



**HAL**  
open science

# Impacts des technologies de dépollution et des conditions de conduites sur les émissions primaires des véhicules et leur évolution dans l'atmosphère

Cédric Louis

► **To cite this version:**

Cédric Louis. Impacts des technologies de dépollution et des conditions de conduites sur les émissions primaires des véhicules et leur évolution dans l'atmosphère. Thermique [physics.class-ph]. Université de Lyon, 2018. Français. NNT : 2018LYSET013 . tel-02035080v2

**HAL Id: tel-02035080**

**<https://hal.science/tel-02035080v2>**

Submitted on 20 May 2019 (v2), last revised 6 Mar 2020 (v3)

**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.



N°d'ordre NNT : 2018LYSET013

**THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON**  
Opérée au sein de  
**L'École Nationale des Travaux Publics de l'Etat**

**Ecole Doctorale N° 162**  
**Mécanique – Energétique – Génie Civil – Acoustique**

**Spécialité / discipline de doctorat :**  
Thermique / énergétique

Soutenue publiquement le 14/12/2018, par :  
**Cédric LOUIS**

---

**Impacts des technologies de dépollution et  
des conditions de conduites sur les émissions  
primaires des véhicules et leur évolution dans  
l'atmosphère**

---

Devant le jury composé de :

Mme COLL Isabelle	Pr., HDR au LISA, Créteil, France	Rapporteuse et Présidente
M. SAMARAS Zissis	Pr., HDR au LAT, Thessalonique, Grèce	Rapporteur
Mme ASTORGA-LLORENS Covadonga M. BEDELL Jean Philippe	PhD au JRC, Ispra, Italie HDR à l'ENTPE, Vaux en Vellin, France	Examinatrice Examineur
M. ANDRÉ Michel Mme D'ANNA Barbara Mme LIU Yao	DR à l'IFSTTAR, Bron, France HDR à l'université d'Aix-Marseille, France CR à l'IFSTTAR, Bron, France	Directeur de thèse Directrice de thèse Encadrante
M. GAGNEPAIN Laurent	PhD et Ingénieur ADEME	Invité





# THÈSE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

Opérée au sein de

**L'Ecole Nationale des Travaux Publics de l'Etat**

**Ecole Doctorale N° 162**

Mécanique – Energétique – Génie Civil – Acoustique

Discipline / Spécialité de doctorat :

Thermique / énergétique

Soutenue publiquement le 14/12/2018 par :

**Cédric LOUIS**

---

## **Impacts des technologies de dépollution et des conditions de conduites sur les émissions primaires des véhicules et leur évolution dans l'atmosphère**

---

Devant le jury composé de :

**Mme COLL Isabelle**

Pr., HDR au LISA, UMR CNRS 7583, Université Paris Est Créteil, France – Rapporteur et Présidente

**M. SAMARAS Zissis**

Pr., HDR, Dir. du LAT, Aristotle University of Thessaloniki, Greece – Rapporteur

**Mme ASTORGA-LLORENS Covadonga**

PhD, Scientific Officer à la Commission Européenne, Joint Research Centre, Ispra, Italy – Examinatrice

**M. BEDELL Jean Philippe**

HDR, Chargé de recherche à l'ENTPE, Vaux en Vellin, France – Examineur

**M. ANDRÉ Michel**

PhD, Directeur de recherche à l'IFSTTAR, Bron, France – Directeur de thèse

**Mme D'ANNA Barbara**

HDR, Directeur de recherche CNRS à l'université d'Aix-Marseille – Co-directrice de thèse

**Mme LIU Yao**

PhD, Chargée de recherche à l'IFSTTAR, Bron, France – Encadrante

**M. GAGNEPAIN Laurent**

PhD, Ingénieur ADEME – Invité

N°d'ordre NNT : 2018LYSET01





## **Affiliation de l'auteur et des collaborateurs**

Cette thèse est financée par :

### **L'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie**

20 Avenue du Grésillé, 49000 Angers, France

### **La région Auvergne Rhône-Alpes**

1 esplanade François Mitterrand, CS 20033 - 69269 Lyon cedex 02, France

Les travaux présentés dans cette thèse ont été conduits dans le laboratoire :

### **Laboratoire Transport et Environnement**

**IFSTTAR, Institut Français des Sciences et Technologies des Transports, de l'Aménagement et des Réseaux, Site de Lyon-Bron**

### **Université Claude Bernard Lyon 1**

25, avenue François Mitterrand, Case 24, Cité des mobilités, 69675 Bron Cedex, France

Les travaux ont été réalisés avec la collaboration de :

### **IRCELYON, Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon, UMR5256**

2 avenue Albert Einstein, 69626 Villeurbanne cedex, France

Les campagnes de mesures présentées dans cette thèse font partie des **projets R&D « Connaissances, Réduction à la source et Traitement des Émissions dans l'Air » (CORTEA) :**

