deux véhicules GNV, les alcanes ne couvrent qu'une faible part de l'aire totale des chromatogrammes. La méthode manuelle permet de se rapprocher de cette aire correspondant effectivement aux alcanes, en induisant une surestimation moyenne d'environ 1,5 seulement. En revanche, l'application de la méthode automatique mène à des aires bien plus importantes que les aires d'alcanes. Ces dernières sont surestimées en moyenne d'un facteur 4,1, et cette surestimation peut aller jusqu'à un facteur environ 30. Ces résultats indiquent qu'il existe sur les chromatogrammes des véhicules GNV de nombreux pics résiduels correspondant à du bruit, mais dont l'aire est trop importante pour être enlevée automatiquement avec la limite de détection. Ces pics de bruit sont généralement situés en fin de chromatogrammes vers des temps de rétention supérieurs à 30 min, comme ceux présentés sur la Figure III-1 (c). Étant principalement présents en fin de chromatogrammes, ils affectent davantage les COSV que les COV et COVI. Or, pour les véhicules GNV, les alcanes émis sont principalement des COSV. En effet, l'aire correspondant aux COSV représente en moyenne $(88 \pm 8) \%$ et $(81 \pm 14) \%$ de l'aire totale des chromatogrammes pour les deux véhicules GNV (VP et VUL respectivement). Ce n'est pas le cas des véhicules diesel et essence, pour lesquels la majeure partie de l'aire correspond à des COV ou COVI.

Les chromatogrammes des deux véhicules GNV ont été analysés spécifiquement pour le segment des COSV. La Figure III-3 (b) et (d) présente les résultats pour les COSV des véhicules VP et VUL respectivement. Ces figures montrent que l'ensemble des aires correspondant aux COSV sont comparables aux aires des chromatogrammes entiers (Figures (a) et (c)). Aussi, les surestimations d'alcanes COSV induites par l'utilisation de chaque méthode sont comparables à celles observées sur précédemment (sur les chromatogrammes entiers) pour chaque méthode. Ces observations semblent donc confirmer que les surestimations d'alcanes induites notamment par la méthode automatique concernent principalement le segment COSV. Les pics de bruit présents en fin de chromatogrammes et non enlevés par la méthode automatique semblent bien être la cause de cette surestimation.

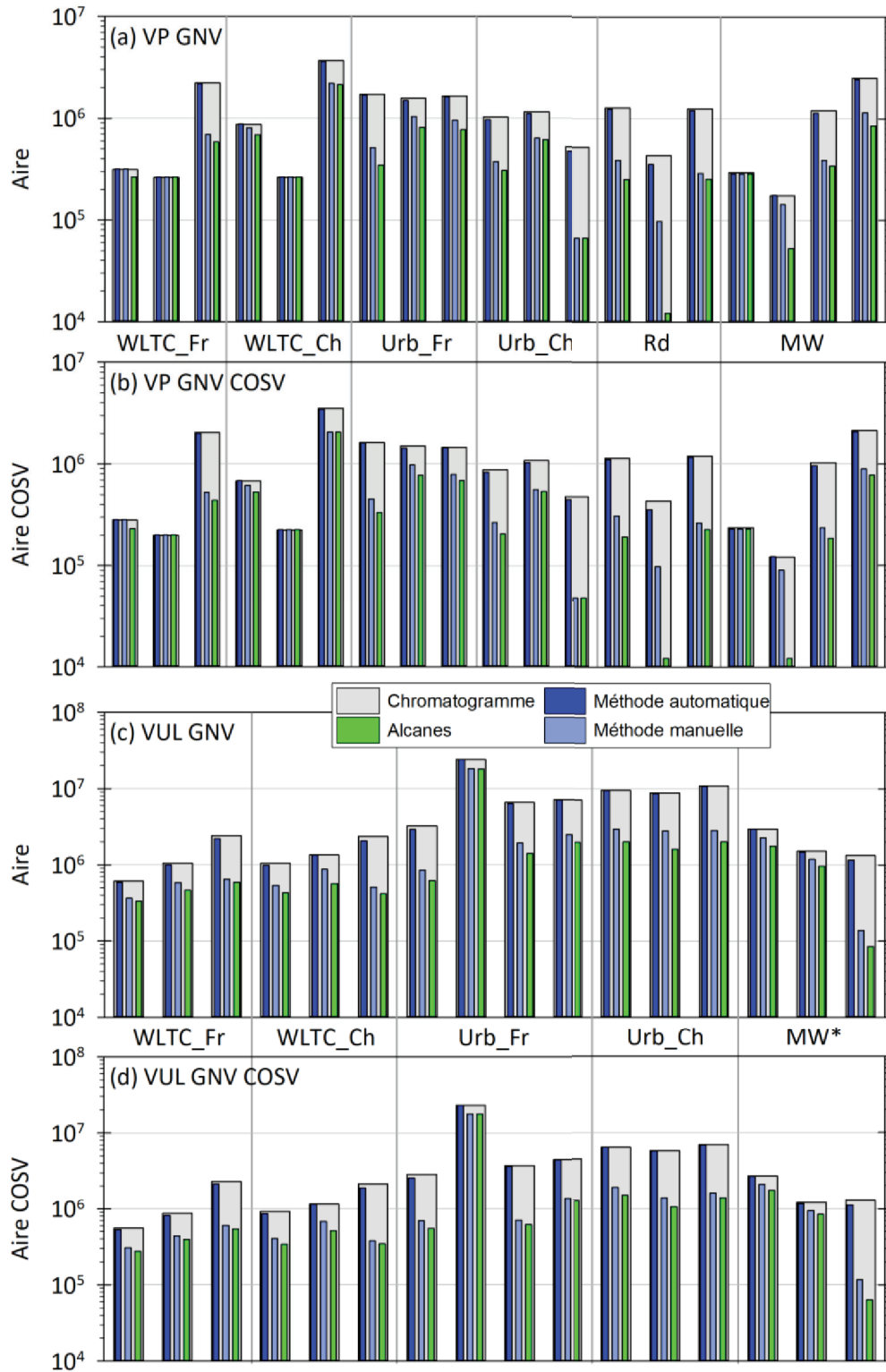


Figure III-3. Résultats de la comparaison des aires obtenues après extraction du chromatogramme (gris), après application des méthodes automatique (bleu foncé) et manuelle (bleu clair), et après sélection des pics identifiés ou pseudo-identifiés comme alcanes (vert). Les résultats sont ceux des véhicules GNV VP (haut) et VUL (bas), en conditions WLTC_Fr, WLTC_Ch, Urb_Fr, Urb_Ch, RD et MW (phases 3-4 d'un WLTC pour les cycles marqués d'un astérisque). Les figures (a) et (c) correspondent aux aires du chromatogramme entier, alors que seul le segment COSV est représenté sur les figures (b) et (d).

III.1.2.3. Conclusions de l'étude comparative

Les résultats obtenus lors de cette étude sont synthétisés dans le Tableau III.2, qui rappelle le principe des deux méthodes, leur impact sur la surestimation des alcanes ainsi que leurs avantages et inconvénients. Les deux méthodes montrent des résultats comparables pour les véhicules diesel et essence, avec des surestimations raisonnables de l'ordre de 1,2 à 1,3. Il faut toutefois analyser avec prudence les cycles avec peu d'émissions, pour lesquels l'aire des chromatogrammes est inférieure à environ 6×10^5 . Pour les véhicules GNV, des écarts importants existent entre les deux méthodes. Une surestimation non négligeable (de l'ordre de 4,1) est induite par la méthode automatique, alors que la méthode manuelle induit une surestimation comparable à celle des véhicules diesel et essence (environ 1,5). Par ailleurs, le temps nécessaire à l'application de chacune des méthodes diffère fortement. Ainsi, la méthode automatique nécessite simplement d'estimer la limite de détection puis d'appliquer un algorithme, alors que la méthode manuelle demande également une analyse pic par pic sur chaque chromatogramme. Au vu des résultats obtenus, les 20 véhicules diesel et essence sont traités avec la méthode automatique, et les 2 véhicules GNV avec la méthode manuelle.

Pour limiter l'impact des surestimations liées aux méthodes analytiques « automatique » et « manuelle », les FE obtenus pour chaque véhicule sont corrigés en retranchant la surestimation. Les facteurs de correction sont estimés pour chacune des méthodes pour chaque type de véhicule et par gamme de volatilité (COV, COVI, COSV). Des facteurs de corrections spécifiques seront appliqués lorsque l'aire des chromatogrammes est faible ($< 6 \times 10^5$ environ). Les facteurs de correction sont synthétisés dans le Tableau III.2.

Tableau III.2. Synthèse des méthodes automatique et manuelle développées pour le tri des pics lors de l'analyse des composés organiques. Inconvénients, avantages, et facteurs de surestimation à utiliser pour la correction des FE (en gras).

Méthode		« Automatique »			« Manuelle »		
Principe		Pics < limite de détection enlevés			Pics < limite de détection enlevés + Vérification manuelle		
Surestimations (pour facteurs de correction)		COV	COVI	COSV	COV	COVI	COSV
Diesel	VP	1,1	5,9	1,5	1,1	5,9	1,4
	VUL	1,2	2,5	1,1	1,2	2,2	1,1
Essence	VP	1,2	5,8	3,5	1,1	3,3	1,4
	VUL	1,1	202,9	41,5	1,1	176,1	4,8
GNV	VP	1,3	1,8	4,9	1,1	1,5	1,9
	VUL	2,2	6,2	4,3	1,5	2,7	1,2
Aire faible		9,0	2,4	7,9	7,9	2,3	6,4
Inconvénients		- Surestimation relative importante pour les chromatogrammes peu chargés - Surestimation importante pour la motorisation GNV			- Surestimation relative importante pour les chromatogrammes peu chargés - Temps d'application important (traitement individuel des chromatogrammes)		
Avantages		- Globalement bien adaptée aux véhicules diesel et essence - Temps d'application très restreint (traitement automatique)			- Globalement bien adaptée aux véhicules diesel, essence et GNV		

III.2. Caractérisation de l'impact des conditions d'échantillonnage sur la quantification des COV/COVI/COSV

La seconde partie de ce chapitre se concentre sur l'impact des conditions d'échantillonnage des composés organiques sur leur quantification. Les conditions de dilution et de température influent sur la répartition en phases gazeuse et particulaire des composés organiques, notamment des COVI et COSV. Elles ont donc une influence directe sur la mesure des composés organiques, et peuvent affecter leur quantification. Il est ainsi important de caractériser l'impact des conditions d'échantillonnage sur la répartition dynamique des composés, afin de mieux estimer les émissions gazeuses ou particulaires des composés émis. Cette étude porte donc sur la caractérisation de l'impact des conditions d'échantillonnage utilisées lors des expérimentations au laboratoire sur la répartition par phase des composés organiques.

III.2.1. Principe de l'étude

Le prélèvement des composés organiques au laboratoire s'effectue en sortie de ligne chauffée, après une dilution primaire induite par l'éjecteur, avec des ratios allant de 1,6 à 15,0 (Tableau III.3). La température de la ligne chauffée est de 120 °C (hormis une exception). Trois véhicules sont choisis pour l'étude de l'impact des conditions d'échantillonnage (VP-EssID-E6-FAP-#1, VP-EssID-E6-FAP-#2 et VUL-Dies-E6-FAPcat-LNT-#1). Ces véhicules permettent également de couvrir plusieurs paramètres technologiques (véhicules diesel et essence, VP et VUL).

Pour l'étude, les composés organiques émis par ces véhicules ont été prélevés en sortie de ligne chauffée sur deux voies distinctes, disposées l'une en face de l'autre. La première voie comporte une cartouche Tenax prélevée avec un débit de 54 mL/min. La seconde voie comporte une cartouche Tenax précédée d'un filtre quartz, et prélevée avec un débit de 50 mL/min. Les deux cartouches sont ensuite analysées par ATD-GC-MS, comme décrit dans la partie II.3.2.3. L'objectif de l'étude est de déterminer le pourcentage de composés présents dans chaque phase, par analyse différentielle des cartouches avec et sans filtre.

III.2.2. Analyse

Parmi les 59 cycles réalisés avec ces trois véhicules, seuls les cycles avec des FE de COVI et de COSV suffisants (supérieurs à 0,3 mg/km) pour permettre la comparaison « avec filtre » et « sans filtre » ont été gardés. Ceux-ci sont synthétisés dans le Tableau III.3.

Tableau III.3. Synthèse des cycles sélectionnés pour l'étude de l'impact des conditions d'échantillonnage sur la mesure des COV/COVI/COSV.

	Urb_Fr	Urb_Ch	RD	MW	WLTC_Fr
VP-EssID-E6-FAP-#1		1			1
VP-EssID-E6-FAP-#2	1			1	
VUL-Dies-E6-FAPcat-LNT-#1	2	2	1	1	3

Pour s'assurer de comparer entre les deux cartouches les mêmes composés, seuls les composés identifiés avec certitude (selon la méthode décrite en partie II.3.2.3) ont été étudiés. Il s'agit d'alcane linéaires et de certains BTEX, faisant partie des COV, COVI ou des COSV. La liste des composés sélectionnés est fournie dans le Tableau III.4. Ce tableau présente pour chaque composé une estimation de sa concentration effective de saturation C^* , ce qui est nécessaire pour commenter la répartition entre les phases gazeuse et particulaire. C^* est calculée avec la méthode donnée dans Lu et al. (2018), et dont les calculs sont détaillés dans Vansevenant et al. (2021) (voir article dans la partie IV.2.2.2). Il n'est pas possible d'estimer C^* pour des composés pseudo-identifiés, dont la nature chimique exacte n'est pas connue, ce qui explique la restriction de cette étude aux seuls composés présents dans le Tableau III.4.

Tableau III.4. Concentration effective de saturation C^* pour les composés identifiés, par classe de volatilité.

Classe de volatilité	Composé	Formule brute	C^* ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
COV	Pentane	C_5H_{12}	$1,82 \times 10^9$
COV	Hexane	C_6H_{14}	$7,30 \times 10^8$
COV	Benzène	C_6H_6	$3,98 \times 10^8$
COV	Heptane	C_7H_{16}	$2,85 \times 10^8$
COV	Toluène	C_7H_8	$1,41 \times 10^8$
COV	Octane	C_8H_{18}	$1,09 \times 10^8$
COV	Nonane	C_9H_{20}	$4,13 \times 10^7$
COV	Décane	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	$1,54 \times 10^7$
COV	Undécane	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	$5,69 \times 10^6$
COVI	Naphtalène	C_{10}H_8	$5,86 \times 10^5$
COVI	Dodécane	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$	$2,08 \times 10^6$
COVI	Tridécane	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	$7,59 \times 10^5$
COVI	Tétradécane	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	$2,74 \times 10^5$
COVI	Pentadécane	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	$9,88 \times 10^4$
COVI	Hexadécane	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	$3,54 \times 10^4$
COVI	Heptadécane	$\text{C}_{17}\text{H}_{36}$	$1,26 \times 10^4$
COVI	Octadécane	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	$4,50 \times 10^3$
COVI	Nonadécane	$\text{C}_{19}\text{H}_{40}$	$1,60 \times 10^3$
COVI	Éicosane	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	$5,65 \times 10^2$
COVI	Hénéicosane	$\text{C}_{21}\text{H}_{44}$	$1,99 \times 10^2$
COVI	Docosane	$\text{C}_{22}\text{H}_{46}$	$7,02 \times 10^1$
COSV	Tricosane	$\text{C}_{23}\text{H}_{48}$	$2,47 \times 10^1$
COSV	Tétracosane	$\text{C}_{24}\text{H}_{50}$	8,65
COSV	Pentacosane	$\text{C}_{25}\text{H}_{52}$	3,03
COSV	Hexacosane	$\text{C}_{26}\text{H}_{54}$	1,06
COSV	Heptacosane	$\text{C}_{27}\text{H}_{56}$	$3,69 \times 10^{-1}$
COSV	Octacosane	$\text{C}_{28}\text{H}_{58}$	$1,29 \times 10^{-1}$
COSV	Nonacosane	$\text{C}_{29}\text{H}_{60}$	$4,48 \times 10^{-2}$
COSV	triacontane	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}$	$1,56 \times 10^{-2}$
COSV	Hentriacontane	$\text{C}_{31}\text{H}_{64}$	$5,42 \times 10^{-3}$

Par ailleurs, pour pallier l'écart lié au débit de prélèvement des deux pompes utilisées, les FE de la cartouche « avec filtre » sont corrigés à l'aide du ratio de FE du benzène avec et sans filtre. En effet, ce composé est très volatile, ce qui permet de supposer que sa fraction en phase particulaire est négligeable. Ainsi, l'écart entre les FE de benzène avec et sans filtre peut être considéré comme traceurs des artéfacts de mesure.

Une fois les données « avec filtre » corrigées à l'aide du benzène, l'écart entre le FE avec et sans filtre peut être déterminé pour chaque composé présent dans le Tableau III.4. Ceci est exprimé à l'aide du ratio $FE_{\text{avec filtre}} / FE_{\text{sans filtre}}$, exprimé en pourcentage de $FE_{\text{sans filtre}}$. Ce pourcentage donne la part du composé déposée sur le filtre, soit sa fraction en phase particulaire.

III.2.3. Résultats

Le pourcentage en phase particulaire de chaque composé est tracé en fonction de C^* pour chaque cycle. Le pourcentage particulaire de chaque composé, moyenné sur l'ensemble des cycles, est présenté sur la Figure III-4.

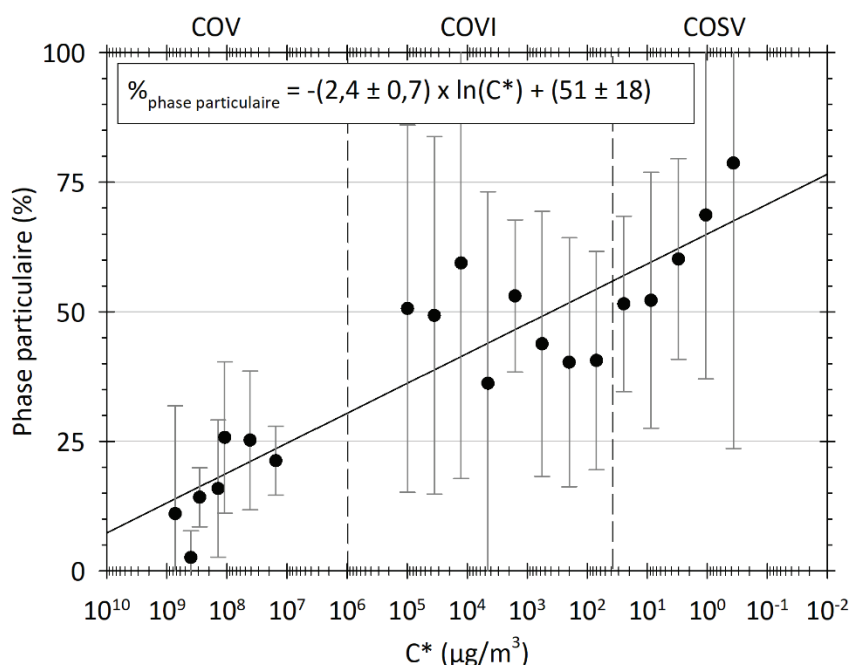


Figure III-4. Pourcentage, moyenné sur l'ensemble des cycles, de la phase particulaire des composés jusqu'à C25 en fonction de la concentration effective de saturation. Les valeurs de C^* sont tracées en échelle logarithmique et en ordre inverse (composés les plus volatils à gauche). Les barres d'erreur correspondent à un écart-type.

Cette figure montre que les composés avec une concentration effective de saturation C^* élevée (à gauche de la figure) sont majoritairement dans la phase gazeuse (fraction particulaire < 25 %). La prédominance de la phase gazeuse pour ces composés est en concordance avec le fait qu'une concentration effective de saturation élevée soit associée aux composés les plus volatils. Ainsi, la présence d'un filtre a un effet peu significatif sur leur quantification. Par ailleurs, lorsque C^* diminue (vers la droite de la figure), donc pour des composés moins volatils, la présence du filtre a un effet plus marqué, ce qui se traduit par une hausse de la fraction particulaire. Elle est comprise dans l'intervalle [35-60] % pour les COVI et dans l'intervalle [50-80] % pour les COSV. Ainsi, certains COSV sont presque

intégralement arrêtés par le filtre précédant la cartouche ($C^* < 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Ces observations sont cohérentes avec l'hypothèse initiale, selon laquelle l'écart entre les FE avec et sans filtre est représentatif de la fraction particulaire d'un composé.

Une relation de type logarithmique semble lier le pourcentage d'un composé en phase particulaire avec sa concentration effective de saturation. Cette relation est obtenue pour chacun des cycles avec une corrélation raisonnable ($R^2 > 0,5$), ce qui permet d'obtenir l'Équation III-1 tracée également sur la Figure III-4. Celle-ci indique que, dans les conditions de température et de dilution de cette étude (dilution 8,4, ligne chauffée à 120 °C), l'estimation de la phase particulaire est faible pour les COV ($(10 \pm 4) \%$), d'environ un tiers pour les COVI ($(30 \pm 8) \%$) et supérieure à la moitié pour les COSV ($(53 \pm 6) \%$).

Équation III-1. Expression reliant le pourcentage d'un composé en phase particulaire avec sa concentration effective de saturation C^* , exprimée en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

$$\%_{\text{phase particulaire}} = -(2,2 \pm 0,7) \times \ln(C^*) + (51 \pm 18)$$

Par ailleurs, lors de la dernière campagne expérimentale, le protocole de mesure a légèrement évolué. Afin de se placer dans des conditions plus proches de celles de certaines études récentes, il a été décidé de placer systématiquement un filtre en amont de la cartouche. Pour comparer les résultats ainsi obtenus à ceux des campagnes précédentes, sans filtre avant la cartouche, l'Équation III-1 a été utilisée pour prendre en compte également les composés arrêtés sur le filtre. Les véhicules concernés sont les véhicules VP-Dies-E6-FAPcat-LNT-#1, VP-Dies-E6-FAPcat-LNT-#2, VP-EssID-E6-FAP-#3, VP-EssID-E6-FAP-#4, VP-GNV-E6, VUL-Dies-E6-FAPcat-LNT-#2, VUL-Ess-E6 et VUL-GNV-E6.

Conclusions du Chapitre III

Les résultats présentés dans ce chapitre permettent de mieux appréhender l'effet des conditions de mesure et de la méthodologie analytique sur la quantification des composés organiques. Notamment, une nouvelle méthodologie a été développée, permettant de traiter efficacement les grands jeux de données chromatographiques obtenus au cours des différentes campagnes expérimentales. Cette méthodologie, qualifiée de « méthode des *bins* », est appliquée pour l'ensemble des analyses réalisées dans les conditions de laboratoire, dont les résultats sont présentés dans le Chapitre IV. Les artefacts induits par cette méthodologie sont limités, et leur quantification a permis de les corriger. Par ailleurs, ce chapitre a permis de caractériser la répartition entre les phases gazeuse et particulaire des composés organiques dans les conditions expérimentales du laboratoire. Les résultats indiquent que le pourcentage particulaire des composés prélevés dans la ligne chauffée est d'environ 10 % pour les COV, 30 % pour les COVI et 53 % pour les COSV. Ainsi, la méthodologie de prélèvement permet de maintenir efficacement les composés organiques en phase gazeuse principalement, y compris les composés semi-volatils. Leur échantillonnage et analyse à l'aide des tubes Tenax analysés par GC-MS sont ainsi facilités. La caractérisation de l'impact des conditions expérimentales est une étape importante pour mieux décrire les éventuels artefacts induits par les méthodologies expérimentales et analytiques. La quantification des composés organiques peut donc être réalisée, après correction des biais présentés ici. Les résultats d'émission des composés organiques sont présentés dans le chapitre suivant (Chapitre IV), pour l'ensemble des véhicules testés dans le cadre de cette thèse. Ils permettront également de mieux caractériser les processus régissant l'évolution des particules, et ainsi de mieux comprendre la contribution du trafic routier à la pollution particulaire.

Chapitre IV. Émissions et évolutions des particules et précurseurs issus de mono- sources

Ce chapitre présente les résultats obtenus pour les études en conditions contrôlées de laboratoire, avec des mono-sources d'émissions, dans le but de mettre en avant l'impact de divers paramètres sur les émissions et évolutions de particules.

Tout d'abord, les émissions de précurseurs organiques sont étudiées pour un large panel de véhicules, couvrant les catégories VP et VUL, les normes Euro 3 à Euro 6 et les motorisations diesel, essence et GNV. Cette étude vise à alimenter les bases de données d'émissions organiques avec des composés rarement inclus comme les alcanes ramifiés, les aromatiques ramifiés, les COVI et les COSV, pour un choix de véhicules représentant une part significative du parc roulant. Les données d'émission des véhicules les plus récents et encore peu étudiés (VP essence Euro 6 avec FAP, VUL, véhicules GNV) sont ensuite complétées, notamment avec les particules. Lors de certains cycles, des régénérations de filtres à particules ont été observées. Ces cas particuliers sont peu représentatifs des conditions de conduite urbaine, et ils ne sont donc pas présentés dans ce chapitre.

Dans un second temps, ce chapitre s'intéresse aux évolutions des particules en conditions contrôlées. Cette partie présente tout d'abord une nouvelle méthodologie de correction des dépôts des particules sur les parois des chambres de simulation atmosphériques. Ensuite, ce chapitre présente les résultats d'évolution détaillés des VP diesel et essence Euro 3 à Euro 6, ainsi que ceux des VUL et véhicules GNV. Les évolutions sont décrites dans de l'air propre et dans le noir, pour mettre en avant des différences entre véhicules et pour caractériser la chambre de simulation. Ces résultats sont ensuite complétés par l'étude des évolutions sous exposition solaire naturelle. Enfin, une étude préliminaire vise à caractériser l'impact sur l'évolution de particules du mélange des polluants de l'échappement avec de l'air ambiant.

IV.1. Étude des émissions de véhicules individuels en conditions contrôlées

IV.1.1. Facteurs d'émission des COV, COVI et COSV : impact des conditions de conduite, de la catégorie de véhicule et des technologies de dépollution

Cette partie présente les FE des COV, COVI et COSV obtenus tout d'abord pour les véhicules diesel Euro 3 à Euro 6, puis pour les véhicules essence Euro 3 à Euro 6, et enfin pour les deux véhicules Euro 6 roulant au GNV. L'étude porte sur les 4 cycles Artémis – urbain avec ou sans démarrage à froid (Urb_Fr et Urb_Ch), routier (RD) et autoroutier (MW) – afin d'étudier l'impact des conditions de conduite.

IV.1.1.1. Motorisation diesel

La Figure IV-1 donne les facteurs d'émission (FE) en mg/km des COV, COVI et COSV pour les sept VP diesel de normes Euro 3 à Euro 6, et les deux VUL Euro 6. Il s'agit des véhicules VP-Dies-E3, VP-Dies-E4, VP-Dies-E5-FAPadd-#2, VP-Dies-E5-FAPcat, VP-Dies-E6-FAPadd-SCR, VP-Dies-E6-FAPcat-LNT-#1, VP-Dies-E6-FAPcat-LNT-#2, et des véhicules VUL-Dies-E6-FAPcat-LNT-#1 et VUL-Dies-E6-FAPcat-LNT-#2. Les cycles pour lesquels une régénération de FAP a été identifiée ne sont pas présentés ici.

Les Figure IV-1 (a), (b) et (c) indiquent que les émissions des véhicules diesel sont principalement des COV. Ils représentent $(61 \pm 11) \%$ des émissions, contre $(6 \pm 4) \%$ pour les COVI et $(32 \pm 11) \%$ pour les COSV. D'après les données détaillées fournies en annexe (Annexe 2), les COV émis sont principalement des alcanes $((42 \pm 11) \%)$ et du benzène $((34 \pm 21) \%)$, suivis des cycloalcanes $((9 \pm 5) \%)$. Les aromatiques hors BTEX représentent une part significative pour les VP Euro 3 et Euro 4 (17 %). Les COVI sont quasi exclusivement des alcanes, avec toutefois les cycloalcanes et le naphthalène qui représentent respectivement environ 29 et 13 % des COVI des VP Euro 3 et Euro 4.

Par ailleurs, les émissions montrent une tendance nette de décroissance avec l'évolution des normes. Les FE des COV sont compris dans la gamme $[1,1-6,5]$ mg/km pour les VP Euro 3 et Euro 4, dans la gamme $[9,2 \times 10^{-2}-1,7 \times 10^1]$ mg/km pour les VP Euro 5 et dans la gamme $[4,5 \times 10^{-3}-2,9]$ mg/km pour les VP Euro 6. Ainsi, les FE moyens sont réduits d'un facteur 1,1 entre les normes Euro 3-4 et Euro 5, et d'un facteur 16 entre Euro 3-4 et Euro 6. Cette tendance est également observée pour les émissions de COVI, avec des émissions supérieures pour les VP Euro 3-4 par rapport aux VP Euro 5 (facteur moyen 3,1) et aux VP Euro 6 (facteur moyen 44). Ce résultat est comparable avec celui de Zhao et al. (2015), qui obtiennent pour des véhicules diesel sans FAP, sur des cycles à haute vitesse, des émissions de COVI 28 fois supérieures à celles des véhicules avec FAP.

Pour les véhicules les plus émetteurs (Euro 3-4 et Euro 5), ainsi que pour les VUL, les émissions de COV sont supérieures aux conditions urbaines avec démarrage à froid par rapport aux conditions autoroutières. Cette surémission est d'un facteur 2,1 pour le VP Euro 3, d'un facteur 1,7 pour le VP Euro 4 d'un facteur 3,7 pour le VP Euro 5 avec FAP additif, et elle est particulièrement importante (facteur 66) pour le VP Euro 5 avec FAP catalysé. Ces tendances n'apparaissent pas clairement pour les cas associés à des émissions plus faibles (VP Euro 6).

De plus, au sein de la norme Euro 6, les VUL ont des émissions nettement supérieures à celles des VP, même si cette tendance serait à confirmer avec davantage de véhicules. D'après les véhicules testés dans cette étude, les émissions de COV des VUL (comprises dans la gamme $[6,1 \times 10^{-2}-3,0]$ mg/km) sont en moyenne 6,8 fois supérieures à celles des VP équipés des mêmes technologies de dépollution.

Enfin, les émissions de COSV sont associées à des incertitudes et variabilités importantes, ce qui limite l'observation de tendances nettes. Des analyses complémentaires, par exemple celles de prélèvements sur filtres quartz, permettraient de commenter les émissions de COSV selon les caractéristiques des véhicules.

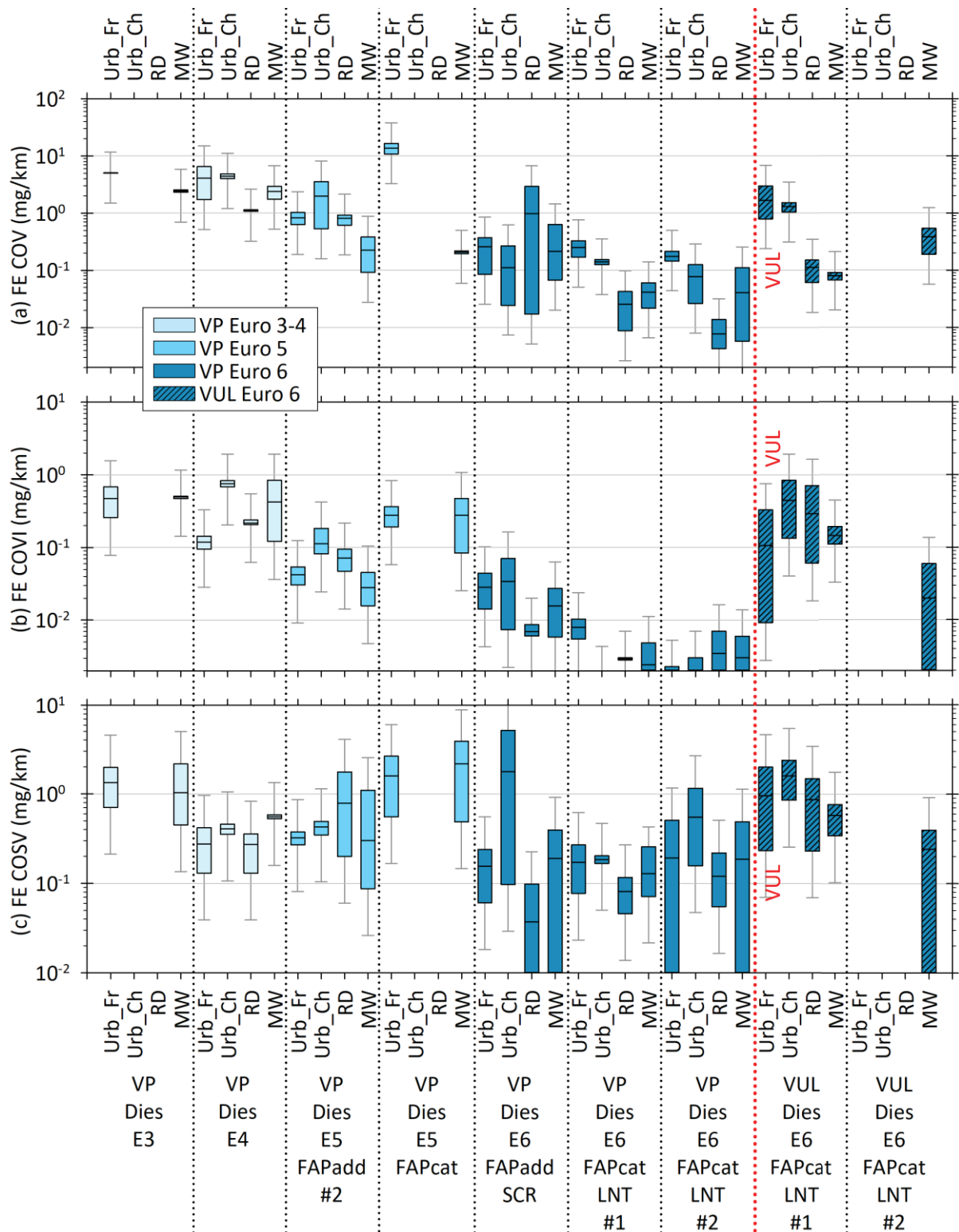


Figure IV-1. Facteurs d'émission des COV (a), COVI (b) et COSV (c) des véhicules diesel, en conditions Urb_Fr, Urb_Ch, RD et MW. Les données sont représentées avec des boîtes couvrant les valeurs minimales et maximales, et dont le trait intermédiaire correspond à la moyenne. Les normes sont représentées en nuances de bleus, et les hachures correspondent aux VUL. Les barres d'erreur (gris clair) donnent l'incertitude sur les valeurs extrêmes.

IV.1.1.2. Motorisation essence

Cette partie présente l'analyse réalisée à partir des VP essence PFI Euro 3 à Euro 5, des VP essence ID Euro 5 et Euro 6. Il s'agit des véhicules VP-Ess-E3, VP-Ess-E4, VP-Ess-E5, VP-EssID-E5-#1, VP-EssID-E5-#2, VP-EssID-E6-FAP-#1, VP-EssID-E6-FAP-#2, VP-EssID-E6-FAP-#3 et VP-EssID-E6-FAP-#4. Elle présente également les résultats du VUL essence (VUL-Ess-E6). Pour rappel, ce dernier correspond au VUL GNV lorsqu'il est à court de gaz naturel et qu'il fonctionne sur son moteur de secours à motorisation essence. Il ne s'agit pas d'un vrai VUL à motorisation essence, et se distingue notamment par le fait que sa vitesse soit limitée à 90 km/h et qu'il ne soit pas équipé de technologie de dépollution. Les résultats de ce véhicule sont toutefois présentés, car le nombre limité de stations GNV peut entraîner une utilisation non négligeable de tels moteurs de secours.

Les Figure IV-2 (a), (b) et (c) indiquent que les COV sont la classe de volatilité prédominante parmi les émissions organiques des véhicules essence. Ils représentent (78 ± 21) % des composés organiques identifiés, et sont suivis des COSV avec (17 ± 20) % des émissions et des COVI avec (5 ± 5) %. D'après les résultats détaillés présentés en annexe (Annexe 2), les COV des véhicules essence sont principalement des BTEX ((54 ± 10) %), répartis équitablement entre benzène, toluène et xylènes. Ils sont suivis des alcanes ((28 ± 7) %) et de quelques composés aromatiques hors BTEX ((18 ± 12) %). Ces résultats sont en accord avec l'étude de Lu et al. (2018), d'après laquelle cette motorisation émet majoritairement des COV, composés notamment d'alcanes et de composés aromatiques.

Les résultats de la Figure IV-2 montrent par ailleurs qu'il n'y a pas de tendance nette d'évolution des émissions selon les normes. Les émissions de COV sont du même ordre de grandeur pour l'ensemble des VP, comprises dans la gamme $[<LD-2,8 \times 10^2]$ mg/km. Elles ne montrent notamment pas de variations marquées entre les motorisations PFI et ID. Ceci est cohérent avec les résultats de Saliba et al. (2017), qui obtiennent des émissions d'hydrocarbures relativement peu variables au sein d'une même catégorie de véhicules essence récents entre les motorisations PFI et ID. Aussi, la présence d'un FAP sur les véhicules Euro 6 ne semble pas induire de différence avec les VP Euro 5 à injection directe.

De plus, il apparaît que les conditions de conduite influencent les émissions. Pour les COV, les émissions en conditions urbaines avec démarrage à froid sont 1 à 2 ordres de grandeur supérieures à celles des conditions autoroutières. Aussi, ces résultats montrent que les émissions de COV sont nettement supérieures pour le VUL par rapport aux VP, d'au moins un ordre de grandeur par rapport aux VP Euro 6. Ce résultat n'est toutefois valable que pour le VUL testé dans cette, qui n'est pas représentatif des VUL essence de manière générale.

Les tendances observées ici concernent les COV, et n'apparaissent pas clairement pour les COVI et COSV. Ceci est malgré tout représentatif des émissions organiques des véhicules essence, dont les COV sont la gamme majoritaire.

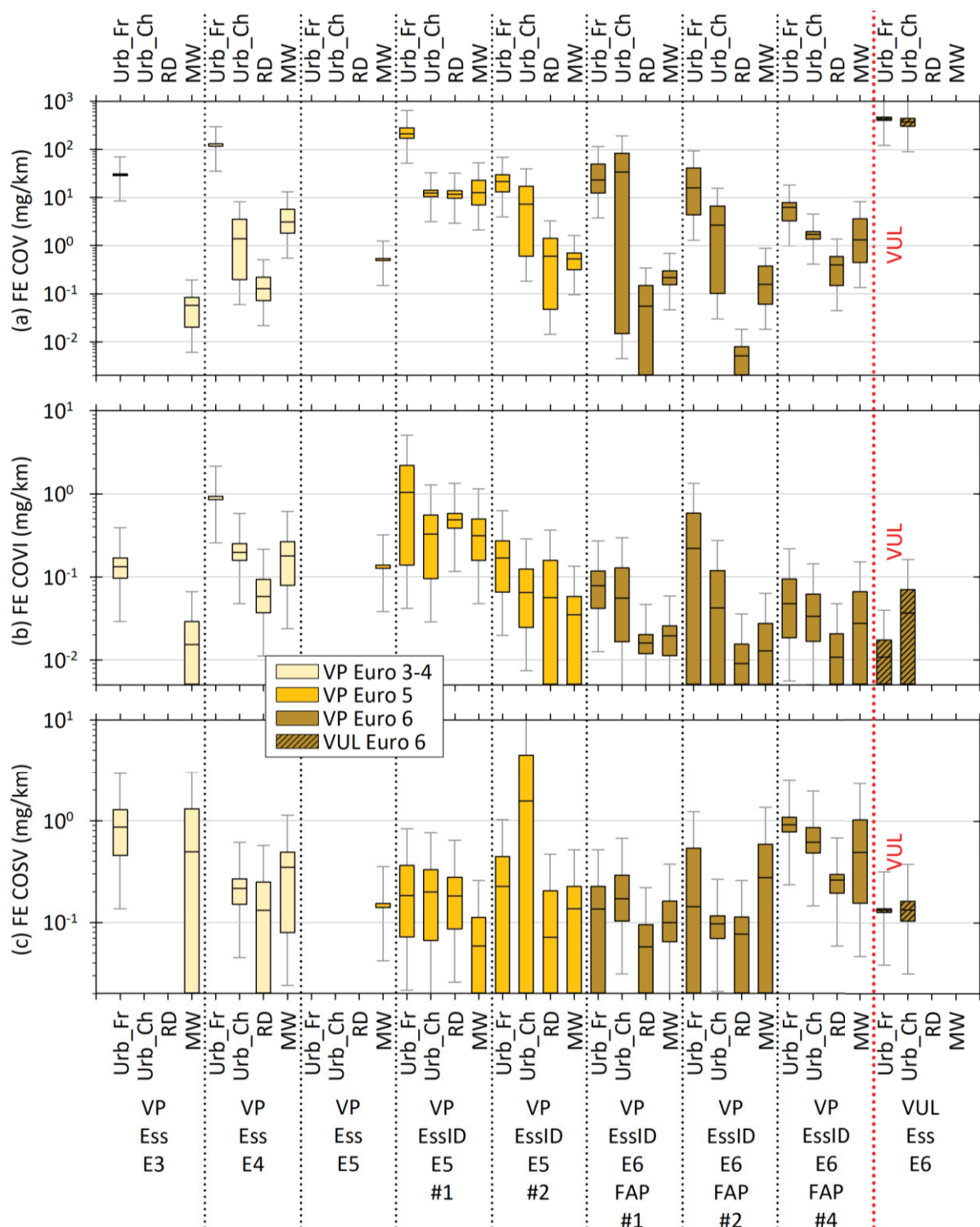


Figure IV-2. Facteurs d'émission des COV (a), COVI (b) et COSV (c) des véhicules essence, en conditions Urb_Fr, Urb_Ch, RD et MW. Les données sont représentées avec des boîtes couvrant les valeurs minimales et maximales, et dont le trait intermédiaire correspond à la moyenne. Les normes sont représentées en nuances d'orange, et les hachures correspondent au VUL. Les barres d'erreur (gris clair) donnent l'incertitude sur les valeurs extrêmes.

IV.1.1.3. Motorisation GNV

Cette partie discute les résultats de FE obtenus pour les deux véhicules GNV (VP-GNV-E6 et VUL-GNV-E6). Ceux-ci sont présentés sur la Figure IV-3.

Contrairement à ce qui a été observé pour les véhicules diesel et essence, les COSV sont la classe de volatilité majoritaire pour les véhicules GNV. Les émissions de COSV sont dans la gamme $[3,2 \times 10^{-2}, 5,7 \times 10^{-1}]$ mg/km pour le VP, et $[7,3 \times 10^{-1}, 4,9]$ mg/km pour les VUL, ce qui correspond respectivement à 86 % et 90 % des émissions organiques mesurées ici. Les COSV identifiés sont exclusivement des alcanes.

De plus, les résultats de la Figure IV-3 montrent que les émissions des VUL sont nettement supérieures par rapport à celles des VP. Pour les COSV, elles sont en moyenne 14 fois supérieures pour le VUL en comparaison du VP. Cette tendance est également vraie pour les COV (facteur 36) et les COVI (facteur 10).

Seulement 2 véhicules GNV ont été testés dans cette étude. Étant donné le développement de cette motorisation, il serait intéressant d'étayer cette analyse avec l'étude de plus de véhicules GNV.

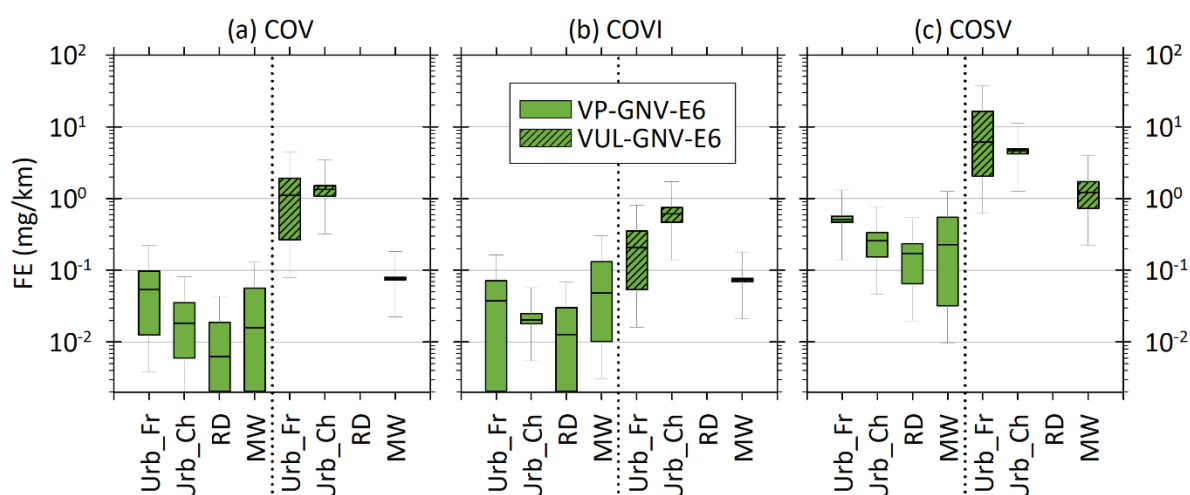


Figure IV-3. Facteurs d'émission des COV (a), COVI (b) et COSV (c) des véhicules GNV, en conditions Urb_Fr, Urb_Ch, RD et MW. Les données sont représentées avec des boîtes couvrant les valeurs minimales et maximales, et dont le trait intermédiaire correspond à la moyenne. Les émissions du VUL sont hachurées. Les barres d'erreur (gris clair) donnent l'incertitude sur les valeurs extrêmes.

IV.1.2. Facteurs d'émission des composés gazeux et des particules : comparaison des motorisations

Cette partie présente l'étude approfondie des émissions des véhicules les plus récents et sur lesquels un manque de connaissance notable existe (VP et VUL Euro 6 diesel, essence et GNV). L'impact de la motorisation sur les émissions urbaines avec démarrage à froid est analysé. Pour permettre une bonne comparabilité des véhicules, les 3 VP et les 3 VUL présentés ici sont respectivement de mêmes catégorie et puissance moteur, voire de même marque et modèle pour les VUL. Il s'agit des véhicules VP-Diesl-E6-FAPcat-LNT-#2, VP-EssID-E6-FAP-#4 et VP-GNV-E6 d'une part, et VUL-Dies-E6-FAPcat-LNT-#2, VUL-Ess-E6 et VUL-GNV-E6 d'autre part.

IV.1.2.1. Émissions des composés gazeux

Cette section porte sur les émissions des composés gazeux, avec tout d'abord une comparaison des motorisations en termes d'émissions de COV, COVI et COSV. La comparaison se concentre ensuite sur le CO₂, le CO, les NO_x et le CH₄. Ces résultats sont présentés sur la Figure IV-4.

La figure (a) montre tout d'abord que la motorisation essence est la plus émettrice de COV. Les FE du VP essence sont ainsi en moyenne 35 et 115 fois supérieurs à ceux des VP diesel et GNV respectivement. Ce résultat est également vrai pour le VUL essence (facteurs de l'ordre de 400), malgré la faible représentativité du véhicule testé. Pour les COVI, la figure (b) indique que le VP diesel est le moins émetteur, avec une moyenne environ 50 fois inférieure à celles des autres motorisations. Pour les VUL, c'est la motorisation GNV qui émet le plus de COVI (un ordre de grandeur). La figure (c) indique enfin que le VUL GNV émet nettement plus de COSV que les VUL diesel et essence (facteur 50 environ).

De plus, la figure (d) montre que le VP GNV émet légèrement moins de CO₂ que l'équivalent essence (- 10 %), mais davantage que son équivalent diesel (+ 5 %). Pour les VUL, la motorisation GNV émet près de 35 % de CO₂ en plus par rapport à la motorisation diesel. Ces résultats ne vont pas dans le sens de ce qui est généralement évoqué pour la motorisation GNV, souvent mise en avant pour ses faibles émissions de CO₂. Seulement 2 véhicules GNV ont été testés dans cette étude, ce qui limite la représentativité de ces résultats. Ceux-ci sont par ailleurs à mettre en perspective avec les résultats d'émissions de méthane, présentées sur la figure (e). Les FE de méthane sont très nettement supérieures pour la motorisation GNV. Le VP GNV émet en effet 4 fois plus de méthane que son équivalent essence, et près de 30 fois plus que le VP diesel. La même tendance est vraie pour les VUL, avec des émissions du véhicule GNV 4 et 77 fois supérieures par rapport à celles des VUL essence et diesel respectivement. Ces émissions sont cohérentes avec la composition du carburant (principalement du méthane). Elles soulèvent toutefois la question de l'intérêt de cette motorisation en termes d'émissions de gaz à effet de serre, le méthane ayant un pouvoir réchauffant supérieur à celui du CO₂ (facteur 80 sur une échelle de 20 ans). Ces résultats indiquent ainsi que le bilan total ne pourrait être positif que pour le VP GNV face au VP diesel, et à la condition que le carburant utilisé soit du BioGNV (revalorisation de déchets organiques et non extraction).

Par ailleurs, la figure (f) montre que les émissions de NO_x des VP sont les plus élevées pour le diesel, avec un facteur 1,9 par rapport à l'essence et 5,5 par rapport au GNV. La motorisation GNV émet donc moins de NO_x que la motorisation diesel. En revanche, la tendance inverse est observée pour les VUL, avec des FE de NO_x du véhicule GNV 5 fois supérieurs à ceux du VUL diesel. Enfin, la figure (g) montre que le VUL essence est associé à de très importantes émissions de CO, de l'ordre de 10^5 mg/km, soit entre 100 et 300 fois plus que les VUL diesel et GNV respectivement. Ceci témoigne de l'absence de catalyseur sur ce véhicule.

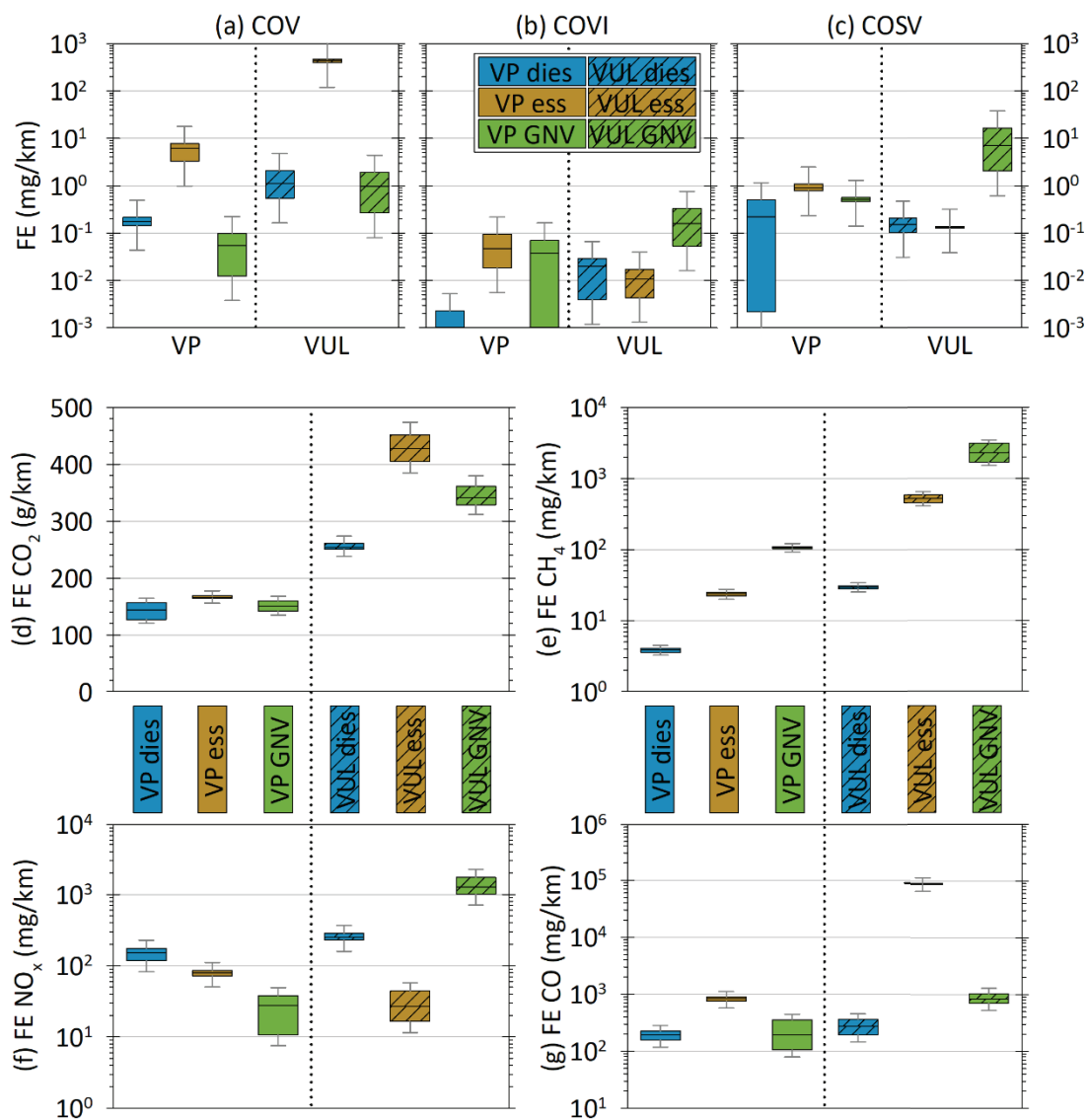


Figure IV-4. Facteurs d'émission des COV (a), COVI (b) et COSV (c), du CO_2 (d), du CH_4 (e), des NO_x (f) et du CO (g) pour les VP et VUL Euro 6 diesel (bleu), essence (orange) et GNV (vert) en conditions urbaines avec démarrage à froid (sauf le VUL diesel dont les résultats de COV, COVI et COSV sont ceux des cycles WLTC_Fr). Les résultats sont présentés sous forme de boîtes délimitées par les valeurs minimales et maximales, et dont le trait central correspond à la moyenne. Les barres d'erreur (gris clair) donnent l'incertitude sur les valeurs extrêmes.

IV.1.2.2. Émissions des particules

Cette section présente les émissions des particules en nombre et en masse, des VP et VUL Euro 6. Les résultats sont présentés sur la Figure IV-5, avec également la répartition des PN par taille : > 23 nm, 10-23 nm et < 10 nm. Ces gammes ont été choisies car elles correspondent à la limite fixée par la norme actuelle (23 nm), et à la limite recommandée pour les futures normes (10 nm). Toutefois, la mesure réalisée dans le cadre de cette thèse ne suit pas le protocole réglementaire, notamment en ne chauffant pas le tuyau CVS. Les particules sont donc mesurées avec leur partie semi-volatile, contrairement à la norme qui ne mesure que les particules solides. Les valeurs ne sont donc pas comparables à la norme, mais l'étude des tailles permet cependant de discuter des caractéristiques des particules émises.

Les Figure IV-5 (a) et (b) montrent tout d'abord que le VP essence a les émissions de particules les plus basses, en nombre et en masse. Elles sont notamment inférieures à celles du VP diesel, d'un facteur 3,1 pour les PN et 1,3 pour les PM. De plus, le VP GNV émet des quantités de particules très nettement supérieures à celles des VP diesel et essence. Elles sont supérieures en moyenne 150 fois pour les PN et 17 fois pour les PM. Les gammes de surémission liée à la motorisation GNV sont du même ordre que celles observées par Giechaskiel et al. (2019), qui ont mesuré les particules solides dès 3 nm sur le début d'un cycle WLTC avec démarrage à froid. En revanche, pour les VUL, c'est la motorisation GNV qui est associée aux FE de particules les plus faibles. En comparaison des VUL diesel et essence, dont les FE sont proches, le VUL GNV émet 17 fois moins de PN et 69 fois moins de PM.

Les résultats d'analyse de la taille des particules sur la figure (c) montrent que pour les VP, le véhicule essence émet des particules de plus gros diamètres par rapport aux autres motorisations, avec près de la moitié des particules au-delà de 23 nm. Pour le VP diesel, les particules sont très majoritairement comprises dans la gamme 10 à 23 nm (70 %), avec seulement 20 % au-delà de 23 nm. Il est important de noter que les prélèvements de ce véhicule ont été faits dans la ligne chauffée à 120 °C, et non dans le CVS (environ 30-35 °C). Ceci peut favoriser l'évaporation des composés et réduire la taille des particules. De plus, la Figure IV-5 (c) montre que le VP GNV émet des particules bien plus fines que les équivalents diesel et essence, avec plus de la moitié (54 %) des PN de diamètre inférieur à 10 nm. La proportion des PN > 23 nm n'est que de 4 %, et le nombre de particules mesurées est multiplié par environ 10 en passant la limite de 23 à 10 nm. Ceci est cohérent avec Giechaskiel et al. (2019), qui ont trouvé que le nombre de particules mesurées était plus que doublé en passant la limite de 23 à 10 nm. La tendance observée ici est plus marquée, ce qui s'explique par le fait que Giechaskiel et al. (2019) n'aient mesuré que les particules solides. Pour les VUL, les particules sont globalement plus grosses que pour les VP. Les distributions sont très proches pour le VUL diesel et le VUL essence, avec environ 75 % des particules de diamètre supérieur à 23 nm, puis environ 15-20 % dans la gamme 10-23 nm et environ 7 % inférieures à 10 nm. Là-aussi, le véhicule GNV émet des particules bien plus fines, avec 46 % des PN dans la gamme 10-23 nm.

Ces résultats font écho au fait que les émissions organiques des véhicules GNV soient principalement des COSV (partie IV.1.1.3). Il est ainsi probable que les particules les plus fines, avec des diamètres compris entre 6 et 23 nm, qui représentent 96 % (VP GNV) et 69 % (VUL GNV) des particules mesurées, soient en partie de composition organique. Les méthodologies actuelles consistent généralement à mesurer principalement les COV pour la partie gazeuse et à ne mesurer que les particules solides au-delà de 23 nm pour la partie particulaire. Ceci pourrait alors induire une sous-estimation des émissions de la motorisation GNV, et expliquer en partie le fait qu'elle soit souvent caractérisée de faiblement émettrice de particules.

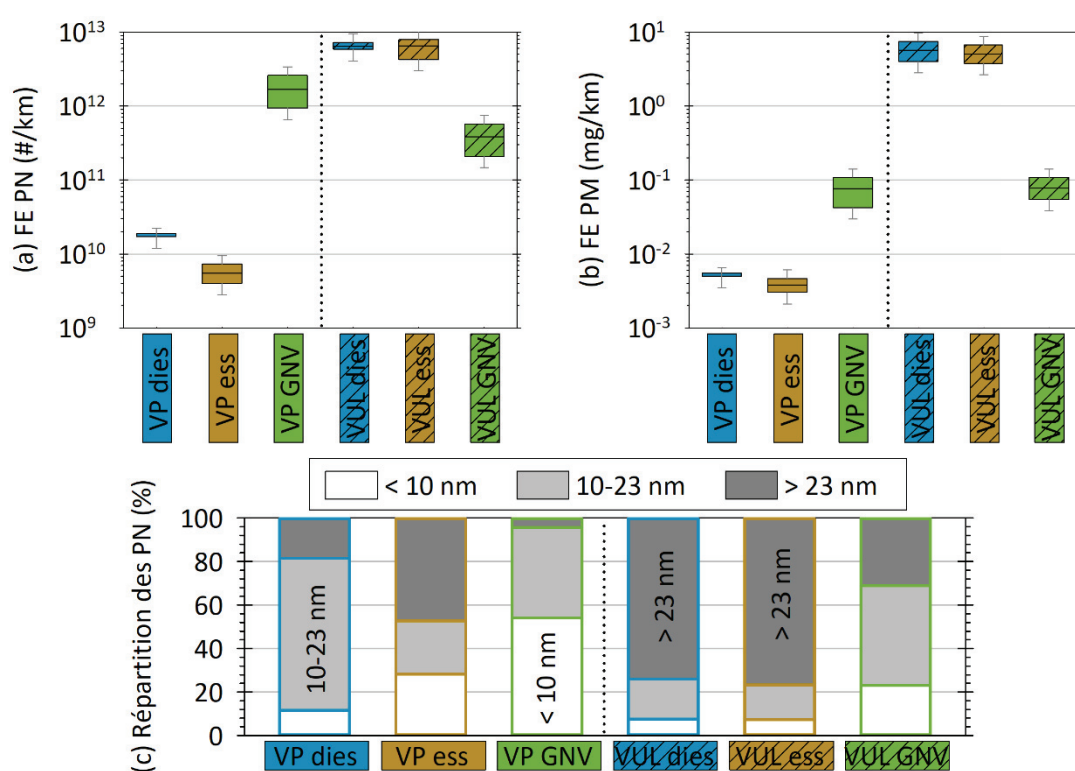


Figure IV-5. Facteurs d'émission des PN (a), PM (b) pour les VP (gauche) et VUL (droite) Euro 6 de motorisations diesel, essence et GNV (respectivement en bleu, orange et vert). Les mesures ont eu lieu sur le CVS, sauf pour le VP diesel (mesures sur la ligne chauffée). Les résultats sont présentés sous forme de boîtes délimitées par les valeurs minimales et maximales, et dont le trait central correspond à la moyenne. La figure (c) donne la répartition des particules mesurées par gamme de diamètres : > 23 nm (gris foncé), 10-23 nm (gris clair) et < 10 nm (blanc). Les barres d'erreur (gris clair) donnent l'incertitude sur les valeurs extrêmes.

IV.1.3. Conclusions sur l'étude des émissions des motorisations diesel, essence et GNV

Les résultats présentés dans cette partie montrent tout d'abord que les émissions de composés organiques ont nettement diminué pour les véhicules diesel depuis les normes Euro 3 et 4, notamment pour les COV (la classe principale). Ceci n'est pas le cas pour les véhicules essence, dont les émissions de COV (la classe majoritaire) ne montrent pas d'évolution notable entre les motorisations PFI et ID et avec la mise en place de FAP. Ces résultats indiquent également que de manière générale, les VUL ont des émissions nettement supérieures aux VP, et que les conditions de conduite urbaines avec démarrage à froid sont sources de surémissions. De plus, c'est la motorisation essence qui apparaît la plus émettrice de COV. Les tendances sont moins marquées pour les COVI et COSV, avec toutefois des émissions supérieures pour la motorisation GNV parmi les VUL. Les COSV constituent notamment la classe principale pour les véhicules GNV.

Par ailleurs, cette partie a mis en évidence le potentiel impact de la motorisation GNV en termes d'émissions de gaz à effet de serre. En effet, les émissions de CO₂ du VP GNV sont proches de celles des VP diesel et essence, et pour le VUL GNV, elles sont nettement supérieures à celles du VUL diesel. La composition de ce carburant à base de gaz naturel induit en outre des émissions de méthane 1 à 2 ordres de grandeurs supérieures par rapport à celles des équivalents diesel et essence. Toutefois, le faible nombre de véhicules GNV testés ici peut impacter la représentativité de ces résultats.

De plus, cette partie a mis en évidence de très importantes émissions de particules par le VP GNV, 150 fois supérieures aux PN des VP diesel et essence. La tendance inverse est observée pour le VUL GNV, dont les émissions de particules sont significativement inférieures à celles des autres motorisations. Les particules émises par le GNV sont également bien plus fines que celles des véhicules diesel et essence. Les PN inférieures à 23 nm représentent ainsi 96 et 69 % des particules mesurées pour le VP GNV et le VUL GNV respectivement.

Au vu de ces résultats, l'abaissement souhaité de la limite réglementaire de 23 à 10 nm semble être un moyen efficace pour prendre en compte une part significativement supérieure des particules. Aussi, la prise en compte de la partie organique semi-volatile, partagée entre les phases gazeuse et particulaire, pourrait également permettre de mieux appréhender les émissions des véhicules (GNV notamment).

IV.2. Étude des évolutions de particules de mono-sources

La seconde partie de ce chapitre se concentre sur l'étude des évolutions des particules issues de mono-sources d'émission, en chambre de simulation atmosphérique sous conditions contrôlées. Après avoir décrit une nouvelle méthodologie de correction des pertes aux parois, les processus physiques régissant l'évolution des particules dans le noir sont étudiés. Ensuite, les évolutions sous exposition solaire naturelle sont caractérisées. Enfin, une étude préliminaire présente l'étude de l'impact de l'air ambiant sur l'évolution des particules.

IV.2.1. Développement et caractérisation d'une méthodologie de correction des pertes aux parois des particules (cf. article en partie IV.2.2.2)

Lors d'études en chambre de simulation, les concentrations de particules subissent des évolutions d'une part du fait des processus physiques, mais également du fait de pertes liées à l'utilisation même d'une chambre. Ces pertes sont causées par la dilution, induite par l'injection d'air pour compenser les fuites et prélèvements des analyseurs, mais aussi par le dépôt des particules sur les parois en Téflon. Ce dépôt est causé par la diffusivité brownienne des particules, la sédimentation par gravité, la turbulence et la charge électrostatique des parois (Leskinen et al., 2015; Nah et al., 2017; Pierce et al., 2008; Seinfeld and Pandis, 2016; Wang et al., 2018b, 2014). C'est un phénomène qui dépend du diamètre des particules, ce qui n'est pas souvent pris en compte dans les méthodes de correction (Grieshop et al., 2009; Nah et al., 2017; Pathak et al., 2007).

Dans le cadre de cette thèse, une nouvelle méthodologie de correction des fuites et dépôts aux parois, adaptée à la chambre de simulation du laboratoire EASE, a été développée. Elle prend en compte le diamètre des particules, les variations journalières, et utilise un traceur fiable (le carbone-suie). Cette méthodologie a été testée avec 11 véhicules diesel et essence. Son développement et les principaux résultats sont présentés en détails dans l'article ci-dessous (partie IV.2.2.2).

La caractérisation de cette méthodologie montre des résultats cohérents avec la littérature et avec des coefficients obtenus avec des particules de sulfate d'ammonium. Elle montre que la charge électrostatique des parois est le principal paramètre influençant les dépôts. Ceci est notamment visible lors d'expérimentations réalisées lorsque les parois étaient fortement chargées (suite à la friction des parois avec un tissu par exemple lors du nettoyage des parois). La charge des parois est ainsi responsable de 76 à 93 % des pertes de particules. Les résultats satisfaisants de cette méthodologie permettent de l'utiliser lors des expérimentations réalisées en chambre de simulation. Elle a ainsi été appliquée à l'ensemble des résultats présentés dans la suite de ce chapitre. Aussi, les équations de correction permettent de déterminer analytiquement les incertitudes induites par la méthode de correction, et de les ajouter aux incertitudes expérimentales. Les équations utilisées pour le calcul d'incertitudes au sein de la chambre sont fournies en annexe (Annexe 1).

IV.2.2. Évolution dans le noir des particules des véhicules particuliers Euro 3 à Euro 6

IV.2.2.1. Motorisation diesel (cf. article en partie IV.2.2.2)

Les évolutions des particules dans des conditions contrôlées, pour les véhicules particuliers diesel Euro 3 à Euro 6, ont été caractérisées. Les évolutions ont été réalisées dans le noir et dans de l'air propre, afin de mettre en avant les différences relatives aux motorisations et normes des véhicules, sans perturbations externes. Aussi, les évolutions réalisées en l'absence de lumière sont rarement étudiées, alors qu'elles correspondent à un nombre significatif de situations (tunnel et pics de trafic hivernaux, nuit par exemple).

Ils montrent tout d'abord que la masse particulaire [PM] peut augmenter de 17 %/h, malgré l'absence d'ajout d'oxydants ou d'exposition lumineuse. De plus, l'augmentation de la masse semble être corrélée avec la surface initiale des particules [PS], selon une relation logarithmique. Les augmentations de masse les plus importantes sont celles correspondant aux véhicules anciens (Euro 3 et Euro 4), non équipés de FAP. Cela peut être en partie dû aux émissions relativement élevées de précurseurs gazeux par ces véhicules. La surface particulaire initiale [PS] peut également accélérer l'augmentation de la masse particulaire, en facilitant le dépôt de précurseurs gazeux à la surface des particules. Ainsi, l'augmentation de [PM] peut être 4 fois plus rapide lorsque la surface initiale [PS] est multipliée par 6,5. Enfin, le nombre de particules augmente par grossissement de particules initialement indétectables lorsque la concentration initiale est inférieure à $[8-9] \times 10^4 \text{ \#}/\text{cm}^3$. Au-delà de cette valeur, la coagulation apparaît comme le processus dominant l'évolution des particules, entraînant une baisse de [PN] allant jusqu'à - 27 %/h. Ces résultats sous conditions contrôlées concordent bien avec des observations de terrain réalisées dans un tunnel et décrites dans la littérature.

IV.2.2.2. Article

L'article inclus ci-dessous, s'intitule *Evolution under dark conditions of particles from old and modern diesel vehicles in a new environmental chamber characterized with fresh exhaust emissions* (Vansevenant et al., 2021). Il a été publié le 8 décembre 2021 dans la revue *Atmospheric Measurement Techniques*.



Evolution under dark conditions of particles from old and modern diesel vehicles in a new environmental chamber characterized with fresh exhaust emissions

Boris Vansevenant^{1,2,3}, Cédric Louis^{1,2}, Corinne Ferronato³, Ludovic Fine³, Patrick Tassel¹, Pascal Perret¹, Evangelia Kostenidou⁴, Brice Temime-Roussel⁴, Barbara D'Anna⁴, Karine Sartelet⁵, Véronique Cerezo¹, and Yao Liu¹

¹EASE, Université Gustave Eiffel, Bron, 69500, France

²French Agency for Ecological Transition, ADEME, Angers, 49000, France

³IRCELYON, University Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne, 69100, France

⁴LCE, Aix-Marseille University, UMR 7376 CNRS, Marseille, 13331, France

⁵CEREA, Joint Laboratory Ecole des Ponts ParisTech/EdF R&D, University Paris-Est, Marne-la Vallée, 77455, France

Correspondence: Yao Liu (yao.liu@univ-eiffel.fr)

Received: 16 February 2021 – Discussion started: 8 April 2021

Revised: 29 October 2021 – Accepted: 2 November 2021 – Published: 8 December 2021

Abstract. Atmospheric particles have several impacts on health and the environment, especially in urban areas. Parts of those particles are not fresh and have undergone atmospheric chemical and physical processes. Due to a lack of representativeness of experimental conditions and experimental artifacts such as particle wall losses in chambers, there are uncertainties on the effects of physical processes (condensation, nucleation and coagulation) and their role in particle evolution from modern vehicles. This study develops a new method to correct wall losses, accounting for size dependence and experiment-to-experiment variations. It is applied to the evolution of fresh diesel exhaust particles to characterize the physical processes which they undergo. The correction method is based on the black carbon decay and a size-dependent coefficient to correct particle distributions. Six diesel passenger cars, Euro 3 to Euro 6, were driven on a chassis dynamometer with Artemis Urban cold start and Artemis Motorway cycles. Exhaust was injected in an 8 m³ chamber with Teflon walls. The physical evolution of particles was characterized during 6 to 10 h. Increase in particle mass is observed even without photochemical reactions due to the presence of intermediate-volatility organic compounds and semi-volatile organic compounds. These compounds were quantified at emission and induce a particle mass increase up to 17 % h⁻¹, mainly for the older vehicles (Euro 3 and Euro 4). Condensation is 4 times faster when

the available particle surface is multiplied by 6.5. If initial particle number concentration is below $[8-9] \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$, a nucleation mode seems to be present but not measured by a scanning mobility particle sizer (SMPS). The growth of nucleation-mode particles results in an increase in measured [PN]. Above this threshold, particle number concentration decreases due to coagulation, up to $-27 \% \text{ h}^{-1}$. Under those conditions, the chamber and experimental setup are well suited to characterizing and quantifying the process of coagulation.

1 Introduction

Air pollution is a major concern due to its impacts on climate, environment and health. It has been classified as carcinogenic to humans by the International Agency for Research on Cancer (IARC, 2016). Its effects are greater in urban areas, where pollutants such as fine particles accumulate and present a serious health risk due to human exposure. Road traffic is an important source of particles in urban environments (Rivas et al., 2020). Many particle-emitting vehicles such as old diesel cars are still present on roads of several countries (average age of road vehicles per country – European Environment Agency, 2020).

Freshly emitted particles and gases undergo physical evolutions in the atmosphere, such as nucleation, coagulation and condensation (Seinfeld and Pandis, 2016). Chemical reactions in the gas phase, enhanced by oxidative processes and photochemistry, form organic compounds with lower volatility (Seinfeld and Pandis, 2016). These compounds can undergo the physical processes of condensation and nucleation, leading to secondary organic aerosols (SOA). SOA are estimated to contribute 50 %–85 % of the organic aerosol (OA) burden (Zhu et al., 2017) and 30 %–77 % of $\text{PM}_{2.5}$ during haze pollution in China (Huang et al., 2014). Numerous studies focus on particle evolution and SOA formation in the presence of added oxidants and strong UV lights (Chen et al., 2019; Chu et al., 2016; Lambe et al., 2011; Lu et al., 2019; Sbaili et al., 2020; Wang et al., 2018a). They aim at characterizing the photooxidation processes of organic compounds during several hours. This might not be thoroughly representative of all atmospheric conditions (Chen et al., 2019). Several situations exist in which particles evolve with limited light (winter rush hours, nighttime, tunnels), and exposure may occur close to traffic (Harrison et al., 2018) shortly after emissions. In those situations, some physical evolutions took place, but not yet oxidation/photooxidation processes. Some studies focused on physical processes only (Giechaskiel et al., 2005; Harrison et al., 2018; Jeong et al., 2015; Kozawa et al., 2012; Morawska et al., 2008; Zhang et al., 2004; Zhang and Wexler, 2004). They are mainly based on the measurement of particles near freeways or from vehicle exhaust plume. These methods enable the study of emissions under real conditions but are impacted by the presence of external sources and high dilution due to the wind and distant measurement. The presence of external sources (cooking, building, heater, wood burning, biogenic sources, etc.) creates a mixture with the traffic emission. It induces difficulties in evaluating the impact of traffic on atmospheric aerosol. Moreover, few of these studies were conducted in the last decade, resulting in a lack of knowledge on modern vehicles, motorizations and aftertreatment technologies. Some studies focusing on particle physical evolution use a constant volume sampler (CVS) (Louis et al., 2017), but they are limited by the short residence time.

Moreover, the physical processes of condensation and nucleation depend in part on concentrations of gas-phase particle precursors, such as semi-volatile and intermediate-volatility organic compounds (SVOCs and IVOCs, respectively). IVOCs can participate in physical evolutions and SOA formation (Sartelet et al., 2018; Xu et al., 2020), but their quantification is impacted by sampling methodology. The uncertainties arise from the effects that dilution and temperature have on the gas-particle partitioning. They also come from the chemical identification to quantify total IVOCs (Xu et al., 2020; Zhao et al., 2016, 2015). This results in a lack of knowledge on their emissions and on the effect of motorization and aftertreatment technologies (Drozd et al., 2019; Zhao et al., 2015). This also impacts the understanding

of their role in particle evolutions and the accuracy of atmospheric models (Sartelet et al., 2018; Zhao et al., 2018). More investigations should consequently be conducted to characterize the IVOC and SVOC emissions from modern vehicles equipped with different aftertreatment technologies. The particle physical evolutions during several hours and under controlled experimental conditions should also be investigated. The studies focusing only on vehicle emissions are complementary to those performed near freeways with the presence of other sources and with photochemistry. This would help better understand the actual contribution of road traffic to particle pollution.

Laboratory studies on particle evolutions are often performed in atmospheric chambers. They are a good means of investigating the physical processes of nucleation, condensation and coagulation. The study of those processes requires information on particle concentrations, sizes and distributions (Leskinen et al., 2015; Nah et al., 2017; Pierce et al., 2008; Wang et al., 2018b). However, these parameters are affected by leakage and wall deposition due to Brownian diffusion, gravitational settling, turbulence and electrostatic charge of the Teflon walls (Leskinen et al., 2015; Nah et al., 2017; Pierce et al., 2008; Seinfeld and Pandis, 2016; Wang et al., 2018b, 2014). Leakage and wall deposition of particles induce a decrease in particle mass over time. This prevents the analysis of the mass evolutions from condensation or evaporation of organic material onto or from pre-existing particles. Moreover, since wall deposition depends on particle diameter, it affects the distribution evolutions and therefore the ability to quantify the role of coagulation. It also affects the observation of nucleation-mode particles. Particle data in chambers therefore need to be corrected for leakage and wall losses.

Some studies (Grieshop et al., 2009; Nah et al., 2017; Pathak et al., 2007) have used size-independent wall loss correction methods. This is usually done with the help of a tracer, such as black carbon, assumed to be reliable and enabling the consideration of the experiment-to-experiment variations. However, particle wall losses are known to be size-dependent (Charan et al., 2018; La et al., 2016; Leskinen et al., 2015; Pierce et al., 2008; Wang et al., 2018b; Weitkamp et al., 2007). The use of the same correction coefficient for the whole distribution can mislead the observation of processes such as coagulation. Other studies have therefore used size-dependent correction methods (Nah et al., 2017; Pierce et al., 2008; Wang et al., 2018b). They enable a more precise analysis of the processes affecting the size distribution. However, those methods are usually based on the decay of ammonium sulfate particles (Wang et al., 2018b). They assume that their loss rates are the same as those of the studied particles. Furthermore, the loss rate studies cannot be conducted simultaneously with the actual experiments. They are therefore usually carried out before and after the campaign, thus preventing the experiment-to-experiment variations from being accounted for (Wang et al., 2018b).

Firstly, this study presents the characterization of a new 8 m³ cubic chamber with Teflon walls, aimed at studying the physical particle evolutions from a wide range of on-road vehicles. Six diesel vehicles (two without diesel particle filter (DPF) Euro 3 and Euro 4; three Euro 5 with additive DPF or catalyzed DPF; one Euro 6 with additive DPF and a selective catalytic reducer – SCR) were tested to develop the new leakage and size-dependent wall loss correction method. Five gasoline vehicles (three with port fuel injection Euro 3, 4 and 5; two Euro 5 with direct injection) were also used. The new leakage and wall loss correction method is based on the complementarity of a tracer (black carbon) and a size-dependent equation to correct wall losses. It accounts for experiment-to-experiment variations.

Secondly, this study presents the emissions and evolutions of particles from the six diesel vehicles, Euro 3 to Euro 6, under urban and motorway conditions. Emission factors (EFs) of particle number (PN), particle mass (PM), black carbon (BC), non-methane hydrocarbons (NMHCs) and IVOCs are estimated. They are used to discuss the impact of aftertreatment technologies on emissions and particle evolutions. Moreover, the results of the diesel particle physical evolutions in the chamber under dark conditions are presented. Data are corrected for leakage and wall losses using the new correction method. The physical processes are characterized in the dark in order to better understand their share in particle evolution mechanisms. This study is complementary to those focusing on photochemical processes to better evaluate the total contribution of road traffic to atmospheric particle pollution.

2 Methods

2.1 Chassis dynamometer

The vehicles are tested on a chassis dynamometer used to reproduce different driving conditions. The two non-power wheels are fixed to the floor, while the two power wheels are placed on a rotating 48'' (121.92 cm) roller. The speed can go up to 200 km h⁻¹ and is given by the driving guide in front of the vehicle. The dynamometer can apply traction or resistance to the wheels to reproduce the effects of inertia, vehicle load, slope, rolling resistance and aerodynamic resistance. A ventilation system is placed in front of the vehicle to avoid overheating of the engine. The air is blown with a flow proportional to the vehicle speed to cool the engine similarly to how it would be on the road.

2.2 Artemis cycles

The vehicles are tested with the Artemis Urban cold start (UC) cycle and the Artemis Motorway (MW) cycle (André, 2004). They represent specific driving conditions, typical of urban environments and highways, and are chosen to simulate emissions found within big cities (small streets and ur-

ban highways). The speed profiles are given in Fig. A1 for the UC cycle and the MW cycle.

2.3 Vehicles

Dynamometer tests are performed with diesel and gasoline passenger cars (PCs) whose characteristics are given in Table 1. Six diesel vehicles are used in this study: two vehicles without DPF, Euro 3 (D1) and Euro 4 (D2); three Euro 5 vehicles, two with additive DPFs (D3 and D4) and one with a catalyzed DPF (D5); one Euro 6 vehicle (D6) equipped with an additive DPF and a SCR. Five gasoline vehicles are tested: three with port fuel injection (PFI), G1 to G3 with standards Euro 3, 4 and 5; two Euro 5 vehicles with direct injection (DI), G4 and G5.

2.4 Exhaust gas sampling and injection into the chamber

Exhaust gas is sampled from the tailpipe by an ejector dilutor (Dekati L7, Sapelem 50 NL min⁻¹, Sapelem 1 NL min⁻¹). The dilutor works with air which is dehumidified, filtered using HEPA particle filters and activated carbon, and heated at 120° using a Fine Particle Sampler (FPS; Dekati, 4000). Exhaust gas is diluted between 3 and 20 times, depending on air pressure and ejector dilutor type. The air and exhaust gas are injected into the chamber at a height of 90 cm through a 2 to 4 m-long stainless-steel line. The line is heated at 120 °C to avoid condensation and deposition on its inner surface. The heated line is cleaned after each injection with hot dry clean air during a couple of hours.

2.5 Environmental chamber

The study of the exhaust particle evolution is performed inside the Université Gustave Eiffel (UGE) 8 m³ cubic chamber. The structure of the chamber is made of aluminum, and the walls are made with a 70 µm-thin Teflon film, used because chemically inert. However, it can be electrostatically charged and influence the wall deposition of gas and particles inside the chamber. The theoretical total volume is 8000 L, but it can vary (± 300 L) due to deformation of the walls, depending on inner pressure. To avoid contamination from the outside, the chamber is always kept at a slight overpressure (~ 5 Pa) by injection of clean air. This also compensates for the losses by leakage and instrument sampling. This injection induces dilution inside the chamber. The temperature, humidity and relative pressure are continuously monitored. Instruments sample the air of the chamber at the center at five different heights: 20, 60, 100, 140 and 180 cm.

2.6 Cleaning

Before the first experiment, the inner walls of the chamber were cleaned by hand with microfiber cloth. While this removes most particles and gaseous species on the walls, it also

Table 1. Characteristics of the diesel and gasoline vehicles used in this study for the chamber characterization and the particle evolution.

Diesel vehicles						
Vehicle	D1	D2	D3 (add DPF)	D4 (add DPF)	D5 (cat DPF)	D6 (add DPF and SCR)
Standard	Euro 3	Euro 4	Euro 5	Euro 5	Euro 5	Euro 6
Mass (kg)	1290	1085	1080	1515	1200	1090
Mileage (km)	191 612	95 982	105 823	103 000	85 617	43 919
Aftertreatment technologies	DOC ¹	DOC	DOC + add DPF ²	DOC + add DPF	DOC + cat DPF	DOC + SCR ³ + add DPF

Gasoline vehicles					
Vehicle	G1 (PFI)	G2 (PFI)	G3 (PFI)	G4 (DI)	G5 (DI)
Injection	PFI ⁴	PFI	PFI	DI ⁵	DI
Standard	Euro 3	Euro 4	Euro 5	Euro 5	Euro 5
Mass (kg)	1185	1170	1030	1100	1285
Mileage (km)	195 305	95 096	27 712	97 089	92 550
Aftertreatment technologies	TWC ⁶	TWC	TWC	TWC	TWC

¹ DOC: diesel oxidation catalyst, ² DPF: diesel particle filter, ³ SCR: selective catalyst reducer,

⁴ PFI: port fuel injection, ⁵ DI: direct injection, ⁶ TWC: three-way catalyst.

induces high electrostatic charge due to friction of the cloth on Teflon. Manual cleaning was therefore only done once. At the end of each experiment, cleaning is performed with injection of dry clean air, with flow rates varying between 150 and 300 L min⁻¹. Cleaning lasts a minimum of 12 h, thus renewing the air inside the chamber at least 13 times. Since dilution induces an exponential decrease in the pollutant concentrations, this gives a minimum theoretical percentage of clean air inside the chamber of 99 %.

2.7 Instruments

2.7.1 Gas-phase analysis

Non-methane hydrocarbons (NMHCs) are measured either directly from the tailpipe with a Horiba Portable Emissions Measurement System (PEMS) or after a CVS by flame ionization detection with a Horiba analysis system.

IVOCs are collected from the heated line (prior injection into the chamber) by sampling diluted exhaust through stainless-steel tubes filled with Tenax TA at a flow rate of 45 mL min⁻¹. The samples are collected during the entire driving cycle. Collected samples are further analyzed by automatic thermal desorption coupled with a gas chromatography-mass spectrometry detector (ATD-GC-MS). The Markes Unity thermodesorber and a GC6890 gas chromatograph from Agilent fitted with the MS5973 mass spectrometer from Agilent are used. The thermal desorption system consists of a two-stage desorption. During the first desorption step, the compounds are desorbed by heating the Tenax TA under a stream of helium and are condensed on a trap filled with adsorbent and maintained at -5 °C. Dur-

ing the second desorption, the second trap is flash-heated to 300 °C for a rapid introduction of the compounds into the chromatographic column. The chromatographic column used is an Agilent HP1MS 30 m × 0.25 mm, 0.25 µm. The mass spectrometer operates in scanning mode at an electron ionization of 70 eV. Mass spectral data are acquired over a mass range of 33–450 amu. Qualitative identification of compounds is based on the match of the retention time and confirmed by matching their mass spectra with those of standards and from the NIST mass spectral library. Quantification is conducted by the external standard method. Known amounts (1 µL) of standard solutions of volatile organic compounds (VOCs) and IVOCs are introduced into cleaned Tenax TA tubes using an automatic heated GC injector. The calibration tubes are analyzed under the same conditions as mentioned before. The chromatogram shows an unresolved complex mixture, mainly composed of co-eluted hydrocarbons which cannot be further separated by single-dimensional GC. The alkanes (linear and branched) are quantified by an SIR-based response factor of these compounds using the fragment of $m/z = 57$. The response factor used for quantification of branched alkanes is the one of the compounds with the same number of carbon as its parent chain. The fragment $m/z = 83$ is used for the quantification of cyclohexane and of the other cyclic compounds. The fragment $m/z = 78$ is used for the quantification of benzene and $m/z = 91$ for other aromatics. The fragment $m/z = 128$ is used for the quantification of naphthalene. The compounds from the standard solutions taken for quantification of each identified compound are listed in Table 2. The use of response factors from different compounds than the identified ones can induce some error in their quantification. Over the

Table 2. List of the compounds from the standard solutions whose response factors were chosen for quantification of the identified compounds for vehicles D1, D4 and D5 as well as vehicles D2, D3 and D6. The identified alkanes are sorted by the number of carbon atoms in their parent chain: C₁₂ to C₁₆, C₁₇ to C₂₀ and C_{>20}.

Identified compounds	Compounds from standard solutions whose response factors were taken for quantification	
	Vehicles D1 and D5	Vehicles D2, D3 and D6
n-alkanes C ₁₂ to C ₁₆ b-alkanes with parent chains C ₁₂ to C ₁₆	Dodecane Tridecane Tetradecane Pentadecane Hexadecane	Dodecane Tridecane Tetradecane Pentadecane Hexadecane
n-alkanes C ₁₇ to C ₂₀ b-alkanes with parent chains C ₁₇ to C ₂₀	Heptadecane Octadecane Nonadecane Eicosane	hexadecane
n-alkanes C _{>20} b-alkanes with parent chains C _{>20}	Eicosane	Hexadecane
Naphthalene	Naphthalene	Toluene
Cycloalkanes in the IVOC retention time range	Cyclohexane	R-cyclohexane
Aromatics in the IVOC retention time range with C _{≤9}	Branched benzene (C ₉)	Branched benzene (C ₉)
Aromatics in the IVOC retention time range with C _{≥10}	Branched benzene (C ₁₀)	Branched benzene (C ₁₀)

whole range of IVOCs, this error is estimated to be below 8 % (7.8 % and 0.4 %, respectively, for two urban cycles). For single SVOCs, the errors range from 90 % to 98 %. Since all compounds above C₂₂ are quantified using compounds with different carbon numbers (C₂₀ for vehicles D1 and D5 and C₁₆ for vehicles D2, D3, and D6), the impact on their quantification is important. They are however on the same order for all vehicles and allow comparison between vehicles and driving conditions.

Linear (n-) and branched (b-)alkanes are classified according to their number of carbon C as an indicator of their effective saturation concentration according to Zhao et al. (2015). Alkanes with C_{<12} are considered to be VOCs, alkanes from C₁₂ to C₂₂ are considered to be IVOCs, and alkanes with C_{>22} are considered to be SVOCs. Also according to Zhao et al. (2015), IVOCs are considered to be the sum of n- and b-alkanes (from C₁₂ to C₂₂), naphthalene, as well as aromatics and cycloalkanes in the same retention time bin as C₁₂–C₂₂ alkanes.

The CO₂ concentration is measured from the chamber using a MIR2M (Environment SA), which samples air at 1.5 L min^{−1}. The temporal resolution is 1 s, and the analytical uncertainty is 0.001 %.

2.7.2 Particle-phase analysis

Particle concentrations and size distributions are measured with a scanning mobility particle sizer (SMPS, TSI) composed of an advanced aerosol neutralizer (3087), a differential mobility analyzer (DMA, 3081) column, and a condensation particle counter (CPC, 3775). The sampling flow is 0.3 L min^{−1}. Classification is based on the particle electrical mobility, and the measurement range goes from 14 to 615 nm. The particle mass is computed, with the assumption that particles are spherical, with an arbitrary density of 1.2 (Barone et al., 2011; Totton et al., 2010). Data are given with a 5 min timescale, with a 5 % analytic uncertainty.

The black carbon concentration is measured using an AE33-7 aethalometer from Magee Scientific. Air is sampled at 2 L min^{−1} on filter tape. The black carbon concentration is given by absorption measurements at 880 nm (Andreae and Gelencser, 2006). Data are given with a timescale of 1 min.

2.8 Ammonium sulfate experiments

In order to test the wall losses correction method with non-volatile inert seeds, experiments are performed with ammonium sulfate particles. Particles are generated from diluted solutions using an atomizer aerosol generator (TSI, 3079A) at a flow rate of 5 L min^{−1} during 20 min to 2.5 h. After injec-

Table 3. Characteristics of the ammonium sulfate experiments.

Concentration of solution (mg L ⁻¹)	Injection duration (min)	Initial [PN] ¹ (cm ⁻³)	Initial [PM] ² (cm ⁻³)	Initial mode (nm)
25.0	33	5589	0.5	40.0
50.0	60	8100	0.9	40.0
10.0	24	19 197	2.3	41.4
50.0	120	37 931	7.2	59.4
10.0	167	50 622	17.2	68.5

¹ [PN]: particle number concentration, ² [PM]: particle mass concentration.

tions, particles reached concentrations ranging from 5500 to 50 600 cm⁻³. Characteristics of these experiments are given in Table 3.

2.9 Summary of the experiments

Table 4 summarizes the experimental conditions for the six diesel and five gasoline vehicles. Most experiments are performed under similar conditions and are repeated at least twice. For the D4 and G3 vehicles, different conditions are tested. The line was heated once at 80 °C instead of 120 °C, showing no specific influence on particle concentration in the chamber. Also, different ejector dilutions are tested and show a great impact on the initial particle concentrations in the chamber. An ideal dilution of 8.4 is found, leading to total dilution in the chamber between 65 and 130. It is considered ideal for the sake of this study since it enables us to have diluted exhaust giving particle concentrations covering a wide range, depending on emissions. This variety in initial particle concentration is important to study the influence of initial concentration on particle evolution.

2.10 Chamber characterization

2.10.1 Mixing time

During injection inside the chamber, turbulence is induced due to the flow of exhaust gas, and the mixture is not homogeneous right after the end of injection. Moreover, to avoid the increase in particle deposition surface and turbulence (Crump et al., 1982; Nomura et al., 1997), there is no fan system to make the mixture homogeneous. To determine the necessary time to have a homogeneous mixture inside the chamber, CO₂ is injected, and the concentration is measured at three of the five sampling heights of the chamber: the bottom one (20 cm), the middle one (100 cm) and the top one (180 cm). The average concentration over the five sampling heights is also monitored during injection of CO₂.

2.10.2 Leakage

Leakage describes the loss of pollutants and air due to over-pressure through the corners and door of the chamber. The leak rate is quantified experimentally using two complementary methods. The first method, called the “pressure method”, uses injection of air inside the chamber. A constant flow of air is injected at a precise value. Simultaneously, pressure is monitored, and when it becomes stable, it means that the flow or air exiting the chamber (e.g., leak flow) is the same as the one injected. This experiment is realized with different flow rates from 0.1 up to 6.0 L min⁻¹.

The second method uses measurement of the CO₂ concentration and is referred to as the “CO₂ method”. High concentrations of CO₂ are injected inside the chamber, and the concentration decay is observed at constant pressure. This method was used by Papapostolou et al. (2011) with the CO decay. The CO₂ concentration decreases exponentially due to dilution by compensation of air injected into the chamber and to leakage at a given relative pressure varying between 0.17 and 18.42 Pa. The decay coefficient is converted into a leak flow, expressed in L min⁻¹, thus allowing comparison with the “pressure-method” results. The leak flow (F_{leak}) can also be expressed as a leak rate ($\text{Rate}_{\text{leak}}$), given as the percentage of the total volume exiting the chamber in 1 h, according to Eq. (1).

$$\text{Rate}_{\text{leak}} \left(\% \text{ vol h}^{-1} \right) = \frac{100 \times 60 \times F_{\text{leak}}}{8000} \quad (1)$$

2.10.3 Wall losses

The leakage and size-dependent wall loss correction method presented in this study is based on four consecutive steps. Step 1 consists in correcting total [PM] using the decay of the black carbon concentration [BC]. During step 2, the particle distribution is corrected using a size-dependent wall loss coefficient. This coefficient is based on the theory of Crump and Seinfeld (1981), with an arbitrary estimation of the turbulence. Step 3 consists in optimizing the turbulence parameter k_e to fit corrected data with results of step 1. Finally, step 4 is the computation of the total particle number and mass-corrected concentrations.

– Step 1. [PM] correction using [BC]

The first step consists in correcting the total particle mass, using BC as a tracer for primary particle emissions, as done by Grieshop et al. (2009). As BC is an inert compound (Platt et al., 2013; Wang et al., 2018b), the decay of its concentration is due to leakage and wall deposition, with a loss rate k_{BC} . Another tracer could be used as long as it represents total particle losses. By assuming that particles are internally mixed, total particle mass has the same loss rate as BC (Grieshop et al., 2009; Hennigan et al., 2011; Platt et al., 2013). This assumption can induce some uncertainty if the loss rate is

Table 4. Summary of the conditions for the diesel and gasoline experiments.

Vehicle	Standard	Line temp. (°C)	Ejector dilution	Artemis Urban cold start		Artemis Motorway	
				Number of cycles	Total dilution	Number of cycles	Total dilution
Diesel vehicles							
D1	Euro 3	120	8.4	2	97	3	65
D2	Euro 4	120	8.4	2	97	3	130
D3 (add DPF)	Euro 5	120	8.4	2	97	2	65–130
D4 (add DPF)	Euro 5	80–120	2.3–15.0	2	19–387	1	26
D5 (cat DPF)	Euro 5	120	8.4	2	97	2	65
D6 (add DPF and SCR)	Euro 6	120	8.4	1	97	1	65
Gasoline vehicles							
G1 (PFI)	Euro 3	120	8.4	1	97	3	65
G2 (PFI)	Euro 4	120	8.4			1	130
G3 (PFI)	Euro 5	120	2.3–8.4	3	19	4	13–130
G4 (DI)	Euro 5	120	8.4	2	97	2	130
G5 (DI)	Euro 5	120	8.4	2	97	1	130

size-dependent (Wang et al., 2018b). Still, it appears to be a good estimation of the [PM] losses due to leakage and wall losses and has been used in several chamber studies (Grieshop et al., 2009; Hennigan et al., 2011; Platt et al., 2013). A corrected PM concentration can thus be obtained at all times of each experiment with Eq. (2).

$$[\text{PM}]_{\text{corrected}}^{\text{step 1}}(t) = [\text{PM}]_{\text{measured}}(t) \times \exp(k_{\text{BC}} \times t) \quad (2)$$

For some experiments, the decay of [BC] cannot accurately be fitted by a first-order exponential decay. In those cases, the term $\exp(k_{\text{BC}}t)$ is replaced by $[\text{BC}]_{t0} / [\text{BC}]_t$. This has no consequences for the corrected [PM], since the term $\exp(k_{\text{BC}} \times t)$ in Eq. (2) is equal to $[\text{BC}]_{t0} / [\text{BC}]_t$ assuming a first-order exponential decay. Both corrections are therefore equivalent, the only goal being to simulate the [BC] evolution as well as possible.

This corrected concentration $[\text{PM}]_{\text{corrected}}^{\text{step 1}}(t)$ represents the evolution of particle mass due to nucleation or condensation/evaporation of organic material. Particles lost to the walls are assumed to be at equilibrium with suspended ones (Grieshop et al., 2009).

– Step 2. Particle-size-dependent correction

The second step consists in correcting particle mass and number concentration, accounting for the size dependence of wall deposition (Charan et al., 2018; Leskinen et al., 2015; Pierce et al., 2008; Wang et al., 2018a, b). The aerosol wall deposition rate due to turbulent diffusion, Brownian diffusion and gravitational sedimentation is given in Eq. (3) (Corner and Pendlebury, 1951;

Crump and Seinfeld, 1981). It is given for a cubic chamber of side length L , as a function of particle diameter D_p .

$$\beta_i(D_p) = \frac{1}{L} \times \left[\frac{8\sqrt{k_e D(D_p)}}{\pi} + v(D_p) \times \coth\left(\frac{\pi v(D_p)}{4\sqrt{k_e D(D_p)}}\right) \right], \quad (3)$$

with i the SMPS particle size channel of geometric midpoint diameter D_p , k_e the eddy diffusivity coefficient (s^{-1}), $D(D_p) = \frac{k_{\text{Boltz}} T C_c}{3\pi \mu D_p}$ the Brownian diffusivity ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), $v(D_p) = \frac{D_p^2 \rho_p g C_c}{18\mu}$ the terminal particle velocity (m s^{-1}), and C_c the Cunningham slip-correction factor $C_c = 1 + \frac{2\lambda}{D_p} \times \left[1.257 + 0.4 \times \exp\left(-\frac{1.1 \times D_p}{2\lambda}\right) \right]$.

All terms of this equation, except for k_e , can be found using literature (Crump and Seinfeld, 1981; Seinfeld and Pandis, 2016) and experimental data. They are listed in Appendix B. The k_e coefficient represents the turbulence inside the chamber, induced by the exhaust gas injection, the air flow to compensate leakage and sampling, and electrostatic forces near the walls (Charan et al., 2018; Crump and Seinfeld, 1981; Pierce et al., 2008; Seinfeld and Pandis, 2016; Wang et al., 2018b). As it cannot be measured (Charan et al., 2018), k_e will in a first instance be given an arbitrary value in order to compute $\beta_i(D_p)$. The rate of leakage is taken as defined by Schnell et al. (2006) as the ratio of the flows entering (or exiting) the chamber \dot{V} by the volume of

the chamber V : $\alpha = \dot{V}/V$. It follows a similar basis to the “pressure method” defined above. It assumes that at constant pressure, the flow of air injected into the chamber is equal to the sum of leakage and of what is sampled by the instruments. It is determined for each experiment using the flow of air injected into the chamber \dot{V} (L s^{-1}) and the total volume of the chamber V . The loss of particles due to leakage and wall deposition in each size bin can then be estimated for the arbitrary value of k_e . Assuming that the coefficients α and β_i (D_p) are constant over the course of each experiment, the loss process is a first-order exponential decay (Leskinen et al., 2015; Nah et al., 2017; Pierce et al., 2008; Verheggen and Mozurkewich, 2006; Wang et al., 2018b, a, 2014) given by Eq. (4).

$$[\text{PM}_i]_{\text{lost}}^{\text{step 2}}(t) \Big|_{\text{arbitrary } k_e} = [\text{PM}_i]_{\text{measured}}(t) \times \left(1 - e^{-(\alpha + \beta_i) \times t}\right) \quad (4)$$

By adding this to the measured distribution at time t ($[\text{PM}_i]_{\text{measured}}(t)$), a distribution corrected for leakage and wall deposition can be obtained. It represents the particle mass distribution evolution solely due to photochemical and physical processes (Eq. 5).

$$[\text{PM}_i]_{\text{corrected}}^{\text{step 2}}(t) \Big|_{\text{arbitrary } k_e} = [\text{PM}_i]_{\text{measured}}(t) + [\text{PM}_i]_{\text{lost}}^{\text{step 2}}(t) \quad (5)$$

The corresponding total mass concentration can be computed with Eq. (6). The factor 64 comes from the fact that multiple charge corrections are based on a 64-channel resolution (TSI, 2010).

$$[\text{PM}]_{\text{corrected}}^{\text{step 2}}(t) \Big|_{\text{arbitrary } k_e} = \frac{\sum [\text{PM}_i]_{\text{corrected}}^{\text{step 2}}(t) \Big|_{\text{arbitrary } k_e}}{64} \quad (6)$$

- Step 3. Optimization using a least-squares error algorithm

So far, the evolution of the total particle mass corrected for leakage and wall deposition has two different expressions. They both represent the evolution of total particle mass in the chamber solely due to photochemical and physical processes of nucleation and condensation (coagulation can also occur but has no effect on particle mass). However, the expression obtained during step 2 $\left([\text{PM}]_{\text{corrected}}^{\text{step 2}}(t) \Big|_{\text{arbitrary } k_e}\right)$ is attached to high uncertainties as it is found for an arbitrary value of k_e . Charan et al. (2018) realized an optimal fitting of experimental data to determine the parameter k_e . Following the same

idea, an optimization of k_e is performed to minimize the difference between the corrected PM concentrations obtained during step 1 (considered to be the reference) and during step 2 (Eq. 7).

$$\sum_{t=t_0}^{t=t_{\text{final}}} \left\{ [\text{PM}]_{\text{corrected}}^{\text{step 1}}(t) - [\text{PM}]_{\text{corrected}}^{\text{step 2}}(t) \Big|_{\text{optimized } k_e} \right\}^2 \xrightarrow{k_e} \text{minimum} \quad (7)$$

This operation results in an optimized expression of β_i (D_p) for each chamber experiment. It is used in the equations of step 2 (Eqs. 3, 4, 5 and 6) to obtain corrected distributions and total concentrations. The values of β_i (D_p) are used to compute a mean wall loss coefficient $\beta_{k_e}^{\text{mean}}$, depending on the k_e value found after optimization. To account for the SMPS bins, each β_i (D_p) is weighted with the relative size of the channel i (D_p), according to Eq. (8).

$$\beta_{k_e}^{\text{mean}} = \sum_{D_{p,\text{min}}}^{D_{p,\text{max}}} \left[\beta_i(D_p) \times \frac{D_{p,i+1} - D_{p,i}}{D_{p,\text{max}+1} - D_{p,\text{min}}} \right], \quad (8)$$

with $D_{p,i}$ the diameter associated with the bin i , with D_p ranging from 14.1 to 615.3 nm, $D_{p,i+1} - D_{p,i}$ the size of the bin i , where $D_{p,\text{max}+1} = 637.8$ nm, and $\sum (D_{p,i+1} - D_{p,i}) = 623.7$ nm the total measurement range considered in this study.

$\beta_{k_e}^{\text{mean}}$ represents the average wall loss coefficient for all particle diameters in the distribution. Combined with the leakage coefficient α , it leads to an optimized coefficient $\alpha + \beta_{k_e}^{\text{mean}}$ representing the rate of total particle losses due to leakage and size-dependent wall deposition. This coefficient is never actually applied: it is an average of the coefficients $\alpha + \beta_i$ (D_p) which are applied to each particle size bin. Also, $\alpha + \beta_{k_e}^{\text{mean}}$ can be compared to k_{BC} to make sure that it accurately describes total losses.

- Step 4. Corrected number distribution and number concentration

The size-dependent optimized loss coefficient $\alpha + \beta_i$ (D_p), from which $\alpha + \beta_{k_e}^{\text{mean}}$ is computed, can be applied to the number distribution to determine what is lost due to leakage and wall deposition (Eq. 9).

$$[\text{PN}_i]_{\text{lost}}(t) = [\text{PN}_i]_{\text{measured}}(t_0) \times \left(1 - e^{-(\alpha + \beta_i) \times t}\right) \quad (9)$$

This lost distribution can be added to the measured one to obtain a corrected number distribution (Eq. 10). The corresponding corrected total number concentration can be computed (TSI, 2010) with Eq. (11). This method enables us to correct the concentration variations in a size bin which are due to leakage and wall deposition.

The remaining variations are due to physical processes only and can therefore be analyzed.

$$[\text{PN}_i]_{\text{corrected}}(t) = [\text{PN}_i]_{\text{measured}}(t) + [\text{PN}_i]_{\text{lost}}(t) \quad (10)$$

$$[\text{PN}]_{\text{corrected}}(t) = \frac{\sum [\text{PN}_i]_{\text{corrected}}(t)}{64} \quad (11)$$

This method can also be used to determine the size-dependent loss rate β_i (D_p) for seed-only experiments with ammonium sulfate particles. The evolution of those particles is not impacted by effects of condensation or evaporation. This means that the corrected total mass of ammonium sulfate particles should be a constant, equal to the concentration at time t_0 , as expressed in Eq. (12). This corrected mass is used as the reference in Eq. (7) of step 3. The mass concentration decay is associated with a rate $k_{\text{PM}}^{\text{amm sul}}$, which represents the losses due to leakage and wall deposition only. It can therefore be compared to the rate k_{BC} found for exhaust particle experiments.

$$[\text{PM}]_{\text{corrected}}^{\text{step 1}}(t) = [\text{PM}]_{\text{measured}}^{\text{seed only}}(t_0) \quad (12)$$

3 Results

3.1 Chamber characterization

3.1.1 Mixing time

Mixing time is investigated using CO_2 measurements at three sampling heights as presented in Fig. 1a. They show that just 1 min after the end of the CO_2 injection, the vertical gradient of CO_2 is important. The mean CO_2 concentration is $0.977 \pm 0.013 \%$, but this value reaches 0.964% at the top of the chamber and 0.990% at the bottom. After 20 min, the mean concentration is $0.972 \pm 0.003 \%$, with a minimum value of 0.969% at the top and 0.975% at the bottom. From that time, the concentration variability is less than 1% between the minimum and maximum values, and the mixture can be considered homogeneous. After 1 h, the mixture is homogeneous if the instrument uncertainties are accounted for.

The CO_2 concentration averaged over the five sampling heights is shown in Fig. 1b. Results show that the mean concentration increases rapidly during the first 20 min following injection. Then it reaches its maximum and remains stable. At this stage, the mixture can be considered homogeneous.

The results of the CO_2 tests indicate that the mixture inside the chamber can be considered homogeneous 20 min after the end of injection. Therefore, in this study, all the chamber analyses will start 20 min after the end of the exhaust gas injection.