- **FEVER** (Facteurs d'Emission des VEhicules Récents)
- **CAPVEREA** (CAractérisation des Particules des VEhicules Récents et leur Evolution Atmosphérique)
- **CEGEP** (Contribution à l'étude de l'Émission des éléments du GroupE du Platine : de l'échappement au champ proche)
- **MAESTRO** (Modélisation/caractérisation des précurseurs gazeux et des AErosols Secondaires du Transport Routier)



## Résumé

La pollution atmosphérique est une problématique urbaine majeure, avec des concentrations de polluants dépassant fréquemment les seuils de recommandations pour la santé. Les véhicules participent fortement à la pollution atmosphérique malgré l'intégration de systèmes de dépollution dans leur ligne d'échappement. L'objectif de ce travail de recherche était de caractériser les émissions primaires à l'échappement des véhicules ainsi que leur évolution physique en champ proche pour mieux comprendre la contribution des émissions primaires liées au trafic à la pollution atmosphérique urbaine. L'évolution des émissions a été étudiée dans une chambre de simulation atmosphérique qui a permis de simuler des conditions atmosphériques contrôlées.

La première partie de ce travail se focalise sur les mesures d'émissions à l'échappement des véhicules récents qui sont ou seront majoritaires dans le parc automobile français dans les prochaines années. Pour cela, un échantillon de véhicules regroupant les principales technologies de dépollution commercialisées a été testé. Les gaz d'échappement émis par les véhicules ont été analysés lors de tests sur un banc à rouleau suivant différentes conditions de conduites. Les polluants soumis aux réglementations Européennes ont été mesurés, ainsi que certains composés non-réglémentés, dont la dangerosité a été mise en évidence par la communauté scientifique.

La deuxième partie de ce travail traite de l'évolution en champ proche des polluants particuliers dans les heures qui suivent leur rejet dans l'atmosphère. L'effet de la dilution soudaine des gaz en sortie de pot d'échappement a été étudié en utilisant une méthodologie innovante de prélèvement à l'échappement. Ensuite l'évolution des particules dans les premières heures après leur rejet a été étudiée dans une chambre de simulation atmosphérique de 8 m<sup>3</sup>, construite spécifiquement dans le cadre de cette thèse pour être couplée au banc à rouleau.

Mots clés : banc à rouleau, cycle de conduite, Constant Volume Sampler, dilution, facteurs d'émission, polluants non-réglémentés, particules ultrafines, chambre de simulation atmosphérique





## Title in English

---

# Impacts of depollution technologies and driving conditions on vehicle primary emissions and their evolution in the atmosphere

---

## English summary

Air pollution is a major urban issue, with pollutant concentrations frequently exceeding health recommendations. Vehicles are highly involved in air pollution despite the integration of pollution control systems. The objective of this research is to characterise the primary exhaust emissions of vehicles and their physical evolution in the near field to better understand the impact of primary emissions related to traffic on urban air pollution. Emissions evolution was studied in an atmospheric simulation chamber with controlled atmospheric conditions.

The first part of this work aims to determine the exhaust emissions of recent vehicles that are or will be major in the French car fleet in the coming years. A sample of vehicles grouping the main commercialised depollution technologies was tested on a chassis dynamometer according to different driving conditions and the emissions from their exhaust gas were analysed. The pollutants subject to European regulations were taken into account, as well as compounds not regulated by European standards but whose toxicity has been highlighted by the scientific community.

The second part of this work focuses on the near-field evolution of particulate pollutants in the hours following their release into the atmosphere. The effect of the abrupt gas dilution at the end of the exhaust has been studied using an innovative sampling methodology directly at the exhaust of the vehicles. Then the evolution of the particles in the first hours after their rejection was studied in an atmospheric simulation chamber of 8 m<sup>3</sup>, built specifically within the framework of this thesis to be coupled with the dynamometer.

Keywords : dynamometer bench, driving cycle, Constant Volume Sampler, dilution, emission factors, non-regulated pollutants, ultra-fine particles, atmospheric simulation chamber



## Remerciements

Je remercie Michel André, d'avoir dirigé ma thèse. Je remercie également Barbara D'Anna d'avoir co-dirigé ce travail.

Je tiens à remercier chaleureusement Yao Liu, qui m'a encadré avec bienveillance depuis que je suis arrivé à l'IFSTTAR, tout d'abord comme stagiaire, puis comme ingénieur, et enfin comme doctorant. C'est grâce à toi que cette thèse a vu le jour, car tu m'as donné l'envie et la confiance pour la faire. Tu m'as mis dans les meilleures conditions de travail possibles, tu as cru en moi, tu m'as constamment poussé à être rigoureux et à me surpasser, en étant toujours à l'écoute et disponible. Les mots me manquent pour te remercier à la hauteur de ton encadrement, et ça a vraiment été un bonheur de passer ces 5 années à travailler avec toi.