3.1.2 Leakage

The leak flows obtained with the “pressure method” and the “ CO_2 method” are presented in Fig. 2 with the green and black curves, respectively.

Both methods give similar results. A numerical fit of the curves gives a mathematical expression (Eq. 13) for the leak flow F_{leak} (L min^{-1}) as a function of the relative pressure ΔP (Pa) between the chamber and outside.

$$F_{\text{leak}} \left(\text{L min}^{-1} \right) = (1.13 \pm 0.12) \times \Delta P^{0.59 \pm 0.04} \quad (13)$$

For values of relative pressure between 0.2 and 5 Pa, the leak flow is between 0.4 and 2.9 L min^{-1} , corresponding to a leak rate between 0.3% vol h^{-1} and 2.2% vol h^{-1} . Platt et al. (2013) reported for the Paul Scherrer Institute (PSI) chamber an average leak rate of 0.08% vol h^{-1} . This is lower than the one found in this study, probably due to the fact that the chamber is operated under overpressure conditions. This leak rate can be used to estimate gas- and particle-phase leakage from the measured relative pressure. For this study, a leak rate is estimated for each experiment, without the dependency on the relative pressure. Indeed, it can change between the end of injection and the rest of the chamber experiment (the leakage due to high overpressure measured right after injection is not accounted for but decreases rapidly). Another leak definition is given in the wall losses section, with a similar basis to the “pressure method” and taking into account the instrument sampling flows.

3.1.3 Wall losses

The four-step correction method is applied to more than 50 experiments using particles from passenger car exhausts (diesel or gasoline) and ammonium sulfate particles. The associated experimental protocols are described in the Methods part. The optimization processes give k_e values between 0.001 and 27.32 s^{-1} , with an average of 2.41 s^{-1} . The corresponding wall loss coefficients are, respectively, 1.05×10^{-4} , 1.58×10^{-2} and $4.69 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ for a particle of diameter 100 nm . These values are similar to those reported by Leskinen et al. (2015) and Babar et al. (2017), of 7.50×10^{-4} and $3.96 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectively. Figure 3 shows the size distribution of the wall loss coefficient β_i (D_p) as well as the corresponding mean wall loss coefficient $\beta_{k_e}^{\text{mean}}$ for three values of k_e in this range: $k_e = 0.36 \text{ s}^{-1}$; $k_e = 2.57 \text{ s}^{-1}$; $k_e = 16.70 \text{ s}^{-1}$. These values are chosen to represent the lower part of the range, the average, and the upper part of the range, respectively. The mean wall loss coefficients are, respectively, 1.31×10^{-3} , 8.44×10^{-3} , and $2.13 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

Figure 3 shows that for a given k_e , wall losses vary greatly as a function of the particle diameter in the range $15\text{--}600 \text{ nm}$. They are higher for smaller particles due to higher Brownian diffusion. These results also show that the wall loss

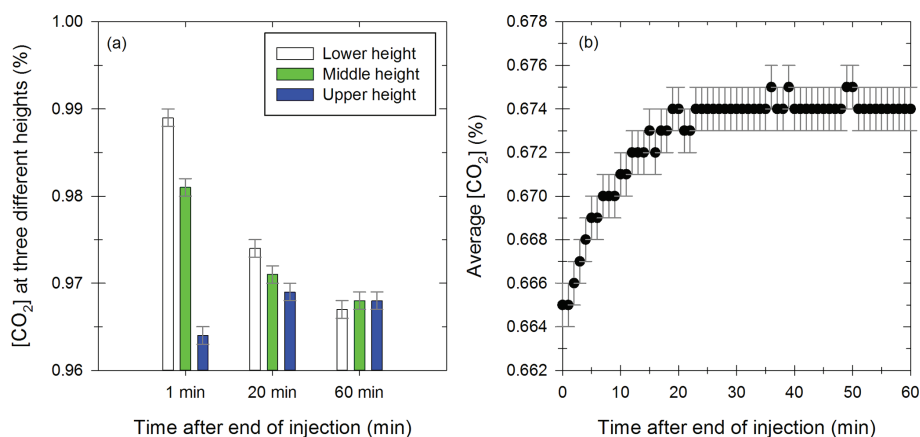


Figure 1. Determination of the mixing time in the chamber, using injection of CO₂, with measurements of the concentration at three different heights 1, 20 and 60 min after injection (a) and with evolution of the average concentration during 60 min after injection (b).

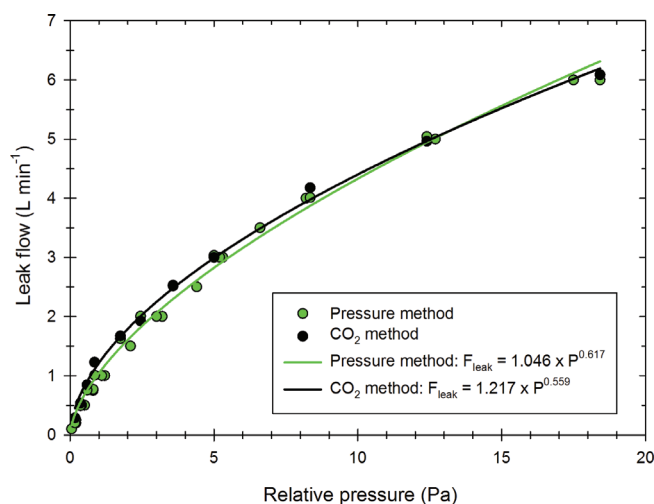


Figure 2. Values of the leak flow as a function of relative pressure, obtained with the “pressure method” (green) of the “CO₂ method” (black). The dots represent the experimental results, and the curves represent the mathematical simulation for both methods.

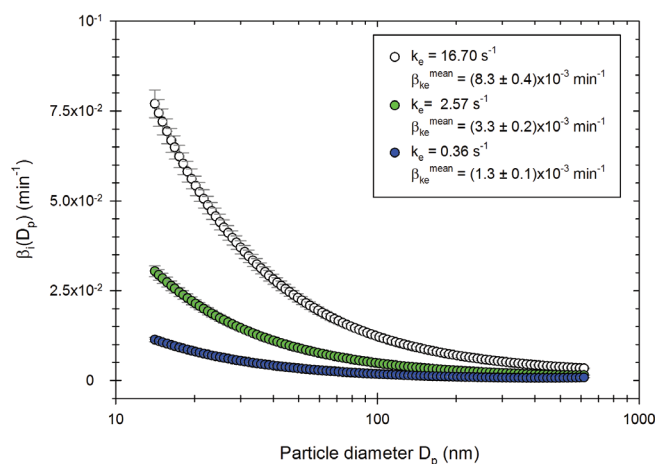


Figure 3. Distribution of the wall loss coefficient $\beta_i(D_p)$ for three values of k_e obtained experimentally: 16.70 s⁻¹ (white), 2.57 s⁻¹ (green) and 0.36 s⁻¹ (blue).

coefficients are very sensitive to the parameter k_e . Differences increase as the particle diameters decrease. The value of the eddy diffusivity k_e depends on the turbulence induced by the injection into the chamber and the electrostaticity of the Teflon walls, which can change between two experiments. Since experimental conditions greatly influence the turbulence and the wall deposition (Nah et al., 2017; Wang et al., 2018b), it is important to account for experiment-to-experiment variations when correcting particle losses.

In about one-third of the chamber experiments, total particle losses cannot be approximated by a simple exponential decay of [BC]. These experiments usually took place shortly after the chamber walls were manually cleaned. These actions resulted in an important electrostatic charge induced to the walls, thus increasing particle losses. For

these “charged wall” experiments, the optimized values of k_e range from 0.62 to 27.32 s⁻¹, with an average of 7.98 s⁻¹. These values are high but still lower than some values (36 and 269.4 s⁻¹) found in the literature (Crump and Seinfeld, 1981; Okuyama et al., 1986). The associated values of the wall loss coefficient β_{ke}^{mean} and the total loss coefficient $\alpha + \beta_{ke}^{\text{mean}}$ are shown in Fig. 4 with the hatched boxes for diesel (light grey) and gasoline (white). Values of β_{ke}^{mean} are in the range $[3.82\text{--}10.67] \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ for diesel and $[1.66\text{--}4.26] \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ for gasoline. Respective mean values are 7.13×10^{-3} and $2.92 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Values of $\alpha + \beta_{ke}^{\text{mean}}$ are in the range $[4.19\text{--}11.05] \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ for diesel and $[2.04\text{--}5.01] \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ for gasoline. Respective mean values are 7.69×10^{-3} and $3.73 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. The high values of k_e show the importance of accounting for size-dependent losses.

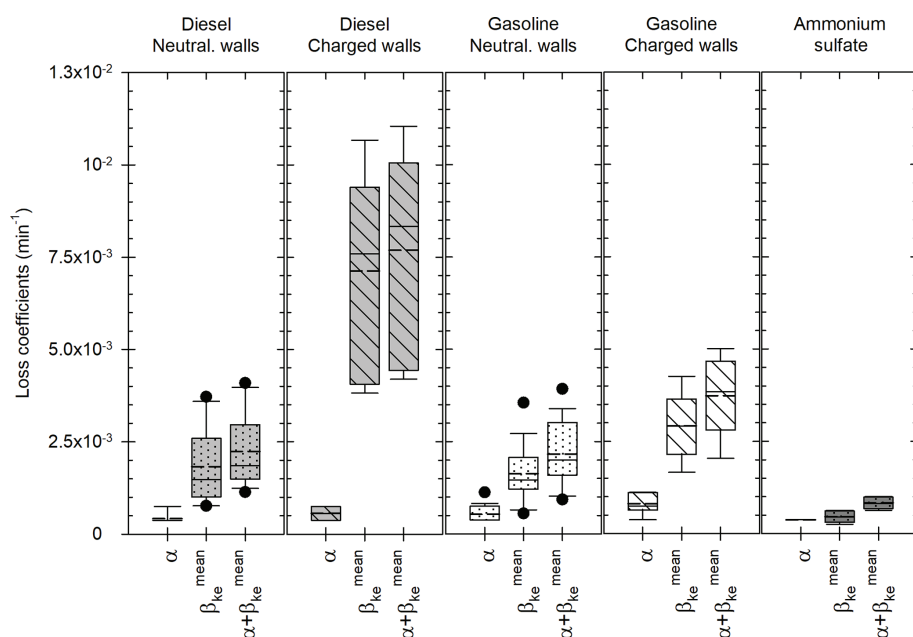


Figure 4. Leakage coefficient α , wall loss coefficient $\beta_{k_e}^{\text{mean}}$ (accounting for channel size) and total loss coefficient $\alpha + \beta_{k_e}^{\text{mean}}$ for the chamber experiments performed with particles from diesel (light grey) and gasoline (white) engines, as well as ammonium sulfate particles (dark grey). Coefficients for the diesel and gasoline experiments are sorted into two categories: “neutralized wall” experiments for which [BC] evolution follows a first-order exponential decay (dotted boxplots) or “charged wall” experiments for which [BC] evolution follows a second-order exponential decay (hatched boxplots). The boxes represent the 25th and 75th percentiles. The solid line in the center represents the median; the dashed line represents the mean. The whiskers are the 10th and 90th percentiles.

Also, the average agreement between [PM] corrections of step 3 (see Appendix E) is $(94.7 \pm 2.6) \%$.

For the remaining experiments (69%), total particle losses are well approximated by a simple exponential decay of [BC]. Values of k_{BC} range from 1.11×10^{-3} to $3.15 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ for vehicle exhaust experiments. Values of $k_{\text{PM}}^{\text{am sul}}$ range from 5.27×10^{-4} to $1.17 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ for ammonium sulfate experiments. For those experiments, the average agreement between [PM] corrections obtained during step 3 (according to the calculation of Appendix E) is $(97.2 \pm 2.5) \%$. The losses found for these experiments are lower than for the “charged wall” experiments. This is because the wall electrostatic charges have been neutralized with deposition of particles during previous experiments. The associated values of k_e for those “neutralized wall” experiments range from 0.04 to 3.23 s^{-1} (vehicle exhaust) and from 0.001 to 0.06 s^{-1} (ammonium sulfate). These values are in the range of what has been found in previous studies. Charan et al. (2018) found values of k_e between 0.015 and 8.06 s^{-1} in simulations of wall losses in Teflon environmental chambers. The values of the wall loss coefficient $\beta_{k_e}^{\text{mean}}$ and of the total loss coefficient $\alpha + \beta_{k_e}^{\text{mean}}$ associated with those “neutralized wall” experiments are shown in Fig. 4 (dotted boxes) for diesel (light grey), gasoline (white) and ammonium sulfate (dark grey). Values of $\beta_{k_e}^{\text{mean}}$ are in the ranges $[0.76\text{--}$

$3.72] \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ for diesel, $[0.55\text{--}3.55] \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ for gasoline and $[0.25\text{--}0.63] \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ for ammonium sulfate. Respective mean values are 1.82×10^{-3} , 1.63×10^{-3} and $0.46 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Values of $\alpha + \beta_{k_e}^{\text{mean}}$ are in the ranges $[1.14\text{--}4.09] \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ for diesel, $[0.93\text{--}3.93] \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ for gasoline and $[0.63\text{--}1.01] \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ for ammonium sulfate. Respective mean values are 2.24×10^{-3} , 2.16×10^{-3} and $0.83 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. The mean wall loss coefficients $\beta_{k_e}^{\text{mean}}$ for the “neutralized wall” experiments are 3.9 (diesel) and 1.8 (gasoline) times lower than for the “charged wall” experiments. The mean $\alpha + \beta_{k_e}^{\text{mean}}$ values for the “neutralized wall” experiments are 3.4 (diesel) and 1.7 (gasoline) times lower than for the “charged wall” experiments. This is close to what was found by Wang et al. (2018a), with particle loss rates 3–4 times higher between “undisturbed” and “disturbed” experiments.

Over all the chamber experiments, the obtained values of k_e range over 4 orders of magnitude. Among those experiments, the ones with ammonium sulfate particles are those with k_e on the order of 10^{-3} to 10^{-2} s^{-1} . These values are low, which could be attributed to specific experimental conditions (as explained below). Moreover, the values on the order of magnitude 10^1 s^{-1} were all found for experiments associated with highly electrostatically charged walls (e.g., with high wall losses). It could explain the high values of k_e . Finally, without considering those specific conditions

(ammonium sulfate and highly charged wall experiments), the values of k_e range over 2 orders of magnitude. In the simulations of particle wall deposition made by Charan et al. (2018), the values of k_e used in the model also range over 2 orders of magnitude (from 0.015 to 8.06 s^{-1}). The values found under the standard conditions of this study are in a similar range (from 0.04 to 3.23 s^{-1}). The diversity of k_e values therefore seems reasonable. It could represent the easily variable wall charges induced by possible perturbations near the chamber (Wang et al., 2018b).

Figure 4 shows that the leakage coefficients α are on the same order for all conditions. They only vary from 0.38×10^{-3} to $1.13 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. This is because the dilution air was injected with flows varying only between 3 and 9 L min^{-1} . Moreover, leakage coefficients are much smaller than the wall loss coefficients for the diesel and gasoline experiments. They represent 19 % and 7 % of the total loss coefficients for diesel experiments with neutralized and charged walls, respectively. For gasoline experiments, these values are 24 % and 22 %, respectively. Wall losses therefore appear to be the main contribution of total particle losses in the chamber for exhaust experiments. For ammonium sulfate experiments, total loss coefficients are smaller than for exhaust experiments. Leakage therefore represents a bigger share and accounts for 45 % of the total losses.

Figure 4 also shows that particles from diesel and gasoline engines cover a wide range of $\alpha + \beta_{k_e}^{\text{mean}}$ coefficients, especially for some diesel experiments. This is mostly due to the fact that some of those experiments took place when the walls were electrostatically charged. The first experiments performed with charged walls (e.g., with the highest electrostatic charge) were with diesel engine particles. This explains the very high values reached by the diesel “charged wall” coefficients. Ammonium sulfate particles have lower loss coefficients than engine particles and remain in a narrow range. Ammonium sulfate experiments took place outside of campaigns with vehicular emissions. There were fewer perturbations near the chamber (less motion, fewer people, less heat from the instruments). Also, the flow at which they were introduced in the chamber (5.6 L m^{-1}) is much lower than for vehicle exhaust experiments ($20\text{--}60 \text{ L min}^{-1}$). Finally, there were fewer instruments in the chamber, inducing a lower sampling flow. Since perturbations near a chamber can easily induce charges on the walls (Wang et al., 2018b), it is reasonable to assume that the specific experimental conditions of the ammonium sulfate experiments can explain the lower loss coefficients. It shows the interest of accounting for experiment-to-experiment variations. For the ammonium sulfate experiments, the total loss coefficient (leak and wall losses) found with the four-step correction method ranges from 8×10^{-6} to $2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ for particles of diameter 100 nm. Nah et al. (2017) studied the wall loss coefficient ammonium sulfate of particles in a 12 m^3 chamber. They found values of β at 100 nm around $1\text{--}5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. The values found in this study are in pretty good agreement

with what was found by Nah et al. (2017). Also, the magnitude of the corrections was computed for each cycle, using the average ratio of corrected [PM] divided by measured [PM]. For the neutralized wall experiments, corrected [PM] is on average (1.5 ± 0.4) times higher than measured [PM]. For the charged wall experiments, corrected [PM] is on average (2.8 ± 1.5) times higher than measured [PM]. For the ammonium sulfate experiments, corrected [PM] is on average (1.3 ± 0.2) times higher than measured [PM]. Moreover, Platt et al. (2013) found a particle half-life between 3.3 and 4 h. This is equivalent to having [BC] decay coefficients of 3.5×10^{-3} and $2.9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectively. Over a 10 h-long experiment, this would give corrected [PM] 3.4 and 2.7 times higher than measured [PM] (respectively). The corrections applied in our study therefore appear to be in a reasonable range. These elements indicate that the correction method developed in this study gives good results, consistent with what is found for other chambers of comparable size. Figure 4 shows that the experimental conditions are likely to impact the loss coefficients (as seen for the ammonium sulfate experiments). This shows the advantage of the four-step correction method, which accounts for experiment-to-experiment variations. It is not based on the assumption that the particles of the study have the same losses as those measured before or after a campaign with ammonium sulfate particles, under possibly different conditions. Figure 4 also shows that the electrostatic state of the walls appears to be the most important factor determining particle losses to the walls.

To make sure that the coefficient $\alpha + \beta_{k_e}^{\text{mean}}$ accurately represents total particle losses, it is compared to k_{BC} and should be similar. To investigate this, $\alpha + \beta_{k_e}^{\text{mean}}$ coefficients of “neutralized wall” experiments (e.g., for which [BC] follows a simple exponential decay giving a k_{BC} coefficient) are plotted in Fig. 5 as a function of k_{BC} or $k_{\text{PM}}^{\text{amm sul}}$.

Figure 5 shows that there is a good correlation between both loss rates $\alpha + \beta_{k_e}^{\text{mean}}$ and k_{BC} . The correlation is also good for ammonium sulfate experiments, between $\alpha + \beta_{k_e}^{\text{mean}}$ and $k_{\text{PM}}^{\text{amm sul}}$. The average ratio of these two coefficients for ammonium sulfate experiments is 1.04. A linear regression is performed over all the exhaust and ammonium sulfate experiments. It gives a slope of 1.08 ± 0.15 . The fact that values of $\alpha + \beta_{k_e}^{\text{mean}}$ are slightly higher than values of k_{BC} could be due to the size dependence of wall losses, which results in different total loss coefficients depending on the size distribution. Overall, the correlation shows that the optimized value $\alpha + \beta_{k_e}^{\text{mean}}$ gives a good representation of total losses due to leakage and wall deposition. This result indicates that the complementarity of the [PM] correction using [BC] and the size-dependent correction is relevant. The coefficients $\alpha + \beta_i$ (D_p) can therefore be applied to each particle size bin, since $\alpha + \beta_{k_e}^{\text{mean}}$ accurately describes the total particle losses. Results of Fig. 5 also show that loss rates of ammonium sulfate particles are generally lower than those from diesel or gaso-

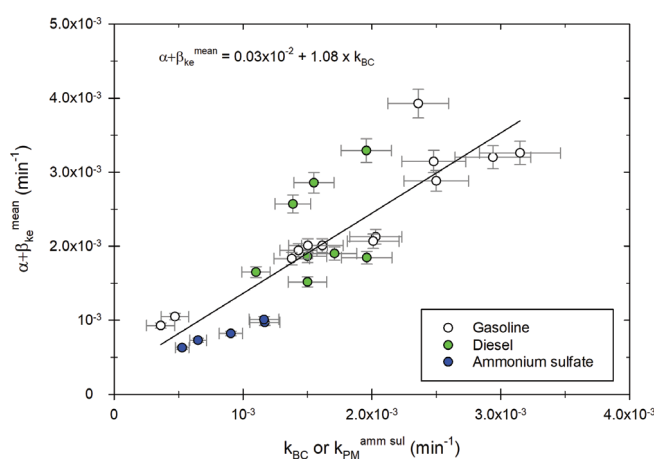


Figure 5. Mean loss coefficient $\alpha + \beta_{k_e}^{\text{mean}}$ as a function of the decay coefficient k_{BC} or $k_{\text{PM}}^{\text{amm sul}}$ obtained for the “neutralized wall” chamber experiments performed with particles from diesel (green) and gasoline (white) engines or ammonium sulfate particles (blue). A linear fit of the data is shown (black line).

line experiments, as found previously (Fig. 4). This can be attributed to specific experimental conditions. It shows the interest of using the four-step correction method described above, which gives corrections for each experiment without using loss rates obtained with ammonium sulfate particles before or after a campaign, under possibly different conditions.

3.2 Emission factors of particles, BC and IVOCs from diesel vehicles

Vehicle emissions are quantified in order to discuss the impact of each vehicle type and driving condition on initial chamber concentration and associated physical evolutions. Emission factors of PN, PM and BC are estimated from initial concentrations in the chamber by applying the dilution ratio. Initial concentrations are taken right after the chamber is well mixed. At that moment, no corrections for leakage or wall losses have yet been applied. This means that the concentrations taken for the computation of emission factors are those directly measured by the instruments. Moreover, as described above, some experiments occurred while the walls were highly electrostatically charged, meaning that particles can deposit onto the walls during the injection phase. This can therefore impact the initial concentrations of PN, PM and BC and thus the computed emission factors. It is difficult to estimate the associated losses. PN emission factors found in the literature for Euro 5 diesel vehicles under UC and MW conditions (Louis et al., 2016) are in the same range as those of this study. This indicates that the possible effects of wall charge are negligible. No specific correction was therefore applied to the initial concentrations. The concerned cycles are clearly identified in Fig. 6. Finally, since particle EFs

are computed from the chamber, the dilution ratio associated with their measurement is quite different from that associated with measurements directly from exhaust. Considering partitioning theory, it is important to specify the dilution ratio, especially for comparison of PM EFs with other studies. For the Euro 3 (D1), cat DPF Euro 5 (D5) and Euro 6 (D6) vehicles, the total dilution ratio in the chamber is 97 for UC and 65 for MW. For the Euro 4 (D2) vehicle, the ratio is 97 for UC and 130 for MW. For the add DPF Euro 5 (D3) vehicle, the ratio is 97 for UC and 65–130 for MW. Finally, for the add DPF Euro 5 (D4) vehicle, the ratio is 19–387 for UC and 26 for MW.

Moreover, since condensation and nucleation partly depend on the concentration of organic material, emissions of IVOCs and certain SVOCs are quantified. They are measured directly from exhaust to estimate the quantity of available organic material in the chamber. Finally, NMHC emissions are measured from the CVS to discuss the share of IVOCs which is identified. Six diesel vehicles (Euro 3 to Euro 6) are tested under both UC and MW conditions. Results are shown in Fig. 6: EFs of PN (a), PM (b), BC (c), IVOCs (d), NMHCs (e), and the ratio (%) of the IVOC EFs over the NMHC EFs.

Figure 6 shows that PM and BC EFs have a good correlation for all vehicles and driving conditions, with slightly higher emissions for PM than BC. BC accounts on average for $(62 \pm 34)\%$ of PM, which is consistent with particle composition. The Euro 3 (D1) and Euro 4 (D2) vehicles emit more PN, PM and BC than the Euro 5 (D3, D4, D5) and Euro 6 (D6) ones, with factors 10–70 000 (PN), 10–50 000 (PM) and 4–4000 (BC). Under urban conditions the Euro 5 (D3 to D5) vehicles EFs of BC, PN and PM cover a large range of values. This can be explained by the diversity and proper functioning of aftertreatment technologies for this category of vehicles (cat and add DPFs). DPFs are more effective at a certain exhaust temperature, usually not reached during a cold start urban cycle. This can lead to variations in the particle emissions. The Euro 5 vehicle with cat DPF (D5) shows PN emissions much higher under MW than under UC conditions (factor 5.7). For those cycles, the PN mode is below 19 nm, which could indicate a DPF regeneration.

IVOC and NMHC EFs are highest for the Euro 3 (D1), Euro 4 (D2) and Euro 5 with cat DPF (D5) vehicles. They are in the ranges $501\text{--}1576 \mu\text{g km}^{-1}$ and $(3\text{--}113) \times 10^3 \mu\text{g km}^{-1}$ for IVOCs and NMHCs, respectively. IVOC emissions from the Euro 5 vehicle with cat DPF (D5) are 5.3 times and 26.8 times higher than those from the vehicles with add DPFs (the Euro 5 D3 and the Euro 6 D6, respectively). The additive and catalyzed DPFs seem to have different impacts on IVOC and NMHC emissions. Under UC conditions, the Euro 3 vehicle (D1) emits more IVOCs than the add DPF Euro 5 vehicle (D3) and the cat DPF vehicle (D5), with respective factors of 10.7 and 1.2. This is close to what was reported by Zhao et al. (2015), with a ratio 7 under creep conditions between cat DPF-equipped and non-aftertreatment ve-

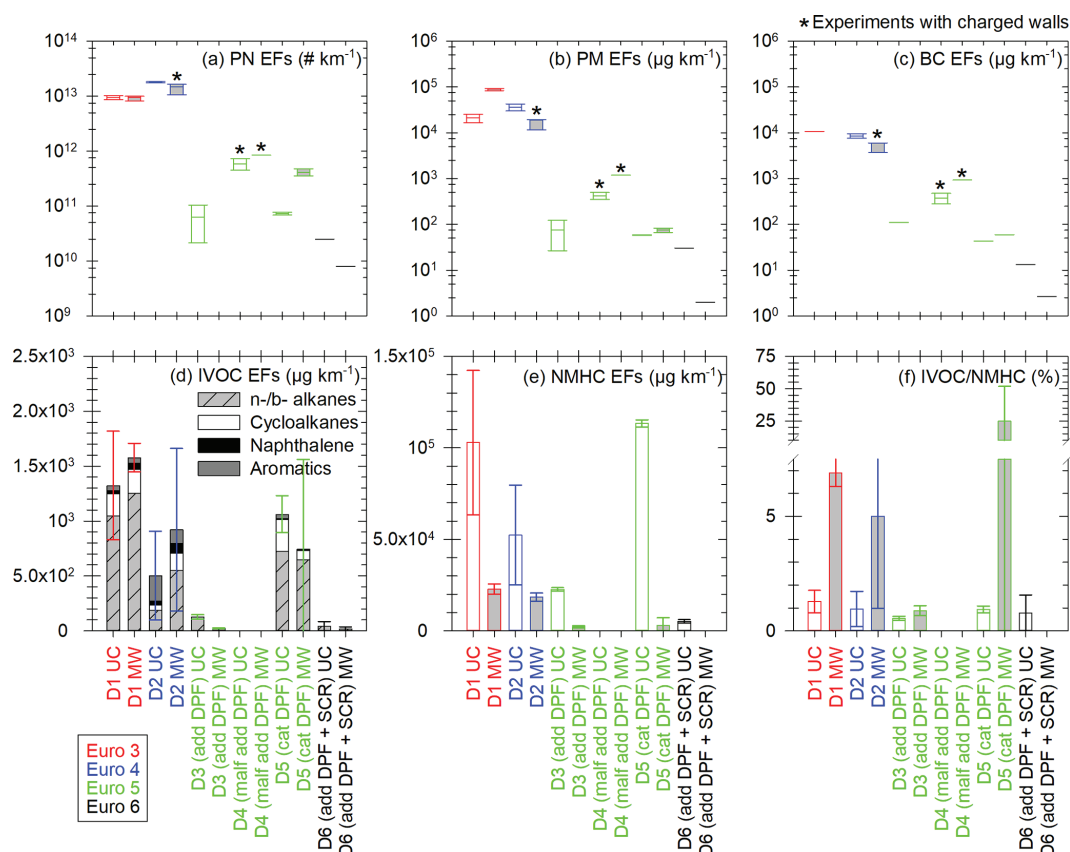


Figure 6. Emission factors of PN (a), PM (b), BC (c), IVOCs (d) and NMHCs (e), and IVOC / NMHC ratio (f) for the six tested Euro 3–6 diesel vehicles UC (white) and MW (light grey) conditions. IVOC EFs (d) are the sum of EFs of linear and branched (n- and b-, respectively) alkanes (hatched grey), cycloalkanes (white), naphthalene (black) and aromatics (dark grey), with retention times in the range corresponding to C_{12} – C_{22} alkanes. EFs are given in $\mu\text{g km}^{-1}$ and the IVOC / NMHC ratio in percentage. Vehicles are sorted by Euro norm: Euro 3 in red, Euro 4 in blue, Euro 5 with add or cat DPF in green and Euro 6 in black. The Euro 5 vehicle showing signs of malfunctioning DPF is referred to as “D4 (malfunctioning add DPF)”. The boxes represent the 25th and 75th percentiles. The solid line in the center represents the median. The whiskers are the 10th and 90th percentiles. Error bars represent 1 standard deviation in panels (d) to (f). Panel (f) has a broken axis to better show the smaller values. The boxplots with the sign * represent the cycles for which chamber initial concentrations can be impacted by electrostatic charge on the walls. It could only impact PN, PM and BC, since IVOCs and NMHCs were sampled directly from emissions.

hicles. Moreover, the driving conditions also impact IVOC emissions. For the DPF-equipped vehicles, IVOC EFs are 1.4 to 6.2 times higher under UC conditions than under MW conditions. This is due to more complete combustion at high-temperature operations. This follows the same trend as what was reported by Zhao et al. (2015) for diesel vehicles, with ratios from 6 to 23 between creep/idle and high-speed conditions. For the Euro 3 (D1) and Euro 4 (D2) vehicles, IVOC emissions are, respectively, 1.2 and 1.8 times higher under UC conditions. This could be due to the cold start.

Moreover, for non-DPF vehicles (D1 and D2), IVOC emissions are dominated by n- and b-alkanes, which account for 64 %. Naphthalene accounts for 6 % of IVOC emissions. Cycloalkanes and aromatics account, respectively, for 14 % and 16 % of IVOC emissions. These results are consistent with those obtained by Lu et al. (2018) and Zhao et al. (2015). They found IVOC emissions of non-DPF diesel vehicles to

be dominated by cyclic compounds and alkanes (mainly un-specified), with also a fraction of aromatics. For the cat DPF vehicle (D5), alkanes represent 78 % of IVOCs, followed by cycloalkanes (19 %) and then aromatics and naphthalene (2 % and 1 %, respectively). For the vehicles with add DPFs (D3 and D6), only alkanes are identified in the IVOC retention time range.

The IVOC / NMHC ratios range from $(0.5 \pm 0.1) \%$ to $(6.9 \pm 0.6) \%$ for all vehicles, except for the cat DPF Euro 5 (D5) one under MW conditions, with a ratio of $(24.7 \pm 27.1) \%$. The possible regeneration observed from PN emissions for this vehicle under MW conditions could explain high IVOC emissions and therefore a high IVOC / NMHC ratio. The average IVOC / NMHC ratio is $(3.5 \pm 2.9) \%$ for the vehicles without DPF (D1 and D2) and $(0.8 \pm 0.2) \%$ for the DPF-equipped vehicles (D3, D5, D6), without the possible regeneration value. This is substantially

lower than the values of $(60 \pm 10) \%$ and $(150 \pm 80) \%$ found by Zhao et al. (2015), respectively, for non-aftertreatment and DPF-equipped diesel vehicles. However, respectively, only about $(8.1 \pm 2.3) \%$ and $(5.6 \pm 3.1) \%$ of the total IVOC mass given by Zhao et al. (2015) was identified. This brings the IVOC / NMHC ratios to $(4.9 \pm 2.2) \%$ (non-aftertreatment) and $(8.4 \pm 9.1) \%$ (DPF-equipped) when considering only the identified portion of IVOCs. This is higher than what is found in this study but remains in the same range if uncertainties are accounted for.

Certain n- and b- alkanes corresponding to SVOCs are also sampled on the sorbent tubes. Their emissions are higher for the Euro 3 (D1), Euro 4 (D2) and cat DPF Euro 5 (D5) vehicles, with average EFs of 1093 and $1520 \mu\text{g km}^{-1}$ under UC and MW conditions, respectively. For the Euro 5 (D3) and Euro 6 (D6) vehicles, both equipped with add DPFs, the average SVOC EFs are 263 and $247 \mu\text{g km}^{-1}$ under UC and MW conditions, respectively. However, their quantification is performed with response factors from compounds with different carbon numbers (C_{20} for vehicles D1 and D5 and C_{16} for vehicles D2, D3 and D6). This can induce important uncertainties in their EFs. Also, only certain SVOCs are sampled on sorbent tubes (Lu et al., 2018). It is likely that actual emissions of SVOCs are higher than those measured here.

Considering the French fleet (André et al., 2014) and EFs of Fig. 6, the contribution of each Euro norm to particle and IVOC emissions from diesel passenger cars is estimated. Since no vehicle of norms pre-Euro, Euro 1 and Euro 2 was tested, their emissions are assumed to be in the same range as those from Euro 3 vehicles. They are grouped in a category named Euro pre-1-2-3. Figure 7a gives the French passenger car fleets from 2015 to 2030 (André et al., 2014). Figure 7b and c give the evolution of total PM and IVOC emissions, computed as the product of emission factors and fleet composition (assuming a constant number of vehicles). Figure 7d and e show the contribution of each Euro norm to total diesel passenger car emissions of PM and IVOCs.

Results show that total diesel PC emissions decrease by factors of 15.8 for PM and 7.2 for IVOCs between 2010 and 2030, assuming the total number of vehicles remains constant. This is due to evolution in the PC fleet composition, with diesel vehicles representing 58 % of the PC fleet in 2010, 65 % in 2020 and 44 % in 2030. Moreover, the share of more polluting diesel PCs (Euro pre-1-2-3 and Euro 4) evolves, representing 56 % of the fleet in 2010, 20 % in 2020 and 2 % in 2030. However, due to their much higher PM emissions (compared to Euro 5 and Euro 6 diesel vehicles), their share in total PM emissions remains dominant: almost 100 % in 2010, 99 % in 2020 and still 97 % in 2030.

For IVOCs, emissions are also due to DPF-equipped vehicles (Euro 5 and Euro 6). The share of those vehicles in IVOC emissions by diesel PCs is less than 1 % in 2010, 46 % in 2020 and 78 % in 2030. More modern vehicles will be the main contributor to IVOC emissions in 2030, with effects on particle physical and photochemical evolutions. More in-

vestigations should therefore be conducted to estimate their emissions and evolutions.

3.3 Evolution of particles from diesel exhaust

In this part, the physical processes with effects on particle number, mass and size are investigated for the six diesel vehicles (Euro 3 to Euro 6) under both UC and MW conditions. Data are corrected for leakage and wall losses using the new four-step correction method.

Figure 8a gives the hourly increase in [PM] for the vehicles classified by Euro norm. It shows that the Euro 3 and Euro 4 vehicles have the higher [PM] hourly increases. The increase in [PM] observed in this section is not likely to be an artifact induced by the correction method, as indicated by the observation of measured (e.g., uncorrected) data. This is discussed in Appendix F. Increases are at least 5 \% h^{-1} during more than 500 min and up to 17 \% h^{-1} during 100 min for Euro 3. The Euro 4 vehicle has hourly [PM] increases in the same range and undergoes an increase during an average of 400 min. This increase in [PM] could in part be explained by condensation of organic material onto preexisting particles (IVOCs and SVOCs). The partitioning of IVOCs and potential role in [PM] evolution are discussed in Appendix G. The emissions of IVOCs observed in Fig. 6 for the Euro 3 and Euro 4 vehicles seem to confirm this explanation. Some data on SVOCs found in the literature (Lu et al., 2018; Zhao et al., 2015) indicate that the presence of SVOCs in exhaust gas of the Euro 3 and Euro 4 vehicles is likely. It is confirmed with measurements performed in this study (Sect. 3.2). SVOCs could participate significantly in the [PM] evolution of the Euro 3 and Euro 4 vehicles due to their partitioning (Appendix G). The IVOC and SVOC emissions from the Euro 5 vehicles could explain the slight increase in particle mass during evolution presented in Fig. 8a. This increase for the Euro 5 vehicles can go up to 5 \% h^{-1} during almost 5 h. The Euro 6 vehicle however, does not undergo any [PM] increase, which is consistent with the very low emissions of precursors.

The observed [PM] increase trends can be explained by different processes. First of all, condensation of organics (SVOCs and IVOCs) onto preexisting particles is the most obvious explanation. However, it is not likely to occur during several hours without the presence of a source. One hypothesis could be to consider the walls as a source. Indeed, organics deposit onto Teflon walls, and this process is known to be reversible (Matsunaga and Ziemann, 2010). In addition to being a sink for the gas phase, the walls could also represent a source of pollutants (Kaltsonoudis et al., 2019). Even though deposition is generally estimated to lower SOA formation, the impact of vapor deposition of organics onto the walls is not well described yet, and many parameters remain uncertain (Pratap et al., 2020; Yeh and Ziemann, 2015). That is, Zhang et al. (2015) observed evaporation from the walls when the temperature increases from 25 to 45 °C. In

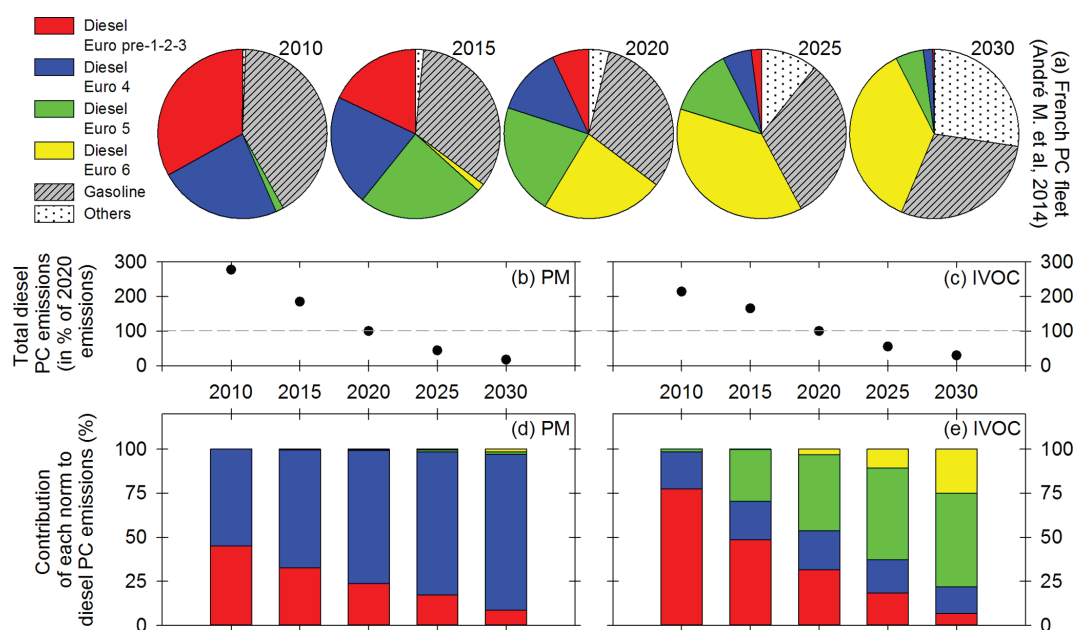


Figure 7. Evolution of the French passenger car fleet (a) given by André et al. (2014) for diesel vehicles of norm Euro pre-1-2-3 (red), Euro 4 (blue), Euro 5 (green) and Euro 6 (yellow) as well as gasoline vehicles (hatched grey) and vehicles with other motorizations like hybrid or electrical (dotted white). Total emissions of PM (b) and IVOCs (c) by diesel PCs given as a percentage of the 2020 emissions. Contribution of each Euro norm to diesel PC emissions of PM (d) and IVOCs (e). Results are given for the years 2010, 2015, 2020, 2025 and 2030.

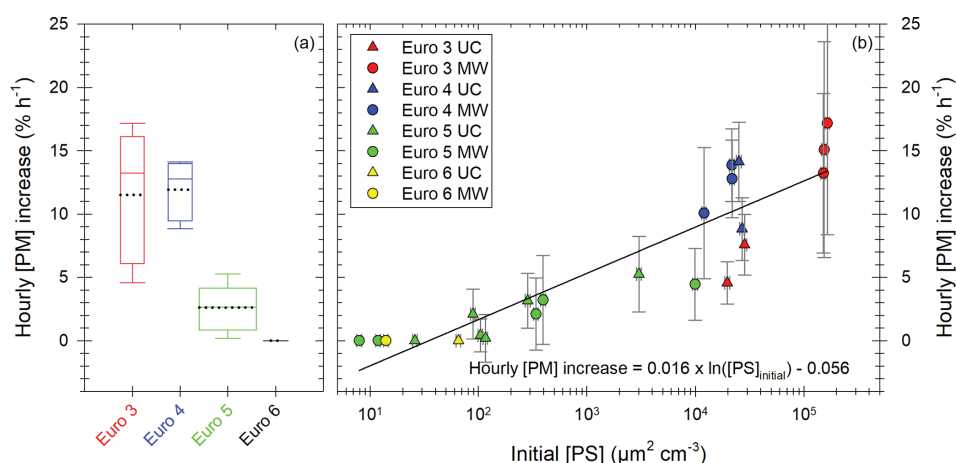


Figure 8. Particle mass hourly increase in percentage of initial [PM] per hour. Results in (a) are given for all the diesel vehicles sorted by Euro norm. The boxes represent the 25th and 75th percentile. The solid line in the center represents the median; the dashed line represents the mean. The width of the boxes is proportional to the data set of the box. Results in (b) are given as a function of initial particle surface [PS] for all Euro norms (Euro 3 in red; Euro 4 in blue; Euro 5 in green; Euro 6 in yellow or black) and under both UC (triangles) and MW (circles) conditions. The x axis is presented with a logarithmic scale. A logarithmic fit of the data is performed (black line) with equation written in panel (b). Error bars in panel (b) represent 1 standard variation.

the Euro 3 and Euro 4 experiments, the temperature increases slowly during evolution time (due to instrumentation in the laboratory) by 5 °C on average. This is a slight increase, and even though it is to this day impossible to quantify the mass of organics which could evaporate, the walls of the chamber may in some cases be a source of organic material. Moreover, vapor wall deposition is a competing process with conden-

sation onto particles. At high particle concentrations, vapor wall deposition becomes less significant (Zhang et al., 2015, 2014). This could explain why [PM] increase is higher when initial particle concentrations are high. Since for low particle concentrations the share of organics depositing onto the walls is more important, it has more impact on [PM] evolution. Overall, the walls could play the role of a source of

organic material, which might partly explain the increase in [PM] during several hours. Finally, when concentrations of organics are high enough, nucleation may occur, leading to nucleation-mode particles. If those particles are too small to be detected by the SMPS, they can grow due to coagulation or condensation and at some point be detected by the SMPS. This would result in an increase in particle number and particle mass. This phenomenon is discussed in Appendix H. It can be part of the interpretation of [PM] increase. However, considering the size of such particles and their low relative mass (compared to bigger particles), this phenomenon is not likely to be responsible for much of the total [PM] increase. Finally, the [PM] increase trends could be due to a decrease in particle density during evolution. If the decrease in density is not accounted for, it could falsely indicate an increase in [PM]. However, particle density appears to increase during particle evolution according to Peng et al. (2016). Therefore, considering a constant density (as is done in this study) could possibly minimize [PM] increase but not falsely induce it.

Figure 8b shows the [PM] hourly increase as a function of initial particle surface [PS]. A logarithmic correlation appears, indicating that conditions with high initial particle surface are more likely to lead to an increase in [PM]. The high hourly [PM] increases ($5\% \text{ h}^{-1}$ – $17\% \text{ h}^{-1}$) are mainly due to Euro 3 and Euro 4 vehicles, whereas Euro 5 and Euro 6 vehicle experiments result in lower [PM] increases ($0\% \text{ h}^{-1}$ – $5\% \text{ h}^{-1}$). The correlation can be explained by the fact that high initial [PS] results in a high probability of organic material finding available surface for condensation. The logarithmic shape indicates that at some point, [PM] increase is limited by other factors. This regime is reached when [PS] is above $\sim 10^4 \mu\text{m}^2 \text{ cm}^{-3}$. A limiting factor could be the availability of organic material. Similar trends were observed by Charan et al. (2020), with initial surface areas above $\sim 1800 \mu\text{m}^2 \text{ cm}^{-3}$ becoming insignificant for SOA yields (the numerical difference is not surprising considering the fact that the experimental protocol is quite different from that of this study). This could explain why the three points with higher initial [PS] (1 order of magnitude above the preceding ones) have an hourly [PM] increase on the same order of magnitude as the preceding points.

In addition to the hourly [PM] increase, the time during which condensation occurs is an important piece of information. Results giving the time needed to reach the maximum of PM concentration are displayed in Fig. 9a. It is plotted as a function of the initial particle surface, and the labels give the hourly [PM] increase.

Figure 9 clearly shows that when the available particle surface is high ($> 10^5 \mu\text{m}^2 \text{ cm}^{-3}$), the time to reach the maximum [PM] is quite short and does not exceed 2.5 h. However, for initial surfaces below $4 \times 10^4 \mu\text{m}^2 \text{ cm}^{-3}$, [PM] increase seems to be a very slow process. Even though uncertainties become large after 6 h of evolution, it seems that [PM] increase can occur slowly during 7 to 10 h. This difference between fast and slow [PM] increases is shown in Fig. 9b and

c for two examples of [PM] evolution with time. [PM] evolution is given relatively, as a percentage of [PM] max, for two experiments with low (Fig. 9b) and high (Fig. 9c) initial particle surface. The first curve (Fig. 9b) shows slow [PM] increase, with the maximum reached after 450 min. The second curve (Fig. 9c) however shows a fast evolution, with an increase occurring during 105 min. This fast [PM] increase seems to be mostly determined by the high particle surface available. By taking the average initial particle surface and the average time to reach maximum [PM] for both groups (fast and slow [PM] increases), it appears that [PM] increase is 4 times faster when the initial total particle surface is multiplied by 6.5.

Other than condensation, nucleation and coagulation are two processes that can have important effects on particle concentrations and distributions. Both of those processes are investigated, and results are shown in Fig. 10.

Figure 10a and b show the evolution of small particles (in the bins centered at 18.1 and 20.2 nm) for two experiments with respective initial [PN] of 9.1×10^3 and $2.8 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$. In both cases, concentrations increase during the first 30 to 60 min of the evolution. The increase in particles with such small diameters could be due to growth of smaller particles, which are initially too small to be detectable by the SMPS. Such particles could be nucleation particles formed shortly after injection. Their growth due to coagulation or condensation could explain the increase in 18–20 nm particles of Fig. 10a and b. These figures seem to indicate the presence of nucleation-mode particles formed shortly after injection. This is discussed below with results of Fig. 11.

Figure 10c and d give the evolution of the particles in three diameter bins for experiments with initial [PN] of 1.3×10^5 and $2.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$, respectively. In Fig. 10c, the particles around 18.1 nm have a constant concentration. This could mean that they coagulate and that this coagulation is compensated by the growth of smaller particles initially undetected by the SMPS. This means that there might also be nucleation-mode particles under those conditions. This is consistent with particle size distributions presented in Appendix H. It would however have limited impact on particle number evolution. A small nucleation mode under those high-concentration conditions is also consistent with the [PM] increase. Indeed, at high particle concentrations, organic material is more likely to condense rather than nucleate. Moreover, the concentrations of the particles in bin 46.1 nm decrease rapidly during 20 to 30 min. Simultaneously, the concentration of larger particles (in the bin 250.3 nm) increases. This seems to indicate that particles around 46.1 nm coagulate to form larger particles. The same trends are observed in Fig. 10d, with coagulation of larger particles (around 113.4 nm) forming particles with diameters around 385.4 nm. In both cases (Fig. 10c and d), there might be nucleation-mode particles formed at the beginning of the evolution, without a significant impact on particle number evolution. Coagulation of particles is however an important process.

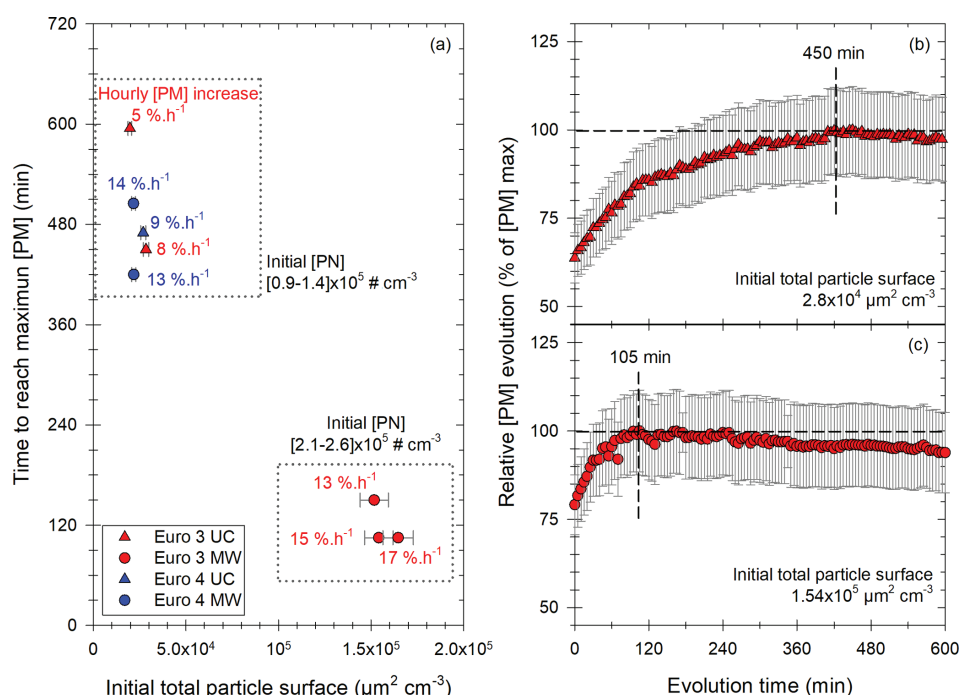


Figure 9. Results of the study of the [PM] evolution in the chamber for experiments showing a significant increase with the Euro 3 (red) and Euro 4 (blue) vehicles, under UC (triangles) or MW (circles) conditions. Panel (a) gives the time to reach the maximum of [PM] as a function of initial total particle surface. Each point has a label giving the hourly [PM] increase in percentage of initial [PM] per hour. Two groups are found: the first one (top) for initial [PN] between 0.9 and $1.4 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$, the second one (bottom) for initial [PN] between 2.1 and $2.6 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$. Panels (b) and (c) give two examples of those [PM] evolutions with time, plotted as the relative evolution of the maximum [PM]. Examples are taken: (b) from the first group of panel (a) with an initial surface of $2.8 \times 10^4 \mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$ and a maximum [PM] reached in 450 min and (c) from the second group of panel (a) with an initial surface of $1.54 \times 10^5 \mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$ and a maximum [PM] reached in 105 min.

As those two processes (coagulation of the particles in the SMPS range and growth of nucleation-mode particles) impact the total number of particles, the conditions under which they occur are investigated with regards to total [PN] evolutions. Figure 11 shows the [PN] evolution (at the beginning of the evolution) as a function of initial [PN]. It also illustrates the different profiles that [PN] evolutions can have for several initial PN concentrations.

Figure 11a shows on the x axis the relative [PN] evolution in percentage of the initial concentration per hour for different initial particle concentrations on the y axis. It shows that at low initial PN concentrations (up to $\sim 10^3 \text{ cm}^{-3}$), [PN] evolution is not significant and is either positive or negative but remains low. Figure 11h shows an evolution with low initial concentration. [PN] remains quite steady during the 5 h of evolutions. When initial [PN] increases in the range 10^3 up to $[8\text{--}9] \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$, PN concentrations increase as well, up to $24 \% \text{ h}^{-1}$. Figure 11e, f and g show relative [PN] evolution with initial [PN] in that range (10^3 to $[8\text{--}9] \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$). They show medium to high particle increase. This occurs between 90 and 120 min. This increase could be explained by the growth of nucleation-mode particles (formed at the beginning of the evolution) which are

initially not detectable by the SMPS (as mentioned above). Ning and Sioutas (2010) showed that organic vapors nucleate more easily when particle concentrations are low and condense more easily when particle concentrations are high. Imhof et al. (2006) showed that nucleation would occur more easily under low traffic density (e.g., with lower initial particle concentrations). Moreover, they found that nucleation-mode particles increase until the surface area of soot particles reaches a threshold of $0.5 \times 10^4 \mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$. In this study, nucleation particles seem to be observed and significant for initial [PN] below $[8\text{--}9] \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$. The equivalent surface concentration is $[1.2\text{--}2] \times 10^4 \mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$. This is on the same order of magnitude (factor 2–4) as the threshold found experimentally by Imhof et al. (2006). This confirms that a nucleation mode can be present under our experimental conditions. This nucleation mode would grow due to coagulation or condensation and become detectable by the SMPS. It would explain the increase in [PN] under those conditions during 90 to 120 min. Guo et al. (2020) observed growth of nucleation particles during about 2 h. This seems to confirm the interpretation of [PN] increase due to the growth of nucleation-mode particles becoming detectable by the SMPS. Therefore, the observed [PN] increase in this work

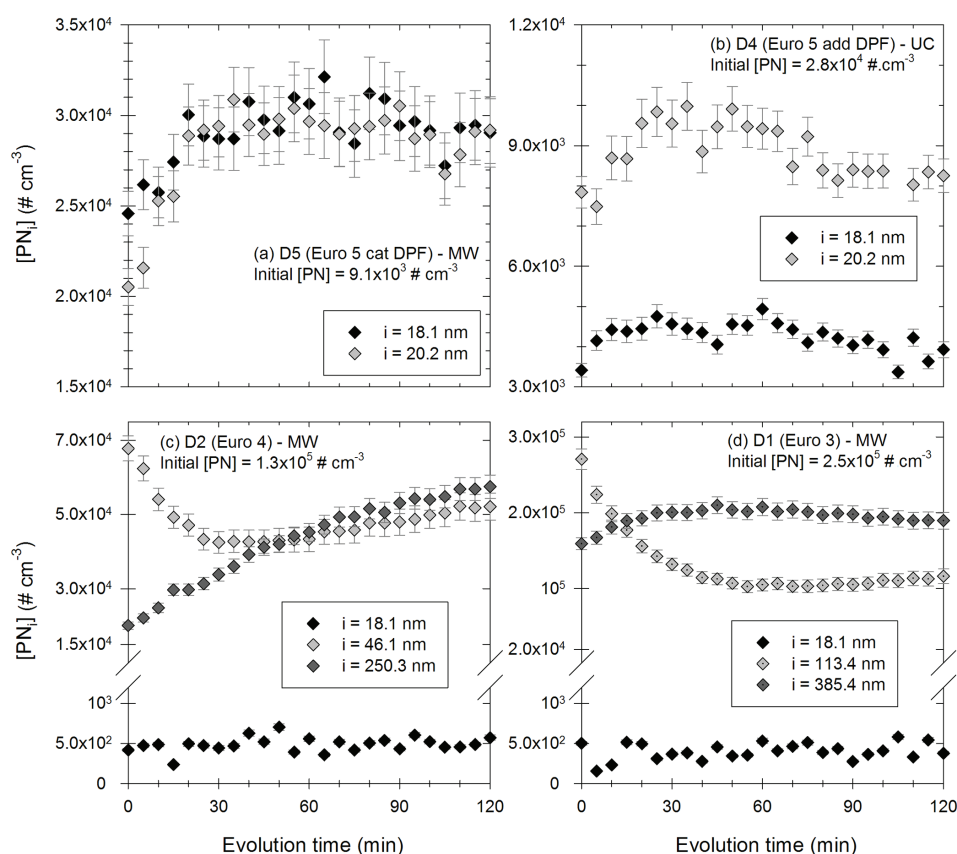


Figure 10. Evolution with time of the particles $[PN_i]$ in certain diameter bins during 2 h. Panels (a) and (b) show particles in the bins 18.1 nm (black) and 20.2 nm (light grey) for experiments with vehicle D5 under MW conditions with an initial $[PN]$ of $9.1 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ and with vehicle D4 under UC conditions with an initial $[PN]$ of $2.8 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$, respectively. Panel (c) shows particles in the bins 18.1 nm (black), 46.1 nm (light grey) and 250.3 nm (dark grey) with vehicle D2 under MW conditions with an initial $[PN]$ of $1.3 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$. Panel (d) shows particles in the bins 18.1 nm (black), 113.4 nm (light grey) and 385.4 nm (dark grey) with vehicle D1 under MW conditions with an initial $[PN]$ of $2.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$.

is not a physical creation of particles during several hours, since nucleation would occur rapidly after injection. Once the nucleation mode is formed, the actual trend of total particle evolution would be a decrease due to coagulation. The increase in $[PN]$ which is observed is therefore an artifact due to the measurement range of the SMPS. This artifact is predominant for initial concentrations below $[8\text{--}9] \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$. Under those conditions, the process of coagulation cannot be quantified with this chamber and the experimental setup described in this study.

When initial particle concentration is over $[8\text{--}9] \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$, the main evolution becomes negative. It remains negative during 40 to 120 min. It can reach -27 \% h^{-1} , clearly showing that coagulation is occurring. Figure 11b, c and d give examples of the $[PN]$ decrease for those high PN initial concentration conditions. Under those conditions of initial concentrations, growth of nucleation particles does not seem to be significant, as seen in Fig. 10. The evolution of $[PN]$ is therefore mainly explained by the process of coagulation of the particles in the SMPS range.

Under those conditions, this process can be observed and quantified with this chamber and experimental setup. A slight increase can also be observed in the second half of the experiments. It could in part be explained by growth of nucleation-mode particles. As discussed for Fig. 10c and d, the nucleation mode would be relatively small under those conditions, with limited effects. It would therefore coagulate slowly, thus explaining why the increase is observed at the end of the experiments. Also, considering the error bars, which are more important when the $[PN]$ becomes lower (e.g., when time increases), the slight increase does not seem to be significant.

Moreover, the characteristic timescale for coagulation (time necessary for reduction of initial $[PN]$ by a factor of 2) was computed using Eq. (13.67) from Seinfeld and Pandis (2016), assuming monodisperse distributions and considering initial particle concentration. For the experiments with initial concentrations below $[8\text{--}9] \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$, the range of characteristic timescales indicates that the time needed to reach 50 % of the initial concentration is between 11 and

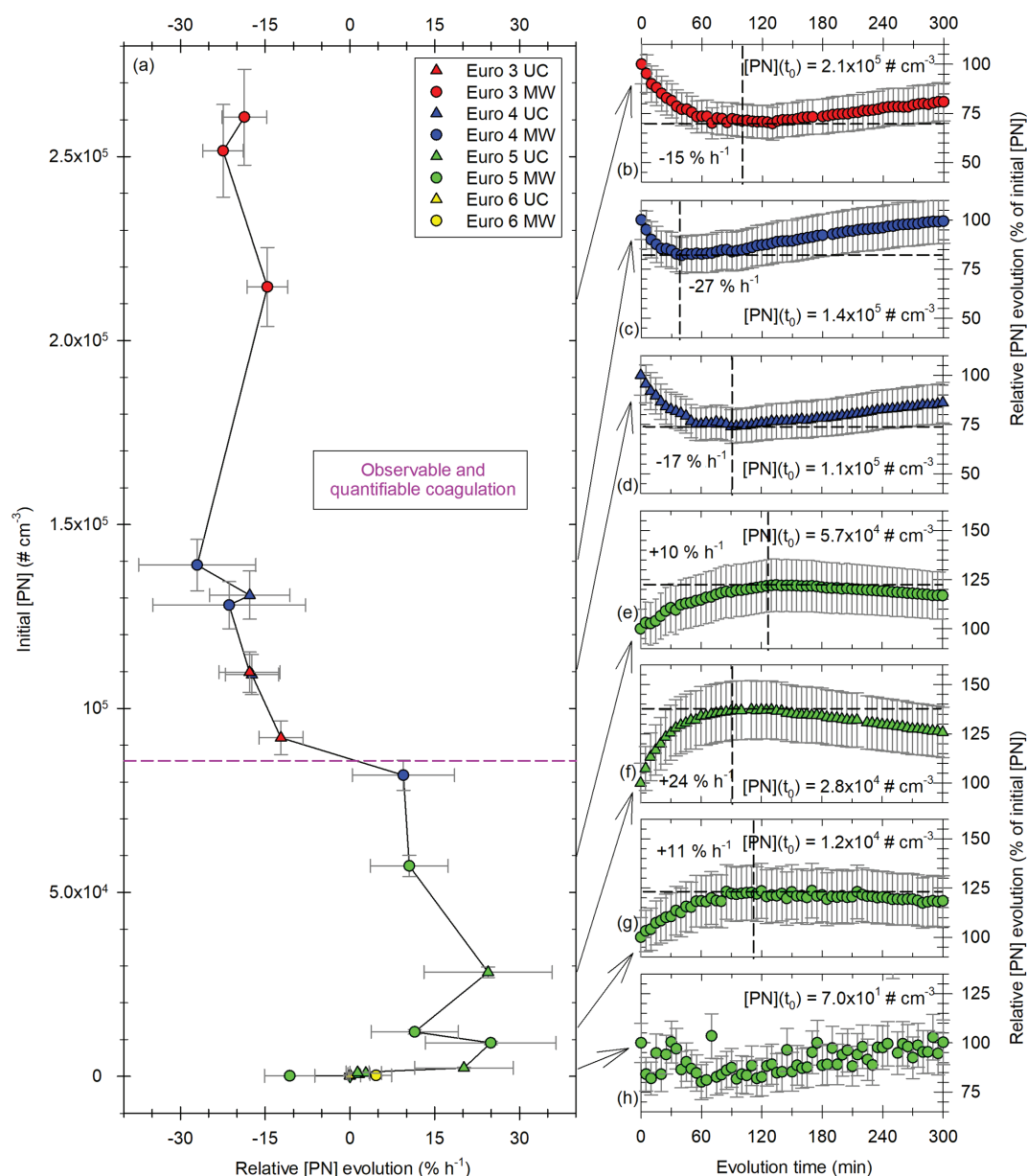


Figure 11. Evolutions of total [PN] for the vehicles of all Euro norms (Euro 3 in red; Euro 4 in blue; Euro 5 in green; Euro 6 in yellow) and in both UC (triangles) and MW (circles) driving. Panel (a) on the y axis is the initial particle concentration, plotted versus the [PN] evolution, expressed in percentage of the initial concentration per hour. The horizontal pink dashed line shows the concentration above which it is estimated that coagulation becomes observable and quantifiable with this chamber. Panels (b) to (h) show examples of such [PN] evolutions with time, expressed relatively as a percentage of initial [PN], for several initial concentrations ranging between 7.0×10^1 and $2.1 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$. The vertical dashed lines indicate the time at which the [PN] evolution stops or changes, with the percentage of initial [PN] reached at this time shown by the horizontal dashed line and with the average hourly evolution during this period.

40 000 h. This could explain why coagulation is not observed for low initial concentrations in Fig. 11a. For the experiments with initial concentrations above $[8\text{--}9] \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$, the characteristic timescale ranges between 3.4 and 9.7 h. This means that significant [PN] decrease due to coagulation can occur in a few hours. It confirms that coagulation is observable under our experimental conditions with high initial concentrations,

as shown in Fig. 11a. Coagulation therefore seems to be more significant for initial concentrations above $[8\text{--}9] \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$. With the chamber and experimental setup of this study, coagulation is observable and quantifiable only for initial concentrations above this value.

4 Conclusion

This study presents the characterization of a new 8 m³ environmental chamber with Teflon walls meant to study the physical evolution of primary pollutants emitted by road traffic. A new size-dependent method to correct particle losses due to leakage and wall deposition was developed and applied. It accounts for experiment-to-experiment variations. It consists of four steps using the [BC] decay and wall loss coefficients from the theory of Crump and Seinfeld (1981). These two complementary parts are in good agreement. The total loss coefficients $\alpha + \beta_{ke}^{\text{mean}}$ of “charged wall” experiments are in the range $[4.19\text{--}11.05] \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ for diesel and $[2.04\text{--}5.01] \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ for gasoline. For “neutral wall” experiments, they are in the range $[1.25\text{--}4.09] \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ for diesel, $[0.93\text{--}3.93] \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ for gasoline and $[0.63\text{--}1.01] \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ for ammonium sulfate. The wall charges appear to be the most important factor affecting particle wall losses. They are responsible for 76 % to 93 % of total losses for exhaust experiments and for 55 % in the case of ammonium sulfate experiments. Results of wall losses obtained from ammonium sulfate particle experiments show similar trends to those found in the literature for a chamber of comparable size.

EFs of PN, PM, BC and IVOCs for Euro 3 to Euro 6 diesel vehicles were studied in detail in order to understand their role in particle evolution under dark conditions. For non-DPF vehicles (D1 and D2), IVOC emissions are dominated by n- and b-alkanes (64 %), followed by cycloalkanes (14 %) and aromatics (16 %). For the cat DPF vehicle (D5), alkanes represent 78 % of IVOCs, followed by cycloalkanes (19 %) and then aromatics (2 %). For the vehicles with add DPFs (D3 and D6), only alkanes were identified in the IVOCs.

Moreover, this study presents results of evolution in the dark of particles emitted by diesel passenger cars. It is shown that [PM] increase can reach 17 % h^{−1} without the effects of photochemistry. Uncorrected measurements confirm that this is not an artifact induced by the correction method. It could in part be explained by the walls playing the role of source of organic material. [PM] increase appears to have a logarithmic correlation with initial [PS]. The [PM] increase in older diesel vehicles (Euro 3 and Euro 4) is enhanced in comparison to modern vehicles. This is due to their higher emissions of BC, PN and PM compared to DPF-equipped vehicles as well as their emissions of IVOCs and SVOCs. In several cases with high initial [PM], a fraction of IVOCs (0.8 % to 34.0 %) and SVOCs (85.5 % to 99.9 %) can be found in the particle phase and participate in the physical evolution of particles. The increase in [PM] is also found to be 4 times faster when the available surface is multiplied by 6.5. However, when initial [PS] is above $\sim 10^4 \mu\text{m}^2 \text{ cm}^{-3}$, [PM] increase seems to be limited. The quantity of organic material available could be a limiting factor. Finally, this study shows that nucleation-mode particles are likely to be present for ini-

tial concentrations below $[8\text{--}9] \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$. The growth of those particles results in an increase in measured [PN]. This is an artifact of the experimental setup, due to the measurement range of the SMPS, and not an actual creation of particles during several hours. This artifact prevents the study of the process of coagulation in this chamber when initial concentrations are below $[8\text{--}9] \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$. However, above this value, coagulation is the dominant process for [PN] evolutions. It leads to [PN] decrease up to $-27 \% \text{ h}^{-1}$. Under those conditions, this chamber and this experimental setup are well suited for the observation and quantification of the coagulation process.

Results found in this study under laboratory conditions are in good agreement with tunnel observations described in the literature. They can help better understand the conditions under which physical processes are more likely to occur. They can be applied to several conditions in the dark, such as winter rush hours or tunnel evolutions.

Appendix A

Below are shown the speed profiles of the Artemis Urban and Artemis Motorway cycles.

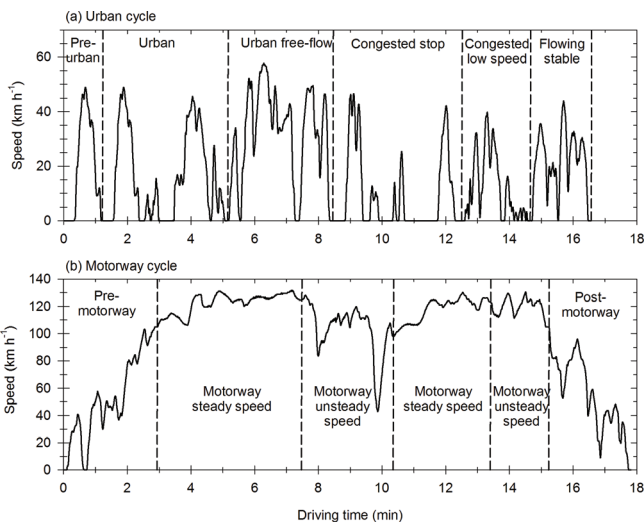


Figure A1. Speed in km h^{-1} during the Artemis Urban cycle (a) and the Artemis Motorway cycle (b), with the different types of driving found under those conditions.

Appendix B

Below are listed the constants taken for the calculation of $\beta(D_p)$.

- $k_B = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ the Boltzmann constant
- T (K) the temperature in the chamber for each experiment
- $\mu = 1.8 \times 10^{-5} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ the viscosity of air
- $\rho_p = 1.2 \text{ g cm}^{-3}$ the particle density
- $g = 9.81 \text{ m s}^{-2}$ the g force
- $\lambda = 6.51 \text{ nm}$ the mean-free path of air

Appendix C

Table C1. Emission factors in mg km^{-1} of linear (n-) and branched (b-) alkanes with carbon numbers below between 12 and 22 ($\text{C}_{12}\text{--C}_{22}$) and of naphthalene, cycloalkanes and aromatics measured with the ATD-GC-MS method. The sum of those EFs gives the IVOC EFs. Emission factors of n- and b-alkanes with carbon number above 22. Emission factors of NMHCs measured by flame ionization detection. Emissions below the quantification limit are indicated as “< QL”. Ratio of IVOC / NMHC expressed as percentage of NMHCs. Results are shown for vehicles D1 (Euro 3), D2 (Euro 4), D3 (Euro 5 add DPF), D5 (Euro 5 cat DPF) and D6 (Euro 6 add DPF and SCR) under both UC and MW conditions.

Vehicle	D1			D2			D3 (add DPF)			D5 (cat DPF)			D6 (add DPF and SCR)		
Cycle	UC	MW		UC	MW		UC	MW		UC	MW		UC	MW	
n-/b- alkanes															
$\text{C}_{12}\text{--C}_{22}$ (mg km^{-1})	1.05 ± 0.31	1.25 ± 0.08		0.19 ± 0.03	0.55 ± 0.48		0.12 ± 0.02	0.02 ± 0.01		0.72 ± 0.10	0.65 ± 0.68		0.04 ± 0.04	0.02 ± 0.02	
Naphthalene (mg km^{-1})	0.03 ± 0.03	0.06 ± 0.02		0.04 ± 0.01	0.09 ± 0.05		< QL	< QL		0.01 ± 0.01	< QL		< QL	< QL	
Cycloalkanes (mg km^{-1})	0.2 ± 0.10	0.22 ± 0.01		0.05 ± 0.04	0.16 ± 0.16		< QL	< QL		0.29 ± 0.06	0.08 ± 0.12		< QL	< QL	
Aromatics (mg km^{-1})	0.04 ± 0.49	0.05 ± 0.13		0.23 ± 0.40	0.12 ± 0.74		< QL	< QL		0.04 ± 0.17	0.01 ± 0.82		< QL	< QL	
IVOCs (mg km^{-1})	1.32 ± 0.93	1.58 ± 0.24		0.5 ± 0.48	0.92 ± 1.42		0.12 ± 0.04	0.02 ± 0.01		1.06 ± 0.34	0.74 ± 1.62		0.04 ± 0.08	0.02 ± 0.04	
n-/b-alkanes															
$\text{C}_{>22}$ (mg km^{-1})	1.56 ± 1.26	1.27 ± 1.35		0.26 ± 0.30	0.66 ± 0.01		0.35 ± 0.06	0.29 ± 0.43		1.46 ± 1.47	2.63 ± 3.17		0.17 ± 0.12	0.2 ± 0.24	
NMHCs (mg km^{-1})	102.93 ± 39.43	22.82 ± 2.79		52.31 ± 27.29	18.38 ± 2.29		22.68 ± 0.89	2.25 ± 0.53		113.37 ± 2.00	3.01 ± 4.14		5.18 ± 0.96	No data	
IVOC / NMHC (%)	1.28 ± 0.48	6.91 ± 0.59		0.96 ± 0.77	5.00 ± 4.02		0.54 ± 0.09	0.88 ± 0.21		0.93 ± 0.15	24.73 ± 27.10		0.79 ± 0.78	No data	

* QL: quantification limit.

Appendix D

Figure D1a and b show two examples of [BC] evolutions and decay fits. Figure D1a is an example of an evolution well fitted by a first-order exponential decay. Figure D1b shows an evolution not well fitted by a first-order exponential decay. For instance, the fitted initial concentration is $12.1 \mu\text{g m}^{-3}$, whereas the actual initial concentration is $23.2 \mu\text{g m}^{-3}$. This means that this fit would induce an error of 48 % on the initial concentration. However, the second-order exponential decay matches very well the measured values.

Appendix E

To verify how well [PM] corrections from steps 1 and 2 agree, the average relative agreement between $[\text{PM}]_{\text{corrected}}^{\text{step 1}}(t)$ and $[\text{PM}]_{\text{corrected}}^{\text{step 2}}(t)$ is computed as given in Eq. (E1).

Agreement(%) = 100

$$-\frac{1}{n} \times \left(\sum_{i=0}^n \frac{|\text{[PM]}_{\text{corrected}}^{\text{step 1}}(t_i) - \text{[PM]}_{\text{corrected}}^{\text{step 2}}(t_i)|}{\text{[PM]}_{\text{corrected}}^{\text{step 1}}(t_i)} \right) \times 100 \quad (\text{E1})$$

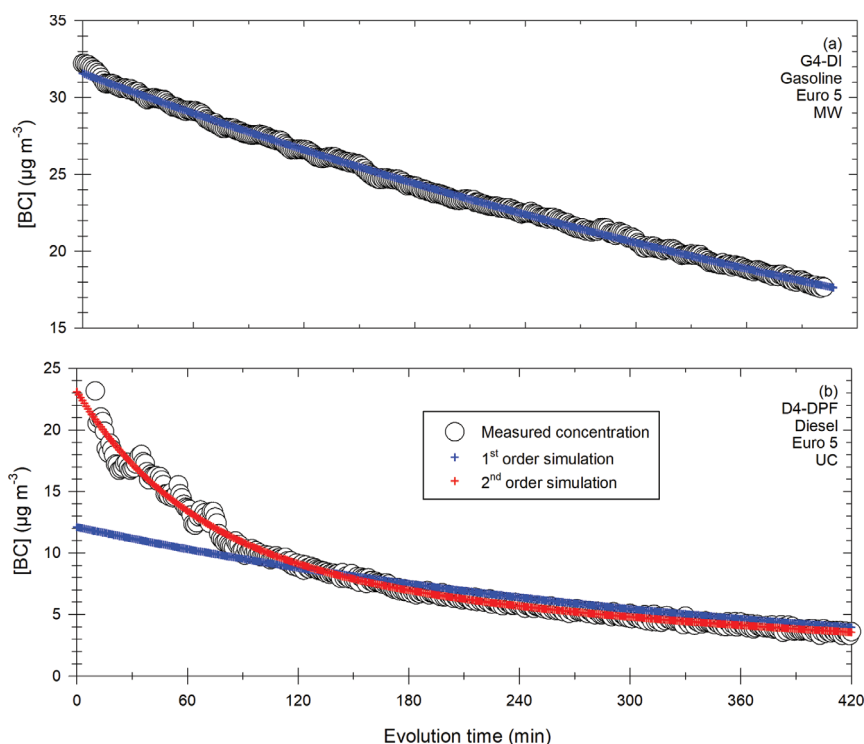


Figure D1. Evolution of the measured BC concentration (white circles) for the G4-DI vehicle under MW conditions (a) and the D4-DPF vehicle under UC conditions (b). The curve is fitted with a first-order exponential decay (blue) in both cases and with a second-order exponential decay (red) in panel (b).

Appendix F

Figure F1 shows uncorrected [PM] measurements (black crosses) and corrected [PM] for the Euro 3 (red) and Euro 4 (blue) vehicles under UC (triangles) and MW (circles) conditions. Figure F1a, b and c show “long” evolutions for which corrected [PM] reaches its maximum after several hours (> 400 min). Those figures correspond to the points on the upper left-hand side of Fig. 9a, with lower initial particle surface. Figure F1d shows a “rapid” [PM] evolution for which the corrected concentration reaches its maximum in tan 105 min. It corresponds to one of the points on the lower right-hand side of Fig. 9a, with a higher initial particle surface. For the “long” evolution of Fig. F1a, the measured concentration increases during 80 min. After that, it slightly decreases, with a decrease rate smaller than that of BC (hence the continuous increase in corrected [PM]). Figure F1b and c show that measured [PM] steadily increases during 295 to 320 min. It then remains pretty constant. Considering the fact that all of these measured concentrations (Fig. F1a to c) are subject to leakage and wall deposition, the fact that they increase during up to 6 h and then mostly remain constant shows that continuous increase in [PM] is possible during several hours. Therefore, the continuous increases in corrected [PM] observed in Figs. 8 and 9 are not likely to be an artifact induced by the correction algorithm. These increases are obviously more important and longer on corrected concentrations, but this is normal as leakage and wall deposition, which both lower [PM], are corrected. Moreover, the “rapid” evolution of Fig. F1d lasts 80 min for measured [PM], with an increase rate of $12\% \text{ h}^{-1}$. These values indicate that there is indeed a rapid and significant increase in [PM] during the beginning of the evolution. Then, concentrations start slowly decreasing before reaching a steady decrease rate (similarly to that of BC). This is consistent with the evolution of the corrected concentration, which increases significantly and then increases more slightly before it reaches a maximum and remains constant. Here again, it seems that the significant and rapid increase observed for corrected [PM] of Fig. F1d is not an artifact induced by the correction method.

Appendix G

The effective saturation concentrations of n-alkanes up to C_{32} are obtained with the method described in Lu et al. (2018) for VOCs ($C_{>12}$), IVOCs (C_{12} – C_{22}) and SVOCs (C_{23} – C_{32}). Using Eq. (14.43) from Seinfeld and Pandis (2016), the fraction in particle phase is computed for two conditions of initial [PM] typical of significant [PM] increase observed in Fig. 9 (200 and $2500 \mu\text{g m}^{-3}$). The organic aerosol concentration [OA] is estimated to range roughly between 2 % and 80 % of [PM]. This range is based on studies giving the ratio [PM] / [OA] or the ratio EC/OC, which cover a wide range of values (Kostenidou et al., 2021; May et al.,

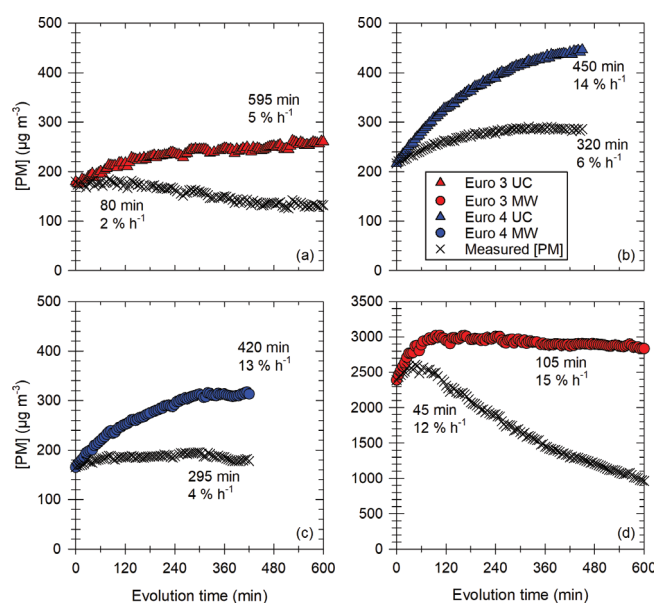


Figure F1. Evolution of the corrected PM concentrations for the Euro 3 vehicle (red) and Euro 4 vehicle (blue) under both UC (triangles) and MW (circles) conditions. Panels (a), (b) and (c) represent long increases, whereas panel (d) represents a short increase. The corrected concentrations are compared to the measured (e.g., uncorrected) PM concentrations (black crosses). Labels give for each evolution (measured or corrected) the time at which [PM] reaches its maximum as well as the associated hourly increase.

2014). The wide range is caused by several parameters, such as measurement technique, experimental conditions, driving conditions, and vehicle type (motorization and aftertreatment technologies). Results are given in Fig. G1 as areas delimited by the lower (2 %) and upper (80 %) estimates of [PM] / [OA]. The grey area is for initial [PM] = $200 \mu\text{g m}^{-3}$ (with [OA] ranging from 4 to $160 \mu\text{g m}^{-3}$), and the hatched blue area is for initial [PM] = $2500 \mu\text{g m}^{-3}$ (with [OA] ranging from 50 to $160 \mu\text{g m}^{-3}$). Also, in this study, the Euro 3 and Euro 4 vehicles have differences between initial concentrations of PM and BC of about 69.6 % of initial [PM]. This indicates that [OA] could represent up to 69 % of [PM]. This value is used for another estimation of [OA]. The associated fractions are shown in Fig. G1 for initial [PM] = $200 \mu\text{g m}^{-3}$ (grey line, associated [OA] = $138 \mu\text{g m}^{-3}$) and for initial [PM] = $2500 \mu\text{g m}^{-3}$ (dashed blue line, associated [OA] = $1725 \mu\text{g m}^{-3}$).

For the condition with initial [PM] = $200 \mu\text{g m}^{-3}$, the percentage of n-alkanes IVOCs present in the particle phase ranges from 0.8 % to 13.7 % for [OA] estimated as 2 % and 80 % of [PM], respectively. The percentage of n-alkanes SVOCs in the particle phase ranges from 85.5 % to 98.7 %, respectively. For the estimation with [OA] = 69 % of [PM], 12.7 % of n-alkanes IVOCs and 98.5 % of n-alkanes SVOCs are in the particle phase.

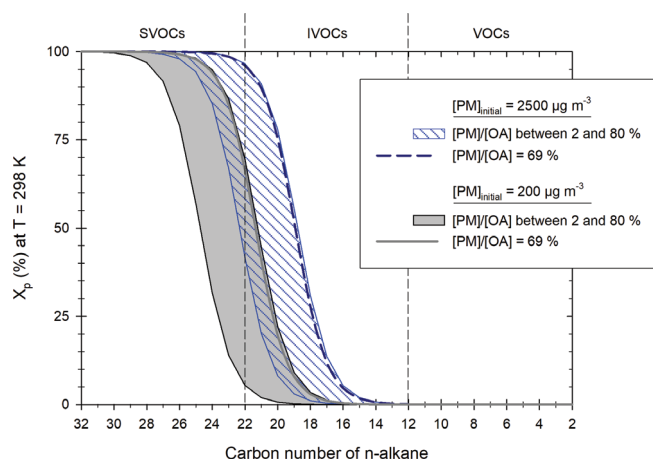


Figure G1. Particle fraction at $T = 298$ K of n-alkanes (VOCs, IVOCs and SVOCs), in percentage, with carbon number between 2 and 32. The repartition is given assuming two initial PM concentrations of $200 \mu\text{g m}^{-3}$ (grey) and $2500 \mu\text{g m}^{-3}$ (blue), typical of significant [PM] increase. X_p is computed with different estimates of organic aerosol concentrations [OA], ranging from 2 % to 80 % of initial [PM] (grey area and blue hatched area, respectively). It is also computed assuming that $[\text{OA}] = 69 \%$ of [PM], with initial [PM] of $200 \mu\text{g m}^{-3}$ (continuous grey line) and $2500 \mu\text{g m}^{-3}$ (dashed blue line).

For the condition with initial $[\text{PM}] = 2500 \mu\text{g m}^{-3}$, the percentage of n-alkanes IVOCs present in the particle phase ranges from 6.7 % to 34.0 % for [OA] estimated as 2 % and 80 % of [PM], respectively. The percentage of n-alkanes SVOCs in the particle phase ranges from 96.5 % to 99.9 %, respectively. For the estimation with $[\text{OA}] = 69 \%$ of [PM], 32.7 % of n-alkanes IVOCs and 99.9 % of n-alkanes SVOCs are in the particle phase.

These results show that at such high particle concentrations, significant fractions of n-alkanes IVOCs and n-alkanes SVOCs could be present in the particle phase. Overall, it indicates that IVOCs can participate in the [PM] evolutions observed in Figs. 8 and 9, due to high PM concentrations and the presence of IVOCs (Fig. 6d) for the Euro 3 and Euro 4 vehicles. SVOCs can also be a significant contributor to [PM] evolutions.

Appendix H

Figure H1 shows measured lognormal [PN] evolutions (e.g., not corrected) for two cycles concerned by continuous [PM] increase during several hours, as seen in Fig. 9. The cycles are from the two concerned vehicles: Euro 3 UC (Fig. H1a and b) and Euro 4 MW (Fig. H1c and d) conditions. On the left are presented the measured [PN] evolutions over the whole SMPS measurement range. On the right are presented the same data but with a focus on smaller diameters (up to 50 nm) and with a more adapted scale. It shows that under both conditions there is the presence of small particles (below 20 nm). Their concentrations show a slight decrease over the course of the experiments, but they are present until the end. They could come from growth (due to coagulation or condensation) of nucleation-mode particles. Their concentrations remaining quite constant could be because they are at the same time increasing (from growth of nucleation-mode particles) and decreasing (from their own coagulation). This phenomenon could partly explain the continuous [PM] increase observed in Figs. 8 and 9 for the Euro 3 and Euro 4 vehicles.

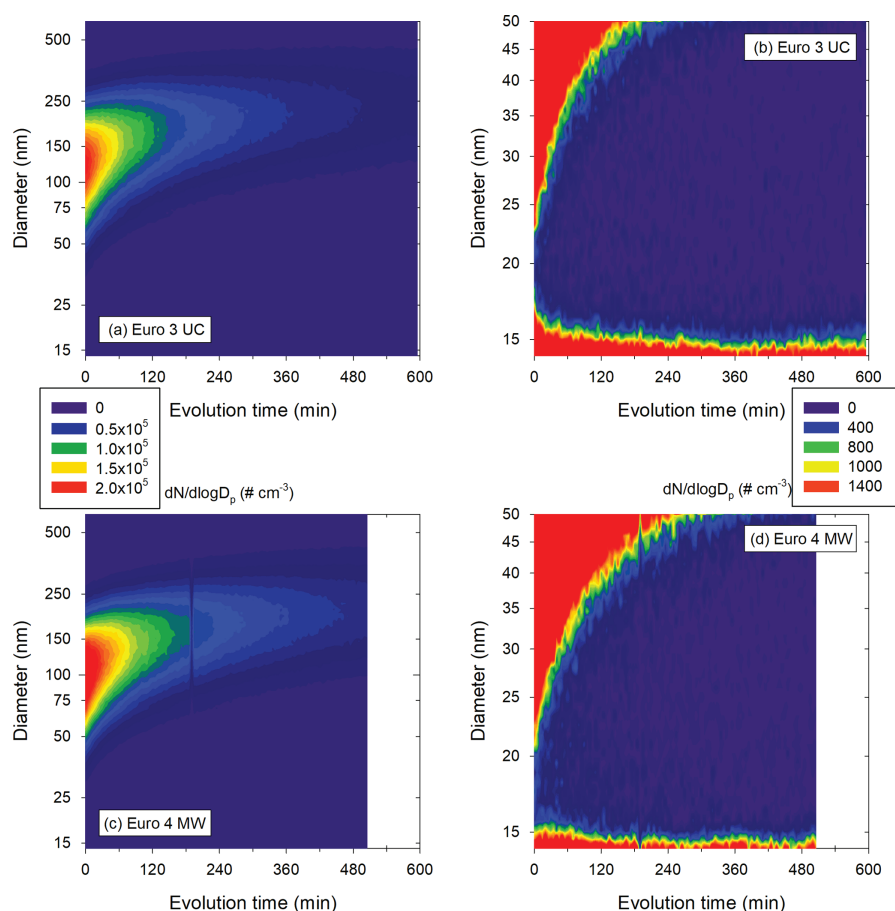


Figure H1. Measured PN distribution evolutions for the Euro 3 UC (a, b) and Euro 4 MW (c, d) conditions. The x axis gives the evolution time in minutes. The y axis gives the diameter in nanometers. The color scale gives the lognormal concentration. Panels (a) and (c) give the PN distributions for the whole SMPS measurement range. Panels (b) and (d) show the same cycles for the range 14 to 50 nm. The color scales are changed to see the smallest particles.

Data availability. All data from this study are available from the authors upon request.

Author contributions. YL, BD'A, CF, KS, CL and BV designed the research. YL, CL and BV performed and analyzed the characterization experiments. YL and BV performed and analyzed the emission and evolution experiments. CF, LF and BV performed the ATD-GC-MS analysis. EK, BTR and BD'A contributed to the experimental setup and the experimental procedure. PT and PP drove the cars and helped with the experimental setup. BV synthesized all the data and wrote the paper with contributions from CL, VC, BD'A, EK, BTR, KS, CF and YL.

Competing interests. The contact author has declared that neither they nor their co-authors have any competing interests.

Disclaimer. Publisher's note: Copernicus Publications remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Acknowledgements. This work was supported by the ADEME CORTEA program with project MAESTRO.

Financial support. This research has been supported by the Agence de la Transition Écologique ADEME (grant no. 1766C0001).

Review statement. This paper was edited by Pierre Herckes and reviewed by three anonymous referees.

References

- André, M.: The ARTEMIS European driving cycles for measuring car pollutant emissions, *Sci. Total Environ.*, 334–335, 73–84, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.04.070>, 2004.
- André, M., Roche, A.-L., and Bourcier, L.: Statistiques de parcs et trafic pour le calcul des émissions de polluants des transports routiers en France, IFSTTAR, Marne-la-Vallée, France, 2014.
- Andreae, M. O. and Gelencsér, A.: Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3131–3148, <https://doi.org/10.5194/acp-6-3131-2006>, 2006.
- Babar, Z. B., Park, J.-H., Kang, J., and Lim, H.-J.: Characterization of a Smog Chamber for Studying Formation and Physicochemical Properties of Secondary Organic Aerosol, *Aerosol Air Qual. Res.*, 16, 3102–3113, <https://doi.org/10.4209/aaqr.2015.10.0580>, 2017.
- Barone, T. L., Lall, A. A., Storey, J. M. E., Mulholland, G. W., Prikhodko, V. Y., Frankland, J. H., Parks, J. E., and Zachariah, M. R.: Size-Resolved Density Measurements of Particle Emissions from an Advanced Combustion Diesel Engine: Effect of Aggregate Morphology, *Energ. Fuel.*, 25, 1978–1988, <https://doi.org/10.1021/ef200084k>, 2011.
- Charan, S. M., Kong, W., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H.: Effect of particle charge on aerosol dynamics in Teflon environmental chambers, *Aerosol Sci. Tech.*, 52, 854–871, <https://doi.org/10.1080/02786826.2018.1474167>, 2018.
- Charan, S. M., Buenconsejo, R. S., and Seinfeld, J. H.: Secondary organic aerosol yields from the oxidation of benzyl alcohol, *Atmos. Chem. Phys.*, 20, 13167–13190, <https://doi.org/10.5194/acp-20-13167-2020>, 2020.
- Chen, T., Liu, Y., Chu, B., Liu, C., Liu, J., Ge, Y., Ma, Q., Ma, J., and He, H.: Differences of the oxidation process and secondary organic aerosol formation at low and high precursor concentrations, *J. Environ. Sci.*, 79, 256–263, <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.11.011>, 2019.
- Chu, B., Liu, Y., Ma, Q., Ma, J., He, H., Wang, G., Cheng, S., and Wang, X.: Distinct potential aerosol masses under different scenarios of transport at a suburban site of Beijing, *J. Environ. Sci.*, 39, 52–61, <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.11.003>, 2016.
- Corner, J. and Pendlebury, E. D.: The Coagulation and Deposition of a Stirred Aerosol, *P. Phys. Soc. Lond. B*, 64, 645–654, <https://doi.org/10.1088/0370-1301/64/8/304>, 1951.
- Crump, J. G. and Seinfeld, J. H.: Turbulent deposition and gravitational sedimentation of an aerosol in a vessel of arbitrary shape, *J. Aerosol Sci.*, 12, 405–415, [https://doi.org/10.1016/0021-8502\(81\)90036-7](https://doi.org/10.1016/0021-8502(81)90036-7), 1981.
- Crump, J. G., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H.: Particle Wall Loss Rates in Vessels, *Aerosol Sci. Tech.*, 2, 303–309, <https://doi.org/10.1080/02786828308958636>, 1982.
- Drozd, G. T., Zhao, Y., Saliba, G., Frodin, B., Maddox, C., Oliver Chang, M.-C., Maldonado, H., Sardar, S., Weber, R. J., Robinson, A. L., and Goldstein, A. H.: Detailed Speciation of Intermediate Volatility and Semivolatile Organic Compound Emissions from Gasoline Vehicles: Effects of Cold-Starts and Implications for Secondary Organic Aerosol Formation, *Environ. Sci. Technol.*, 53, 1706–1714, <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05600>, 2019.
- European Environment Agency: Average age of road vehicles per country, available at: https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/daviz/average-age-of-road-vehicles-6#tab-chart_1, last access: 6 November 2020.
- Giechaskiel, B., Ntziachristos, L., Samaras, Z., Scheer, V., Casati, R., and Vogt, R.: Formation potential of vehicle exhaust nucleation mode particles on-road and in the laboratory, *Atmos. Environ.*, 39, 3191–3198, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.02.019>, 2005.
- Grieshop, A. P., Logue, J. M., Donahue, N. M., and Robinson, A. L.: Laboratory investigation of photochemical oxidation of organic aerosol from wood fires 1: measurement and simulation of organic aerosol evolution, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1263–1277, <https://doi.org/10.5194/acp-9-1263-2009>, 2009.
- Guo, S., Hu, M., Peng, J., Wu, Z., Zamora, M. L., Shang, D., Du, Z., Zheng, J., Fang, X., Tang, R., Wu, Y., Zeng, L., Shuai, S., Zhang, W., Wang, Y., Ji, Y., Li, Y., Zhang, A. L., Wang, W., Zhang, F., Zhao, J., Gong, X., Wang, C., Molina, M. J., and Zhang, R.: Remarkable nucleation and growth of ultrafine particles from vehicular exhaust, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 117, 3427–3432, <https://doi.org/10.1073/pnas.1916366117>, 2020.
- Harrison, R. M., Rob MacKenzie, A., Xu, H., Alam, M. S., Nikolova, I., Zhong, J., Singh, A., Zeraati-Rezaei, S., Stark, C., Beddows, D. C. S., Liang, Z., Xu, R., and Cai, X.: Diesel exhaust nanoparticles and their behaviour in the atmosphere, *Proc. R. Soc. A*, 474, 20180492, <https://doi.org/10.1098/rspa.2018.0492>, 2018.
- Hennigan, C. J., Miracolo, M. A., Engelhart, G. J., May, A. A., Presto, A. A., Lee, T., Sullivan, A. P., McMeeking, G. R., Coe, H., Wold, C. E., Hao, W.-M., Gilman, J. B., Kuster, W. C., de Gouw, J., Schichtel, B. A., Collett Jr., J. L., Kreidenweis, S. M., and Robinson, A. L.: Chemical and physical transformations of organic aerosol from the photo-oxidation of open biomass burning emissions in an environmental chamber, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 7669–7686, <https://doi.org/10.5194/acp-11-7669-2011>, 2011.
- Huang, R.-J., Zhang, Y., Bozzetti, C., Ho, K.-F., Cao, J.-J., Han, Y., Daellenbach, K. R., Slowik, J. G., Platt, S. M., Canonaco, F., Zotter, P., Wolf, R., Pieber, S. M., Bruns, E. A., Crippa, M., Ciarelli, G., Piazzalunga, A., Schwikowski, M., Abbaszade, G., Schnelle-Kreis, J., Zimmermann, R., An, Z., Szidat, S., Baltensperger, U., Haddad, I. E., and Prévôt, A. S. H.: High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China, *Nature*, 514, 218–222, <https://doi.org/10.1038/nature13774>, 2014.
- IARC: Outdoor air pollution, IARC, Lyon, France, 2016.
- Imhof, D., Weingartner, E., Prévôt, A. S. H., Ordóñez, C., Kurténbach, R., Wiesen, P., Rodler, J., Sturm, P., McCrae, I., Ekström, M., and Baltensperger, U.: Aerosol and NO_x emission factors and submicron particle number size distributions in two road tunnels with different traffic regimes, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 2215–2230, <https://doi.org/10.5194/acp-6-2215-2006>, 2006.
- Jeong, C.-H., Evans, G. J., Healy, R. M., Jadidian, P., Wentzell, J., Liggio, J., and Brook, J. R.: Rapid physical and chemical transformation of traffic-related atmospheric particles near a highway, *Atmos. Pollut. Res.*, 6, 662–672, <https://doi.org/10.5094/APR.2015.075>, 2015.
- Kaltsonoudis, C., Jorga, S. D., Louvaris, E., Florou, K., and Pandis, S. N.: A portable dual-smog-chamber system for atmospheric aerosol field studies, *Atmos. Meas. Tech.*, 12, 2733–2743, <https://doi.org/10.5194/amt-12-2733-2019>, 2019.

- Kostenidou, E., Martinez-Valiente, A., R'Mili, B., Marques, B., Temime-Roussel, B., Durand, A., André, M., Liu, Y., Louis, C., Vanseenant, B., Ferry, D., Laffon, C., Parent, P., and D'Anna, B.: Technical note: Emission factors, chemical composition, and morphology of particles emitted from Euro 5 diesel and gasoline light-duty vehicles during transient cycles, *Atmos. Chem. Phys.*, 21, 4779–4796, <https://doi.org/10.5194/acp-21-4779-2021>, 2021.
- Kozawa, K. H., Winer, A. M., and Fruin, S. A.: Ultrafine particle size distributions near freeways: Effects of differing wind directions on exposure, *Atmos. Environ.*, 63, 250–260, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.09.045>, 2012.
- La, Y. S., Camredon, M., Ziemann, P. J., Valorso, R., Matsunaga, A., Lannuque, V., Lee-Taylor, J., Hodzic, A., Madronich, S., and Aumont, B.: Impact of chamber wall loss of gaseous organic compounds on secondary organic aerosol formation: explicit modeling of SOA formation from alkane and alkene oxidation, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 1417–1431, <https://doi.org/10.5194/acp-16-1417-2016>, 2016.
- Lambe, A. T., Onasch, T. B., Massoli, P., Croasdale, D. R., Wright, J. P., Ahern, A. T., Williams, L. R., Worsnop, D. R., Brune, W. H., and Davidovits, P.: Laboratory studies of the chemical composition and cloud condensation nuclei (CCN) activity of secondary organic aerosol (SOA) and oxidized primary organic aerosol (OPOA), *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 8913–8928, <https://doi.org/10.5194/acp-11-8913-2011>, 2011.
- Leskinen, A., Yli-Pirilä, P., Kuusalo, K., Sippula, O., Jalava, P., Hirvonen, M.-R., Jokiniemi, J., Virtanen, A., Komppula, M., and Lehtinen, K. E. J.: Characterization and testing of a new environmental chamber, *Atmos. Meas. Tech.*, 8, 2267–2278, <https://doi.org/10.5194/amt-8-2267-2015>, 2015.
- Louis, C., Liu, Y., Tassel, P., Perret, P., Chaumond, A., and André, M.: PAH, BTEX, carbonyl compound, black-carbon, NO₂ and ultrafine particle dynamometer bench emissions for Euro 4 and Euro 5 diesel and gasoline passenger cars, *Atmos. Environ.*, 141, 80–95, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.06.055>, 2016.
- Louis, C., Liu, Y., Martinet, S., D'Anna, B., Valiente, A. M., Bo-reave, A., R'Mili, B., Tassel, P., Perret, P., and André, M.: Dilution effects on ultrafine particle emissions from Euro 5 and Euro 6 diesel and gasoline vehicles, *Atmos. Environ.*, 169, 80–88, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.09.007>, 2017.
- Lu, J., Ge, X., Liu, Y., Chen, Y., Xie, X., Ou, Y., Ye, Z., and Chen, M.: Significant secondary organic aerosol production from aqueous-phase processing of two intermediate volatility organic compounds, *Atmos. Environ.*, 211, 63–68, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.05.014>, 2019.
- Lu, Q., Zhao, Y., and Robinson, A. L.: Comprehensive organic emission profiles for gasoline, diesel, and gas-turbine engines including intermediate and semi-volatile organic compound emissions, *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 17637–17654, <https://doi.org/10.5194/acp-18-17637-2018>, 2018.
- Matsunaga, A. and Ziemann, P. J.: Gas-Wall Partitioning of Organic Compounds in a Teflon Film Chamber and Potential Effects on Reaction Product and Aerosol Yield Measurements, *Aerosol Sci. Tech.*, 44, 881–892, <https://doi.org/10.1080/02786826.2010.501044>, 2010.
- May, A. A., Nguyen, N. T., Presto, A. A., Gordon, T. D., Lipsky, E. M., Karve, M., Gutierrez, A., Robertson, W. H., Zhang, M., Brandow, C., Chang, O., Chen, S., Cicero-Fernandez, P., Dinkins, L., Fuentes, M., Huang, S.-M., Ling, R., Long, J., Maddox, C., Massetti, J., McCauley, E., Miguel, A., Na, K., Ong, R., Pang, Y., Rieger, P., Sax, T., Truong, T., Vo, T., Chattopadhyay, S., Maldonado, H., Maricq, M. M., and Robinson, A. L.: Gas- and particle-phase primary emissions from in-use, on-road gasoline and diesel vehicles, *Atmos. Environ.*, 88, 247–260, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.01.046>, 2014.
- Morawska, L., Ristovski, Z., Jayaratne, E. R., Keogh, D. U., and Ling, X.: Ambient nano and ultrafine particles from motor vehicle emissions: Characteristics, ambient processing and implications on human exposure, *Atmos. Environ.*, 42, 8113–8138, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.07.050>, 2008.
- Nah, T., McVay, R. C., Pierce, J. R., Seinfeld, J. H., and Ng, N. L.: Constraining uncertainties in particle-wall deposition correction during SOA formation in chamber experiments, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 2297–2310, <https://doi.org/10.5194/acp-17-2297-2017>, 2017.
- Ning, Z. and Sioutas, C.: Atmospheric Processes Influencing Aerosols Generated by Combustion and the Inference of Their Impact on Public Exposure: A Review, *Aerosol Air Qual. Res.*, 10, 43–58, <https://doi.org/10.4209/aaqr.2009.05.0036>, 2010.
- Nomura, Y., Hopke, P. K., Fitzgerald, B., and Mesbah, B.: Deposition of Particles in a Chamber as a Function of Ventilation Rate, *Aerosol Sci. Tech.*, 27, 62–72, <https://doi.org/10.1080/02786829708965458>, 1997.
- Okuyama, K., Kousaka, Y., Yamamoto, S., and Hosokawa, T.: Particle loss of aerosols with particle diameters between 6 and 2000 nm in stirred tank, *J. Colloid Interf. Sci.*, 110, 214–223, [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(86\)90370-X](https://doi.org/10.1016/0021-9797(86)90370-X), 1986.
- Papapostolou, V., Lawrence, J. E., Diaz, E. A., Wolfson, J. M., Ferguson, S. T., Long, M. S., Godleski, J. J., and Koutrakis, P.: Laboratory evaluation of a prototype photochemical chamber designed to investigate the health effects of fresh and aged vehicular exhaust emissions, *Inhal. Toxicol.*, 23, 495–505, <https://doi.org/10.3109/08958378.2011.587034>, 2011.
- Pathak, R. K., Stanier, C. O., Donahue, N. M., and Pandis, S. N.: Ozonolysis of α -pinene at atmospherically relevant concentrations: Temperature dependence of aerosol mass fractions (yields), *J. Geophys. Res.*, 112, D03201, <https://doi.org/10.1029/2006JD007436>, 2007.
- Peng, J., Hu, M., Guo, S., Du, Z., Zheng, J., Shang, D., Levy Zamora, M., Zeng, L., Shao, M., Wu, Y.-S., Zheng, J., Wang, Y., Glen, C. R., Collins, D. R., Molina, M. J., and Zhang, R.: Markedly enhanced absorption and direct radiative forcing of black carbon under polluted urban environments, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 113, 4266–4271, <https://doi.org/10.1073/pnas.1602310113>, 2016.
- Pierce, J. R., Engelhart, G. J., Hildebrandt, L., Weitkamp, E. A., Pathak, R. K., Donahue, N. M., Robinson, A. L., Adams, P. J., and Pandis, S. N.: Constraining Particle Evolution from Wall Losses, Coagulation, and Condensation-Evaporation in Smog-Chamber Experiments: Optimal Estimation Based on Size Distribution Measurements, *Aerosol Sci. Tech.*, 42, 1001–1015, <https://doi.org/10.1080/02786820802389251>, 2008.
- Platt, S. M., El Haddad, I., Zardini, A. A., Clairotte, M., Astorga, C., Wolf, R., Slowik, J. G., Temime-Roussel, B., Marchand, N., Ježek, I., Drinovec, L., Močnik, G., Möhler, O., Richter, R., Barmet, P., Bianchi, F., Baltensperger, U., and Prévôt, A. S. H.: Secondary organic aerosol formation from gasoline vehicle

- emissions in a new mobile environmental reaction chamber, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 9141–9158, <https://doi.org/10.5194/acp-13-9141-2013>, 2013.
- Pratap, V., Kiran, S. A., Bian, Q., Pierce, J. R., Hopke, P. K., and Nakao, S.: Observation of Vapor Wall Deposition in a Smog Chamber Using Size Evolution of Pure Organic Particles, *Aerosol Air Qual. Res.*, 20, 2705–2714, <https://doi.org/10.4209/aaqr.2020.05.0268>, 2020.
- Rivas, I., Beddows, D. C. S., Amato, F., Green, D. C., Järvi, L., Hueglin, C., Reche, C., Timonen, H., Fuller, G. W., Niemi, J. V., Pérez, N., Aurela, M., Hopke, P. K., Alastuey, A., Kulmala, M., Harrison, R. M., Querol, X., and Kelly, F. J.: Source apportionment of particle number size distribution in urban background and traffic stations in four European cities, *Environ. Int.*, 135, 105345, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105345>, 2020.
- Sartelet, K., Zhu, S., Moukhtar, S., André, M., André, J. M., Gros, V., Favez, O., Brasseur, A., and Redaelli, M.: Emission of intermediate, semi and low volatile organic compounds from traffic and their impact on secondary organic aerosol concentrations over Greater Paris, *Atmos. Environ.*, 180, 126–137, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.02.031>, 2018.
- Sbai, S. E., Li, C., Boreave, A., Charbonnel, N., Perrier, S., Vernoux, P., Bentayeb, F., George, C., and Gil, S.: Atmospheric photochemistry and secondary aerosol formation of urban air in Lyon, France, *J. Environ. Sci.*, 99, 311–323, <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.06.037>, 2020.
- Schnell, M., Cheung, C. S., and Leung, C. W.: Investigation on the coagulation and deposition of combustion particles in an enclosed chamber with and without stirring, *J. Aerosol Sci.*, 37, 1581–1595, <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2006.06.001>, 2006.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N.: *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*, 3rd edn., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA, 2016.
- Totton, T. S., Chakrabarti, D., Misquitta, A. J., Sander, M., Wales, D. J., and Kraft, M.: Modelling the internal structure of nascent soot particles, *Combust. Flame*, 157, 909–914, <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2009.11.013>, 2010.
- TSI: Aerosol Instrument Manager Software for Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) Spectrometer User's Manual, TSI Incorporated, Shoreview, MN, USA, 2010.
- Verheggen, B. and Mozurkewich, M.: An inverse modeling procedure to determine particle growth and nucleation rates from measured aerosol size distributions, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 2927–2942, <https://doi.org/10.5194/acp-6-2927-2006>, 2006.
- Wang, N., Kostenidou, E., Donahue, N. M., and Pandis, S. N.: Multi-generation chemical aging of α -pinene ozonolysis products by reactions with OH, *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 3589–3601, <https://doi.org/10.5194/acp-18-3589-2018>, 2018a.
- Wang, N., Jorga, S. D., Pierce, J. R., Donahue, N. M., and Pandis, S. N.: Particle wall-loss correction methods in smog chamber experiments, *Atmos. Meas. Tech.*, 11, 6577–6588, <https://doi.org/10.5194/amt-11-6577-2018>, 2018b.
- Wang, X., Liu, T., Bernard, F., Ding, X., Wen, S., Zhang, Y., Zhang, Z., He, Q., Lü, S., Chen, J., Saunders, S., and Yu, J.: Design and characterization of a smog chamber for studying gas-phase chemical mechanisms and aerosol formation, *Atmos. Meas. Tech.*, 7, 301–313, <https://doi.org/10.5194/amt-7-301-2014>, 2014.
- Weitkamp, E. A., Sage, A. M., Pierce, J. R., Donahue, N. M., and Robinson, A. L.: Organic Aerosol Formation from Photochemical Oxidation of Diesel Exhaust in a Smog Chamber, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 6969–6975, <https://doi.org/10.1021/es070193r>, 2007.
- Xu, R., Alam, M. S., Stark, C., and Harrison, R. M.: Behaviour of traffic emitted semi-volatile and intermediate volatility organic compounds within the urban atmosphere, *Sci. Total Environ.*, 720, 137470, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137470>, 2020.
- Yeh, G. K. and Ziemann, P. J.: Gas-Wall Partitioning of Oxygenated Organic Compounds: Measurements, Structure–Activity Relationships, and Correlation with Gas Chromatographic Retention Factor, *Aerosol Sci. Tech.*, 49, 727–738, <https://doi.org/10.1080/02786826.2015.1068427>, 2015.
- Zhang, K. M. and Wexler, A. S.: Evolution of particle number distribution near roadways – Part I: analysis of aerosol dynamics and its implications for engine emission measurement, *Atmos. Environ.*, 38, 6643–6653, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.06.043>, 2004.
- Zhang, K. M., Wexler, A. S., Zhu, Y. F., Hinds, W. C., and Sioutas, C.: Evolution of particle number distribution near roadways. Part II: the “Road-to-Ambient” process, *Atmos. Environ.*, 38, 6655–6665, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.06.044>, 2004.
- Zhang, X., Cappa, C. D., Jathar, S. H., McVay, R. C., Ensberg, J. J., Kleeman, M. J., and Seinfeld, J. H.: Influence of vapor wall loss in laboratory chambers on yields of secondary organic aerosol, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 111, 5802–5807, <https://doi.org/10.1073/pnas.1404727111>, 2014.
- Zhang, X., Schwantes, R. H., McVay, R. C., Lignell, H., Coggon, M. M., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H.: Vapor wall deposition in Teflon chambers, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 4197–4214, <https://doi.org/10.5194/acp-15-4197-2015>, 2015.
- Zhao, Y., Nguyen, N. T., Presto, A. A., Hennigan, C. J., May, A. A., and Robinson, A. L.: Intermediate Volatility Organic Compound Emissions from On-Road Diesel Vehicles: Chemical Composition, Emission Factors, and Estimated Secondary Organic Aerosol Production, *Environ. Sci. Technol.*, 49, 11516–11526, <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02841>, 2015.
- Zhao, Y., Nguyen, N. T., Presto, A. A., Hennigan, C. J., May, A. A., and Robinson, A. L.: Intermediate Volatility Organic Compound Emissions from On-Road Gasoline Vehicles and Small Off-Road Gasoline Engines, *Environ. Sci. Technol.*, 50, 4554–4563, <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b06247>, 2016.
- Zhao, Y., Lambe, A. T., Saleh, R., Saliba, G., and Robinson, A. L.: Secondary Organic Aerosol Production from Gasoline Vehicle Exhaust: Effects of Engine Technology, Cold Start, and Emission Certification Standard, *Environ. Sci. Technol.*, 52, 1253–1261, <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05045>, 2018.
- Zhu, J., Penner, J. E., Lin, G., Zhou, C., Xu, L., and Zhuang, B.: Mechanism of SOA formation determines magnitude of radiative effects, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 114, 12685–12690, <https://doi.org/10.1073/pnas.1712273114>, 2017.