Je remercie grandement Isabelle Coll et Zissis Samaras pour le temps qu'ils ont consacré à relire mes travaux, ainsi que les autres membres de mon jury de thèse : Covagonda Astorga Llorens, Jean Philippe Bedell, et Laurent Gagnepain.

Je remercie la région Auvergne Rhône-Alpes et l'ADEME d'avoir financé ma thèse, et de veiller à l'épanouissement de leurs doctorants. Je remercie particulièrement Laurent Gagnepain qui a suivi de près l'avancement de mes travaux.

Je remercie l'IFSTTAR de m'avoir permis de réaliser cette thèse dans leurs locaux et d'avoir mis à ma disposition toute les ressources matérielles nécessaires.

Merci à Agnès de m'avoir initié aux statistiques et d'avoir eu la patience de m'assister lors de mes démêlés avec SPAD. Je te remercie également de m'avoir fait découvrir l'hypnose, et pour tous les moments agréables que j'ai passé avec toi.

Merci à Patrick qui m'a beaucoup aidé lors des nombreuses campagnes de mesure et qui m'a surtout appris à maîtriser les nombreux outils dont j'ai dû me servir.

Merci à mes camarades de bureau Simon, Asma, et Anaïs, qui m'ont permis de travailler tous les jours dans une ambiance studieuse et décontractée.

Merci à Boris qui, je l'espère, prendra le relai de mon travail sur la chambre de simulation atmosphérique. Tu as fourni un travail de qualité lors de ton stage, qui m'a beaucoup aidé.

Merci à tous mes collègues Sophie, Rémi, Bilal, Amandine, Dan, Mathias, et les autres avec qui j'ai partagé de joyeux moments de détente, si simples mais si essentiels.

Enfin je remercie ma famille et mes amis Maël, Mathilde, Stéphane et les autres, qui m'ont toujours soutenu et m'ont permis de relativiser.

Je remercie tout particulièrement Aurélie, qui m'a apporté toute la douceur et le réconfort dont j'ai pu avoir besoin durant ces trois années éreintantes. J'aimerais également te remercier de m'avoir fait profiter de tes compétences immenses pour la rédaction de thèse, de m'avoir prodigué tes conseils si précieux, d'avoir relue patiemment, et avec une aisance déconcertante, chaque page de cette thèse. Étant toi aussi passé par là, tu m'as souvent montré la voie, et rendu la vie bien plus facile. Tu as tout simplement été mon modèle et, en suivant tes pas cela m'a apporté une qualité de travail bien au-delà de ce que j'aurais pu faire seul.



# Table des matières

<b>Introduction .....</b>	<b>25</b>
<b>CHAPITRE I. État de l'art .....</b>	<b>31</b>
I.1 Pollution atmosphérique.....	33
I.1.1 Impacts de la pollution de l'air.....	33
I.1.2 Sources de pollution .....	36
I.1.3 Pollution en particules .....	37
I.2 Le transport routier.....	39
I.2.1 Dynamique du secteur des véhicules particuliers.....	39
I.2.2 Réglementations des émissions de polluants.....	40
I.2.3 Technologies des véhicules .....	43
I.2.4 Les polluants non réglementés liés aux transports .....	49
I.2.5 Méthodes de mesure des émissions.....	56
I.2.6 Procédure de test NEDC.....	56
I.2.7 Procédure de test WLTP.....	57
I.2.8 Protocole PMP pour la de mesure des particules .....	58
I.3 Formation de particules secondaires .....	58
I.3.1 Contribution du transport à la formation d'AOS.....	59
I.3.2 Mesure des AOS en chambre de simulation atmosphérique .....	60
<b>CHAPITRE II. Matériels et méthodes.....</b>	<b>63</b>
II.1 Description du banc à rouleau .....	65
II.2 Dilution des gaz d'échappement .....	66
II.2.1 Dilution dans le tunnel CVS.....	66
II.2.2 Dilution à l'échappement .....	66
II.3 Analyseurs.....	68
II.3.1 Baie d'analyse du CVS.....	68
II.3.2 Analyseurs de particules.....	68
II.3.3 Analyseurs de gaz.....	70
II.4 Cycles de conduites.....	72
II.5 Caractéristiques des véhicules testés.....	74
II.6 Récapitulatif des expérimentations.....	75
II.7 Analyses statistiques.....	76
II.7.1 Analyse de variance.....	77
II.7.2 Analyse en composantes principales.....	77
<b>CHAPITRE III. Construction et caractérisation de la chambre de simulation atmosphérique</b>	<b>81</b>
III.1 Description de la chambre de simulation atmosphérique.....	83
III.2 Étapes de construction.....	84
III.3 Caractérisation de la chambre .....	88
III.3.1 Temps de mélange.....	88
III.3.2 Volume tampon .....	90
III.3.3 Taux de fuite.....	91
III.3.4 Taux de transmission solaire des parois de la chambre.....	94
III.3.5 Dépôt de particules sur les parois.....	97
III.4 Méthodes de correction des mesures de particules.....	101