IV.2.2.3. Compléments des résultats avec les véhicules essence et GNV

En complément des études menées sur les véhicules diesel, les évolutions des particules des véhicules essence et GNV ont été caractérisées. En outre, les résultats des VP diesel testés ultérieurement à la publication de l'article sont présentées (VP-DiesI-E6-FAPcat-LNT-#1 et VP-DiesI-E6-FAPcat-LNT-#2).

Tout d'abord, la Figure IV-6 (a) complète les résultats de la Figure 8 (a) de l'article, avec l'évolution relative de [PM] de chaque norme pour les VP diesel, essence et GNV. Les évolutions de [PM] pour les diesel Euro 6 sont comparables à celles des VP diesel Euro 5. Les résultats obtenus pour la motorisation diesel indiquent que la hausse de [PM] est nettement inférieure (facteur 6,8) pour les véhicules Euro 5 et Euro 6, équipés de FAP, par rapport à celles des véhicules sans FAP. Ce résultat est comparable avec celui fourni par Zhao et al. (2015), qui décrivent des rendements d'AOS environ 6 fois inférieurs pour les véhicules équipés de FAP par rapport aux véhicules sans FAP.

Pour la motorisation essence, les évolutions de [PM] des véhicules Euro 3, Euro 4 et Euro 5 sont relativement comparables, et restent du même ordre que celles des VP diesel Euro 5 et Euro 6 (inférieures à 6 %/h). En revanche, les VP essence Euro 6, équipés de FAP, induisent des augmentations relatives de [PM] plus importantes, d'un facteur moyen 3,3 par rapport aux VP Euro 5. Cependant, les émissions de particules des véhicules Euro 6 sont faibles (du fait de la présence du FAP). En conséquence, la concentration initiale des particules $[PM]_0$ dans la chambre est faible. Ainsi, malgré une hausse de masse relativement élevée (autour de 9 %/h), la quantité de PM formée en absolu reste faible et comparable avec celle des Euro 5. Cette interprétation est cohérente avec les résultats de Pieber et al. (2018), qui trouvent des quantités absolues d'AOS formés comparables entre deux VP essence à injection directe, l'un avec FAP et l'autre sans FAP.

Pour le VP GNV, l'évolution relative des [PM] est supérieure à celle des véhicules Euro 6 diesel (3,3 fois en moyenne). Cette augmentation provient probablement des COSV émis, majoritaires pour cette motorisation, et qui peuvent rejoindre spontanément la phase particulaire.

La concentration surfacique des particules [PS] est un paramètre influençant l'augmentation de la masse des particules, car elle correspond à la surface totale sur laquelle des composés organiques sont susceptibles de condenser. Ce résultat est présenté dans l'article avec la Figure 8 (b). Ces résultats sont complétés ici sur la Figure IV-6 (b), avec les deux autres VP diesel, ainsi que les VP essence et GNV.

Contrairement aux véhicules diesel, qui montrent une relation logarithmique entre la surface [PS] et l'augmentation de [PM], cette relation n'est pas claire pour les véhicules essence et GNV. Pour l'ensemble des véhicules essence Euro 3 à Euro 6, et GNV Euro 6, les $[PS]_0$ sont inférieures à $10^3 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$, avec des faibles émissions de particules et donc des faibles concentrations en masse initiales. Pour ces véhicules, même de très légères augmentations de masse absolues peuvent induire des augmentations relatives significatives, ce qui pourrait expliquer en partie la dispersion des points. Cependant, les émissions de COVI et COSV des véhicules essence et GNV, de manière générale plus importantes que celles des véhicules diesel Euro 6, pourraient également expliquer leurs hausses de [PM] relativement élevées à faibles $[PS]_0$.

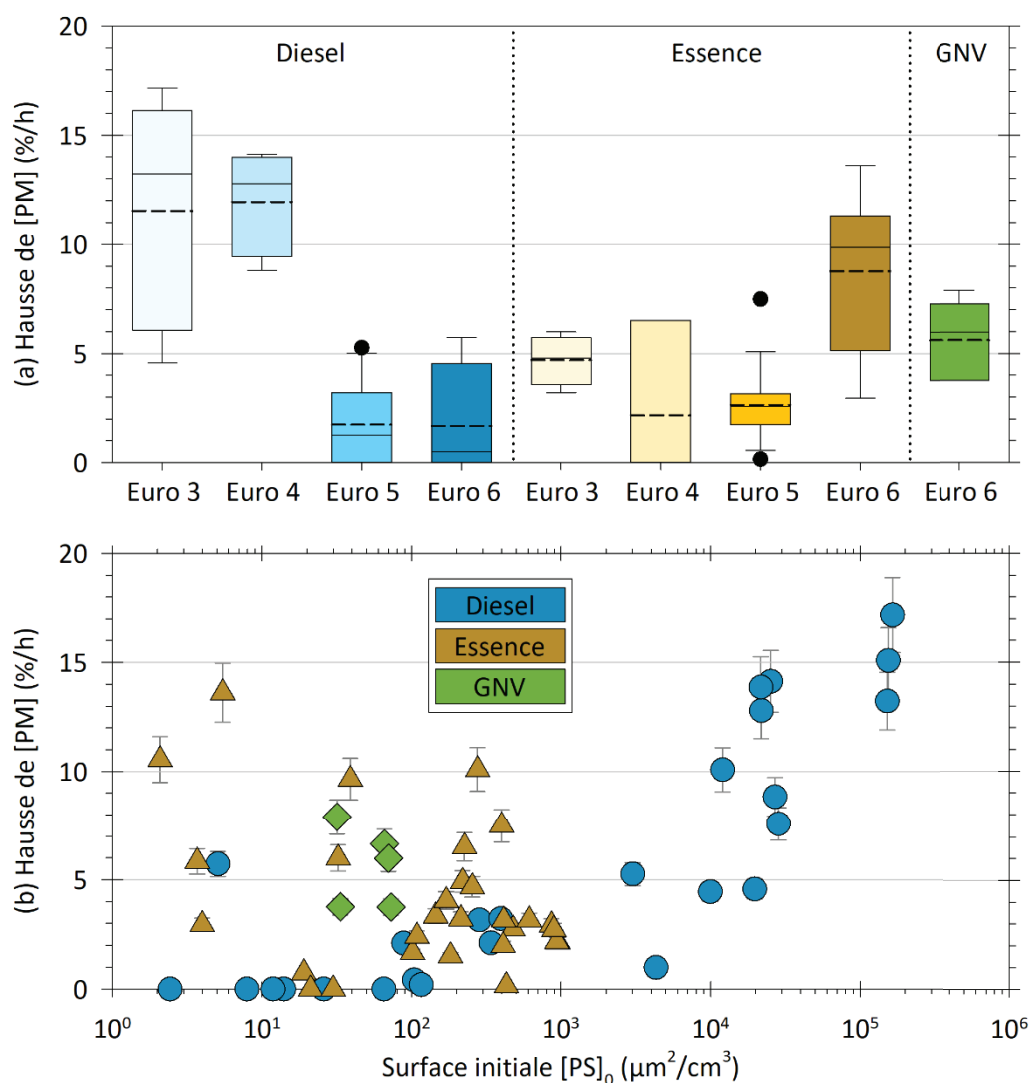


Figure IV-6. Hausse de [PM] pour les véhicules particuliers diesel (nuances de bleu), essence (nuances d'orange) et GNV (vert), Euro 3 à Euro 6, pour l'ensemble des cycles dont l'évolution est réalisée dans de l'air propre et dans le noir. La hausse est tracée par motorisation en (a) sous forme de boîtes représentant les quartiles, la moyenne (traits tirets), et les centiles 5 et 95 (traits aux extrémités). La hausse est tracée en (b) en fonction de la concentration surfacique initiale $[PS]_0$.

La Figure IV-7 présente les évolutions de [PN] en fonction de la concentration numérique initiale $[PN]_0$. Elle montre que les évolutions relatives de [PN] en fonction de $[PN]_0$ pour les véhicules essence et GNV suivent la tendance observée avec les véhicules diesel (figure 11 (a) de l'article). Ainsi, les évolutions sont principalement des augmentations lorsque $[PN]_0$ est en-dessous d'un certain seuil, puis sont principalement des diminutions par coagulation pour $[PN]_0$ au-dessus de ce seuil. Pour les VP diesel, ce seuil était de $[8-9] \times 10^4 \text{ \#}/\text{cm}^3$. Pour les VP essence, ce seuil est plus bas, et indique que la coagulation est le processus prédominant dès $1,5 \times 10^4 \text{ \#}/\text{cm}^3$. L'interprétation des augmentations relatives de [PN] est le grossissement par coagulation ou condensation de particules initialement trop petites pour être détectées par le SMPS.

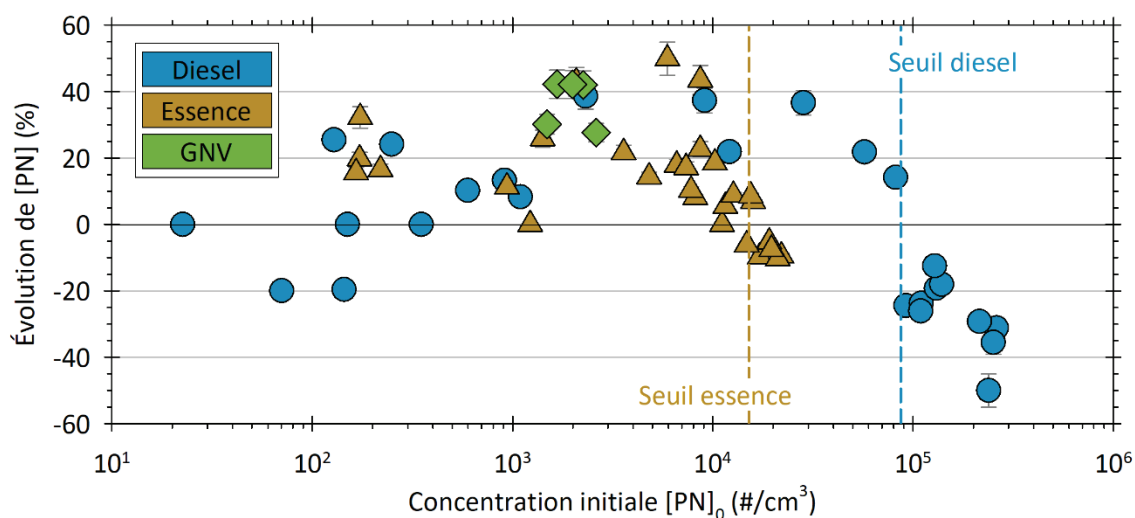


Figure IV-7. Evolution relative de [PN] des véhicules particuliers diesel (bleu), essence (orange) et GNV (vert), pour l'ensemble des cycles dont l'évolution est réalisée dans de l'air propre et dans le noir. L'évolution est tracée en fonction de la concentration en nombre initiale $[PN]_0$.

Des comportements d'évolution différents peuvent avoir lieu lorsque les conditions diffèrent, notamment en présence de rayonnement UV ou de composés chimiques de sources externes. Ces paramètres sont traditionnellement simulés expérimentalement à travers l'ajout de précurseurs ou d'oxydants dans les chambres, et avec l'exposition au rayonnement UV artificiel. Cependant, comme cela a été montré dans le Chapitre I, ces conditions simulées sont généralement peu représentatives des conditions réelles, ce qui peut limiter l'exploitation des résultats. Ainsi, l'étude des évolutions dans des conditions davantage représentatives est encouragée. La suite de ce chapitre porte la caractérisation de l'impact des conditions représentatives de l'atmosphère réelle sur l'évolution des particules. Ces conditions sont obtenues en introduisant de l'air ambiant dans la chambre, avec des précurseurs et oxydants divers à concentration atmosphérique, et en l'exposant à la lumière solaire naturelle. Ces conditions permettent enfin d'obtenir des résultats complémentaires à ceux décrits ci-dessus dans le noir, pour les véhicules les plus récents.

IV.2.3. Évolution sous exposition solaire des particules des véhicules Euro 3 à Euro 6 et impact de l'air ambiant

Cette partie présente tout d'abord les résultats d'évolution des particules dans l'air propre et sous exposition solaire naturelle. Ces résultats viennent compléter ceux de la partie précédente, obtenus dans le noir. Les résultats d'une étude préliminaire sont ensuite présentés. Ils visent à caractériser l'influence du mélange des gaz d'échappement à l'air ambiant sur les processus d'évolution.

IV.2.3.1. Évolution sous exposition solaire des particules des VP et VUL Euro 6 diesel, essence et GNV

Les évolutions des [PM] et [PN] sous exposition solaire et dans l'air propre ont été caractérisées pour les VP et VUL Euro 6 diesel, essence et GNV (VP-Dies-E6-FAPcat-LNT-#1, VP-Dies-E6-FAPcat-LNT-#2, VP-EssID-E6-FAP-#3, VP-EssID-E6-FAP-#4, VP-GNV-E6, VUL-Dies-E6-FAPcat-LNT-#2, VUL-Ess-6 et VUL-GNV-E6). Les résultats sont comparés à ceux obtenus dans le noir et dans l'air propre. Il n'y a pas de données de [PM] pour les véhicules essence sous exposition solaire.

Pour la motorisation diesel, l'exposition solaire n'induit pas de différence notable sur l'évolution des concentrations en nombre et en masse de particules. Ceci semble indiquer que les concentrations de précurseurs et/ou d'oxydants sont dans ces conditions trop faibles pour que les processus photochimiques et physicochimiques induisent des effets significatifs sur les concentrations de particules. Pour la motorisation essence, l'exposition solaire induit un changement dans la tendance d'évolution de [PN]. Ainsi, le nombre de particules augmente dans le noir mais diminue au soleil. Ceci pourrait être dû à la température, supérieure sous exposition solaire (~ 20 °C), et qui peut favoriser le processus de coagulation (partie I.3.1.2). Enfin, pour la motorisation GNV, l'évolution de [PN] suit une tendance similaire et davantage marquée que pour la motorisation essence. Aussi, sous exposition solaire, la masse de particule ne subit pas d'évolution nette, alors qu'une hausse est observée dans le noir. Ceci pourrait être expliqué par la présence de composés organiques semi-volatils à l'échappement. Ceux-ci pourraient rejoindre spontanément la phase particulaire dans le noir et induire une hausse de [PM]. En revanche, la hausse de température au soleil pourrait favoriser leur maintien en phase gazeuse et donc avoir un impact négligeable sur l'évolution de [PM].

Ces résultats montrent donc que des tendances d'évolution sont observées entre les expérimentations essence et GNV réalisées dans le noir et au soleil. Cependant, ces résultats ne mettent pas en avant nettement l'effet de processus photochimiques sous exposition solaire. Ceci pourrait être dû à des concentrations d'oxydants trop faibles dans l'air propre pour induire des processus significatifs, mais également à des concentrations de précurseurs et particules proches du bruit de fond pour ces véhicules Euro 6. Ces conditions pourraient donc être complétées avec des expérimentations réalisées avec des véhicules associés à des émissions supérieures, afin de mettre plus nettement en avant l'effet de l'exposition solaire sur l'évolution des particules des différentes motorisations.

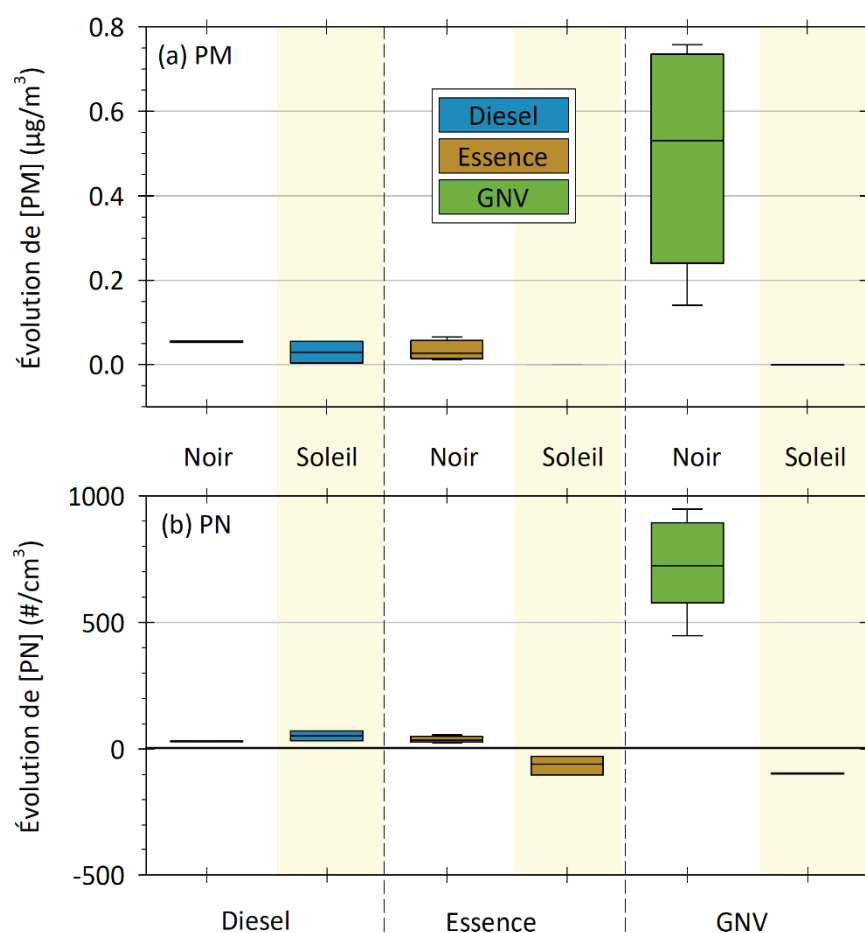


Figure IV-8. Évolution de [PM] (a) et de [PN] (b) dans de l'air propre, avec et sans exposition solaire, pour des VP et VUL Euro 6 diesel (bleu), essence (orange) et GNV (vert).

IV.2.3.2. Évolution des particules en présence d'air ambiant

Cette section présente une étude préliminaire portant l'impact de l'air ambiant sur l'évolution des particules. Les résultats sont ceux des VUL diesel et GNV en conditions autoroutières, dont les émissions sont suffisamment élevées pour montrer des tendances nettes en présence d'air ambiant. Les conditions étudiées (Figure IV-9) sont « air propre + soleil » et « air ambiant + soleil ».

La Figure IV-9 (a) montre les résultats du VUL GNV. La condition « propre + soleil » (flux visible moyen de 1143 W/m^2) montre que la concentration des PN subit tout d'abord une décroissance, d'environ 12 \%/h pendant 2 h. Celle-ci est causée par la coagulation des particules. Dans un second temps, les [PN] augmentent légèrement, de 3 \%/h jusqu'à la fin de l'évolution. Ceci pourrait être dû au grossissement de particules initialement trop petites pour être détectées. La seconde expérimentation réalisée au soleil mais en présence d'air ambiant (flux visible moyen de 1066 W/m^2) montre des tendances différentes. Dans cette condition, les particules augmentent de manière significative au début de l'évolution (11 \%/h). La hausse du nombre de particules en présence d'air ambiant indique que les précurseurs et oxydants ambiants ont un impact sur l'évolution des particules. Ceci est cohérent avec Guo et al. (2020), Platt et al. (2013) et Seinfeld and Pandis (2016), qui expliquent que la photooxydation des composés organiques présents dans l'atmosphère est un facteur important de la création de composés moins volatils.

La Figure IV-9 (b) montre les résultats du VUL diesel, obtenus également dans la condition « air ambiant + soleil » (flux visible moyen de 1191 W/m^2). La coagulation est également le processus prédominant en début d'évolution, avec une baisse de [PN] de 15 \%/h pendant 30 min à 1 h. Ensuite, la coagulation est compensée par une hausse du nombre de particules pendant environ 4 h. Ce profil est nettement différent de celui observé sur la figure (a) pour le VUL GNV dans des conditions similaires. Cette différence pourrait en partie provenir de l'impact des concentrations initiales de particules sur le processus de coagulation. Ceci semble également indiquer que les processus mis en jeu en présence d'air ambiant dépendent des composés présents dans les gaz d'échappement.

Ainsi, ces résultats semblent indiquer que les évolutions de particules dépendent des interactions entre les polluants issus de l'échappement d'une part, et les composés présents dans l'air ambiant d'autre part.

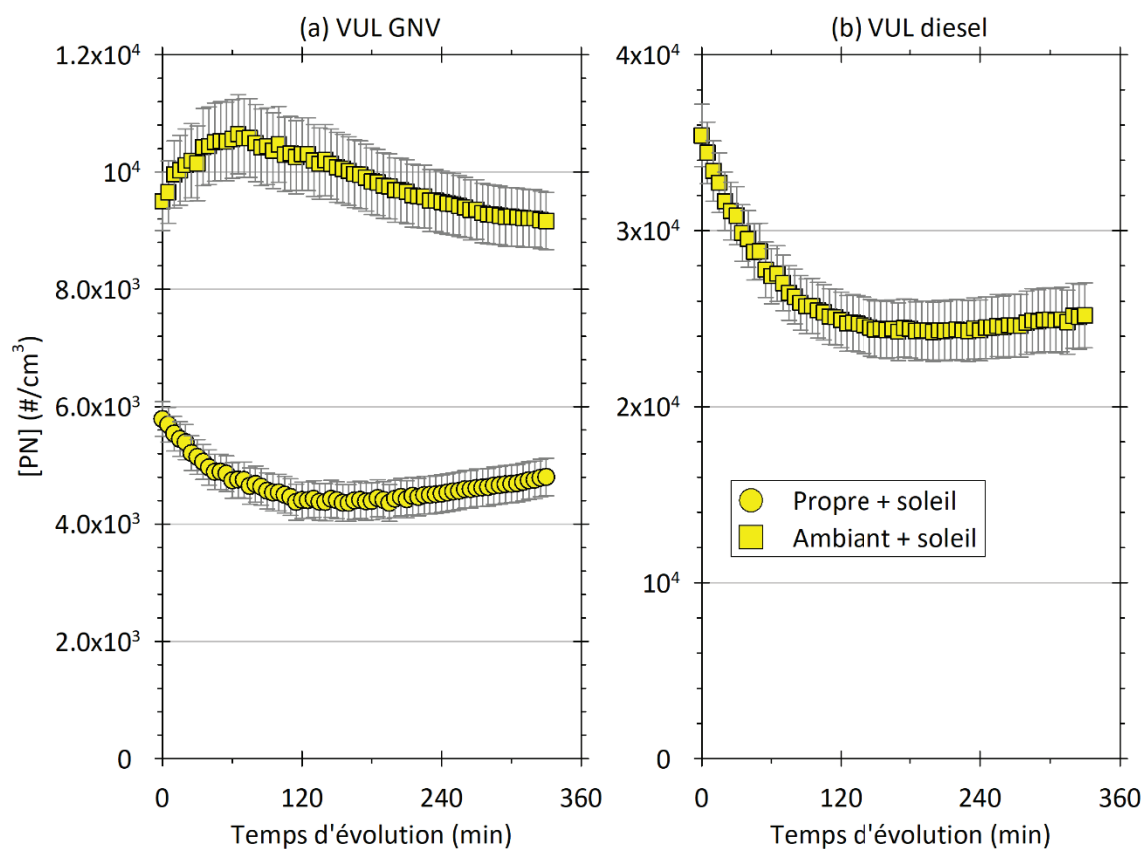


Figure IV-9. Évolution de la concentration des particules en nombre [PN] du VUL GNV (a) et du VUL diesel (b) en conditions autoroutières. Les conditions représentées sont « air propre + soleil » (ronds jaunes), et « air ambiant + soleil » (carrés jaunes).

Conclusions du Chapitre IV

Le Chapitre IV a présenté les émissions de particules et précurseurs pour un large panel de véhicules, ainsi que leur évolution en chambre de simulation. L'objectif était de décrire précisément l'impact de la catégorie de véhicule, de la motorisation, des technologies de dépollution et des conditions de conduite sur la contribution potentielle de chaque type de véhicule à la pollution particulaire.

Dans un premier temps, ce chapitre a fourni les facteurs d'émission des COV, COVI et COSV pour des véhicules particuliers diesel et essence Euro 3 à Euro 6, ainsi que pour des VP et VUL Euro 6 diesel, essence et GNV. Ensuite, les émissions gazeuses et de particules des VP et VUL Euro 6 ont été étudiées.

Les résultats ont tout d'abord montré une diminution significative des émissions de précurseurs organiques des véhicules diesel avec l'évolution des normes. En revanche, les émissions des véhicules essence, principalement des COV, ne semblent pas avoir été influencées par le passage de la motorisation PFI vers ID ou par la mise en place de FAP. De plus, les émissions sont généralement plus élevées en conditions urbaines avec démarrage à froid, et il apparaît que les VUL émettent des quantités de précurseurs organiques nettement supérieures à celles des VP. En outre, ce chapitre a montré que les émissions de précurseurs organiques étaient, pour les COV, les plus élevées pour la motorisation essence. La motorisation GNV émet quant à elle principalement des COSV.

Par ailleurs, la première partie de ce chapitre a montré le potentiel impact de la motorisation GNV en termes d'émissions de gaz à effet de serre et de particules. Cette motorisation émet notamment des particules ultrafines, très majoritairement inférieures à 23 nm. Seulement 2 véhicules ont été testés ici, ce qui limite la représentativité des résultats obtenus. Ceux-ci suggèrent cependant que les émissions des véhicules GNV pourraient être significatives et en partie sous-estimées, et méritent donc davantage d'études.

Dans un second temps, ce chapitre a présenté les résultats d'évolution des particules au sein de la chambre de simulation, après le développement d'une nouvelle méthodologie de correction des dépôts aux parois. Les évolutions ont été caractérisées dans l'air propre, tout d'abord dans le noir puis sous exposition solaire. Enfin, une étude préliminaire a porté sur l'impact de la présence d'air ambiant sur les processus d'évolution.

Les résultats de cette partie ont tout d'abord montré que, dans le noir, le potentiel d'augmentation de masse des particules a été nettement réduit pour les véhicules diesel récents (environ 7 fois). Ceci est cohérent avec la baisse des émissions de précurseurs décrite précédemment. Le potentiel d'augmentation relative de masse est désormais inférieur à celui des véhicules essence, qui a augmenté avec la norme Euro 6. Ce résultat est toutefois à relativiser, dans la mesure où il est impacté par les faibles concentrations initiales de ces véhicules. La hausse de masse du VP GNV est comprise entre celles des équivalents diesel et essence. Par ailleurs, lorsque la concentration numérique initiale est faible, les tendances montrent une augmentation du nombre de particules, du fait du grossissement de particules initialement indétectables. À concentration initiale plus élevée (au-delà de $[8-9] \times 10^4 \text{ \#}/\text{cm}^3$ pour les véhicules diesel et $1,5 \times 10^4 \text{ \#}/\text{cm}^3$ pour les véhicules essence et GNV), la coagulation devient le processus principal. Les résultats décrits dans cette partie sont significatifs parce qu'ils décrivent des hausses de masse particulaire allant jusqu'à 17 %/h, alors que les études ont lieu dans le noir et sans ajout d'oxydant. Ils peuvent être appliqués à différentes conditions associées à une

absence de lumière UV, comme des conditions hivernales matinales, un tunnel ou des conditions nocturnes.

Ensuite, l'étude des évolutions dans de l'air propre mais sous exposition solaire a montré pour les motorisations essence et GNV des tendances différentes à celles observées dans le noir. Ces différences pourraient correspondre au processus de coagulation favorisé sous exposition solaire du fait de la hausse de température, ainsi qu'au maintien en phase gazeuse des composés semi-volatils des véhicules GNV (également du fait de la hausse de température au soleil). Pour la motorisation diesel, il n'y a pas de différence notable par rapport aux évolutions dans le noir. Ces résultats n'ont pas permis de mettre clairement en évidence les processus photochimiques qui pourraient être mis en jeu sous exposition solaire naturelle. Ceci semble être le fait de concentrations de précurseurs ou oxydants trop faibles dans ces conditions et pour les véhicules Euro 6 pour avoir un impact notable sur l'évolution des particules.

Enfin, l'étude préliminaire sur l'impact de l'air ambiant a montré que les précurseurs et oxydants atmosphériques jouaient un rôle important sur l'évolution des particules. Les processus mis en jeu dépendent ainsi des interactions entre les polluants de l'échappement d'une part, et les composés présents dans l'air ambiant d'autre part. Ceci semble indiquer que l'estimation de la contribution du trafic routier à la pollution particulaire nécessite des connaissances sur les processus propres à chaque type de véhicules, comme cela a été étudié dans ce chapitre, mais également la prise en compte de l'environnement dans lequel les particules évoluent. Les études *in situ*, réalisées en bord de route dans une atmosphère réelle, permettent de tenir compte de ces spécificités. De telles expérimentations ont été réalisées dans le cadre de cette thèse, et leurs résultats sont présentés dans le Chapitre V.

Chapitre V. Émissions et évolutions des particules et précurseurs *in situ*

Ce chapitre présente les résultats des expérimentations *in situ*, qui visent à étudier d'une part les émissions de particules et précurseurs organiques pour un parc réel en circulation, et d'autre part leurs évolutions en conditions représentatives. La première partie de ce chapitre, portant sur les émissions, décrit tout d'abord le parc qui a été caractérisé en bord de route en zone périurbaine, en hiver et en été. Elle donne ensuite les facteurs d'émission de particules et précurseurs organiques. La seconde partie de ce chapitre concerne le développement méthodologique effectué dans le cadre de cette thèse pour permettre l'étude *in situ* des polluants du trafic routier. Enfin, la troisième partie du chapitre porte sur les résultats d'évolutions en zones urbaine et périurbaine, en conditions hivernale et estivale, dans le noir ou sous exposition solaire naturelle.

V.1. Étude des émissions *in situ* des particules et précurseurs de particules

Dans cette partie, les facteurs d'émissions *in situ* des particules en nombre et en masse, du carbone-suie et de composés organiques sont présentés. Les résultats sont ceux des campagnes *in situ* hivernale et estivale sur le site périurbain (Bron). Ceux de la campagne hivernale en zone urbaine (Lyon) ne sont pas décrits, tout d'abord parce que le trafic était trop faible sur le site de mesure en raison des adaptations liées à la crise sanitaire, et également parce que le parc n'a pas pu être caractérisé suite à un problème technique sur la caméra d'enregistrement du trafic.

V.1.1. Caractérisation du parc roulant et des conditions de conduite

La Figure V-1 présente la caractérisation des parcs roulants en zone périurbaine, en les comparant au parc français statique de 2019 (André et al., 2021). En moyenne, 89 % des véhicules comptabilisés ont pu être identifiés. Les identifications impossibles sont dues à des plaques d'immatriculation illisibles ou étrangères. Les vitesses moyennes sont comparables entre les campagnes hivernale (32,1 km/h) et estivale (33,3 km/h).

La Figure V-1 (a) donne le nombre et la catégorie des véhicules identifiés (VP, VUL, PL-bus-cars, 2-roues). Le nombre moyen de véhicules lors de la campagne hivernale (439 véh/h) est légèrement supérieur par rapport à la campagne estivale (362 véh/h). Les répartitions sont relativement similaires entre les campagnes hivernale et estivale, avec majoritairement des VP (environ 90 %), puis des VUL (7,5 % en hiver et 9,0 % en été), suivis des PL-bus-cars (environ 2 %) et quelques 2-roues (environ 1 %). Par comparaison, le parc français est composé de moins de VP (75 %), et de davantage de VUL (14 %) et de 2-roues (10 %). La part des PL-bus-cars (1 %) est comparable à celle du parc enregistré à Bron.

Les Figure V-1 (b), (c) et (d) donnent les caractéristiques des véhicules en termes de norme Euro et de motorisation. Pour les VP (b), les répartitions sont très proches pour les deux campagnes, avec environ 40 % de VP Euro 6, 26 % d'Euro 5, 19 % d'Euro 4 et 15 % de VP pré-Euro à Euro 3. Les véhicules sont plus récents que ceux du parc moyen français de 2019, composé de 27 % d'Euro 6 et 28 % d'Euro 5. Cette différence peut s'expliquer par le lieu (les zones urbaines comptant généralement davantage de véhicules récents) et par l'année (le parc s'étant en partie renouvelé entre 2019 et 2021). Les répartitions énergétiques des deux campagnes sont quant à elles très proches de celles du parc 2019. La motorisation diesel représente à Bron [58-61] % des VP, contre [36-38] % pour l'essence, < 1 % pour le gaz et les biocarburants et [3-4] % pour les hybrides et électriques.

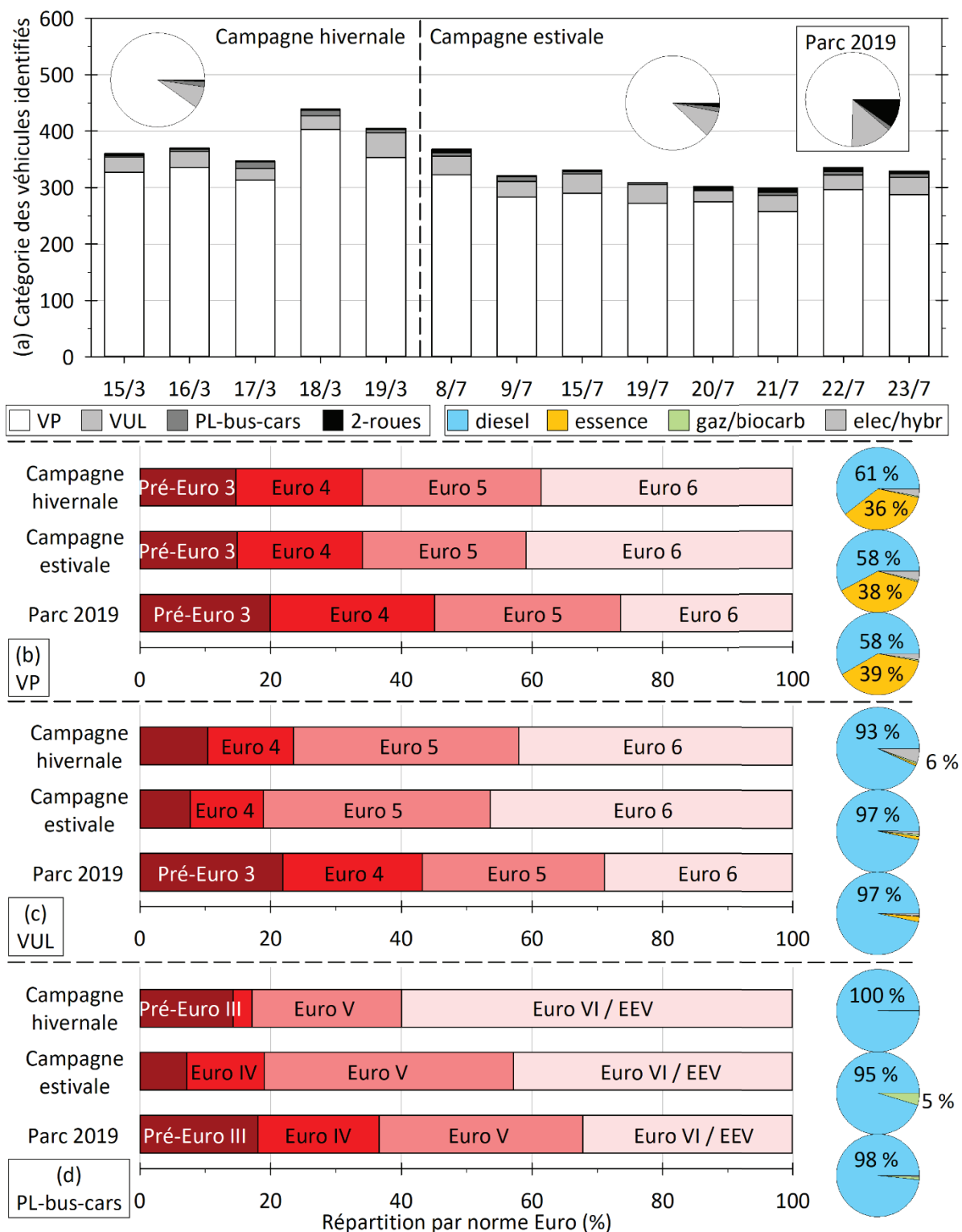


Figure V-1. Description des parcs roulants identifiés en zone périurbaine lors des campagnes *in situ* hivernale et estivale. (a) Nombre de véhicules dans les catégories VP (blanc), VUL (gris clair), PL-bus-cars (gris foncé) et 2-roues (noir), pour la campagne hivernale (gauche), la campagne estivale (droite) ainsi qu'au sein du parc français en 2019. Répartition des VP (b), VUL (c) et PL-bus-cars (d) lors des deux campagnes et au sein du parc français 2019 (André et al., 2021), selon la norme Euro (nuances de rouge) et selon la motorisation (diesel en bleu, essence en orange, gaz/biocarburants en vert et électrique/hybride en gris clair). Les normes pré-Euro à Euro 3/III sont regroupées.

Les VUL (c) enregistrés lors des campagnes *in situ* sont plus récents que ceux du parc 2019, avec principalement des Euro 6 (environ 45 % contre 29 % en 2019) et des Euro 5 (35 % contre 28 % en 2019). Les motorisations sont largement dominées par le diesel, qui représente [93-97] % des VUL pour les campagnes à Bron (97 % pour le parc 2019). Il est suivi par l'électrique/hybride ([1-6] % à Bron contre seulement 1 % du parc 2019), l'essence (1 % à Bron) et le gaz/biocarburants (< 1 %).

La répartition des PL-bus-cars est relativement variable entre les deux campagnes *in situ*, ce qui est en partie dû au faible nombre de véhicules enregistrés (environ 5-7 PL-bus-cars par heure). Ces derniers sont majoritairement des véhicules récents, avec plus de 80 % d'Euro V et Euro VI. Cette proportion est supérieure à celle du parc 2019, au sein duquel les Euro V et VI ne représentent que 63 % des PL-bus-cars. L'intégralité des PL-bus-cars enregistrés en hiver sont des véhicules diesel, alors qu'une part non négligeable de véhicules au gaz/biocarburants a été identifiée en été (5 %). Ceci vient de la mise en circulation de bus au BioGNV sur le réseau TCL au moment de la campagne estivale.

V.1.2. Mesure du fond ambiant et des Δ de concentration

Cette partie présente avec la Figure V-2 les concentrations ambiantes de particules, carbone-suie et composés organiques en bord de route en zone périurbaine. Les concentrations du fond ambiant sont représentées avec des motifs (points), et les Δ de concentration, correspondant à la surémission liée au trafic, sont représentés sans motif. Pour les composés organiques, les analyses des COSV gazeux en bord de route sont associées à d'importantes incertitudes. Ceci vient du fait qu'en conditions atmosphériques, les COSV sont largement présents en phase particulaire. Seuls les COV et COVI sont donc présentés ici. Ils sont complétés par les données d'acétaldéhyde et de formaldéhyde.

Les concentrations de PN en hiver et en été sont relativement similaires, avec des concentrations ambiantes moyennes de $(6,1 \pm 3,2) \times 10^3 \text{ \#}/\text{cm}^3$ et $(6,8 \pm 1,9) \times 10^3 \text{ \#}/\text{cm}^3$ respectivement. Pour les PM et le BC, les concentrations du fond ambiant varient nettement entre l'hiver et l'été. La concentration du fond ambiant est en moyenne 3,3 fois supérieure en été par rapport à l'hiver. Pour le BC, la concentration du fond ambiant est près de 2 fois supérieure en été qu'en hiver.

Les concentrations ambiantes de PM supérieures en été par rapport à l'hiver, malgré des concentrations de PN comparables, semblent indiquer que les particules sont plus grosses en été qu'en hiver. Ceci est confirmé avec les figures (d) et (e), qui montrent deux exemples de distributions. Ces figures indiquent que les particules hivernales ont un mode moyen d'une dizaine de nanomètres, contre environ 70 nm en été. Ces différences pourraient être dues aux processus photochimiques plus intenses en été, qui favorisent la formation de composés moins volatils et induit un grossissement des particules. De plus, la température, qui influe sur l'équilibre des composés semi-volatils, pourrait également jouer un rôle sur les distributions de particules. Les particules les plus fines (dizaine de nanomètres), en partie semi-volatiles, pourraient être favorisées en hiver par rapport à l'été.

Par ailleurs, il est possible que les concentrations ambiantes soient impactées par le tramway passant à proximité du site de mesure. Cependant, aucune corrélation n'a été observée entre les pics d'émission et le passage de tramway. Il semble donc que leurs taux d'émission et la dilution atmosphérique (source davantage éloignée), induisent un impact négligeable sur les Δ de concentration. Il est cependant probable que ces particules fassent partie du fond ambiant mesuré.

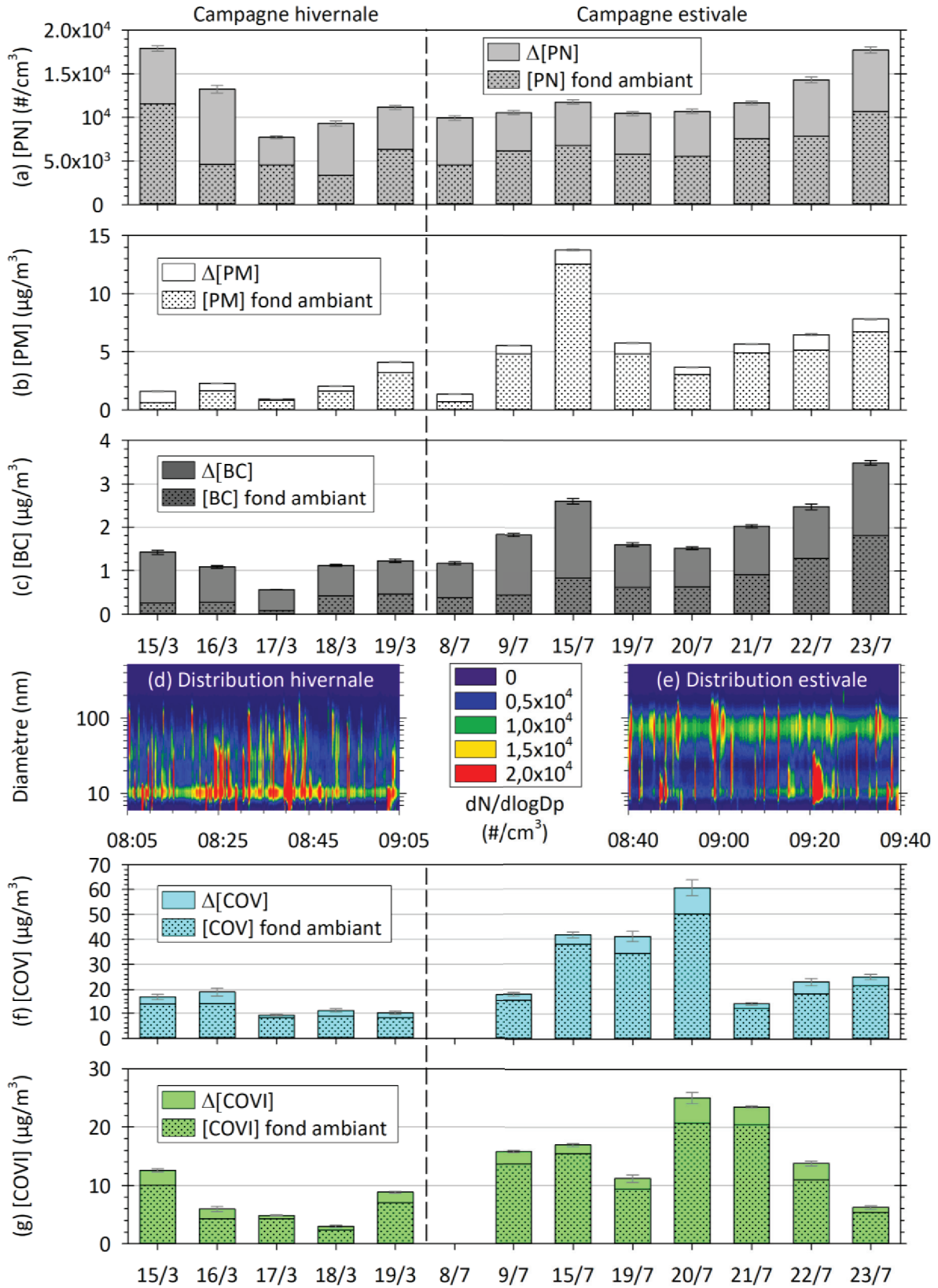


Figure V-2. Concentrations ambiantes des PN (a), PM (b), BC (c), COV (f) et COVI (g) lors des campagnes hivernale (gauche) et estivale (droite) en zone périurbaine, et distinction entre le fond ambiant (motif) et le Δ de concentration (sans motif). Les figures (d) et (e) montrent des exemples de distribution en nombre en hiver et en été.

Les Figure V-2 (g) et (f) montrent par ailleurs que les concentrations moyennes de COV et COVI sont plus faibles en hiver qu'en été, d'un facteur 2 à 3. Les données détaillées par famille, fournies en annexe (Annexe 4), indiquent que les COV mesurés sont principalement des alcanes (environ 50 %) et des BTEX (environ 40 %). Ils sont suivis des composés aromatiques (hors BTEX), peu présents en été mais dont la part est de 13 % en hiver. Les COVI sont quant à eux quasi exclusivement des alcanes (> 95 %), suivis de quelques cycloalcanes. Par ailleurs, pendant 5 journées de la campagne estivale, les concentrations d'acétaldéhyde et de formaldéhyde ont été mesurées. Les concentrations moyennes de ces composés sont respectivement de $(0,9 \pm 0,2) \mu\text{g}/\text{m}^3$ et $(0,5 \pm 0,1) \mu\text{g}/\text{m}^3$.

L'étude des particules atmosphériques du site périurbain en conditions hivernale et estivale a été complétée avec des prélèvements analysables par microscopie à balayage électronique (MEB). Les résultats ne sont pas encore disponibles en raison d'un problème technique sur le MEB. Ces résultats permettront par la suite de caractériser la forme des particules issues des différentes sources périurbaines.

V.1.3. $\Delta[\text{NO}]$ mesurés et facteurs d'émission obtenus avec COPERT

Pour rappel, les FE *in situ* sont calculés selon la formule : $\text{FE}_X = \text{FE}_{\text{NO}} \times \Delta[X] / \Delta[\text{NO}]$, avec :

- les Δ de concentration des polluants considérés (décrits précédemment)
- les Δ concentration du NO
- les FE de NO obtenus avec le logiciel COPERT selon les parcs identifiés

La Figure V-3 présente d'une part les Δ de concentration mesurés pour le NO, ainsi que les FE de NO obtenus avec COPERT selon les parcs caractérisés.

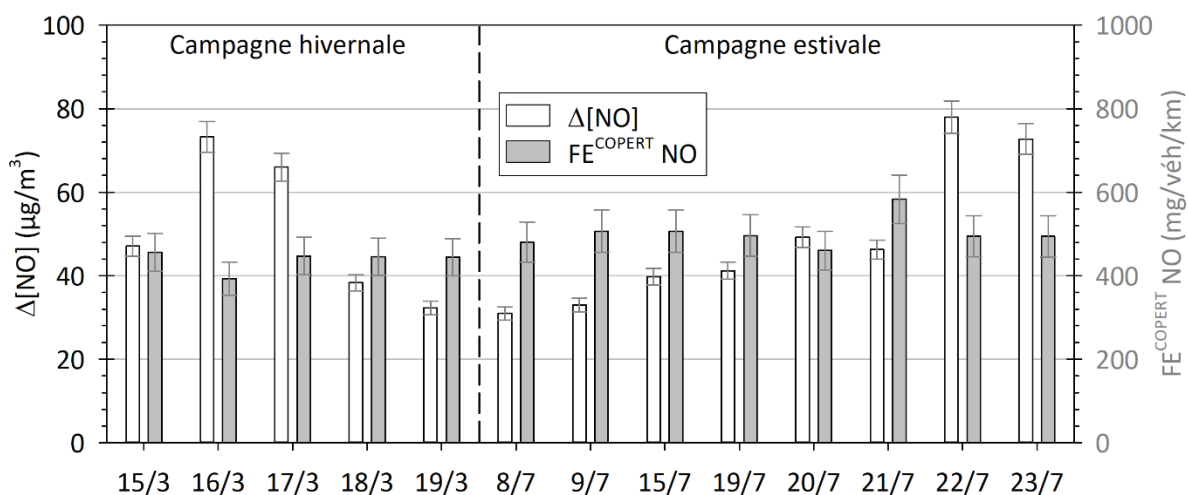


Figure V-3. Δ de concentration mesurés pour le NO (blanc, axe de gauche) et facteurs d'émissions de NO obtenus avec COPERT (gris, axe de droite), pour chaque journée d'expérimentation lors des campagnes hivernale (gauche) et estivale (droite) en zone périurbaine.

Les valeurs de $\Delta[\text{NO}]$ sont du même ordre pour chacune des campagnes, avec une moyenne hivernale de $(56 \pm 19) \mu\text{g}/\text{m}^3$ et une moyenne estivale de $(49 \pm 17) \mu\text{g}/\text{m}^3$. Elles sont dispersées, et couvrent des intervalles respectifs de $[32-79] \mu\text{g}/\text{m}^3$ en hiver et $[30-78] \mu\text{g}/\text{m}^3$ en été. La variabilité des $\Delta[\text{NO}]$ vient d'une part des variations d'émissions, et d'autres part de l'influence des conditions atmosphériques sur la mesure des polluants (notamment la dilution qui peut varier selon la vitesse et la direction du vent). L'utilisation de $\Delta[\text{NO}]$ comme traceur permet ainsi de corriger l'impact de la dilution atmosphérique sur la quantification des FE des autres polluants.

Les facteurs d'émission de NO présentés sur la Figure V-3 sont relativement comparables d'un jour à l'autre. Ils sont en hiver de $(437 \pm 25) \text{ mg}/\text{véh}/\text{km}$ en moyenne, contre $(503 \pm 36) \text{ mg}/\text{véh}/\text{km}$ en été. Les FE sont donc légèrement plus élevés en été, d'un facteur 1,15 en moyenne. Cette légère différence peut provenir de la plus grande part de VUL en été (ces véhicules ayant généralement des émissions plus élevées que les VP, comme observé dans le Chapitre IV). Elle peut aussi provenir des PL-bus-cars plus récents lors de la campagne hivernale, avec 60 % correspondant à la norme Euro VI contre 43 % en été.

V.1.4. Facteurs d'émission des particules, du carbone-suie et de composés organiques

Les facteurs d'émission des particules (PN et PM), du carbone-suie, des COV et COVI et de deux aldéhydes, obtenus *in situ* en zone périurbaine, sont présentés sur la Figure V-4.

Ces résultats montrent tout d'abord que les FE de PN sont légèrement inférieurs en moyenne, mais aussi plus variables, lors de la campagne hivernale par rapport à la campagne estivale. Les FE moyens associés sont de $(5 \pm 2) \times 10^{13} \text{ \#}/\text{véh}/\text{km}$ et $(6 \pm 1) \times 10^{13} \text{ \#}/\text{véh}/\text{km}$. Les FE de PM et BC suivent globalement des tendances similaires, avec des FE moyens de $(6 \pm 4) \text{ mg}/\text{véh}/\text{km}$ (hiver) et $(10 \pm 3) \text{ mg}/\text{véh}/\text{km}$ (été) pour les PM, et $(7 \pm 4) \text{ mg}/\text{véh}/\text{km}$ (hiver) et $(14 \pm 6) \text{ mg}/\text{véh}/\text{km}$ (été) pour le BC. Les FE respectifs sont donc ainsi 1,7 fois et 1,8 fois supérieurs en été qu'en hiver.

Les facteurs d'émission des COV suivent également cette tendance, avec des FE moyens de $(25 \pm 14) \text{ mg}/\text{véh}/\text{km}$ en hiver contre $(49 \pm 30) \text{ mg}/\text{véh}/\text{km}$ en été. Les FE de COVI, dans l'ensemble plus faibles que ceux de COV, sont eux-aussi supérieurs en été (facteur 1,8). Enfin, les FE de composés carbonylés pour la campagne estivale sont en moyenne de $(1,4 \pm 0,4) \text{ mg}/\text{véh}/\text{km}$ pour l'acétaldéhyde et de $(0,7 \pm 0,2) \text{ mg}/\text{véh}/\text{km}$ pour le formaldéhyde.

Les tendances observées pour les PN, PM, BC, COV et COVI sont cohérentes avec les facteurs d'émission de NO obtenus avec COPERT, supérieures en été qu'en hiver. Ainsi, les différences de parc observées précédemment (davantage de VUL, et PL-bus-cars plus anciens en été) semblent avoir un impact également sur les émissions de particules et composés organiques. Ceci est en accord avec Martinet (2020), qui trouve que les FE de PN augmentent pour un parc composé de PL-bus-cars anciens et également d'une part importante de VUL.

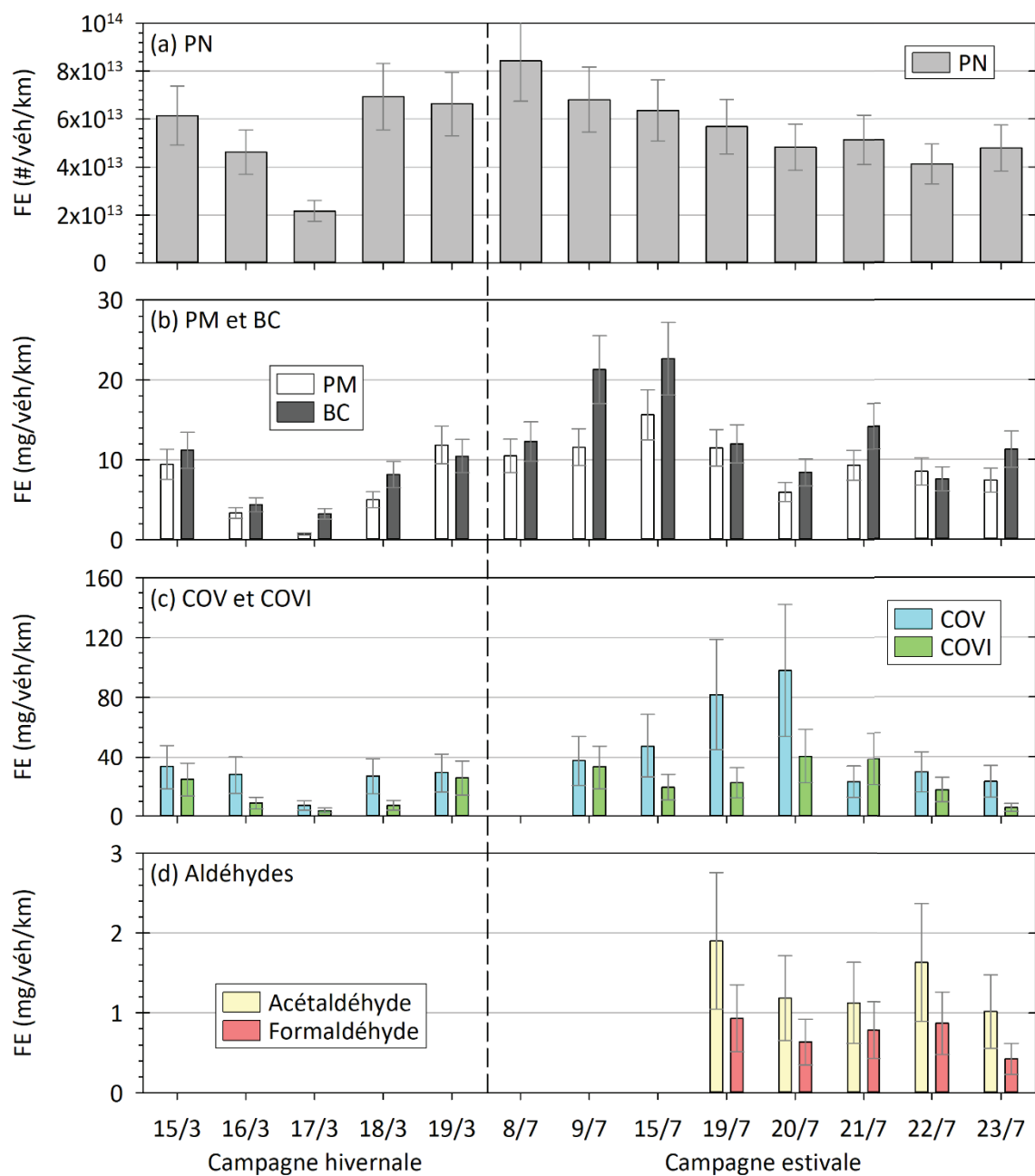


Figure V-4. Facteurs d'émission *in situ* (a) des PN (gris clair), (b) des PM (blanc) et du BC (gris foncé), (c) des COV (bleu) et des COVI (vert) et (d) de l'acétaldéhyde (jaune) et du formaldéhyde (rose), pour chaque journée d'expérimentation des campagnes hivernale (gauche) et estivale (droite) en zone périurbaine.

V.1.5. Comparaisons avec d'autres études

Cette partie vise à comparer de FE *in situ* en zone périurbaine avec ceux présentés dans la thèse de Simon Martinet (Martinet, 2020), obtenus dans un tunnel urbain, à Nantes et à Lyon. Les résultats sont présentés dans la Figure V-5, avec les PN (a), le BC (b), les BTEX (c), les alcanes COVI (d), le formaldéhyde (e) et l'acétaldéhyde (f).

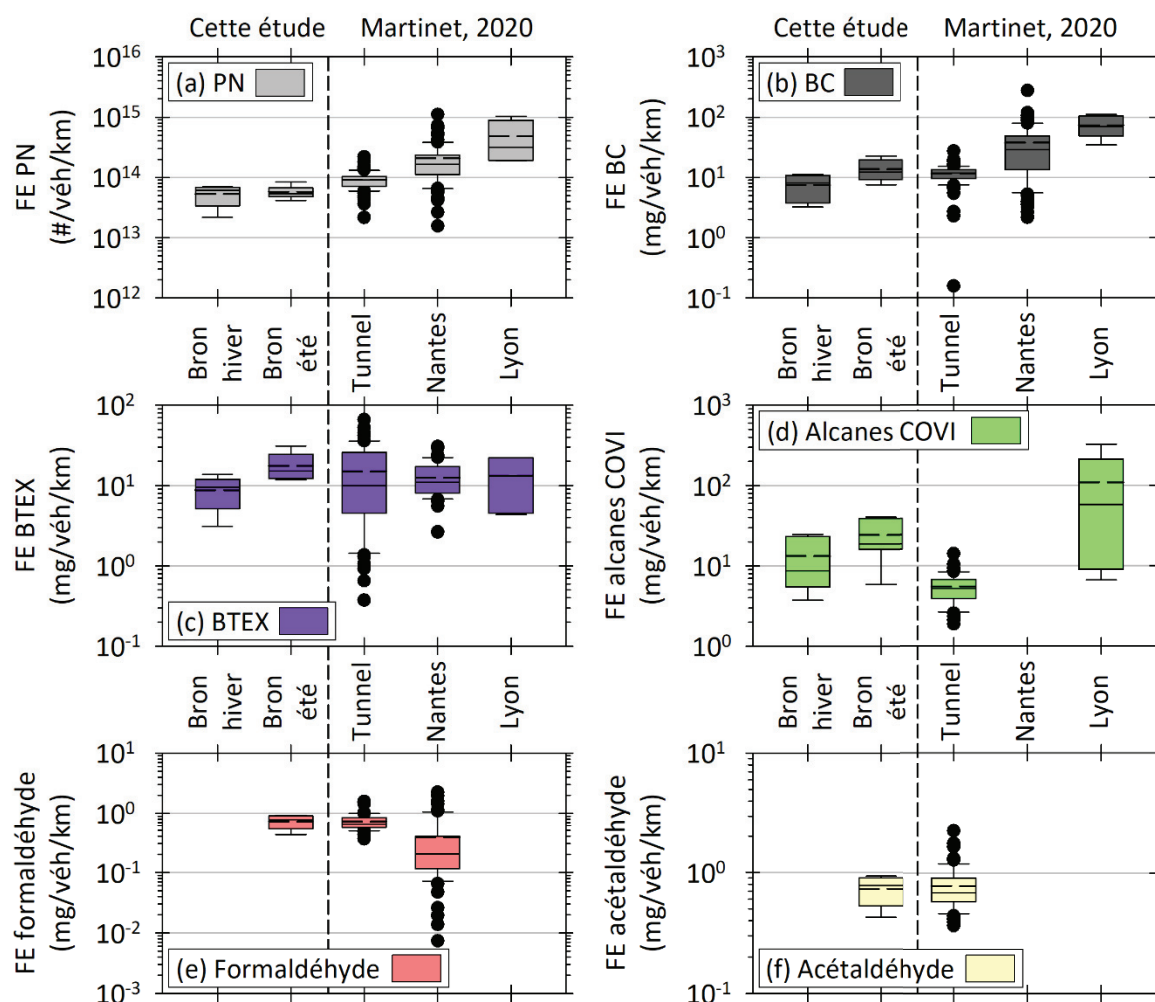


Figure V-5. FE *in situ* de PN (a), BC (b), BTEX (c), COVI alcanes (d), formaldéhyde (e), et acétaldéhyde (f), et comparaison entre cette étude périurbaine (Bron) en été et en hiver (gauche) et les résultats de Martinet (2020) obtenus dans un tunnel, à Nantes et à Lyon. Les résultats sont présentés avec des boîtes à moustaches, donnant les 1^{er} et 9^{ème} déciles, les 1^{er} et 3^{ème} quartiles, la médiane et la moyenne (tirets).

Les résultats de la Figure V-5 indiquent que les FE de PN, BC, BTEX, formaldéhyde et acétaldéhyde de cette étude sont dans des ordres de grandeur comparables à ceux obtenus lors d'études précédentes (Martinet, 2020). Ils sont dans l'ensemble inférieurs à ceux obtenus à Nantes et Lyon (facteur 3 environ par rapport à Nantes), mais sont proches de ceux obtenus dans le tunnel. Cette tendance peut paraître surprenante car les conditions de cette étude se rapprochent davantage de celles de Nantes et Lyon (sites ouverts). Ceci pourrait alors être dû à la composition des parcs roulants caractérisés lors des différentes études. Ceux-ci sont comparés sur la Figure V-6 en termes de composition (a) et de normes Euro des VP (b), VUL (c) et PL-bus-cars (d) pour les expérimentations réalisées à Bron (moyenne faite

entre hiver et été). Les résultats montrent une similitude entre le parc de Bron et celui du tunnel (cadres bleus). En effet, ces parcs sont composés respectivement de 90 et 87 % de VP, 8 et 10 % de VUL et 2 et 3 % de PL-bus-cars. Parmi les VP, la somme des Euro 5 et Euro 6 représente 66 % (Bron) et 67 % (tunnel). Pour les VUL, cette somme est de 79 % (Bron) et 75 % (tunnel). Enfin, elle est pour les PL-bus-cars de 82 % (Bron) et 81 % (tunnel). Les deux parcs sont donc très proches en termes de composition et répartition par normes. Les vitesses de circulation sont elles aussi comparables, avec une moyenne à Bron de l'ordre de 33 km/h, et des moyennes dans le tunnel de 38 km/h (période 7h-20h), 27 km/h (heures de pointe) et 50 km/h (nuit). En revanche, les parcs identifiés à Nantes et à Lyon sont plus anciens, avec seulement 40 à 50 % de véhicules Euro 5/V et Euro 6/VI. Il semble donc que la composition de la répartition par norme du parc roulant influence nettement les émissions.

La Figure V-5 montre également que les FE des COVI alcanes sont supérieurs à ceux mesurés dans le tunnel, d'un facteur 3 environ. Cette différence peut être expliquée par la méthodologie analytique de quantification des composés organiques. La méthodologie utilisée pour l'étude dans le tunnel n'inclut pour les alcanes que les composés linéaires, alors que celle utilisée ici inclut également les composés ramifiés. Les composés ramifiés identifiés ici représentent environ [54-65] % des COVI. Le fait de ne pas quantifier ces composés dans l'étude tunnel explique donc les différences de FE d'alcanes.

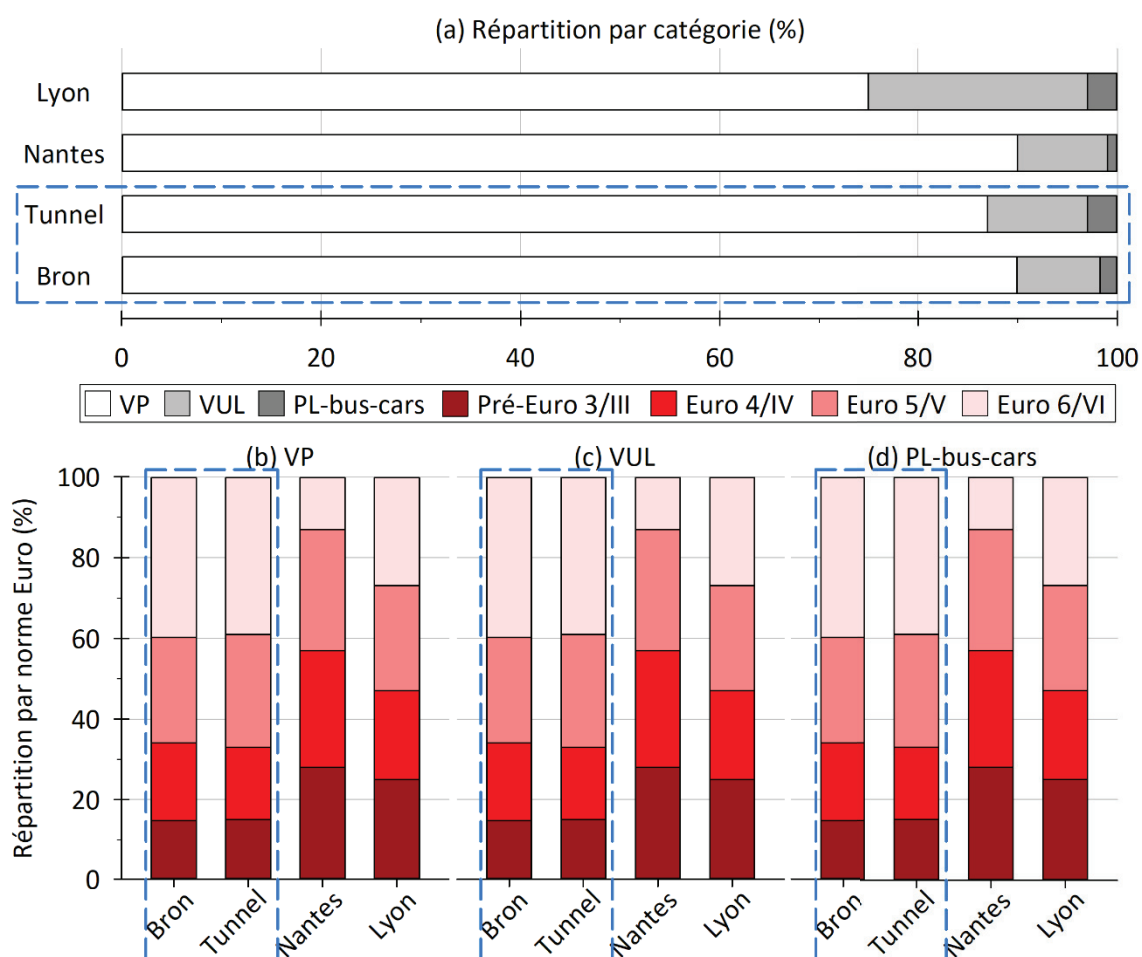


Figure V-6. Parcs roulants des études *in situ* à Bron (cette étude), ainsi qu'à Nantes, Lyon et dans un tunnel (Martinet, 2020). (a) Répartitions entre VP (blanc), VUL, (gris clair) et PL-bus-cars (gris foncé), et par norme (nuances de rouge) des VP (b), VUL (c) et PL-bus-cars (d). Les cadres bleus soulignent les similitudes des parcs de Bron et du tunnel.

Les résultats de cette partie tendent donc à montrer que la composition du parc roulant a un impact prédominant sur les FE de particules et carbone-suie lors d'expérimentations *in situ*, ce qui est en accord avec d'autres études (Martinet, 2020). La présence de VUL, ainsi que de PL-bus-cars anciens (avant Euro V) induit des émissions plus élevées de PN, PM et BC. Des différences sont également présentes entre la campagne hivernale et la campagne estivale, notamment en termes de taille de particules mesurées en bord de route. Il semble que la méthode de mesure actuelle, utilisant le NO comme traceur des émissions du trafic et en soustrayant le fond ambiant, est bien adaptée. Elle permet de s'affranchir efficacement d'une part significative des sources externes variables selon les sites de mesure, et de la dilution atmosphérique, pour ne mettre en avant que les variations d'émissions relatives à la composition du parc.

V.2.Développement de la méthodologie *in situ* d'étude de l'évolution des particules

V.2.1. Développement et construction de la chambre de simulation atmosphérique mobile

V.2.1.1. Identification des besoins

Pour étudier l'évolution *in situ* des polluants du bord de route, il a été nécessaire de construire une chambre de simulation plus petite que la chambre de 8 m³, dont les dimensions ne permettent pas le déplacement en bord de route. Les dimensions doivent également être optimisées pour minimiser les pertes par dépôts aux parois. Par ailleurs, le choix des matériaux doit permettre de ne pas perturber chimiquement le contenu de la chambre.

Pour répondre à ces différents critères, plusieurs solutions ont été sélectionnées. La forme cubique a été choisie pour faciliter la construction et pour une meilleure comparabilité avec la chambre de 8 m³. La dimension doit être maximisée pour avoir un ratio volume sur surface élevé et pour minimiser l'impact des parois, mais elle doit être adaptée à un fourgon de 20 m³ dont l'intérieur mesure environ 2 m de largeur. Le choix s'est donc porté sur un côté de 1 m 60. Par soucis de poids, la structure choisie est en aluminium, avec des profilés fins à base carrée (2 cm de côté). Le Téflon est choisi pour les parois du fait de son caractère inerte et sa transparence pour les études au soleil. Enfin, un nouveau système d'assemblage des parois est imaginé dans le but de réduire les fuites.

V.2.1.2. Conception

Pour maximiser l'étanchéité de la chambre, un système de pincement mécanique est choisi comme sur la chambre de 8 m³. Pour ne pas contaminer l'intérieur de la chambre avec les solvants présents dans les colles, le système de pincement mécanique permet de relier les faces de façon hermétique en ne mettant les joints que sur l'extérieur des surfaces, comme montré sur la Figure V-7. Des parois indépendantes sont utilisées afin de faciliter le démontage de la chambre en cas de besoin.

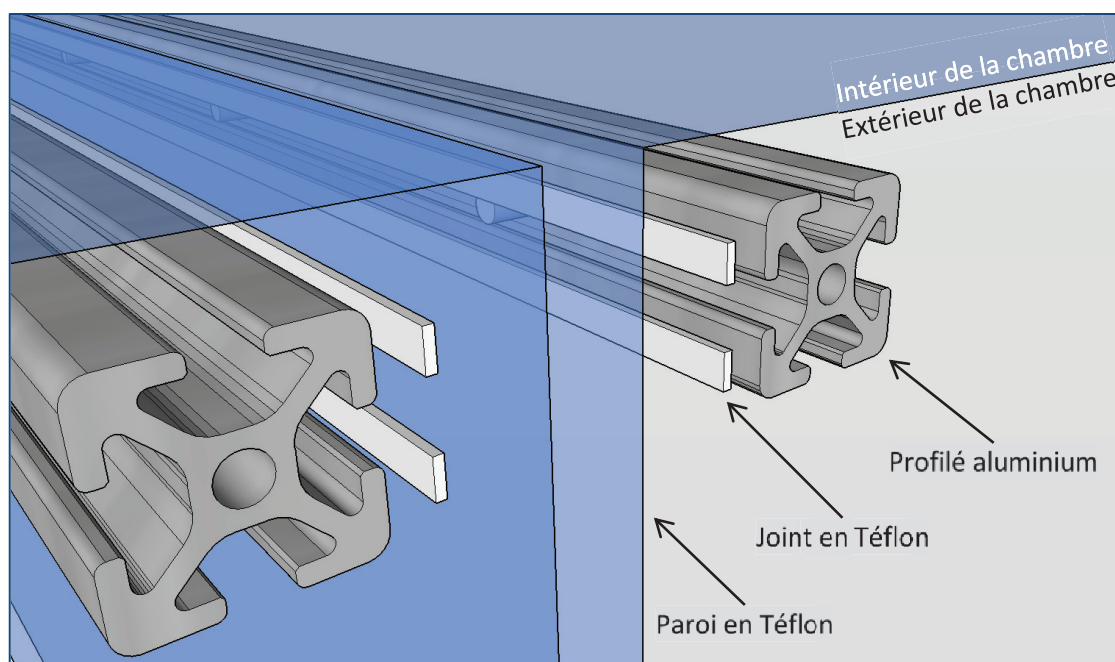


Figure V-7. Principe du pincement mécanique des parois en Téflon.

Les interfaces d'injection et de prélèvement, seuls contacts entre l'intérieur de la chambre et l'extérieur (analyseurs, capteurs, etc.), sont des éléments en acier inoxydable fixés sur un bloc en Téflon (Figure V-8). Ce bloc serre la paroi en Téflon sur une plaque en aluminium, ce qui garantit l'étanchéité, tout en évitant que l'air de la chambre ne rentre en contact avec des matériaux autres que le Téflon ou l'acier inoxydable. Des passes-cloisons permettent de fixer les tubes en acier inoxydables.

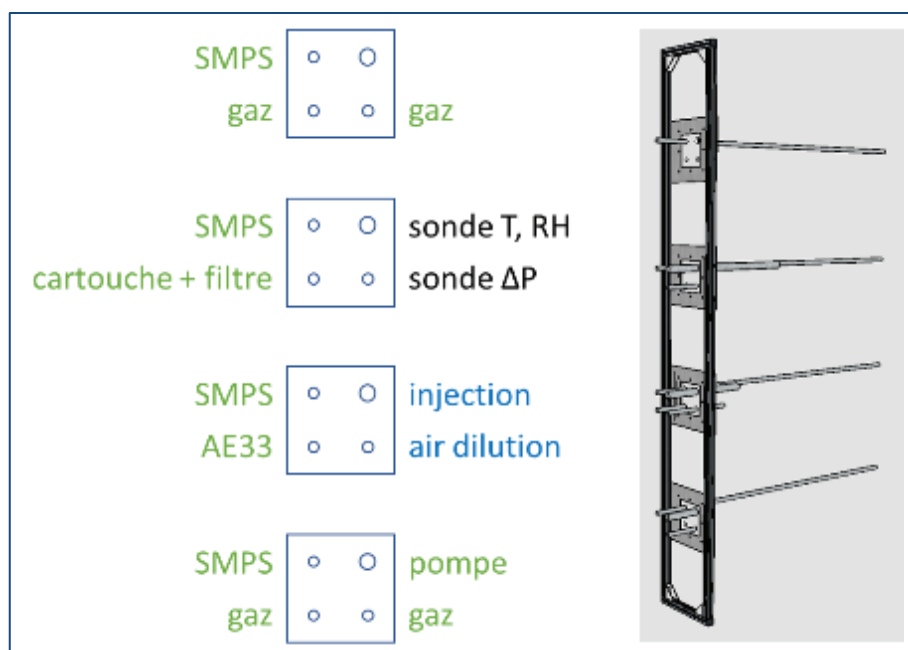
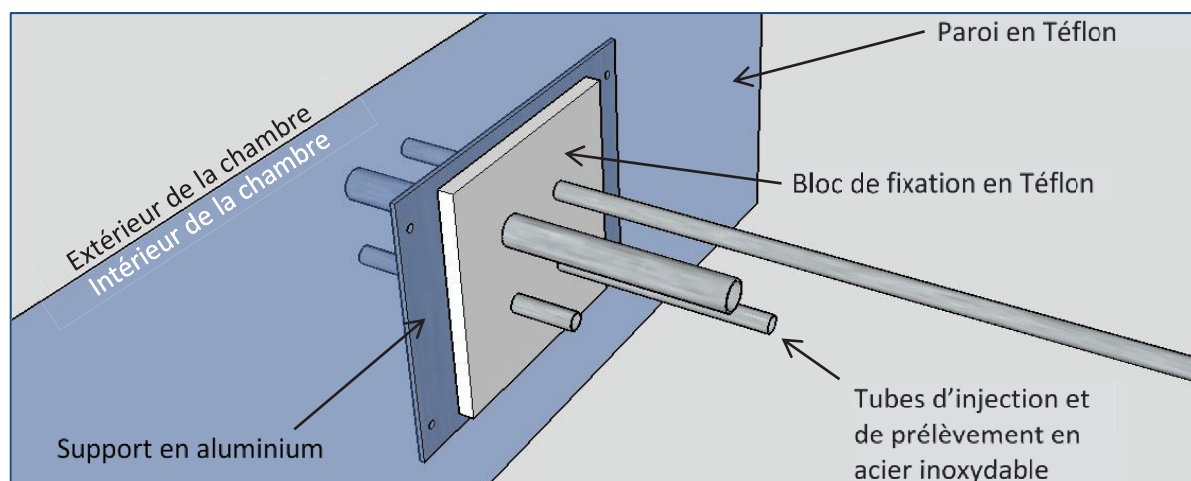


Figure V-8. Interface en Téflon de prélèvement et d'injection (a), et répartition par utilisation (b) pour le prélèvement (en vert), l'injection (en bleu) et la mesure de température, pression et humidité relative (en noir).

Les interfaces permettent de connecter à la chambre différents systèmes d'injection, de prélèvement ou de mesure, comme indiqué sur la Figure V-8. Quatre étages sont prévus, comprenant chacun une connexion de taille ½" et 3 connexions ¼". Deux connexions sont prévues pour les sondes de mesure de la température, de l'humidité relative et de la pression relative. Une voie en ½" permet d'injecter les polluants à travers un tube rentrant dans la chambre sur 30 cm (pour injecter les polluants au plus proche du centre de la chambre). Une voie en ¼" sert à l'injection d'air propre, pour compenser le

prélèvement des instruments et maintenir la chambre en légère surpression afin d'éviter la contamination de l'air extérieur. Le reste des voies, en $\frac{1}{4}$ ", est dédié au prélèvement. Chacune des 4 interfaces comprend une tige de prélèvement mesurant 80 cm, pour prélever les particules avec le SMPS loin des parois et en évitant les effets de stratification verticale. L'AE33 est connecté à une hauteur intermédiaire pour minimiser les effets de stratification. Il prélève à travers un tube d'environ 10 cm pour éviter les effets de parois. Les cartouches et filtres sont connectés sur une voie similaire à celle de l'AE33. Quatre voies situées en haut et en bas sont dédiées aux différents analyseurs gaz, qui ne sont pas contraints par la hauteur. Enfin, une voie de l'étage inférieur est dédiée à une pompe, utilisée pour mettre la chambre en sous-pression et pour compenser l'injection.

La modélisation de l'ensemble de la chambre a été réalisée avec le logiciel SketchUp Make 2017 pour vérifier la cohérence des dimensions calculées et anticiper d'éventuelles difficultés de construction. Une vue de la modélisation est présentée en Figure V-9, avec une photographie après montage.



Figure V-9. Modélisation finale de la chambre et photographie après montage.

V.2.1.3. Construction

La construction de la chambre mobile a commencé par le montage des cadres en aluminium. La seconde étape a été l'assemblage des faces en Téflon sur l'ensemble des cadres créés. Les cadres ont ensuite été montés ensemble, pour obtenir les 6 faces. La face inférieure a été équipée de roulettes pour le déplacement, ainsi que d'une plaque de bois pour protéger la paroi en Téflon. Enfin, des parois en bois ont été découpées sur mesure et montées sur chacune des faces. Elles ont pour but de protéger les parois en Téflon et de rendre la chambre opaque à la lumière, pour les expérimentations dans le noir. Ces parois sont amovibles et enlevées pour étudier l'évolution des polluants sous exposition solaire. La chambre après construction est montrée sur la Figure V-10, avec la chambre de 8 m³.



Figure V-10. Chambre mobile (gauche) et chambre de 8 m³ (droite).

V.2.2. Caractérisation de la chambre de simulation atmosphérique mobile

La construction de la chambre a été suivie par une phase de tests visant à caractériser plusieurs artéfacts expérimentaux.

V.2.2.1. Débits de fuites en fonction de la pression relative

Dans un premier temps, des tests de fuites ont été réalisés, selon deux méthodes distinctes. La première méthode est dite « méthode pression ». Elle consiste à injecter un débit connu d'air dans la chambre tout en mesurant la pression relative de la chambre. Lorsque la pression se stabilise, cela signifie que le flux global de la chambre est nul, donc que la somme des débits entrants est égale à la somme des débits sortants. Dans ce cas, le seul débit entrant est celui de l'air injecté. Comme il n'y a pas de prélèvement, le débit sortant correspond aux fuites. Ceci donne un débit de fuites associé à une pression relative. L'opération est répétée avec plusieurs débits. Cette méthode a également été appliquée pour des pressions relatives négatives, afin de caractériser le débit d'air ambiant rentrant dans la chambre lorsque celle-ci est mise en sous-pression en bord de route avant la phase d'injection. Ce test a été réalisé en remplaçant le débitmètre massique par une pompe à débit connu.

La seconde méthode, dite « méthode CO₂ », consiste à injecter une quantité de CO₂. Ensuite, de l'air propre est injecté afin de maintenir la chambre à une pression relative constante. La concentration de CO₂ est mesurée à l'aide du MIR2M, au début de l'expérience pour obtenir la concentration initiale [CO₂]_{chambre} (t₀), puis ponctuellement pour obtenir [CO₂]_{chambre} (t). Cette mesure est réalisée pendant seulement quelques secondes (environ 30) toutes les 30 minutes environ, dans le but de minimiser les prélèvements. Ce test est réalisé pendant une journée, afin d'obtenir une courbe de décroissance de la concentration de CO₂. La décroissance théorique de la concentration de CO₂ du fait des fuites est une exponentielle donnée ci-dessous (Équation V-1). Il est important d'ajouter le terme [CO₂]_{ambiant}, car la dilution entraînée par la compensation des fuites est faite avec de l'air contenant du CO₂ à concentration ambiante. Le coefficient de décroissance de la courbe obtenue est égal à $-D_{\text{fuites}}/V_{\text{chambre}}$, ce qui permet d'obtenir le débit de fuites. L'expérience est répétée, avec une pression relative différente. Ceci permet d'obtenir un débit de fuites pour différentes valeurs de pressions relatives.

Équation V-1. Formule de la décroissance du CO₂ au sein de la chambre mobile.

$$[CO_2]_{chambre}(t) = [CO_2]_{ambient} + ([CO_2]_{chambre}(t_0) - [CO_2]_{ambient}) \times \exp\left(-\frac{D_{fuites}}{V_{chambre}} \times t\right)$$

Les résultats sont présentés sur la Figure V-11, qui montre les débits de fuites en fonction de la pression relative pour les deux méthodes décrites ci-dessus (« méthode pression » en bleu et « méthode CO₂ » en rouge). Les deux méthodes montrent qu'une relation linéaire entre le débit de fuites et la pression relative est une bonne approximation. Les coefficients reliant les deux grandeurs sont 0,029 et 0,035 pour la méthode pression et la méthode CO₂ respectivement. En moyennant les résultats des deux méthodes, le débit de fuites moyen en fonction de la pression relative est trouvé (Équation V-2). À une pression relative de 5 Pa, les fuites sont ainsi de 0,16 L/min, soit 9,6 L/h. Ceci correspond à un taux de fuite, pour un volume de 4096 L, de 0,23 %vol/h. Ceci est dans la gamme des résultats de Vansevenant et al. (2021) et Platt et al. (2013b), donnant des taux de fuites respectifs de 2,1 %vol/h (chambre de 8 m³ du laboratoire EASE) à 5 Pa et 0,08 %vol/h (chambre de 12 m³).

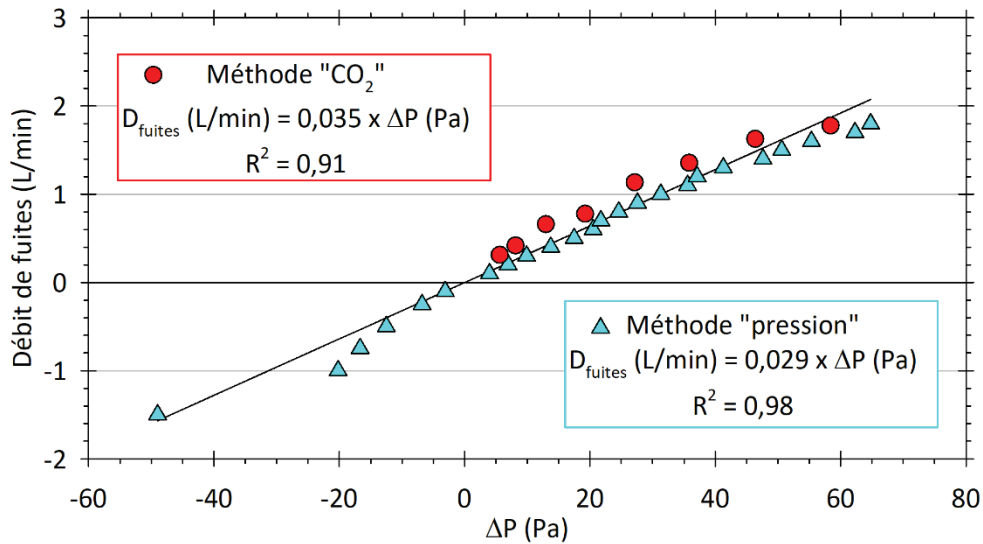


Figure V-11. Débits de fuites en fonction de la pression relative, obtenus par la méthode « pression » (bleu) et par la méthode « CO₂ » (rouge).

La Figure V-11 présente également le débit de fuites entrantes lorsque la pression relative est négative. Les coefficients obtenus avec la méthode « pression » pour ΔP positive et pour ΔP négative sont proches (0,029 et 0,035 respectivement). Les résultats obtenus précédemment donnant l'expression du débit de fuites sortantes en fonction de la pression relative pourront donc être extrapolés aux pressions relatives négatives, correspondant à des fuites entrantes.

Équation V-2. Débit de fuites moyen en fonction de la pression relative obtenu à l'aide des expressions correspondant aux méthodes « pression » et « CO₂ ».

$$Débit_{fuites}(L/min) = (0,032 \pm 0,004) \times \Delta P (Pa)$$

V.2.2.2. Détermination du temps de mélange des polluants

Le second paramètre expérimental qui a été caractérisé est le temps de mélange. Après l'injection dans la chambre, le mélange n'est pas homogène immédiatement, ce qu'il faut considérer avant d'étudier les évolutions de polluants. Cela est réalisé séparément pour les phases gazeuse et particulaire, dont les composés ont des inerties et donc vitesses différentes.

Pour estimer le temps de mélange de la phase gazeuse, du CO_2 a été introduit dans la chambre, et la concentration suivie par le MIR2M. L'injection a été brève (quelques secondes) et à faible débit, afin de minimiser la turbulence induite. Les résultats sont présentés sur la Figure V-12 (a). Dans les trois expériences réalisées, la concentration augmente rapidement pendant la phase d'injection (en jaune) et pendant les secondes qui suivent. Dans deux cas, elle redescend ensuite avant de se stabiliser. Le temps nécessaire à ce que la concentration se stabilise (en gris) est d'environ une minute.

Pour caractériser le temps de mélange de la phase particulaire, des gaz d'échappement d'un VUL diesel Euro 5 ont été introduits pendant plusieurs minutes à l'aide d'un éjecteur. Le temps de mélange des particules est caractérisé avec le carbone-suie, qui n'est pas impacté par les phénomènes physicochimiques, mais uniquement par la fuite et le dépôt aux parois des particules. Ceux-ci induisent une décroissance de la concentration. Le temps compris entre la fin de l'injection et la décroissance est donc considéré comme le temps d'homogénéisation. Les résultats sont présentés sur la Figure V-12 (b). La concentration augmente au début de l'injection (en jaune), puis se stabilise. Après l'injection, elle reste constante pendant 4 minutes, ce qui correspond au mélange des particules dans la chambre (en gris). Ensuite la concentration diminue. Le temps de mélange de la phase particulaire est donc estimé à 4 minutes. Il est arrondi à 5 min en raison de la résolution temporelle de l'analyseur (1 min).

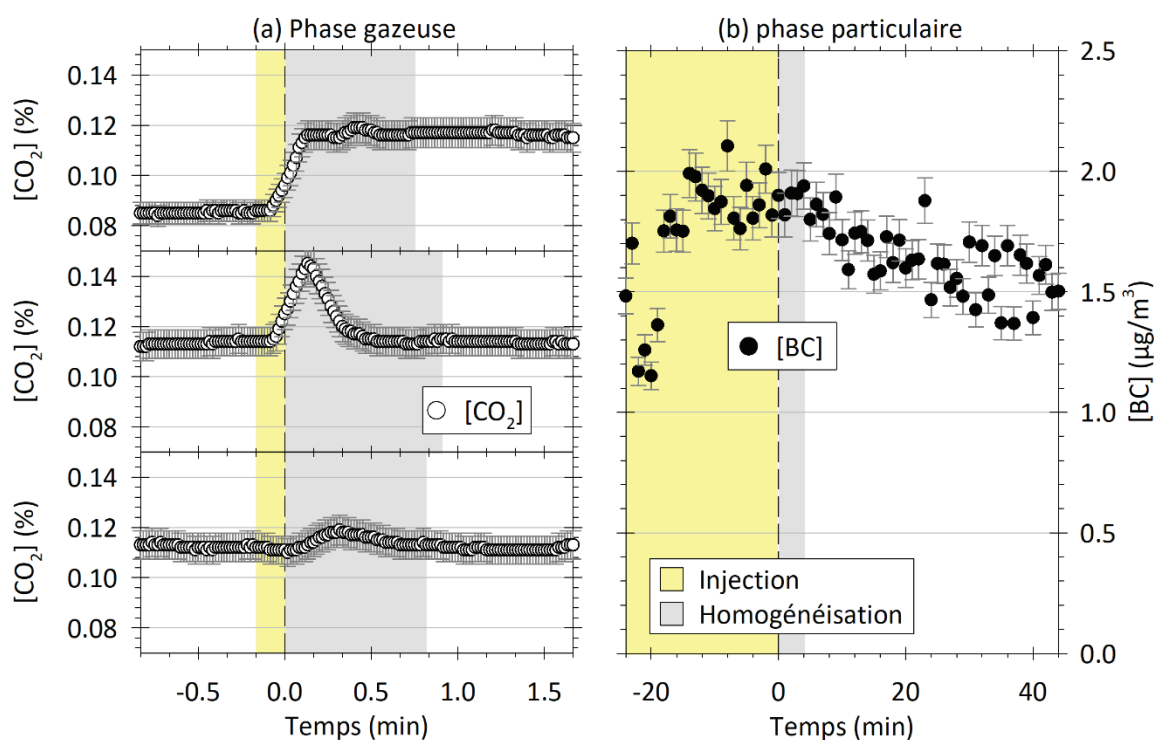


Figure V-12. Évolution de la concentration de CO_2 (a) et du BC (b) pour déterminer le temps de mélange des phases gazeuse et particulaire respectivement. La période d'injection est représentée en jaune et le temps nécessaire à l'homogénéisation en gris.

V.2.3. Développement de la méthodologie d'injection *in situ*

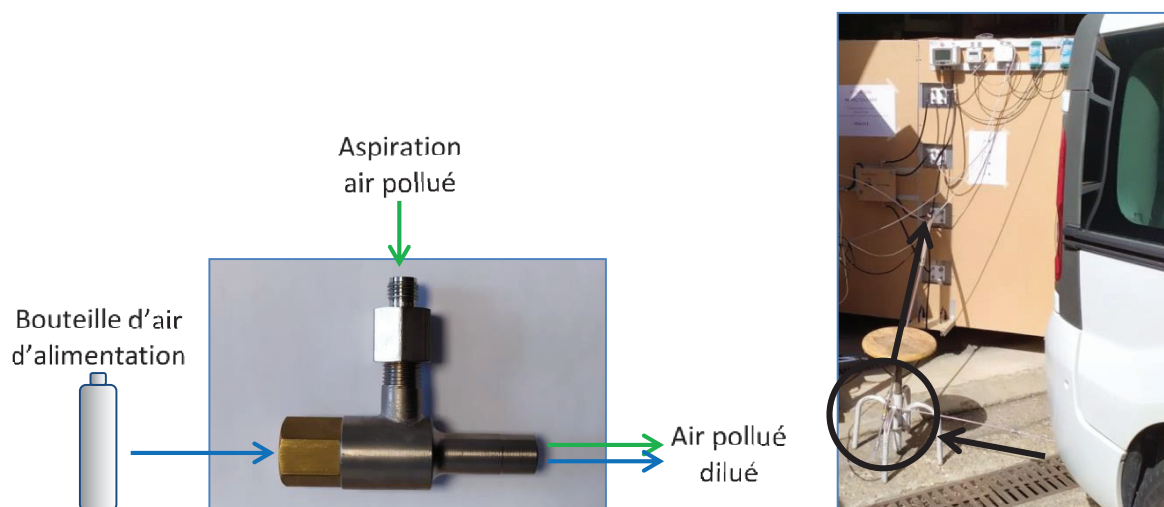
V.2.3.1. Élaboration de la méthodologie

La méthode d'injection des expérimentations au laboratoire a dû être modifiée pour s'adapter aux expérimentations *in situ*. Tout d'abord, une ligne non chauffée doit être utilisée car les polluants ne seront pas prélevés directement à l'échappement, mais après une première dilution à température ambiante. L'aspiration créée par un éjecteur alimenté à l'air propre a été gardée, du fait de sa facilité d'adaptation avec une bouteille d'air propre et de son impact négligeable sur les particules prélevées (Giechaskiel et al., 2009). Son fonctionnement est montré sur la Figure V-13. De plus, cette méthode utilise une ligne de prélèvement, ce qui permet de positionner l'entrée la ligne à la distance voulue par rapport à la route et à la hauteur optimale.

La seconde modification qui est apportée concerne l'état de la chambre avant l'injection. Lors de la plupart des expérimentations au laboratoire, la chambre est nettoyée jusqu'à avoir un blanc (concentrations de particules notamment) suffisamment faible pour ne pas impacter les particules de l'échappement. Pour les expérimentations *in situ*, l'objectif est de caractériser l'évolution dans des conditions atmosphériques réelles. Il est donc décidé de remplir au préalable la chambre avec le fond urbain présent sur le site de mesure, avant les pics de trafic. Pour cela, la chambre sera placée en sous-pression pendant au minimum une heure avant le pic du trafic.

Par ailleurs, lors de l'injection dans les conditions du laboratoire, les gaz d'échappement sont peu dilués (facteur inférieur à 10) avant leur injection en chambre. Pour les expérimentations *in situ*, les polluants sont bien plus dilués à la sortie du pot d'échappement (dilution atmosphérique de l'ordre de 1000 (Shi et al., 2002; Zhang and Wexler, 2004)), nécessitant ainsi l'augmentation du temps d'injection à 1 h environ. Ceci a également pour but de prélever les polluants d'un échantillon de véhicules assez conséquent pour être représentatif. Pour cela, la chambre est placée avant l'injection en sous-pression.

V.2.3.2. Tests de la méthodologie

Figure V-13. Tests de la méthode d'injection *in situ*.

Des tests de cette méthode d'injection ont été réalisés à l'aide d'un véhicule (diesel Euro 5), avec la ligne de prélèvement placée à proximité du pot d'échappement, comme montré sur la Figure V-13. Des accélérations étaient données régulièrement au point mort afin d'induire des émissions de polluants. La chambre a été préalablement placée en sous-pression à l'aide d'une pompe. Plusieurs intervalles de pressions initiale et finale ont été testés, afin d'estimer les temps de prélèvement possibles dans chaque cas. L'injection s'est faite avec un éjecteur alimenté par une bouteille d'air propre, et avec un ratio de dilution de 1,4. Le Tableau V.1 résume les conditions de pression relative et le temps d'injection des 4 expériences réalisées et d'un essai complémentaire.

Tableau V.1. Temps d'injection atteints en fonction de plusieurs pressions relatives initiales et finales.

	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai en conditions réelles
ΔP initiale (Pa)	- 32	- 59	- 45	- 31	- 100
ΔP finale (Pa)	+ 9	+ 22	+ 9	+ 5	+ 100
Injection (min)	15	31	20	20	60

Le Tableau V.1 montre que pour avoir un temps d'injection de 30 minutes, la pression relative doit être d'environ -60 Pa, et l'injection doit se terminer quand la pression relative atteint 20 Pa. Ces résultats montrent également qu'en travaillant sur des gammes de pressions relatives plus restreintes (de - 30 à + 9 Pa), le temps d'injection possible est de 15 minutes. Cependant, afin d'avoir assez de matière dans la chambre et de considérer un échantillon de parc représentatif, une durée d'injection de l'ordre d'une heure est préférable. Ceci a été obtenu lors d'un essai en conditions réelles avec une pompe d'aspiration de débit 12 L/min, avec une pression relative initiale de - 100 Pa et une pression relative finale de + 100 Pa. Pour les expérimentations réelles, l'injection est ainsi faite à partir de - 100 Pa jusqu'à + 100 Pa, en plaçant sur la chambre une pompe de débit 12 L/min.

V.3. Étude des évolutions *in situ* des particules

Cette partie présente l'évolution *in situ* en chambre de simulation mobile des particules en zones urbaine et périurbaine, en hiver et en été, dans le noir ou avec exposition solaire naturelle. Les pertes de particules par dilution et dépôts aux parois sont corrigées selon la méthodologie utilisée au laboratoire (partie IV.2.1), qui a été adaptée aux dimensions de la chambre mobile.

V.3.1. Évolutions dans le noir

Les résultats d'évolution des particules dans le noir sont présentés sur la Figure V-14. Les conditions étudiées correspondent à la campagne hivernale, en zones urbaine (triangles gris) et périurbaine (carrés rouges), et à la campagne estivale en zone périurbaine (ronds jaunes). Un exemple de chaque condition est présenté sur la Figure V-14, avec les [PN] sur les figures (a) et (c) et les [PM] sur les figures (b) et (d). Ces exemples montrent que l'évolution des [PN] et des [PM] est relativement comparable pour les trois conditions étudiées dans le noir. La principale différence est la concentration initiale, qui est plus élevée en zone urbaine en hiver ($[PN]_0 = 2,4 \times 10^3 \text{ \#/cm}^3$ et $[PM]_0 = 2,7 \text{ \mu g/m}^3$) par rapport à la zone périurbaine en hiver ou en été ($[PN]_0 = [1,2-1,4] \times 10^3 \text{ \#/cm}^3$ et $[PM]_0 = [1,2-1,6] \text{ \mu g/m}^3$). Les évolutions suivent ensuite des tendances similaires, avec une hausse peu marquée de [PN] pendant environ 2 h, puis une stabilisation. Cette hausse, d'environ $[5-6] \times 10^2 \text{ \#/cm}^3$, est due au grossissement de petites particules, initialement indétectables par le SMPS. Ce grossissement explique également la légère hausse de [PM] observée sur les figures (b) et (d), de $[0,4-0,6] \text{ \mu g/m}^3$. Ces observations sont cohérentes avec l'absence de rayonnement solaire, qui limite les processus d'oxydation, et donc de nucléation ou condensation qui peuvent avoir lieu. Cette interprétation est également cohérente avec l'observation de particules ambiantes d'une dizaine de nanomètres sur les Figure V-2 (d) et (e).

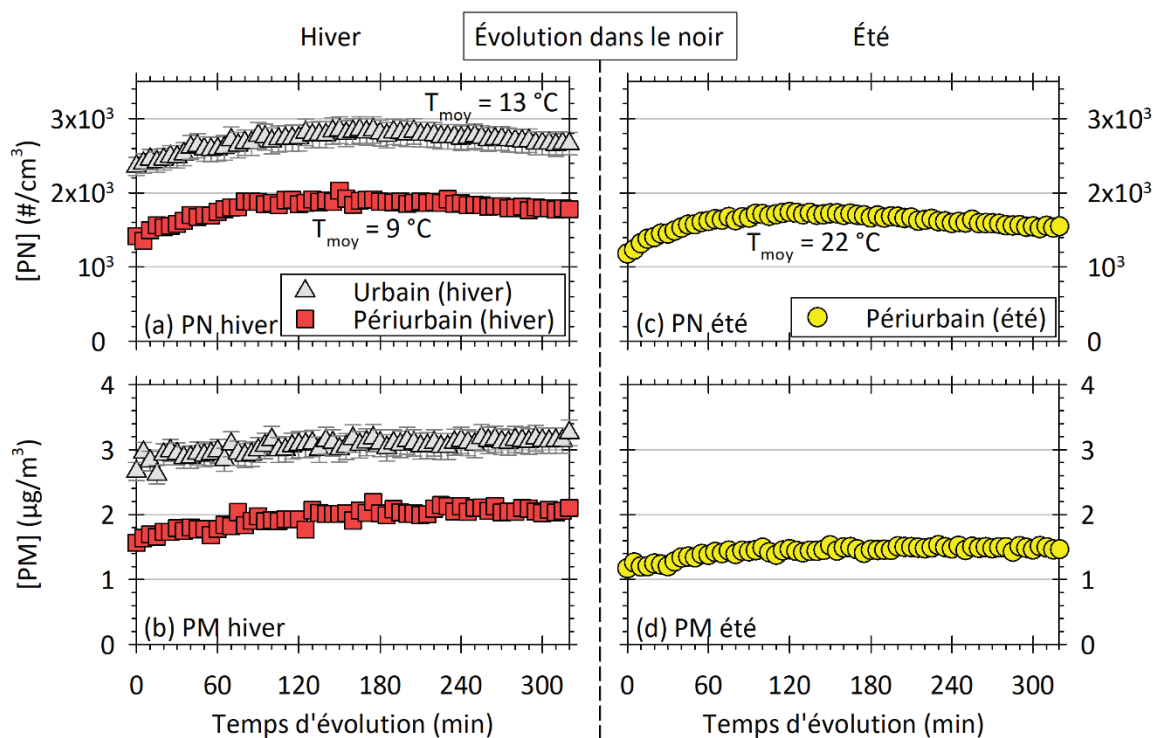


Figure V-14. Évolutions *in situ* dans le noir des particules en nombre (a) et (c) et en masse (b) et (d), obtenues en conditions hivernale urbaine (triangles gris), hivernale périurbaine (carrés rouges) et en condition estivale périurbaine (ronds jaunes).

V.3.2. Évolutions sous exposition solaire

Les résultats d'évolution des particules sous exposition solaire sont présentés sur la Figure V-15. Les conditions étudiées correspondent à la campagne hivernale en zone urbaine (triangles gris) et à la campagne estivale en zone périurbaine (ronds jaunes). Certains résultats de la campagne hivernale sous exposition solaire sont affectés par des artéfacts expérimentaux (liés à la température de la chambre). Ils ne sont donc pas représentés ici, mais un exemple est discuté en annexe (Annexe 5). L'exemple présenté sur la Figure V-15 n'est pas affecté par ces artéfacts. La température est également élevée en conditions estivale (50 °C), mais la différence avec la température ambiante est moindre qu'en hiver et ne semble pas affecter significativement les processus mis en jeu.

Lors de l'évolution des particules dans la condition hivernale urbaine (triangles gris), les [PN] subissent une augmentation légère et continue pendant plus de 2 h (d'environ $1,7 \times 10^3 \text{ \#/cm}^3$). Elles restent ensuite relativement constantes. L'augmentation de [PM] est elle aussi légère et continue pendant près de 5 h (d'environ $0,6 \text{ \mu g/m}^3$). Ces observations semblent être dues au grossissement de particules initialement indétectables. Lors de cette expérimentation, le flux solaire mesuré est faible, en comparaison du flux estival comme illustré sur la figure (e) (facteur 13), mais également en comparaison des autres flux mesurés en hiver (facteur 4 environ). Cette condition correspond en effet à une journée couverte, et ne permet pas d'étudier les processus qui pourraient être mis en jeu en hiver lors de journées ensoleillées. Ceci explique que les tendances observées ici soient comparables à celles observées précédemment dans le noir.

Lors de l'évolution des particules dans la condition estivale périurbaine (ronds jaunes), les [PN] augmentent tout d'abord de manière peu marquée, pendant environ 1 h. Cette augmentation correspond au grossissement de particules initialement indétectables. Ensuite, les [PN] augmentent de manière significative pendant 2 h, d'environ $7 \times 10^3 \text{ \#/cm}^3$. Pour les autres expérimentations dans les conditions similaires, cette hausse atteint jusqu'à $2,5 \times 10^4 \text{ \#/cm}^3$. Ceci témoigne de la prédominance du processus de nucléation après environ 1 h d'exposition solaire. La nucléation est nettement visible sur la distribution 3D de la figure (f), qui montre la forme caractéristique de ce processus, qualifiée de « banana plot » (Seinfeld and Pandis, 2016). Suite à ces augmentations, les [PN] diminuent significativement jusqu'à la fin des expérimentations, ce qui témoigne de la prédominance du processus de coagulation. Par ailleurs, les [PM] augmentent tout au long de l'évolution, de 2 \mu g/m^3 , avec dans un premier temps une hausse modérée, de 13 %/h pendant 2 h 30, puis dans un second temps une hausse plus marquée de 20 %/h. La première hausse peut en partie être due à la nucléation importante, mais la seconde, plus marquée, semble témoigner du processus de condensation. Cette observation est cohérente avec le fait que la nucléation et la condensation soient deux processus en compétition. La nucléation est prédominante au début de l'évolution, quand le nombre de particules est relativement faible. Quand le nombre de particules devient plus élevé, la surface particulaire augmente, et la condensation devient le processus prédominant. D'après les résultats obtenus pour l'ensemble des expérimentations de cette condition, il semblerait que le seuil de [PN] à partir duquel la condensation devient prédominante par rapport à la nucléation (coupure sur la courbe de [PM]) est compris dans la gamme $[7,1-8,5] \times 10^3 \text{ \#/cm}^3$. Aussi, ces résultats sont cohérents avec l'étude de Kaltsonoudis et al. (2019), basée sur l'utilisation d'une chambre mobile en zone urbaine avec de l'air ambiant. La formation d'AOS observée est d'environ $1,5 \text{ \mu g/m}^3$ en un équivalent de 12 h, ce qui est cohérent avec les hausses nettes de [PM] observées ici.

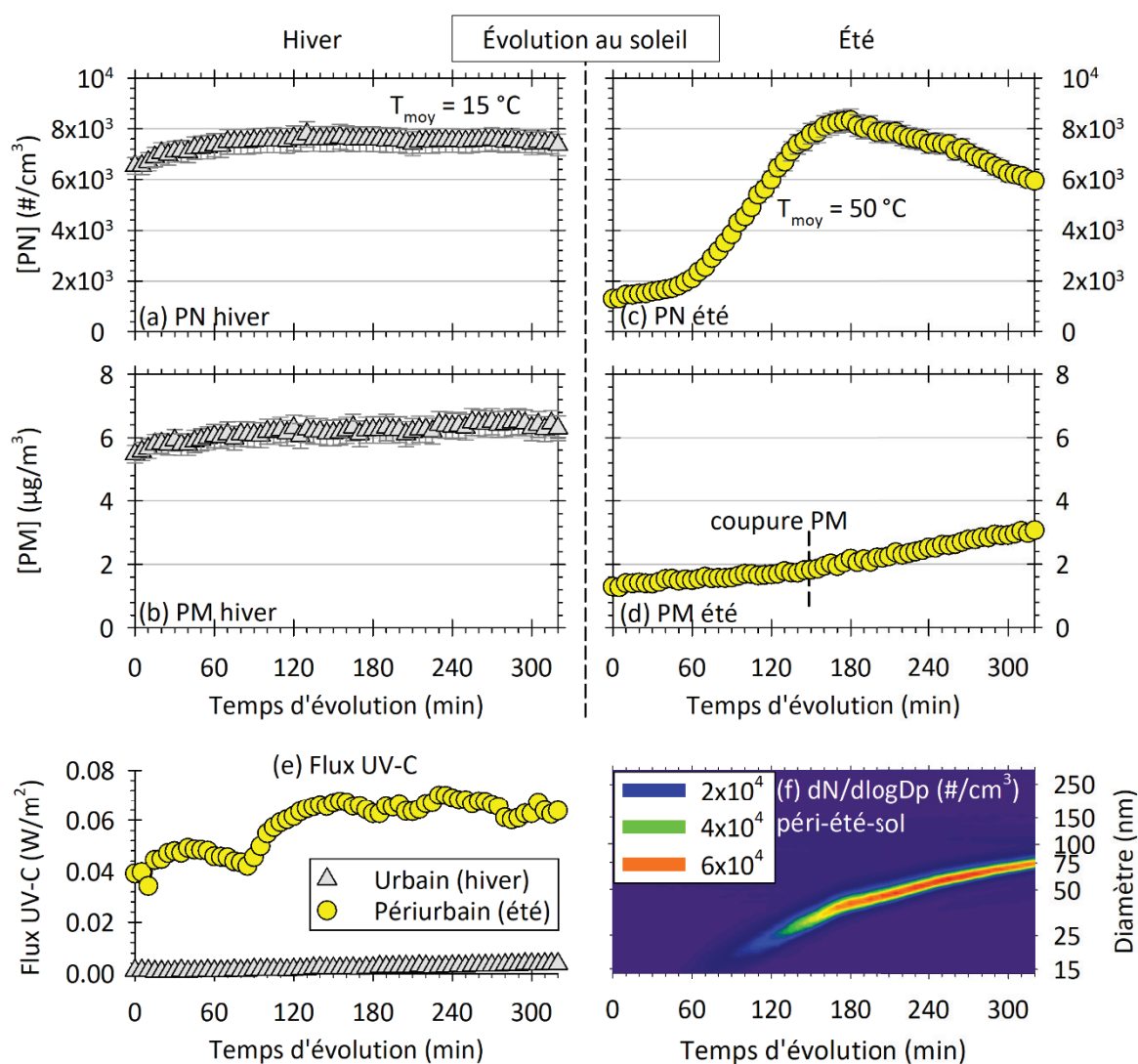


Figure V-15. Évolutions *in situ* au soleil des particules en nombre (a) et (c) et en masse (b) et (d), obtenues en conditions hivernale urbaine (triangles gris) et estivale périurbaine (ronds jaunes). La figure (e) donne le flux solaire UV-C pour chaque condition. La figure (f) donne la distribution de PN au cours de l'évolution estivale périurbaine.

V.3.3. Évolutions des composés organiques sous exposition solaire

Les résultats de la partie précédente ont mis en évidence que les processus induisant le passage de la phase gazeuse à la phase particulaire de précurseurs (nucléation et condensation) sont marqués en été sous exposition solaire. Ceci suggère la présence de processus photochimiques menant à des précurseurs gazeux oxydés et moins volatils. L'évolution au sein de la chambre des COV et COVI identifiés avec la méthodologie actuelle est tout d'abord étudiée. Ensuite, une analyse qualitative vise à discuter la présence de processus photochimiques.

V.3.3.1. Évolutions de certains composés organiques émis par le trafic

La Figure V-16 donne les concentrations initiales et finales des COV (a) et COVI (b) des différentes familles de composés identifiées avec la méthodologie actuelle (alcanes, cycloalcanes, BTEX et autres aromatiques monocycliques, naphtalène). Un facteur de correction de la dilution a été appliqué aux concentrations finales (hachurées). Les résultats correspondent à la condition périurbaine, en hiver dans le noir (rouge), puis en été dans le noir (bleu) et sous exposition solaire (jaune). Dans la condition périurbaine hivernale dans le noir (rouge), les concentrations de COV et COVI ne varient pas entre le début et la fin de l'évolution. En été et dans le noir (bleu), il n'y a pas de tendance marquée pour les COV, mais une hausse marquée est observée pour les COVI lors d'une expérimentation. Enfin, dans la condition estivale sous exposition solaire (jaune), les concentrations de COV de montrent pas de tendance d'évolution nette, mais les concentrations de COVI subissent une hausse marquée.

Les hausses de COVI observées en été pourraient correspondre à des COVI déposés sur les parois, qui seraient relargués vers la phase gazeuse à cause de la hausse des températures dans la chambre, notamment sous exposition solaire. Ce processus a été observé par Zhang et al. (2015), qui ont constaté l'évaporation de vapeurs organiques depuis des parois en Téflon dans une chambre dont la température était élevée de 25 à 45 °C. Ces résultats ne montrent donc pas de tendance significative pouvant expliquer les formations de particules observées précédemment sous exposition solaire. Ceci est cohérent avec les données présentées dans le Chapitre I, indiquant que certains alcanes et BTEX ont des temps de vie atmosphérique de l'ordre de plusieurs heures voire jours.

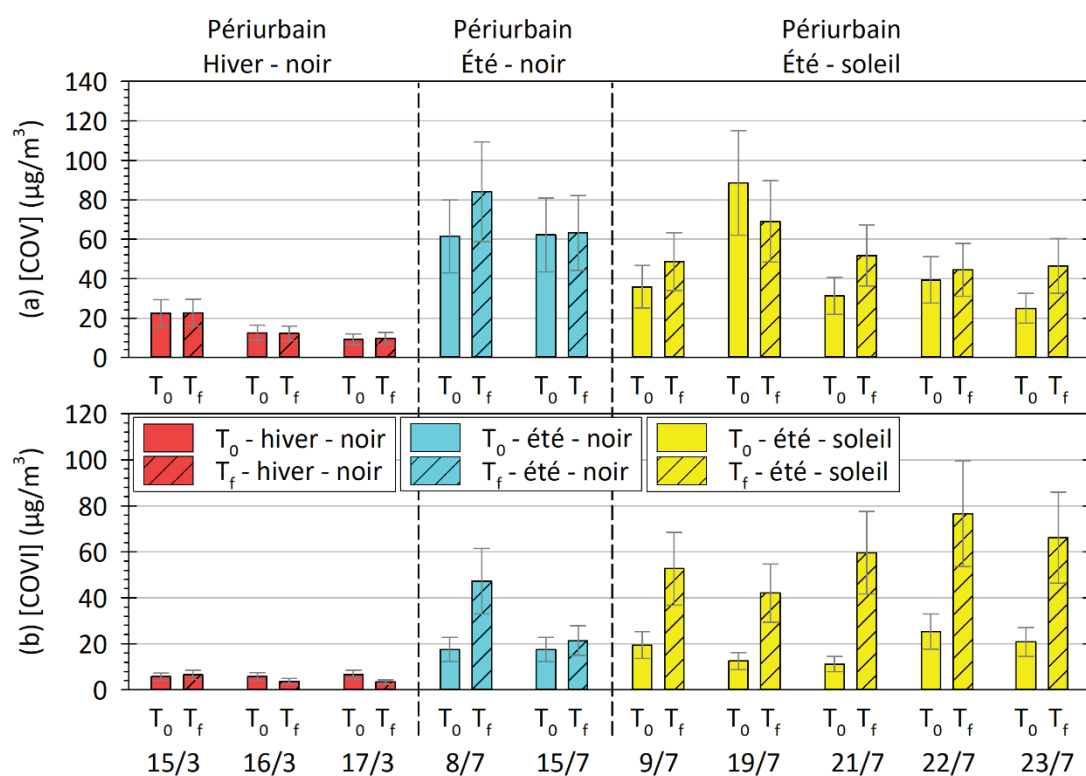


Figure V-16. Concentrations des COV (a) et COVI (b) en début et en fin (hachures) d'évolution, en condition périurbaine, en hiver dans le noir (rouge), en été dans le noir (bleu) et en été sous exposition solaire (jaune).

V.3.3.2. Analyse qualitative des évolutions d'autres composés

Une analyse complémentaire a été menée sur les évolutions périurbaines estivales (noir et soleil) pour discuter du rôle des processus de photooxydation des composés organiques. Les pics des chromatogrammes (à partir du *Total Ion Current* TIC) ont été pseudo-identifiés, puis classés par familles. Celles-ci sont présentées dans le Tableau V.2, en séparant les familles correspondant aux composés avec ou sans atome d'oxygène. Cette étude est qualitative, en raison de l'absence de facteurs de réponse pour la plupart des composés.

Tableau V.2. Familles chimiques des composés pseudo-identifiés à l'aide du TIC pour les prélèvements dans la chambre de simulation mobile en condition *in situ* en zone périurbaine en été.

Classification	Famille
Composés organiques sans atome d'oxygène	Alcanes/cycloalcanes
	Alcènes
	Aromatiques (dont BTEX)
	BTEX
Composés organiques avec atome d'oxygène	Acides
	Alcools
	Aldéhydes
	Cétones
	Esters

Les aires correspondant aux prélèvements dans la chambre en début et en fin d'évolution après correction de la dilution (hachures) sont présentées sur la Figure V-17. Les familles des composés non oxydés sont en nuances de bleus, et les familles des composés oxydés en nuances de vert. Les résultats de la Figure V-17 indiquent que dans le noir et au soleil, les aires des composés non oxydés (en bleu) restent relativement constantes dans le noir et subissent une hausse au soleil (facteur 1,5). Cela est cohérent avec les observations faites ci-dessus (partie V.3.3.1), pouvant correspondre au relargage des parois avec la hausse de température dans la chambre sous exposition solaire. Les aires de composés oxydés (en vert) ne montrent pas de tendance nette dans le noir. En revanche, lors des expérimentations sous exposition solaire, elles augmentent de manière significative pour chacune des expérimentations (facteur 3,2). C'est notamment le cas des aldéhydes dont l'aire augmente de manière marquée (facteur 3,5). Cette hausse pourrait provenir en partie du relargage des parois, comme observé précédemment. Cependant, les aires de composés oxydés augmentent de manière plus marquée que les aires des composés non oxydés (facteur 3,2 contre 1,5). Ceci indique que ces composés oxydés sont en partie formés dans la chambre lors de l'évolution sous exposition solaire. Des processus de photooxydation des composés organiques pourraient induire cette formation, et par ailleurs justifier les hausses de [PN] et [PM] observées précédemment. Ce résultat semble montrer que

dans un contexte périurbain sur un axe chargé en trafic, les processus de photooxydation en conditions représentatives de l'atmosphère peuvent induire une formation significative de particules en nombre et en masse sur une durée de quelques heures. Cependant, pour mieux appréhender la contribution du trafic à la formation des particules secondaires, davantage de contextes *in situ* doivent être étudiés (environnement industriel, zone d'habitation, axe autoroutier par exemple).

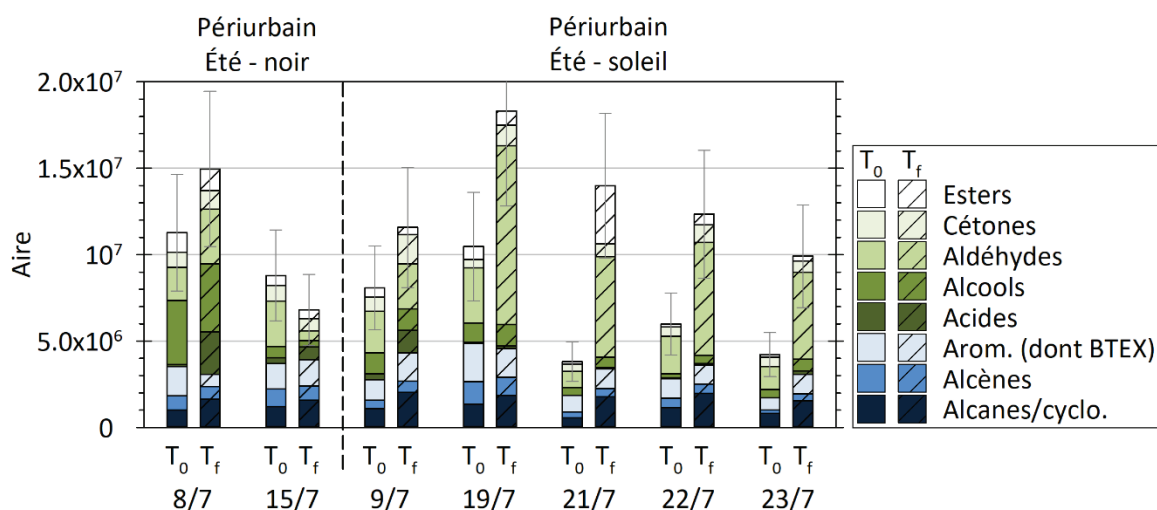


Figure V-17. Répartition par familles chimiques de l'aire du TIC pour les prélèvements dans la chambre mobile lors de la campagne *in situ* estivale en zone périurbaine, dans le noir (gauche) et sous exposition solaire (droite), en début et en fin d'évolution (hachures) après correction de la dilution. Les composés non oxydés sont représentés en nuances de bleu, et les composés oxydés en nuances de vert.

Conclusions du Chapitre V

Ce chapitre a présenté les résultats d'émissions et d'évolution *in situ* des particules, obtenus lors de la campagne hivernale, en zones urbaine et périurbaine, et lors de la campagne estivale en zone périurbaine.

Les résultats d'émissions montrent un impact important de la composition du parc roulant sur les FE de particules et carbone-suie. Il apparaît que la présence de PL, bus et cars anciens, ainsi que de VUL, semble être un facteur impactant les émissions. La comparaison avec d'autres études *in situ*, basées sur la même méthodologie expérimentale, met en évidence un impact négligeable de la nature du site de mesure (urbain, périurbain, site ouvert ou fermé) sur les FE. Ceci indique que la méthodologie actuelle, basée sur le NO ou les NO_x comme traceurs, permet de s'affranchir efficacement des perturbations liées aux sources externes et à la dilution atmosphérique. Cette comparaison montre ainsi que la méthodologie de mesure *in situ* répond à son objectif, qui est de caractériser l'impact des conditions de conduite et de la composition du parc sur les émissions de polluants. Aussi, les émissions de COV et COVI diffèrent de celles mesurées dans d'autres études, ce qui vient *a priori* de la méthodologie de quantification utilisée ici, qui inclut davantage de composés (notamment les alcanes ramifiés). Le fait de ne pas quantifier ces composés pourrait induire une sous-estimation des émissions de COV et COVI. Les mesures d'émissions *in situ* montrent donc un potentiel important pour caractériser les émissions du parc roulant dans de vraies conditions de conduite. Des analyses régulières, sur des sites variables (pour diversifier le parc roulant), permettraient d'avoir un jeu de données conséquent sur lequel réaliser des analyses statistiques pour étudier plus précisément la contribution de chaque type de véhicules sur les émissions. Cette méthodologie pourrait notamment renforcer les connaissances sur les émissions de particules hors échappement, ce qui représente un enjeu fort du fait de l'électrification du parc.

Ce chapitre présente également le développement et l'application de la méthodologie de mesure *in situ* des évolutions de particules, notamment avec la construction, la caractérisation et l'utilisation d'une chambre de simulation mobile. Les premiers résultats d'évolution *in situ*, obtenus en hiver en zones urbaine et périurbaine, et en été en zone périurbaine, montrent des tendances d'évolutions très différentes selon les conditions étudiées. Tout d'abord, les évolutions réalisées dans le noir sont associées à des processus physiques peu marqués, induisant une hausse de la masse particulaire inférieure à 1 µg/m³ et une hausse du nombre de particules inférieure à 10³ #/cm³. Ces hausses viennent principalement du grossissement de particules initialement indétectables par le SMPS. Par ailleurs, lors des études sous expositions solaire, des processus nets ont été observés. Ils induisent par nucléation une formation de particules de l'ordre de 10⁴ #/cm³ en été. La masse particulaire augmente également sous ces conditions, d'en moyenne 3 µg/m³ en été. Il apparaît que les précurseurs organiques du trafic routier quantifiés avec la méthodologie actuelle ne semblent pas être les principaux contributeurs à l'évolution des particules par condensation ou nucléation. Ces processus pourraient être liés à des précurseurs du trafic routier non quantifiés avec la méthodologie actuelle, ou bien à des précurseurs des sources externes. Ceci montre l'importance de considérer la complexité chimique de l'environnement dans lequel les particules du trafic routier évoluent. Enfin, la formation de composés oxydés au cours de l'évolution témoigne de la présence de processus de photooxydation dans ces conditions représentatives de l'atmosphère.

Conclusions générales

Synthèse des résultats

Le premier objectif de ce travail de thèse portait sur l'étude des émissions et évolutions des particules et précurseurs au laboratoire, dans des conditions contrôlées. Ceci visait à mettre en avant les spécificités de différents paramètres, comme les conditions de conduite, la catégorie de véhicule, la motorisation et les technologies de dépollutions (à travers la norme Euro).

La première partie de cet objectif consistait à développer la méthodologie de quantification des précurseurs organiques, dont une partie est généralement exclue des inventaires d'émission en raison des difficultés méthodologiques actuelles. Une méthodologie visant à quantifier les alcanes linéaires et ramifiés, notamment des COVI et COSV, a été développée et testée. Elle est associée à un temps de traitement court, et entraîne une surestimation d'alcanes raisonnable de l'ordre d'un facteur 1,2 à 1,3 pour les véhicules diesel et essence. La surestimation est plus élevée pour la motorisation GNV, de l'ordre de 4. Ces surestimations ont pu être corrigées dans la suite de ce travail. Par ailleurs, l'influence des conditions de température et de dilution des gaz d'échappement sur la répartition entre les phases gazeuse et particulaire de précurseurs organiques a été étudiée. L'impact des conditions expérimentales mises en œuvre au laboratoire sur cette répartition a été quantifié avec une équation donnant le pourcentage de la phase particulaire de chaque composé. Ceci a notamment été appliqué pour comparer les prélèvements qui ont été réalisés avec et sans filtre en amont des cartouches.

La seconde partie de cet objectif concerne l'étude des émissions pour différents types de véhicules. Tout d'abord, les COV, COVI et COV correspondant aux familles des alcanes (linéaires et ramifiés), des cycloalcanes, des BETX et d'autres composés aromatiques monocycliques, et du naphthalène ont été quantifiés pour un total de 21 véhicules (Euro 3 à Euro 6, VP et VUL, de motorisation diesel, essence et GNV). Par ailleurs, l'étude approfondie des émissions a été réalisée sur les véhicules les plus récents, associés à un manque spécifique de connaissances (VP Euro 6 diesel et essence, VUL et véhicules GNV).

Les résultats de cette étude ont montré des émissions en général plus importantes en conditions de conduite urbaine avec démarrage à froid. Les VUL sont également associés à des émissions nettement plus importantes par rapport aux VP (10 à 100 fois). De plus, les émissions de précurseurs organiques ont été nettement diminuées (facteur 16 pour les COV) pour les véhicules diesel les plus récents. Pour les véhicules essence, l'évolution des normes, motorisations (PFI ou ID) et technologies (FAP) ne semble pas avoir d'impact sur les émissions de précurseurs organiques. Aussi, les VP essence émettent davantage de COV que les VP diesel récents (1 à 2 ordres de grandeur). Les émissions de particules sont par ailleurs du même ordre pour les véhicules récents de ces deux motorisations. Cette partie a également mis en évidence un potentiel impact significatif de la motorisation GNV. Cette motorisation émet notamment d'importantes quantités de particules ultrafines, de diamètre majoritairement inférieur à 23 nm, et donc non détectables avec la méthode réglementaire. Ces particules peuvent avoir un impact du fait de leur petites tailles, et des quantités émises (environ 100 fois plus que les VP diesel et essence équivalents).

Enfin, ce premier objectif visait à caractériser les processus physiques mis en jeu en conditions contrôlées lors de l'évolution des particules de différents types de véhicules. Une méthodologie de correction des dépôts aux parois des particules a tout d'abord été développée, caractérisée puis appliquée. Les évolutions des particules ont ensuite été étudiées pour l'ensemble des véhicules testés. Les évolutions ont eu lieu dans le noir et dans l'air propre, pour mettre en avant les spécificités de

chaque véhicule. Ensuite, les évolutions ont été caractérisées sous exposition solaire. Une étude préliminaire a également été menée pour discuter l'impact de l'air ambiant sur les évolutions.

Les résultats d'évolution dans le noir ont montré que la hausse de masse particulaire pour la motorisation diesel avait été nettement réduite (2 ordres de grandeur) depuis la mise en place des FAP. Le potentiel de formation est désormais inférieur à celui des véhicules essence et GNV équivalents. De plus, il a été montré que le nombre de particules pouvait augmenter lorsque les concentrations initiales étaient faibles, en raison du grossissement de particules initialement trop petites pour être mesurées. Lorsque la concentration initiale dépasse un seuil ($[8-9] \times 10^4 \text{ \#}/\text{cm}^3$ pour les véhicules diesel et $1,5 \times 10^4 \text{ \#}/\text{cm}^3$ pour les véhicules essence et GNV), cette hausse est compensée par la coagulation, qui induit une baisse du nombre de particules. Par ailleurs, les études sous exposition solaire ont mis en évidence le besoin de réaliser des expérimentations complémentaires associées à des concentrations en précurseurs et oxydants suffisantes pour que les processus photochimiques mis en jeu induisent des effets significatifs sur les concentrations de particules. Enfin, l'étude préliminaire avec de l'air ambiant a montré que les processus mis en jeu étaient différents en présence d'air ambiant. Il apparaît ainsi que les processus d'évolutions dépendent des interactions entre les composés issus de l'échappement d'une part, et les composés ambiants d'autre part. Ceci montre notamment l'intérêt d'étudier les évolutions de particules dans des conditions représentatives de l'atmosphère.

Le second objectif de ce travail de thèse était d'étudier les émissions et évolutions de particules, pour un parc roulant diversifié et en conditions réelles. Ceci a été réalisée avec des expérimentations *in situ*, réalisées en bord de route en zones urbaine et périurbaine, en hiver et en été.

L'étude des émissions *in situ* de particules et précurseurs pour un parc réel en circulation a été réalisée en zone périurbaine, en conditions hivernale et estivale. Le parc caractérisé est très majoritairement composé de VP (environ 90 %), puis de VUL (5-10 %) et PL-bus-cars. Les véhicules sont dans l'ensemble plus récents que ceux du parc français global (référence 2019).

Les facteurs d'émission quantifiés sont de l'ordre de $10^{13} \text{ \#}/\text{véh}/\text{km}$ pour les PN et de 5 à 20 mg/véh/km pour les PM et le BC. Ces émissions ont été comparées avec celles d'autres études *in situ*, et les résultats montrent une influence négligeable de la nature du site de mesure. Une bonne corrélation a été observée entre les facteurs d'émission quantifiés et le parc caractérisé pour deux sites de mesures différents (un site périurbain ouvert et un tunnel urbain). Ceci montre que la méthodologie de mesure des émissions *in situ*, basée sur le NO ou les NO_x comme traceurs, est bien adaptée pour mettre en avant l'impact du parc sur les émissions. Notamment, la présence de PL, bus et cars anciens, ainsi que la présence de VUL, semble induire une hausse marquée des émissions de particules, COV et COVI.

Ensuite, un développement méthodologique a été réalisé pour étudier les évolutions *in situ* des particules. Une chambre de simulation atmosphérique mobile a été conçue, construite et caractérisée. Cette chambre de 4 m³ est associée à un temps de mélange de 5 min, et les fuites sont à + 5 Pa de 0,23 % vol/h. Les dépôts aux parois ont été corrigés avec la méthodologie développée pour la chambre de 8 m³, adaptée aux dimensions de la chambre mobile. Le protocole d'étude *in situ* des évolutions a été développé, testé, puis appliqué lors de la campagne hivernale en zones urbaine et périurbaine et lors de la campagne estivale en zone périurbaine.

Les résultats d'évolution *in situ* ont montré des tendances très différentes selon les conditions. Dans le noir, les processus mis en jeu sont relativement similaires en zones urbaine et périurbaine, et en conditions estivale ou hivernale. Une légère hausse du nombre et de la masse de particules est observée, et peut être expliquée par le grossissement de particules initialement indétectables. Lors des évolutions sous exposition solaire, les processus mis en jeu étaient marqués. En été, l'exposition solaire a induit des hausses très nettes de particules ($10^4 \text{ \#}/\text{cm}^3$ et $3 \text{ \mu g}/\text{m}^3$ de particules formées). Un pic de nucléation significatif a été observé dans cette condition, et la condensation semblait prédominante en seconde partie d'évolution. Ces processus semblent être dus à des processus de photooxydation, observés dans les conditions représentatives de l'atmosphère. Une analyse complémentaire a indiqué que les précurseurs principalement mis en jeu n'étaient pas ceux du trafic routier identifiés avec la méthodologie actuelle. Il pourrait s'agir d'autre précurseurs du trafic routier, non identifiés avec la méthodologie actuelle, ainsi que de précurseurs de sources externes.

Les études réalisées d'une part au laboratoire et d'autre part *in situ* en bord de route ont apporté des résultats complémentaires sur la contribution du trafic routier à la pollution particulaire. L'étude de véhicules spécifiques a permis de montrer que les VP diesel et essence les plus récents avaient des émissions de particules comparables, nettement inférieures à celles de la motorisation GNV. La motorisation essence présente un potentiel de formation de particules secondaires important du fait d'importantes émissions de précurseurs organiques. De plus, les VUL sont associés à des émissions nettement supérieures à celles des VP. Ces émissions importantes, associées à celles des PL, bus et cars semblent impacter les émissions de particules et précurseurs organiques quantifiées *in situ* pour un parc diversifié. Aussi, l'étude des évolutions *in situ* a permis de montrer que des processus significatifs pouvaient être observés dans des conditions représentatives de l'atmosphère ambiante. Il apparaît d'ailleurs que l'environnement d'évolution pouvait contribuer très nettement aux processus d'évolution mis en jeu. Les études en conditions représentatives apportent ainsi une vision complémentaire aux études réalisées en conditions contrôlées. Leur développement pourrait permettre de mieux prendre en compte la diversité du parc et la complexité chimique de l'atmosphère.

Perspectives

En perspective de ce travail de thèse, le développement de certains aspects méthodologiques pourrait être réalisé pour renforcer les résultats obtenus ici. Tout d'abord, la méthodologie de quantification des précurseurs organiques pourrait être étendue à davantage de composés. Certaines familles comme les alcènes ou des composés carbonylés pourraient être incluses, ainsi que des précurseurs associés à d'autres sources (biogéniques ou industriels par exemple). En outre, l'étude des COSV pourrait être complétée avec les prélèvements sur filtres quartz. Le développement méthodologique associé doit définir les conditions de prélèvement (débit, support), la méthode d'extraction (choix du solvant notamment), et la méthode de quantification (chromatographie, étalonnage).

De plus, il apparaît qu'il est important de mieux caractériser les émissions des véhicules GNV, dont l'impact pourrait être sous-estimé. Notamment, des études similaires, incluant les particules les plus fines non mesurées par la réglementation, pourraient être réalisées sur des bus GNV. Leur développement en zone urbaine, conjointement aux surémissions constatées pour les véhicules de plus gros gabarits, suggèrent un impact potentiel de cette motorisation sur la qualité de l'air urbaine.

Par ailleurs, il paraît intéressant de compléter, en continuité de ce travail de thèse, l'étude des émissions *in situ*. Les résultats représentatifs de cette méthodologie permettraient, avec des jeux de données conséquents, de réaliser des analyses statistiques mettant en lumière la contribution de chaque type de véhicules sur les émissions. En outre, les mesures *in situ* permettraient de caractériser les émissions de polluants hors échappement. Un développement méthodologique, basé sur un traceur complémentaire adapté à ces polluants, permettrait de rendre compte de leurs émissions dans un contexte d'électrification croissante du parc roulant.

Enfin, les études des évolutions *in situ* avec la chambre de simulation mobile pourraient être développées et mises en œuvre dans davantage de contextes (lieu, nature des routes, saisons). Cette méthodologie pourrait en outre être appliquée à différentes sources polluantes. Par exemple, le déplacement de la chambre en zones portuaires ou aéroportuaires permettrait d'étudier la contribution d'autres secteurs à la pollution secondaire.

Annexes

Annexe 1. Calcul d'incertitudes associées à la correction des pertes par fuites et dépôts aux parois.

Équation A1.1. Coefficient de dépôts aux parois des particules, et incertitude associée.

$$\beta_i = \frac{1}{L} \times \left[\frac{8 \times \sqrt{k_e D_i}}{\pi} + v_i \times \coth \left(\frac{\pi v_i}{4 \times \sqrt{k_e D_i}} \right) \right]$$

$$\Delta \beta_i = \frac{1}{L} \times \left[\frac{4}{\pi} \times \sqrt{\frac{D}{k_e}} + \frac{\pi v^2}{2\sqrt{D}} \times k_e^{\frac{3}{2}} \times \frac{1}{\left(e^{\frac{\pi v_i}{4 \times \sqrt{k_e D_i}}} - e^{-\frac{\pi v_i}{4 \times \sqrt{k_e D_i}}} \right)^2} \right] \times \Delta k_e$$

Équation A1.2. Nombre de particules déposées sur les parois par gamme de diamètre, et incertitude associée.

$$n_{i,simulation}(t) = n_{i,mesure}(t_0) \times e^{-(\alpha + \beta_i) \times t}$$

$$\Delta n_{i,simulation}(t) = [-t \times n_{i,simulation}(t)] \times [\Delta \alpha + \Delta \beta_i]$$

Équation A1.3. Nombre de particules par gamme de diamètre après correction des dépôts, et incertitude associée.

$$n_{i,correction}(t) = n_{i,mesure}(t) + n_{i,mesure}(t_0) - n_{i,simulation}(t)$$

$$\Delta n_{i,correction}(t) = 2 \times \Delta n_{i,mesure}(t_0) + \Delta n_{i,simulation}(t)$$

Équation A1.4. Nombre total particules en nombre après correction des dépôts, et incertitudes associées.

$$PN = \frac{\sum_i n_{i,correction}(t)}{64} \quad \& \quad \Delta PN = \frac{\sum_i \Delta n_{i,correction}(t)}{64}$$

Liste des constants et termes utilisés :

- i : gamme de diamètre
- k_e : coefficient de *eddy diffusivity*
- Δk_e : précision sur la valeur de k_e obtenue
- D : diffusivité brownienne
- v : vitesse terminale de sédimentation
- L : longueur du côté des chambres

Annexe 2. Facteurs d'émission des COV, COVI et COSV obtenus au laboratoire.

Tableau A2. Facteurs d'émission des COV, COVI et COSV par famille pour les VP et VUL diesel, essence et GNV en conditions Urb_Fr (UF), Urb_Ch (UC), RD et MW.

	COV							COVI				COSV
	Alcanes	Cyclo- alcanes	Benz.	Tolu.	Éthyl- benz.	Xylènes	Aroma- tiques	Alcanes	Cyclo- alcanes	Aroma- tiques	Naphta- -lène	Alcanes
Véhicules diesel												
FE (mg/km)												
VP-Dies-E3												
UF	[2,18- 2,23]	[0,63- 0,65]	[0,77- 0,87]	[0,25- 0,32]	[0,1- 0,11]	[0,22- 0,24]	[0,65- 0,82]	[0,15- 0,35]	[0,05- 0,22]	[<LD- 0,09]	[0,02- 0,05]	[0,71- 1,97]
MW	[1,38- 1,46]	[0,21- 0,23]	[0,13- 0,16]	[0,05- 0,05]	[0,03- 0,03]	[0,07- 0,08]	[0,45- 0,55]	[0,26- 0,29]	[0,15- 0,17]	[<LD- 0,03]	[0,04- 0,05]	[0,45- 2,16]
VP-Dies-E4												
UF	[0,38- 2,63]	[0,17- 0,6]	[0,73- 0,82]	[0,13- 0,25]	[0,06- 0,17]	[0,15- 0,47]	[0,11- 1,58]	[0,03- 0,12]	[0,02- 0,02]	[<LD- <LD]	[<LD- 0,04]	[0,13- 0,42]
UC	[2,08- 2,59]	[0,43- 0,51]	[0,46- 0,51]	[0,1- 0,12]	[0,05- 0,06]	[0,18- 0,22]	[0,72- 0,84]	[0,33- 0,4]	[0,24- 0,31]	[<LD- <LD]	[0,11- 0,13]	[0,35- 0,46]
RD	[0,67- 0,69]	[0,1- 0,1]	[0,08- 0,1]	[0,02- 0,03]	[0,02- 0,02]	[0,05- 0,06]	[0,12- 0,17]	[0,1- 0,12]	[0,06- 0,08]	[<LD- <LD]	[0,04- 0,04]	[0,13- 0,36]
MW	[0,78- 1,56]	[0,11- 0,18]	[0,2- 0,21]	[0,06- 0,07]	[0,05- 0,06]	[0,13- 0,17]	[0,42- 0,67]	[0,07- 0,42]	[<LD- 0,27]	[<LD- <LD]	[0,05- 0,15]	[0,53- 0,58]
VP-Dies-E5-FAPadd-#2												
UF	[0,04- 0,18]	[0,13- 0,19]	[0,41- 0,55]	[0,04- 0,09]	[<LD- <LD]	[<LD- 0,02]	[<LD- <LD]	[0,03- 0,05]	[<LD- <LD]	[<LD- <LD]	[<LD- <LD]	[0,27- 0,37]
UC	[0,13- 2,14]	[0,13- 0,66]	[0,24- 0,5]	[0,04- 0,1]	[<LD- 0,03]	[<LD- 0,1]	[<LD- 0,16]	[0,08- 0,16]	[<LD- <LD]	[<LD- <LD]	[<LD- 0,02]	[0,35- 0,49]
RD	[0,29- 0,41]	[0,09- 0,12]	[0,18- 0,22]	[0,04- 0,05]	[0,01- 0,01]	[0,02- 0,03]	[<LD- 0,11]	[0,05- 0,08]	[<LD- <LD]	[<LD- <LD]	[<LD- 0,01]	[0,2- 1,76]
MW	[0,003- 0,25]	[<LD- 0,04]	[0,07- 0,11]	[0,02- 0,02]	[<LD- 0,005]	[<LD- 0,01]	[<LD- <LD]	[0,02- 0,05]	[<LD- <LD]	[<LD- <LD]	[<LD- <LD]	[0,09- 1,1]
VP-Dies-E5-FAPcat												
UF	[6,55- 10,56]	[1,63- 2,75]	[0,77- 1,19]	[0,28- 0,36]	[0,09- 0,1]	[0,31- 0,38]	[1,18- 1,24]	[0,11- 0,16]	[0,06- 0,2]	[<LD- <LD]	[0,01- 0,02]	[0,55- 2,63]
MW	[0,11- 0,14]	[0,01- 0,02]	[0,04- 0,07]	[0,01- 0,02]	[<LD- <LD]	[<LD- 0,01]	[<LD- <LD]	[0,05- 0,26]	[0,03- 0,17]	[<LD- 0,04]	[0,004- 0,01]	[0,49- 3,84]
VP-Dies-E6-FAPadd-SCR												
UF	[<LD- 0,09]	[<LD- 0,04]	[0,03- 0,27]	[0,01- 0,01]	[<LD- <LD]	[<LD- <LD]	[<LD- <LD]	[0,01- 0,04]	[<LD- <LD]	[<LD- <LD]	[<LD- <LD]	[0,06- 0,24]
UC	[<LD- 0,24]	[<LD- <LD]	[0,02- 0,04]	[<LD- <LD]	[<LD- <LD]	[<LD- <LD]	[<LD- <LD]	[0,01- 0,07]	[<LD- <LD]	[<LD- <LD]	[<LD- <LD]	[0,1- 5,11]

RD	[<LD-0,04]	[<LD-<LD]	[0,01-2,86]	[<LD-0,02]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[0,01-0,01]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[0,01-0,1]
MW	[<LD-0,1]	[<LD-<LD]	[0,04-0,62]	[<LD-0,01]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[0,01-0,03]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[0,002-0,4]

VP-Dies-E6-FAPcat-LNT-#1

UF	[<LD-0,08]	[<LD-0,01]	[0,17-0,22]	[<LD-0,01]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[0,01-0,01]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[0,08-0,27]
UC	[0,08-0,11]	[0,01-0,01]	[0,02-0,03]	[<LD-0,01]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-0,002]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[0,17-0,2]
RD	[0,002-0,03]	[<LD-<LD]	[0,01-0,01]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[0,003-0,003]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[0,05-0,12]
MW	[0,003-0,03]	[<LD-<LD]	[0,02-0,02]	[<LD-0,01]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-0,005]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[0,07-0,19]

VP-Dies-E6-FAPcat-LNT-#2

UF	[0,002-0,06]	[0,01-0,02]	[0,08-0,11]	[0,01-0,02]	[<LD-<LD]	[<LD-0,02]	[<LD-<LD]	[<LD-0,002]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[0,002-0,51]
UC	[<LD-0,09]	[0,01-0,01]	[0,02-0,02]	[<LD-0,01]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-0,003]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[0,16-1,16]
RD	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[0,004-0,01]	[<LD-0,003]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-0,01]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[0,05-0,22]
MW	[<LD-0,002]	[<LD-<LD]	[0,01-0,08]	[<LD-0,01]	[<LD-<LD]	[<LD-0,02]	[<LD-<LD]	[<LD-0,01]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-0,49]

VUL-Dies-E6-FAPcat-LNT-#1

UF	[0,07-0,95]	[0,06-0,4]	[0,61-1,43]	[0,04-0,13]	[<LD-<LD]	[<LD-0,08]	[<LD-<LD]	[0,01-0,33]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[0,23-1,99]
UC	[0,47-0,66]	[0,18-0,24]	[0,37-0,6]	[0,02-0,03]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[0,13-0,84]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[0,85-2,37]
RD	[0,03-0,11]	[<LD-<LD]	[0,03-0,04]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[0,06-0,66]	[<LD-0,05]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[0,23-1,47]
MW	[0,03-0,04]	[<LD-<LD]	[0,04-0,05]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[0,11-0,19]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[0,34-0,76]

VUL-Dies-E6-FAPcat-LNT-#2

MW	[0,09-0,36]	[<LD-0,02]	[0,08-0,11]	[0,02-0,03]	[<LD-<LD]	[<LD-0,03]	[<LD-<LD]	[<LD-0,06]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-0,4]
----	-------------	------------	-------------	-------------	-----------	------------	-----------	------------	-----------	-----------	-----------	-----------

Véhicules essence FE (mg/km)

VP-Ess-E3

UF	[7,33-8,33]	[0,44-0,5]	[3,17-3,37]	[6,11-6,27]	[1,48-1,85]	[6,96-8,46]	[1,78-2,99]	[0,05-0,13]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[0,04-0,05]	[0,45-1,28]
MW	[0,001-0,04]	[<LD-<LD]	[0,01-0,01]	[0,002-0,01]	[0,001-0,003]	[0,01-0,02]	[<LD-<LD]	[<LD-0,03]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-1,31]

VP-Ess-E4

UF	[36,55-36,55]	[0,42-0,42]	[13,89-13,89]	[15,63-15,63]	[3,57-3,57]	[22,56-22,56]	[25,35-25,35]	[0,06-0,06]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[0,79-0,79]	[0,004-0,004]
----	---------------	-------------	---------------	---------------	-------------	---------------	---------------	-------------	-----------	-----------	-------------	---------------

UC	[0,08-2,4]	[<LD-<LD]	[0,03-0,96]	[0,03-0,09]	[0,01-0,05]	[0,06-0,35]	[<LD-0,61]	[0,14-0,21]	[<LD-0,03]	[<LD-<LD]	[0,01-0,03]	[0,15-0,27]
RD	[0,001-0,002]	[<LD-<LD]	[0,01-0,01]	[0,02-0,02]	[0,01-0,01]	[0,04-0,08]	[<LD-0,1]	[0,03-0,09]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-0,01]	[0,004-0,25]
MW	[0,97-2,58]	[<LD-<LD]	[0,23-1,16]	[0,18-0,57]	[0,05-0,14]	[0,23-0,6]	[0,15-0,69]	[0,07-0,2]	[<LD-0,02]	[<LD-<LD]	[<LD-0,11]	[0,08-0,49]

VP-Ess-E5

MW	[0,19-0,19]	[<LD-<LD]	[0,07-0,07]	[0,07-0,07]	[0,03-0,03]	[0,12-0,12]	[0,03-0,03]	[0,13-0,13]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[0,14-0,14]
----	-------------	-----------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-----------	-----------	-----------	-------------

VP-EssID-E5-#1

UF	[47,73-81,3]	[0,83-1,51]	[10,17-15,02]	[13,22-17,74]	[7,25-11,48]	[35,61-52,48]	[56,04-102,63]	[0,06-0,1]	[<LD-0,08]	[<LD-<LD]	[0,06-2,1]	[0,07-0,36]
UC	[5,44-7,14]	[<LD-<LD]	[3,41-4,35]	[0,62-0,92]	[0,05-0,1]	[0,65-0,99]	[0,31-0,67]	[0,03-0,47]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[0,07-0,09]	[0,07-0,33]
RD	[2,92-4,48]	[0,02-0,03]	[1,52-2,13]	[0,69-0,73]	[0,23-0,26]	[1,81-2,46]	[2,46-3,75]	[0,06-0,19]	[0,04-0,07]	[<LD-<LD]	[0,25-0,35]	[0,09-0,28]
MW	[2,94-8,23]	[0,01-0,21]	[1,13-2,36]	[0,55-1,54]	[0,13-0,54]	[0,86-3,34]	[0,97-6,38]	[0,01-0,05]	[<LD-0,02]	[<LD-<LD]	[0,14-0,43]	[0,003-0,11]

VP-EssID-E5-#2

UF	[3,33-6,55]	[0,13-0,33]	[2,45-5,07]	[2,65-6,48]	[0,5-1]	[2,79-6,64]	[1,27-3,69]	[0,05-0,21]	[<LD-0,06]	[<LD-<LD]	[<LD-0,01]	[0,01-0,44]
UC	[0,14-3,68]	[<LD-0,14]	[0,06-2,91]	[0,06-4,46]	[0,02-0,71]	[0,12-3,88]	[0,21-1,42]	[0,01-0,08]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[0,02-0,04]	[0,01-4,49]
RD	[0,001-0,26]	[<LD-<LD]	[0,01-0,06]	[0,01-0,15]	[0,004-0,04]	[0,02-0,38]	[<LD-0,53]	[0,003-0,09]	[<LD-0,01]	[<LD-<LD]	[<LD-0,06]	[0,005-0,2]
MW	[0,18-0,24]	[<LD-<LD]	[0,03-0,05]	[0,03-0,08]	[0,01-0,02]	[0,07-0,2]	[<LD-0,17]	[<LD-0,04]	[<LD-0,02]	[<LD-<LD]	[<LD-0,01]	[0,003-0,23]

VP-EssID-E6-FAP-#1

UF	[2,54-11,68]	[0,1-0,82]	[1,12-3,47]	[3,84-15,33]	[<LD-<LD]	[2,47-10,62]	[1,94-7,42]	[0,003-0,05]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[0,03-0,1]	[0,01-0,23]
UC	[0,001-17,82]	[<LD-1,14]	[0,01-3,57]	[0,01-28,64]	[<LD-<LD]	[<LD-19,85]	[<LD-12,31]	[0,02-0,03]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-0,1]	[0,1-0,29]
RD	[<LD-0,03]	[<LD-<LD]	[<LD-0,01]	[<LD-0,05]	[<LD-<LD]	[<LD-0,06]	[<LD-<LD]	[0,01-0,02]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[0,01-0,1]
MW	[0,05-0,09]	[<LD-<LD]	[0,02-0,06]	[0,04-0,08]	[<LD-<LD]	[0,04-0,07]	[<LD-<LD]	[0,01-0,03]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[0,06-0,16]

VP-EssID-E6-FAP-#2

UF	[0,7-6,29]	[<LD-0,07]	[<LD-2,13]	[0,31-5,61]	[0,14-1,95]	[0,87-9,39]	[1,45-15,35]	[<LD-0,02]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-0,57]	[<LD-0,53]
UC	[<LD-0,89]	[<LD-<LD]	[0,09-2,11]	[0,01-1,61]	[<LD-0,09]	[<LD-1,29]	[<LD-0,71]	[<LD-0,01]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-0,12]	[0,07-0,12]
RD	[0,001-0,001]	[<LD-<LD]	[<LD-0,01]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[0,003-0,02]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[0,01-0,11]

MW	[0,002-0,06]	[<LD-<LD]	[0,01-0,07]	[0,01-0,1]	[<LD-0,03]	[0,03-0,14]	[<LD-<LD]	[<LD-0,03]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[0,01-0,59]
----	--------------	-----------	-------------	------------	------------	-------------	-----------	------------	-----------	-----------	-----------	-------------

VP-EssID-E6-FAP-#4

UF	[1,42-4,31]	[0,02-0,03]	[0,71-1,4]	[0,83-1,68]	[0,07-0,12]	[0,21-0,34]	[0,03-0,07]	[0,02-0,09]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[0,78-1,08]
UC	[0,97-1,22]	[<LD-0,01]	[0,07-0,2]	[0,17-0,41]	[0,03-0,05]	[0,11-0,18]	[<LD-<LD]	[0,02-0,06]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[0,48-0,85]
RD	[0,03-0,36]	[<LD-<LD]	[0,02-0,03]	[0,06-0,1]	[0,01-0,02]	[0,03-0,08]	[<LD-<LD]	[<LD-0,02]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[0,19-0,29]
MW	[0,24-2,87]	[<LD-0,02]	[0,03-0,43]	[0,07-0,18]	[0,01-0,02]	[0,05-0,07]	[<LD-<LD]	[<LD-0,07]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[0,16-1,03]

VUL-Ess-E6

UF	[155,6-192,1]	[1,09-1,36]	[119,2-129,5]	[90,71-102,18]	[5,06-6,51]	[23,74-31,04]	[4,96-7,12]	[0,004-0,02]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[0,13-0,14]
UC	[93,14-156,82]	[0,56-0,95]	[98,28-140,24]	[72,87-95,01]	[4,45-4,95]	[25,63-37,12]	[4,95-6,51]	[0,003-0,07]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[0,1-0,16]

Véhicules GNV

FE (mg/km)

VP-GNV-E6

UF	[0,001-0,002]	[<LD-<LD]	[0,01-0,02]	[<LD-0,02]	[<LD-0,01]	[<LD-0,05]	[<LD-<LD]	[<LD-0,07]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[0,47-0,57]
UC	[<LD-0,001]	[<LD-<LD]	[<LD-0,003]	[<LD-0,01]	[<LD-<LD]	[<LD-0,03]	[<LD-<LD]	[0,02-0,02]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[0,15-0,34]
RD	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-0,002]	[<LD-0,003]	[<LD-0,003]	[<LD-0,01]	[<LD-<LD]	[<LD-0,03]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[0,07-0,23]
MW	[<LD-0,001]	[<LD-<LD]	[<LD-0,01]	[<LD-0,01]	[<LD-<LD]	[<LD-0,03]	[<LD-<LD]	[0,01-0,13]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[0,03-0,55]

VUL-GNV-E6

UF	[0,09-1,39]	[<LD-0,04]	[0,02-0,12]	[0,04-0,11]	[0,01-0,04]	[0,09-0,23]	[<LD-<LD]	[0,05-0,35]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[2,05-16,41]
UC	[0,79-1,15]	[<LD-0,03]	[0,09-0,11]	[0,03-0,06]	[0,02-0,03]	[0,1-0,14]	[<LD-0,09]	[0,47-0,75]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[4,21-4,92]
RD	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]
MW	[<LD-0,02]	[<LD-<LD]	[0,02-0,03]	[0,01-0,02]	[<LD-<LD]	[0,02-0,03]	[<LD-<LD]	[0,07-0,08]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[<LD-<LD]	[0,73-1,72]

Annexe 3. Facteurs d'émission des particules et composés gazeux obtenus au laboratoire.

Tableau A3. Facteurs d'émission du CO₂, du CH₄, du CO, des NO_x, des PN, des PM, et pourcentage de PN supérieures à 10 et 23 nm, pour des VP et VUL Euro 6, en conditions urbaine avec démarrage à froid (phase 1 des WLTC_Fr).

FE CO ₂ (g/km)	FE CH ₄ (mg/km)	FE CO (mg/km)	FE NO _x (mg/km)	FE PN (#/km)	FE PM (mg/km)	% PN >10nm	% PN >23nm
VP-DiesI-E6-FAPcat-LNT-#2							
143±15	3,8±0,2	194±35	152±31	1,7x10 ¹⁰	5,0x10 ⁻³	88	18
VP-EssID-E6-FAP-#4							
166±2	24±1,6	836±71	79±7	(5,5±1,7)x10 ⁹	(3,8±0,8)x10 ⁻³	72±2	47±4
VP-GNV-E6							
150±9	107,1±3,8	196±140	28±15	(1,7±0,8)x10 ¹²	(7,7±3,3)x10 ⁻²	46±2	4±1
VUL-Dies-E6-FAPcat-LNT-#2							
254±5	29,7±1,4	276±84	250±29	(6,4±0,8)x10 ¹²	5,7±1,7	92±1	74±7
VUL-Ess-E6							
428±23	518,4±69,8	(89±1)x10 ³	27±15	(6,6±2)x10 ¹²	5±1,5	93±1	77±2
VUL-GNV-E6							
341±18	2299±764	841±174	1266±409	(3,9±1,8)x10 ¹¹	(7,8±2,8)x10 ⁻²	77±4	31±9

Annexe 4. Concentrations du fond ambiant, Δ de concentration et facteurs d'émissions du NO, des particules et des composés organiques obtenus *in situ*.

Tableau A4. Valeurs minimales et maximales des concentrations du fond ambiant, des Δ de concentration et des FE du traceur NO, des particules et de composés organiques lors des campagnes périurbaine en hiver et en été.

Fond ambiant (#/cm ³ ou µg/m ³)		Δ de concentration (#/cm ³ ou µg/m ³)		FE (#/véh/km ou mg/véh/km)	
Hiver	Été	Hiver	Été	Hiver	Été
Traceur					
NO		[32-73]	[31-78]	[4-5]x10 ²	[5-6]x10 ²
Particules					
PN	[3-12]x10 ³	[5-11]x10 ³	[3-9]x10 ³	[4-7]x10 ³	[2-7]x10 ¹³
PM	[6-32]x10 ⁻¹	[7-125]x10 ⁻¹	[1-10]x10 ⁻¹	[6-13]x10 ⁻¹	[1-12]
BC	[2-7]x10 ⁻¹	[4-18]x10 ⁻¹	[5-12]x10 ⁻¹	[8-18]x10 ⁻¹	[3-11]
COV					
Alcanes	[33-77]x10 ⁻¹	[60-349]x10 ⁻¹	[5-27]x10 ⁻¹	[9-73]x10 ⁻¹	[3-19]
Cycloalcanes	[<LD-4]x10 ⁻¹	[<LD-11]x10 ⁻¹	[<LD-1]x10 ⁻¹	[<LD-2]x10 ⁻¹	[<LD-1]
Benzène	[2-12]x10 ⁻¹	[10-21]x10 ⁻¹	[1-4]x10 ⁻¹	[2-4]x10 ⁻¹	[1-4]
Toluène	[7-14]x10 ⁻¹	[11-34]x10 ⁻¹	[1-5]x10 ⁻¹	[2-6]x10 ⁻¹	[1-3]
Éthylbenzène	[3-5]x10 ⁻¹	[6-12]x10 ⁻¹	[0,4-2]x10 ⁻¹	[1-2]x10 ⁻¹	[0,3-1]
Xylènes	[12-18]x10 ⁻¹	[28-90]x10 ⁻¹	[2-7]x10 ⁻¹	[4-19]x10 ⁻¹	[1-5]
Aromatiques hors BTEX	[9-25]x10 ⁻¹	[<LD-15]x10 ⁻¹	[1-6]x10 ⁻¹	[<LD-4]x10 ⁻¹	[1-6]
COVI					
Alcanes	[23-90]x10 ⁻¹	[53-207]x10 ⁻¹	[6-23]x10 ⁻¹	[9-43]x10 ⁻¹	[4-25]
Cycloalcanes	[<LD-9]x10 ⁻¹	[<LD-26]x10 ⁻¹	[<LD-2]x10 ⁻¹	[<LD-5]x10 ⁻¹	[<LD-2]
Naphtalène	[<LD-2]x10 ⁻¹	<LD	[<LD-0,4]x10 ⁻¹	<LD	[<LD-0,4]
Aldéhydes					
Formaldéhyde		[3-5]x10 ⁻¹		[0,6-1,4]x10 ⁻¹	
Acétaldéhyde		[6-10]x10 ⁻¹		[1-3]x10 ⁻¹	

Annexe 5. Exemple d'évolution *in situ* des particules en conditions hivernale en zone urbaine avec artéfact expérimental.

La Figure A5 montre les évolutions de [PN] (a) et [PM] (b) au cours de deux expérimentations *in situ* en zone urbaine en hiver sous exposition solaire. Les courbes grises correspondent à la journée avec une faible intensité solaire, présentée dans le Chapitre V. Les courbes jaunes montrent un exemple correspondant à une journée fortement ensoleillée (intensité solaire sur la figure (c)). Au cours de cette expérimentation, les [PM] subissent entre 1 h et 3 h une diminution marquée. Celle-ci semble être due à l'évaporation des composés, favorisée par la forte hausse de température (figure (d)). La température atteint 40 °C, et n'est pas représentative des conditions hivernales. L'évolution physique des particules est donc ici liée à un artéfact expérimental.

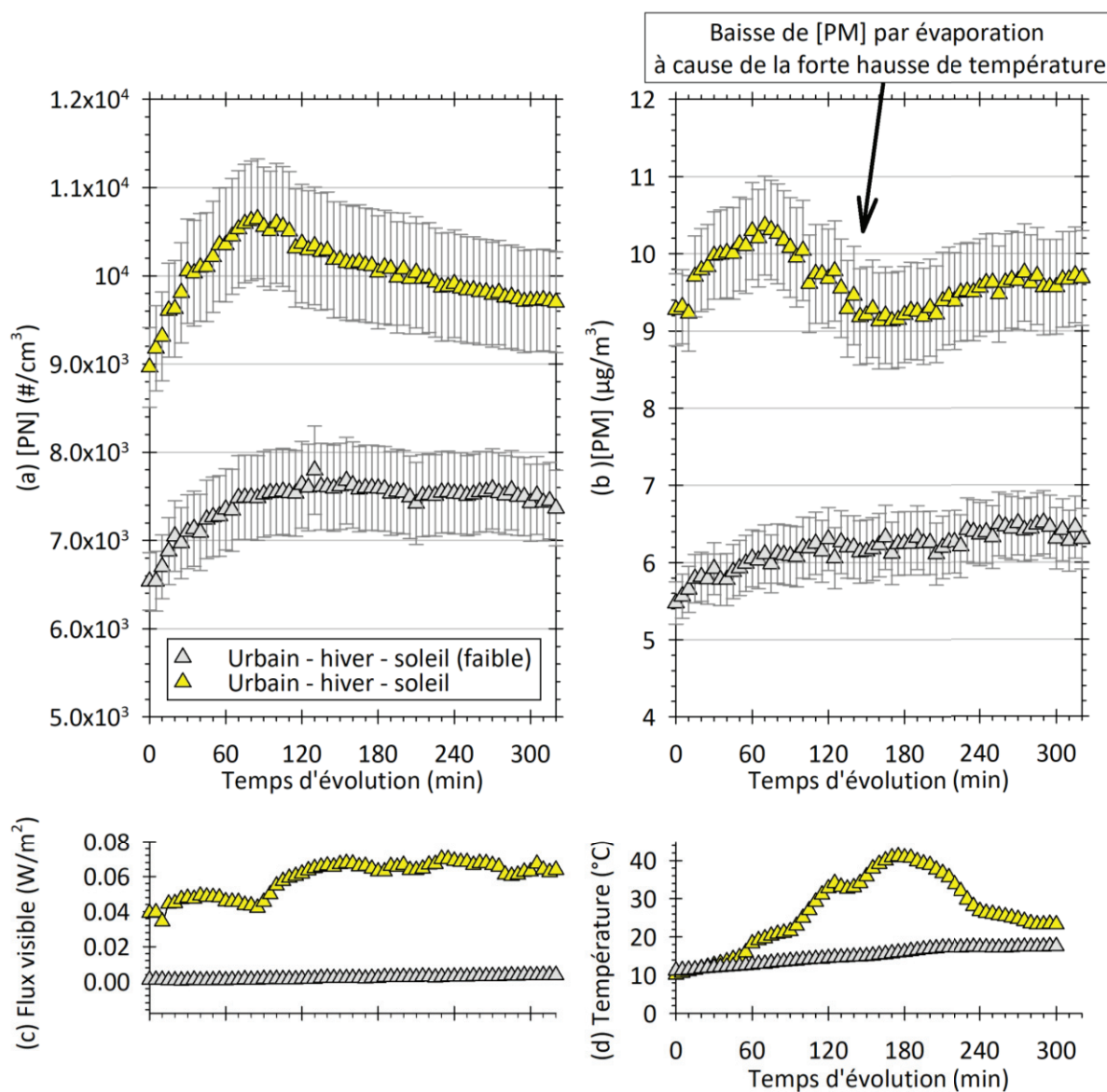


Figure A5. Évolution *in situ* des [PN] (a) et [PM] (b) dans la condition urbaine hivernale sous exposition solaire, flux solaire visible (c) et température de la chambre (d).

Références

- ADEME, 2022. Achat de véhicules dans le cadre de la création d'une station territoriale BioGNV/GNV pour les acteurs publics ou privés [WWW Document]. Agir pour la transition écologique | ADEME. URL <https://agirpourlatransition.ademe.fr/entreprises/aides-financieres/20220208/biogmv2022-32> (accessed 7.7.22).
- ADEME, 2017. Utilisation de bennes à motorisation GNV pour la collecte des ordures ménagères : organisation logistique [WWW Document]. Optigede - Ademe. URL <https://www.optigede.ademe.fr/fiche/utilisation-de-bennes-motorisation-gnv-pour-la-collecte-des-ordures-menageres-organisation> (accessed 7.7.22).
- Ait-Helal, W., Borbon, A., Sauvage, S., de Gouw, J.A., Colomb, A., Gros, V., Freutel, F., Crippa, M., Afif, C., Baltensperger, U., Beekmann, M., Doussin, J.-F., Durand-Jolibois, R., Fronval, I., Grand, N., Leonardis, T., Lopez, M., Michoud, V., Miet, K., Perrier, S., Prévôt, A.S.H., Schneider, J., Siour, G., Zapf, P., Locoge, N., 2014. Volatile and intermediate volatility organic compounds in suburban Paris: variability, origin and importance for SOA formation. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 10439–10464. <https://doi.org/10.5194/acp-14-10439-2014>
- André, M., 2004. The ARTEMIS European driving cycles for measuring car pollutant emissions. *Science of The Total Environment* 334–335, 73–84. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.04.070>
- André, M., Hivert, L., Boutueil, V., 2021. Parcs 2050 - Connaissance et prospective des parcs automobiles (No. IFSTTAR : RP2-J20084-01). Université Gustave Eiffel.
- Andreae, M.O., Gelencser, A., 2006. Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols. *Atmos. Chem. Phys.* 18.
- Arias, P.A., Bellouin, N., Jones, R.G., Naik, V., Plattner, G.-K., Rogelj, J., Sillmann, J., Storelvmo, T., Thorne, P.W., Trewin, B., Rao, K.A., Adhikary, B., Allan, R.P., Armour, K., Barimalala, R., Canadell, J.G., Cassou, C., Cherchi, A., Collins, W., Corti, S., Cruz, F., Dentener, F.J., Dereczynski, C., Luca, A.D., Diongue, A., Doblas-Reyes, F.J., Dosio, A., Douville, H., Engelbrecht, F., Fyfe, J.C., Gillett, N.P., Goldfarb, L., 2021. Technical Summary.
- Atkinson, R., 2000. Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. *Atmospheric Environment* 39.
- Atkinson, R., Arey, J., 2003. Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds. *Chem. Rev.* 103, 4605–4638. <https://doi.org/10.1021/cr0206420>
- Atmo AURA, 2017. Bilan Qualité de l'Air 2017 – Rhône (69).
- Babar, Z.B., Park, J.-H., Kang, J., Lim, H.-J., 2017. Characterization of a Smog Chamber for Studying Formation and Physicochemical Properties of Secondary Organic Aerosol. *Aerosol Air Qual. Res.* 16, 3102–3113. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2015.10.0580>
- Bahreini, R., Middlebrook, A.M., de Gouw, J.A., Warneke, C., Trainer, M., Brock, C.A., Stark, H., Brown, S.S., Dube, W.P., Gilman, J.B., Hall, K., Holloway, J.S., Kuster, W.C., Perring, A.E., Prevot, A.S.H., Schwarz, J.P., Spackman, J.R., Szidat, S., Wagner, N.L., Weber, R.J., Zotter, P., Parrish, D.D., 2012. Gasoline emissions dominate over diesel in formation of secondary organic aerosol mass: GASOLINE DOMINATES SOA FORMATION. *Geophysical Research Letters* 39, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2011GL050718>
- Barone, T.L., Lall, A.A., Storey, J.M.E., Mulholland, G.W., Prikhodko, V.Y., Frankland, J.H., Parks, J.E., Zachariah, M.R., 2011. Size-Resolved Density Measurements of Particle Emissions from an Advanced Combustion Diesel Engine: Effect of Aggregate Morphology. *Energy & Fuels* 25, 1978–1988. <https://doi.org/10.1021/ef200084k>
- Beji, A., Deboudt, K., Khaldi, S., Muresan, B., Flament, P., Fourmentin, M., Lumière, L., 2020. Non-exhaust particle emissions under various driving conditions: Implications for sustainable mobility. *Transportation Research Part D: Transport and Environment* 81, 102290. <https://doi.org/10.1016/j.trd.2020.102290>
- Bianchi, F., Barmet, P., Stirnweis, L., El Haddad, I., Platt, S.M., Saurer, M., Lötscher, C., Siegwolf, R., Bigi, A., Hoyle, C.R., DeCarlo, P.F., Slowik, J.G., Prévôt, A.S.H., Baltensperger, U., Dommen, J., 2016. Contribution of methane to aerosol carbon mass. *Atmospheric Environment* 141, 41–47. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.06.036>
- Borrás, E., Tortajada-Genaro, L.A., 2012. Secondary organic aerosol formation from the photo-oxidation of benzene. *Atmospheric Environment* 47, 154–163. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.11.020>
- Bruns, E.A., El Haddad, I., Slowik, J.G., Kilic, D., Klein, F., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., 2016. Identification of significant precursor gases of secondary organic aerosols from residential wood combustion. *Sci Rep* 6, 27881. <https://doi.org/10.1038/srep27881>
- Carlton, A.G., Wiedinmyer, C., Kroll, J.H., 2009. A review of Secondary Organic Aerosol (SOA) formation from isoprene. *Atmos. Chem. Phys.* 19.
- Chan, A.W.H., Kautzman, K.E., Chhabra, P.S., Surratt, J.D., Chan, M.N., Crounse, J.D., Wennberg, P.O., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2009. Secondary organic aerosol formation from photooxidation of naphthalene and alkylnaphthalenes: implications for oxidation of intermediate volatility organic compounds (IVOCs). *Atmos. Chem. Phys.* 12.

- Chen, L., Zheng, C., Gao, X., Cen, K., Bao, K., Li, K., Lv, B., Bao, Z., Lin, C., Wu, X., 2017. Ozone and Secondary Organic Aerosol Formation of Toluene/NO_x Irradiations under Complex Pollution Scenarios. *Aerosol Air Qual. Res.* 17, 1760–1771. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2017.05.0179>
- Chen, T., Liu, Y., Chu, B., Liu, C., Liu, J., Ge, Y., Ma, Q., Ma, J., He, H., 2019. Differences of the oxidation process and secondary organic aerosol formation at low and high precursor concentrations. *Journal of Environmental Sciences* 79, 256–263. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.11.011>
- Citepa, 2021. avril 2021 - Format Secten.
- Dechezleprêtre, A., Rivers, N., Stadler, B., 2021. THE ECONOMIC COST OF AIR POLLUTION: EVIDENCE FROM EUROPE ECONOMICS DEPARTMENT WORKING PAPERS No. 1584.
- Delmas, R., Mégie, G., Puech, V.-H., 2005. Physique et chimie de l'atmosphère., Editions Belin. ed, Coleccion Echelles.
- Deng, W., Fang, Z., Wang, Z., Zhu, M., Zhang, Y., Tang, M., Song, W., Lowther, S., Huang, Z., Jones, K., Peng, P., Wang, X., 2020. Primary emissions and secondary organic aerosol formation from in-use diesel vehicle exhaust: Comparison between idling and cruise mode. *Science of The Total Environment* 699, 134357. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134357>
- Deng, W., Liu, T., Zhang, Y., Situ, S., Hu, Q., He, Q., Zhang, Z., Lü, S., Bi, X., Wang, Xuemei, Boreave, A., George, C., Ding, X., Wang, Xinming, 2017. Secondary organic aerosol formation from photo-oxidation of toluene with NO_x and SO₂: Chamber simulation with purified air versus urban ambient air as matrix. *Atmospheric Environment* 150, 67–76. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.11.047>
- Distaso, E., Amirante, R., Calò, G., De Palma, P., Tamburrano, P., 2020. Evolution of Soot Particle Number, Mass and Size Distribution along the Exhaust Line of a Heavy-Duty Engine Fueled with Compressed Natural Gas. *Energies* 13, 3993. <https://doi.org/10.3390/en13153993>
- Drozd, G.T., Zhao, Y., Saliba, G., Frodin, B., Maddox, C., Oliver Chang, M.-C., Maldonado, H., Sardar, S., Weber, R.J., Robinson, A.L., Goldstein, A.H., 2019. Detailed Speciation of Intermediate Volatility and Semivolatile Organic Compound Emissions from Gasoline Vehicles: Effects of Cold-Starts and Implications for Secondary Organic Aerosol Formation. *Environ. Sci. Technol.* 53, 1706–1714. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05600>
- European Commission, 2022. PROPOSAL FOR A REGULATION OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL.
- European Environment Agency, 2020. Air quality in Europe: 2020 report. Publications Office, LU.
- European Union, 2020. Regulation (EC) No 715/2007 of the European Parliament and of the Council of 20 June 2007 on type approval of motor vehicles with respect to emissions from light passenger and commercial vehicles (Euro 5 and Euro 6) (Text with EEA relevance)Text with EEA relevance.
- Fraser, M.P., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., Rasmussen, R.A., 1997. Air Quality Model Evaluation Data for Organics. 4. C₂–C₃₆ Non-Aromatic Hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2356–2367. <https://doi.org/10.1021/es960980g>
- Giechaskiel, B., Lähde, T., Drossinos, Y., 2019. Regulating particle number measurements from the tailpipe of light-duty vehicles: The next step? *Environmental Research* 172, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.02.006>
- Giechaskiel, B., Melas, A., Valverde, V., Otura, M., Martini, G., 2022. Challenging Conditions for Gasoline Particulate Filters (GPFs). *Catalysts* 12, 70. <https://doi.org/10.3390/catal12010070>
- Giechaskiel, B., Ntziachristos, L., Samaras, Z., 2009. Effect of ejector dilutors on measurements of automotive exhaust gas aerosol size distributions. *Meas. Sci. Technol.* 20, 045703. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/20/4/045703>
- Grieshop, A.P., Logue, J.M., Donahue, N.M., Robinson, A.L., 2009. Laboratory investigation of photochemical oxidation of organic aerosol from wood fires 1: measurement and simulation of organic aerosol evolution. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 1263–1277. <https://doi.org/10.5194/acp-9-1263-2009>
- Grigoratos, T., Gustafsson, M., Eriksson, O., Martini, G., 2018. Experimental investigation of tread wear and particle emission from tyres with different treadwear marking. *Atmospheric Environment* 182, 200–212. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.03.049>
- Guenther, A., Hewitt, C.N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W.A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., Zimmerman, P., 1995. A global model of natural volatile organic compound emissions. *J. Geophys. Res.* 100, 8873. <https://doi.org/10.1029/94JD02950>
- Guo, S., Hu, M., Peng, J., Wu, Z., Zamora, M.L., Shang, D., Du, Z., Zheng, J., Fang, X., Tang, R., Wu, Y., Zeng, L., Shuai, S., Zhang, W., Wang, Y., Ji, Y., Li, Y., Zhang, A.L., Wang, W., Zhang, F., Zhao, J., Gong, X., Wang, C., Molina, M.J., Zhang, R., 2020. Remarkable nucleation and growth of ultrafine particles from vehicular exhaust. *Proc Natl Acad Sci USA* 117, 3427–3432. <https://doi.org/10.1073/pnas.1916366117>
- Hallquist, M., Wenger, J.C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N.M., George, C., Goldstein, A.H., Hamilton, J.F., Herrmann, H., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin,

- M.E., Jimenez, J.L., Kiendler-Scharr, A., Maenhaut, W., McFiggans, G., Mentel, T.F., Monod, A., Prevot, A.S.H., Seinfeld, J.H., Surratt, J.D., Szmigielski, R., Wildt, J., 2009. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmos. Chem. Phys.* 82.
- Harrison, R.M., Allan, J., Carruthers, D., Heal, M.R., Lewis, A.C., Marner, B., Murrells, T., Williams, A., 2021. Non-exhaust vehicle emissions of particulate matter and VOC from road traffic: A review. *Atmospheric Environment* 262, 118592. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118592>
- Healy, R.M., Temime, B., Kuprovskyte, K., Wenger, J.C., 2009. Effect of Relative Humidity on Gas/Particle Partitioning and Aerosol Mass Yield in the Photooxidation of *p*-Xylene. *Environ. Sci. Technol.* 43, 1884–1889. <https://doi.org/10.1021/es802404z>
- Hodzic, A., Kasibhatla, P.S., Jo, D.S., Cappa, C.D., Jimenez, J.L., Madronich, S., Park, R.J., 2016. Rethinking the global secondary organic aerosol (SOA) budget: stronger production, faster removal, shorter lifetime. *Atmos. Chem. Phys.* 16, 7917–7941. <https://doi.org/10.5194/acp-16-7917-2016>
- Hooftman, N., Oliveira, L., Messagie, M., Coosemans, T., Van Mierlo, J., 2016. Environmental Analysis of Petrol, Diesel and Electric Passenger Cars in a Belgian Urban Setting. *Energies* 9, 84. <https://doi.org/10.3390/en9020084>
- Hunter, J.F., Carrasquillo, A.J., Daumit, K.E., Kroll, J.H., 2014. Secondary Organic Aerosol Formation from Acyclic, Monocyclic, and Polycyclic Alkanes. *Environ. Sci. Technol.* 48, 10227–10234. <https://doi.org/10.1021/es502674s>
- Hurley, M.D., Sokolov, O., Wallington, T.J., Takekawa, H., Karasawa, M., Klotz, B., Barnes, I., Becker, K.H., 2001. Organic Aerosol Formation during the Atmospheric Degradation of Toluene. *Environ. Sci. Technol.* 35, 1358–1366. <https://doi.org/10.1021/es0013733>
- IPCC, 2022. Climate Change 2022 Impacts, Adaptation and Vulnerability.
- Jang, J., Lee, J., Choi, Y., Park, S., 2018. Reduction of particle emissions from gasoline vehicles with direct fuel injection systems using a gasoline particulate filter. *Science of The Total Environment* 644, 1418–1428. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.362>
- Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R., Donahue, N.M., Prevot, A.S.H., Zhang, Q., Kroll, J.H., DeCarlo, P.F., Allan, J.D., Coe, H., Ng, N.L., Aiken, A.C., Docherty, K.S., Ulbrich, I.M., Grieshop, A.P., Robinson, A.L., Duplissy, J., Smith, J.D., Wilson, K.R., Lanz, V.A., Hueglin, C., Sun, Y.L., Tian, J., Laaksonen, A., Raatikainen, T., Rautiainen, J., Vaattovaara, P., Ehn, M., Kulmala, M., Tomlinson, J.M., Collins, D.R., Cubison, M.J., E., Dunlea, J., Huffman, J.A., Onasch, T.B., Alfarra, M.R., Williams, P.I., Bower, K., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Salcedo, D., Cottrell, L., Griffin, R., Takami, A., Miyoshi, T., Hatakeyama, S., Shimono, A., Sun, J.Y., Zhang, Y.M., Dzepina, K., Kimmel, J.R., Sueper, D., Jayne, J.T., Herndon, S.C., Trimborn, A.M., Williams, L.R., Wood, E.C., Middlebrook, A.M., Kolb, C.E., Baltensperger, U., Worsnop, D.R., 2009. Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere. *Science* 326, 1525–1529. <https://doi.org/10.1126/science.1180353>
- Jorga, S.D., Florou, K., Kaltsonoudis, C., Kodros, J.K., Vasilakopoulou, C., Cirtog, M., Fouqueau, A., Picquet-Varraut, B., Nenes, A., Pandis, S.N., 2021. Nighttime chemistry of biomass burning emissions in urban areas: A dual mobile chamber study. *Atmos. Chem. Phys.* 21, 15337–15349. <https://doi.org/10.5194/acp-21-15337-2021>
- Kaltsonoudis, C., Jorga, S.D., Louvaris, E., Florou, K., Pandis, S.N., 2019. A portable dual-smog-chamber system for atmospheric aerosol field studies. *Atmos. Meas. Tech.* 12, 2733–2743. <https://doi.org/10.5194/amt-12-2733-2019>
- Kanakidou, M., Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., Barnes, I., Dentener, F.J., Facchini, M.C., Dingenen, R.V., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C.J., Swietlicki, E., Putaud, J.P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G.K., Winterhalter, R., Myhre, C.E.L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E.G., Wilson, J., 2005. Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmos. Chem. Phys.* 71.
- Kleindienst, T.E., Smith, D.F., Li, W., Edney, E.O., Driscoll, D.J., Speer, R.E., Weathers, W.S., 1999. Secondary organic aerosol formation from the oxidation of aromatic hydrocarbons in the presence of dry submicron ammonium sulfate aerosol. *Atmospheric Environment* 33, 3669–3681. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00121-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00121-1)
- Knibbs, L.D., Cole-Hunter, T., Morawska, L., 2011. A review of commuter exposure to ultrafine particles and its health effects. *Atmospheric Environment* 45, 2611–2622. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.02.065>
- Kostenidou, E., Martinez-Valiente, A., R'Mili, B., Marques, B., Temime-Roussel, B., Durand, A., André, M., Liu, Y., Louis, C., Vansevenant, B., Ferry, D., Laffon, C., Parent, P., D'Anna, B., 2021. Technical note: Emission factors, chemical composition, and morphology of particles emitted from Euro 5 diesel and gasoline light-duty vehicles during transient cycles. *Atmos. Chem. Phys.* 21, 4779–4796. <https://doi.org/10.5194/acp-21-4779-2021>

- Kroll, J.H., Seinfeld, J.H., 2008. Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 42, 3593–3624. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.01.003>
- Lambe, A.T., Onasch, T.B., Croasdale, D.R., Wright, J.P., Martin, A.T., Franklin, J.P., Massoli, P., Kroll, J.H., Canagaratna, M.R., Brune, W.H., Worsnop, D.R., Davidovits, P., 2012. Transitions from Functionalization to Fragmentation Reactions of Laboratory Secondary Organic Aerosol (SOA) Generated from the OH Oxidation of Alkane Precursors. *Environ. Sci. Technol.* 46, 5430–5437. <https://doi.org/10.1021/es300274t>
- Lammel, G., Graßl, H., 1995. Greenhouse effect of NO_x. *Environmental Science and Pollution Research* volume 40–45. <https://doi.org/10.1007/BF02987512>
- Lequy, E., Siemiatycki, J., de Hoogh, K., Vienneau, D., Dupuy, J.-F., Garès, V., Hertel, O., Christensen, J.H., Zhivin, S., Goldberg, M., Zins, M., Jacquemin, B., 2021. Contribution of Long-Term Exposure to Outdoor Black Carbon to the Carcinogenicity of Air Pollution: Evidence regarding Risk of Cancer in the Gazel Cohort. *Environ Health Perspect* 129, EHP8719, 037005. <https://doi.org/10.1289/EHP8719>
- Leskinen, A., Yli-Pirilä, P., Kuusalo, K., Sippula, O., Jalava, P., Hirvonen, M.-R., Jokiniemi, J., Virtanen, A., Komppula, M., Lehtinen, K.E.J., 2015. Characterization and testing of a new environmental chamber. *Atmospheric Measurement Techniques* 8, 2267–2278. <https://doi.org/10.5194/amt-8-2267-2015>
- Li, K., Liggio, J., Lee, P., Han, C., Liu, Q., Li, S.-M., 2019. Secondary organic aerosol formation from α -pinene, alkanes, and oil-sands-related precursors in a new oxidation flow reactor. *Atmos. Chem. Phys.* 19, 9715–9731. <https://doi.org/10.5194/acp-19-9715-2019>
- Li, L., Tang, P., Nakao, S., Chen, C.-L., Cocker III, D.R., 2016. Role of methyl group number on SOA formation from monocyclic aromatic hydrocarbons photooxidation under low-NO_x conditions. *Atmos. Chem. Phys.* 16, 2255–2272. <https://doi.org/10.5194/acp-16-2255-2016>
- Li, Lijie, Tang, P., Nakao, S., Cocker III, D.R., 2016. Impact of molecular structure on secondary organic aerosol formation from aromatic hydrocarbon photooxidation under low-NO_x conditions. *Atmos. Chem. Phys.* 16, 10793–10808. <https://doi.org/10.5194/acp-16-10793-2016>
- Li, M., Karu, E., Brenninkmeijer, C., Fischer, H., Lelieveld, J., Williams, J., 2018. Tropospheric OH and stratospheric OH and Cl concentrations determined from CH₄, CH₃Cl, and SF₆ measurements. *npj Clim Atmos Sci* 1, 29. <https://doi.org/10.1038/s41612-018-0041-9>
- Lim, Yong Bin, Ziemann, P.J., 2009. Chemistry of Secondary Organic Aerosol Formation from OH Radical-Initiated Reactions of Linear, Branched, and Cyclic Alkanes in the Presence of NO_x. *Aerosol Science and Technology* 43, 604–619. <https://doi.org/10.1080/02786820902802567>
- Lim, Yong B., Ziemann, P.J., 2009. Effects of Molecular Structure on Aerosol Yields from OH Radical-Initiated Reactions of Linear, Branched, and Cyclic Alkanes in the Presence of NO_x. *Environ. Sci. Technol.* 43, 2328–2334. <https://doi.org/10.1021/es803389s>
- Lim, Y.B., Ziemann, P.J., 2005. Products and Mechanism of Secondary Organic Aerosol Formation from Reactions of *n*-Alkanes with OH Radicals in the Presence of NO_x. *Environ. Sci. Technol.* 39, 9229–9236. <https://doi.org/10.1021/es051447g>
- Liu, T., Wang, X., Deng, W., Hu, Q., Ding, X., Zhang, Y., He, Q., Zhang, Z., Lü, S., Bi, X., Chen, J., Yu, J., 2015. Secondary organic aerosol formation from photochemical aging of light-duty gasoline vehicle exhausts in a smog chamber. *Atmos. Chem. Phys.* 15.
- Liu, Y., Chen, H., Gao, J., Li, Y., Dave, K., Chen, J., Federici, M., Perricone, G., 2021. Comparative analysis of non-exhaust airborne particles from electric and internal combustion engine vehicles. *Journal of Hazardous Materials* 420, 126626. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126626>
- Liu, Y., Martinet, S., Louis, C., Pasquier, A., Tassel, P., Perret, P., 2017. Emission Characterization of In-Use Diesel and Gasoline Euro 4 to Euro 6 Passenger Cars Tested on Chassis Dynamometer Bench and Emission Model Assessment. *Aerosol and Air Quality Research* 17, 2289–2299. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2017.02.0080>
- Llusia, J., Pen˜uelas, J., 2000. Seasonal patterns of terpene content and emission from seven Mediterranean woody species in field conditions. *Am. J. Bot.* 87, 133–140. <https://doi.org/10.2307/2656691>
- Louis, C., 2018. Impacts des technologies de dépollution et des conditions de conduites sur les émissions primaires des véhicules et leur évolution dans l’atmosphère. University of Lyon.
- Louis, C., Liu, Y., Martinet, S., D’Anna, B., Valiente, A.M., Boreave, A., R’Mili, B., Tassel, P., Perret, P., André, M., 2017. Dilution effects on ultrafine particle emissions from Euro 5 and Euro 6 diesel and gasoline vehicles. *Atmospheric Environment* 169, 80–88. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.09.007>
- Louis, C., Liu, Y., Tassel, P., Perret, P., Chaumond, A., André, M., 2016. PAH, BTEX, carbonyl compound, black-carbon, NO₂ and ultrafine particle dynamometer bench emissions for Euro 4 and Euro 5 diesel and

- gasoline passenger cars. *Atmospheric Environment* 141, 80–95. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.06.055>
- Loza, C.L., Craven, J.S., Yee, L.D., Coggon, M.M., Schwantes, R.H., Shiraiwa, M., Zhang, X., Schilling, K.A., Ng, N.L., Canagaratna, M.R., Ziemann, P.J., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2014. Secondary organic aerosol yields of 12-carbon alkanes. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 1423–1439. <https://doi.org/10.5194/acp-14-1423-2014>
- Lu, Q., Zhao, Y., Robinson, A.L., 2018. Comprehensive organic emission profiles for gasoline, diesel, and gas-turbine engines including intermediate and semi-volatile organic compound emissions. *Atmos. Chem. Phys.* 18, 17637–17654. <https://doi.org/10.5194/acp-18-17637-2018>
- Mamakos, A., Martini, G., 2011. Particle Number Emissions During Regeneration of DPF-equipped Light Duty Diesel Vehicles.
- Marques, B., Kostenidou, E., Valiente, A.M., Vansevenant, B., Sarica, T., Fine, L., Temime-Roussel, B., Tassel, P., Perret, P., Liu, Y., Sartelet, K., Ferronato, C., D’Anna, B., 2022. Detailed Speciation of Non-Methane Volatile Organic Compounds in Exhaust Emissions from Diesel and Gasoline Euro 5 Vehicles Using Online and Offline Measurements. *Toxics* 10, 184. <https://doi.org/10.3390/toxics10040184>
- Martinet, S., 2020. Estimation in-situ des facteurs d’émission des polluants du trafic routier. University of Lyon.
- Martinet, S., Liu, Y., Louis, C., Tassel, P., Perret, P., Chaumond, A., André, M., 2017. Euro 6 Unregulated Pollutant Characterization and Statistical Analysis of After-Treatment Device and Driving-Condition Impact on Recent Passenger-Car Emissions. *Environmental Science & Technology* 51, 5847–5855. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00481>
- Mathissen, M., Scheer, V., Vogt, R., Benter, T., 2011. Investigation on the potential generation of ultrafine particles from the tire–road interface. *Atmospheric Environment* 45, 6172–6179. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.08.032>
- McDonald, B.C., de Gouw, J.A., Gilman, J.B., Jathar, S.H., Akherati, A., Cappa, C.D., Jimenez, J.L., Lee-Taylor, J., Hayes, P.L., McKeen, S.A., Cui, Y.Y., Kim, S.-W., Gentner, D.R., Isaacman-VanWertz, G., Goldstein, A.H., Harley, R.A., Frost, G.J., Roberts, J.M., Ryerson, T.B., Trainer, M., 2018. Volatile chemical products emerging as largest petrochemical source of urban organic emissions. *Science* 359, 760–764. <https://doi.org/10.1126/science.aag0524>
- Murphy, D.M., Cziczo, D.J., Froyd, K.D., Hudson, P.K., Matthew, B.M., Middlebrook, A.M., Peltier, R.E., Sullivan, A., Thomson, D.S., Weber, R.J., 2006. Single-particle mass spectrometry of tropospheric aerosol.pdf. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*. <https://doi.org/10.1029/2006JD007340>
- Nah, T., McVay, R.C., Pierce, J.R., Seinfeld, J.H., Ng, N.L., 2017. Constraining uncertainties in particle-wall deposition correction during SOA formation in chamber experiments. *Atmospheric Chemistry and Physics* 17, 2297–2310. <https://doi.org/10.5194/acp-17-2297-2017>
- Ng, N.L., Kroll, J.H., Chan, A.W.H., Chhabra, P.S., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2007. Secondary organic aerosol formation from m-xylene, toluene, and benzene. *Atmos. Chem. Phys.* 14.
- Ntziachristos, L., Samaras, Z., 2021. EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook 2019.
- Pathak, R.K., Stanier, C.O., Donahue, N.M., Pandis, S.N., 2007. Ozonolysis of α -pinene at atmospherically relevant concentrations: Temperature dependence of aerosol mass fractions (yields). *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 112. <https://doi.org/10.1029/2006JD007436>
- Peng, J., Hu, M., Guo, S., Du, Z., Zheng, Jing, Shang, D., Levy Zamora, M., Zeng, L., Shao, M., Wu, Y.-S., Zheng, Jun, Wang, Y., Glen, C.R., Collins, D.R., Molina, M.J., Zhang, R., 2016. Markedly enhanced absorption and direct radiative forcing of black carbon under polluted urban environments. *Proc Natl Acad Sci USA* 113, 4266–4271. <https://doi.org/10.1073/pnas.1602310113>
- Pieber, S.M., Kumar, N.K., Klein, F., Comte, P., Bhattu, D., Dommen, J., Bruns, E.A., Kılıç, D., El Haddad, I., Keller, A., Czerwinski, J., Heeb, N., Baltensperger, U., Slowik, J.G., Prévôt, A.S.H., 2018. Gas-phase composition and secondary organic aerosol formation from standard and particle filter-retrofitted gasoline direct injection vehicles investigated in a batch and flow reactor. *Atmos. Chem. Phys.* 18, 9929–9954. <https://doi.org/10.5194/acp-18-9929-2018>
- Pierce, J.R., Engelhart, G.J., Hildebrandt, L., Weitkamp, E.A., Pathak, R.K., Donahue, N.M., Robinson, A.L., Adams, P.J., Pandis, S.N., 2008. Constraining Particle Evolution from Wall Losses, Coagulation, and Condensation-Evaporation in Smog-Chamber Experiments: Optimal Estimation Based on Size Distribution Measurements. *Aerosol Science and Technology* 42, 1001–1015. <https://doi.org/10.1080/02786820802389251>
- Piscitello, A., 2021. Non-exhaust traffic emissions: Sources, characterization, and mitigation measures. *Science of the Total Environment* 21.
- Platt, S.M., El Haddad, I., Zardini, A.A., Clairotte, M., Astorga, C., Wolf, R., Slowik, J.G., Temime-Roussel, B., Marchand, N., Ježek, I., Drinovec, L., Močnik, G., Möhler, O., Richter, R., Barmet, P., Bianchi, F., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., 2013a. Secondary organic aerosol formation from gasoline vehicle

- emissions in a new mobile environmental reaction chamber. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 9141–9158. <https://doi.org/10.5194/acp-13-9141-2013>
- Platt, S.M., El Haddad, I., Zardini, A.A., Clairotte, M., Astorga, C., Wolf, R., Slowik, J.G., Temime-Roussel, B., Marchand, N., Ježek, I., Drinovec, L., Močnik, G., Möhler, O., Richter, R., Barmet, P., Bianchi, F., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., 2013b. Secondary organic aerosol formation from gasoline vehicle emissions in a new mobile environmental reaction chamber. *Atmospheric Chemistry and Physics* 13, 9141–9158. <https://doi.org/10.5194/acp-13-9141-2013>
- Presto, A.A., Hennigan, C.J., Nguyen, N.T., Robinson, A.L., 2012. Determination of Volatility Distributions of Primary Organic Aerosol Emissions from Internal Combustion Engines Using Thermal Desorption Gas Chromatography Mass Spectrometry. *Aerosol Science and Technology* 46, 1129–1139. <https://doi.org/10.1080/02786826.2012.700430>
- Presto, A.A., Miracolo, M.A., Donahue, N.M., Robinson, A.L., 2010. Secondary Organic Aerosol Formation from High-NO_x Photo-Oxidation of Low Volatility Precursors: *n*-Alkanes. *Environ. Sci. Technol.* 44, 2029–2034. <https://doi.org/10.1021/es903712r>
- Reisen, F., Aschmann, S.M., Atkinson, R., Arey, J., 2005. 1,4-Hydroxycarbonyl Products of the OH Radical Initiated Reactions of C₅–C₈ *n*-Alkanes in the Presence of NO. *Environ. Sci. Technol.* 39, 4447–4453. <https://doi.org/10.1021/es0483589>
- Robinson, A.L., Donahue, N.M., Shrivastava, M.K., Weitkamp, E.A., Sage, A.M., Grieshop, A.P., Lane, T.E., Pierce, J.R., Pandis, S.N., 2007. Rethinking Organic Aerosols: Semivolatile Emissions and Photochemical Aging. *Science* 315, 1259–1262. <https://doi.org/10.1126/science.1133061>
- Rohrer, F., Bohn, B., Brauers, T., 2005. Characterisation of the photolytic HONO-source in the atmosphere simulation chamber SAPHIR. *Atmos. Chem. Phys.* 13.
- Ruehl, C.R., Nah, T., Isaacman, G., Worton, D.R., Chan, A.W.H., Kolesar, K.R., Cappa, C.D., Goldstein, A.H., Wilson, K.R., 2013. The Influence of Molecular Structure and Aerosol Phase on the Heterogeneous Oxidation of Normal and Branched Alkanes by OH. *J. Phys. Chem. A* 117, 3990–4000. <https://doi.org/10.1021/jp401888q>
- Saliba, G., Saleh, R., Zhao, Y., Presto, A.A., Lambe, A.T., Frodin, B., Sardar, S., Maldonado, H., Maddox, C., May, A.A., Drozd, G.T., Goldstein, A.H., Russell, L.M., Hagen, F., Robinson, A.L., 2017. Comparison of Gasoline Direct-Injection (GDI) and Port Fuel Injection (PFI) Vehicle Emissions: Emission Certification Standards, Cold-Start, Secondary Organic Aerosol Formation Potential, and Potential Climate Impacts. *Environ. Sci. Technol.* 51, 6542–6552. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06509>
- Sato, K., Takami, A., Kato, Y., Seta, T., Fujitani, Y., Hikida, T., Shimono, A., Imamura, T., 2012. AMS and LC/MS analyses of SOA from the photooxidation of benzene and 1,3,5-trimethylbenzene in the presence of NO_x: effects of chemical structure on SOA aging. *Atmos. Chem. Phys.* 12, 4667–4682. <https://doi.org/10.5194/acp-12-4667-2012>
- Schauer, J.J., 1996. SOURCE APPORTIONMENT OF AIRBORNE PARTICULATE MATTER USING ORGANIC COMPOUNDS AS TRACERS. *Airborne particulate matter* 19.
- Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1999. Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 2. C₁ through C₃₀ Organic Compounds from Medium Duty Diesel Trucks. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1578–1587. <https://doi.org/10.1021/es980081n>
- Seinfeld, John H., Pandis, S.N., 2016. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change.
- Seinfeld, John H., Pandis, S.N., 2016. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change, Third edition. ed. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey.
- Shakya, K.M., Griffin, R.J., 2010. Secondary Organic Aerosol from Photooxidation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 44, 8134–8139. <https://doi.org/10.1021/es1019417>
- Shi, J.P., Harrison, R.M., Evans, D.E., Alam, A., Barnes, C., Carter, G., 2002. A Method for Measuring Particle Number Emissions from Vehicles Driving on the Road. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1–14. <https://doi.org/10.1080/09593332508618430>
- Song, C., Na, K., Cocker, D.R., 2005. Impact of the Hydrocarbon to NO_x Ratio on Secondary Organic Aerosol Formation. *Environ. Sci. Technol.* 39, 3143–3149. <https://doi.org/10.1021/es0493244>
- Song, C., Na, K., Warren, B., Malloy, Q., Cocker, D.R., 2007. Secondary Organic Aerosol Formation from the Photooxidation of *p*- and *o*-Xylene. *Environ. Sci. Technol.* 41, 7403–7408. <https://doi.org/10.1021/es0621041>
- Srivastava, D., Vu, T.V., Tong, S., Shi, Z., Harrison, R.M., 2022. Formation of secondary organic aerosols from anthropogenic precursors in laboratory studies. *npj Clim Atmos Sci* 5, 22. <https://doi.org/10.1038/s41612-022-00238-6>
- SYTRAL, n.d. GNV Bio [WWW Document]. URL <http://www.sytral.fr/www.sytral.fr/576-gnv-bio.htm> (accessed 7.7.22).

- Takhar, M., Li, Y., Chan, A.W.H., 2021. Characterization of secondary organic aerosol from heated-cooking-oil emissions: evolution in composition and volatility. *Atmos. Chem. Phys.* 21, 5137–5149. <https://doi.org/10.5194/acp-21-5137-2021>
- Timmers, V.R.J.H., Achten, P.A.J., 2016. Non-exhaust PM emissions from electric vehicles. *Atmospheric Environment* 134, 10–17. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.03.017>
- Tkacik, D.S., Presto, A.A., Donahue, N.M., Robinson, A.L., 2012. Secondary Organic Aerosol Formation from Intermediate-Volatility Organic Compounds: Cyclic, Linear, and Branched Alkanes. *Environ. Sci. Technol.* 46, 8773–8781. <https://doi.org/10.1021/es301112c>
- Totton, T.S., Chakrabarti, D., Misquitta, A.J., Sander, M., Wales, D.J., Kraft, M., 2010. Modelling the internal structure of nascent soot particles. *Combustion and Flame* 157, 909–914. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2009.11.013>
- Vansevenant, B., Louis, C., Ferronato, C., Fine, L., Tassel, P., Perret, P., Kostenidou, E., Temime-Roussel, B., D’Anna, B., Sartelet, K., Cerezo, V., Liu, Y., 2021. Evolution under dark conditions of particles from old and modern diesel vehicles in a new environmental chamber characterized with fresh exhaust emissions. *Atmos. Meas. Tech.* 14, 7627–7655. <https://doi.org/10.5194/amt-14-7627-2021>
- Vu, D., Roth, P., Berte, T., Yang, J., Cocker, D., Durbin, T.D., Karavalakis, G., Asa-Awuku, A., 2019. Using a new Mobile Atmospheric Chamber (MACH) to investigate the formation of secondary aerosols from mobile sources: The case of gasoline direct injection vehicles. *Journal of Aerosol Science* 133, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2019.03.009>
- Wang, J., 2010. Caractérisation et mise en oeuvre d’une nouvelle Chambre Expérimentale de Simulation Atmosphérique Multiphasique (Projet CESAM).
- Wang, N., Jorga, S., Pierce, J., Donahue, N., Pandis, S., 2018a. Particle Wall-loss Correction Methods in Smog Chamber Experiments. *Atmospheric Measurement Techniques Discussions* 1–29. <https://doi.org/10.5194/amt-2018-175>
- Wang, N., Jorga, S.D., Pierce, J.R., Donahue, N.M., Pandis, S.N., 2018b. Particle wall-loss correction methods in smog chamber experiments. *Atmos. Meas. Tech.* 11, 6577–6588. <https://doi.org/10.5194/amt-11-6577-2018>
- Wang, X., Liu, T., Bernard, F., Ding, X., Wen, S., Zhang, Y., Zhang, Z., He, Q., Lü, S., Chen, J., Saunders, S., Yu, J., 2014. Design and characterization of a smog chamber for studying gas-phase chemical mechanisms and aerosol formation. *Atmospheric Measurement Techniques* 7, 301–313. <https://doi.org/10.5194/amt-7-301-2014>
- WHO, 2021. WHO global air quality guidelines. Geneva: World Health Organization.
- WHO, 2015. Economic cost of the health impact of air pollution in Europe: Clean air, health and wealth. WHO.
- Wyche, K.P., Monks, P.S., Ellis, A.M., Cordell, R.L., Parker, A.E., Whyte, C., Metzger, A., Dommen, J., Duplissy, J., Prevot, A.S.H., Baltensperger, U., Rickard, A.R., Wulfert, F., 2009. Gas phase precursors to anthropogenic secondary organic aerosol: detailed observations of 1,3,5-trimethylbenzene photooxidation. *Atmos. Chem. Phys.* 31.
- Xu, R., Alam, M.S., Stark, C., Harrison, R.M., 2020. Behaviour of traffic emitted semi-volatile and intermediate volatility organic compounds within the urban atmosphere. *Science of The Total Environment* 720, 137470. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137470>
- Yamada, H., Inomata, S., Tanimoto, H., 2017. Mechanisms of Increased Particle and VOC Emissions during DPF Active Regeneration and Practical Emissions Considering Regeneration. *Environ. Sci. Technol.* 51, 2914–2923. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b05866>
- Yi, H., Wu, T., Lauraguais, A., Semenov, V., Coeur, C., Cassez, A., Fertein, E., Gao, X., Chen, W., 2017. High-accuracy and high-sensitivity spectroscopic measurement of dinitrogen pentoxide (N₂O₅) in an atmospheric simulation chamber using a quantum cascade laser. *Analyst* 142, 4638–4646. <https://doi.org/10.1039/C7AN01167A>
- Zhang, K.M., Wexler, A.S., 2004. Evolution of particle number distribution near roadways—Part I: analysis of aerosol dynamics and its implications for engine emission measurement. *Atmospheric Environment* 38, 6643–6653. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.06.043>
- Zhang, Q., Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R., Allan, J.D., Coe, H., Ulbrich, I., Alfarra, M.R., Takami, A., Middlebrook, A.M., Sun, Y.L., Dzepina, K., Dunlea, E., Docherty, K., DeCarlo, P.F., Salcedo, D., Onasch, T., Jayne, J.T., Miyoshi, T., Shimono, A., Hatakeyama, S., Takegawa, N., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Williams, P., Bower, K., Bahreini, R., Cottrell, L., Griffin, R.J., Rautiainen, J., Sun, J.Y., Zhang, Y.M., Worsnop, D.R., 2007. Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes: UBIQUITY AND DOMINANCE OF OXYGENATED OA. *Geophys. Res. Lett.* 34, n/a–n/a. <https://doi.org/10.1029/2007GL029979>
- Zhang, Q.J., Beekmann, M., Drewnick, F., Freutel, F., Schneider, J., Crippa, M., Prevot, A.S.H., Baltensperger, U., Poulain, L., Wiedensohler, A., Sciare, J., Gros, V., Borbon, A., Colomb, A., Michoud, V., Doussin,

- J.-F., Denier van der Gon, H.A.C., Haeffelin, M., Dupont, J.-C., Siour, G., Petetin, H., Bessagnet, B., Pandis, S.N., Hodzic, A., Sanchez, O., Honoré, C., Perrussel, O., 2013. Formation of organic aerosol in the Paris region during the MEGAPOLI summer campaign: evaluation of the volatility-basis-set approach within the CHIMERE model. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 5767–5790. <https://doi.org/10.5194/acp-13-5767-2013>
- Zhang, X., Schwantes, R.H., McVay, R.C., Lignell, H., Coggon, M.M., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2015. Vapor wall deposition in Teflon chambers. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 4197–4214. <https://doi.org/10.5194/acp-15-4197-2015>
- Zhao, Y., Hennigan, C.J., May, A.A., Tkacik, D.S., de Gouw, J.A., Gilman, J.B., Kuster, W.C., Borbon, A., Robinson, A.L., 2014. Intermediate-Volatility Organic Compounds: A Large Source of Secondary Organic Aerosol. *Environ. Sci. Technol.* 48, 13743–13750. <https://doi.org/10.1021/es5035188>
- Zhao, Y., Nguyen, N.T., Presto, A.A., Hennigan, C.J., May, A.A., Robinson, A.L., 2016. Intermediate Volatility Organic Compound Emissions from On-Road Gasoline Vehicles and Small Off-Road Gasoline Engines. *Environmental Science & Technology* 50, 4554–4563. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b06247>
- Zhao, Y., Nguyen, N.T., Presto, A.A., Hennigan, C.J., May, A.A., Robinson, A.L., 2015. Intermediate Volatility Organic Compound Emissions from On-Road Diesel Vehicles: Chemical Composition, Emission Factors, and Estimated Secondary Organic Aerosol Production. *Environ. Sci. Technol.* 49, 11516–11526. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02841>
- Zhu, J., Penner, J.E., Lin, G., Zhou, C., Xu, L., Zhuang, B., 2017. Mechanism of SOA formation determines magnitude of radiative effects. *Proc Natl Acad Sci USA* 114, 12685–12690. <https://doi.org/10.1073/pnas.1712273114>