III.5	Protocole d'utilisation .....	103
III.6	Conclusion.....	104
<b>CHAPITRE IV. Impacts des technologies et des conditions de conduites sur les émissions... 105</b>		
IV.1	Introduction .....	107
IV.2	Article # 1 PAH, BTEX, carbonyl compound, black-carbon, NO <sub>2</sub> and ultrafine particle dynamometer bench emissions for Euro 4 and Euro 5 Diesel and gasoline passenger cars.....	108
IV.3	Article # 2 Euro 6 Unregulated Pollutant Characterization and Statistical Analysis of After-Treatment Device and Driving-Condition Impact on Recent Passenger-Car Emissions .....	137
IV.4	Analyses complémentaires .....	156
IV.4.1	Analyse descriptive des émissions des véhicules Euro 6 .....	156
IV.4.2	Analyses de variance des facteurs d'émission.....	157
IV.4.3	Analyses en composantes principales.....	164
IV.5	Conclusion.....	169
<b>CHAPITRE V. Effet de la dilution des gaz d'échappement sur les émissions..... 171</b>		
V.1	Introduction .....	173
V.2	Article # 3 Dilution effects on ultrafine particle emissions from Euro 5 and Euro 6 Diesel and gasoline vehicles.....	174
<b>CHAPITRE VI. Mise en œuvre de la chambre de simulation : Travaux préliminaires sur l'évolution physique des aérosols ..... 193</b>		
VI.1	Introduction .....	195
VI.2	Résultats des mesures d'évolution des particules dans la chambre.....	196
VI.2.1	Évolution des particules émises par un véhicule essence Euro 5 .....	196
VI.2.2	Évolution des particules émises par un véhicule Diesel Euro 5 .....	198
VI.3	Discussion .....	202
<b>Conclusion générale .....</b>		<b>207</b>
<b>Annexes .....</b>		<b>213</b>
Annexe A : Références.....		215
Annexe B : Caractéristiques du charbon actif extrudé .....		229
Annexe C : Caractéristiques du Téflon FEP.....		231
Annexe D : Analyses de variance.....		233
Annexe E : Facteurs d'émission des analyses en composante principale .....		237
Annexe F : Analyses en composantes principales.....		245

## Liste des abréviations

add	additif
ADEME	Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie
AECC	<i>Association for Emissions Control by Catalyst</i>
AQG	<i>Air Quality Guidelines</i>
AO	Aérosols Organiques
AOS	Aérosols organiques secondaires
BaP	Benzo[a]pyrène
BTEX	Benzène, Toluène, Éthylbenzène et Xylènes
cat	catalysé
CCTN	Commission des Comptes de Transport de la Nation
CIRC	Centre International de Recherche sur le Cancer
CPC	<i>Condensation Particle Counter</i>
Ci*	Concentration de saturation effective de l'espèce i
CO	Monoxyde de carbone
CO <sub>2</sub>	Dioxyde de carbone
COS	Carbone Organique Secondaire
COSV	Composés Organiques Semi-Volatiles
COV	Composés Organiques Volatiles
COVI	Composés Organiques à Volatilité intermédiaire
COVNM	Composés Organiques Volatiles Non Méthaniques
CPG	Chromatographie en Phase Gazeuse
CVS	<i>Constant Volume Sampler</i>
DMA	<i>Differential Mobility Analyzer</i>
DOC	<i>Diesel Oxydation Catalyst</i>
ECE	<i>Economic Commission for Europe</i>
EEA	<i>European Environment Agency</i>
ELPI	<i>Electrical Low Pressure Impactor</i>
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
FAP	Filtre à particules
FEP	FluoroÉthylène Propylène
FMPS	<i>Fast Mobility Particle sizer Spectrometer</i>
FPS	<i>Fine Particle Sampler</i>
FR	Forçage Radiatif
GFC	<i>Gas Filter Correlation</i>
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques



HC	Hydrocarbures
ID	Injection Directe
IR	Infra-rouge
MEIC	<i>Multi-resolution Emission Inventory for China</i>
MIR	<i>Multi-gas Infra-red</i>
NEDC	<i>New European Driving Cycle</i>
NH <sub>3</sub>	Ammoniac
NMHC	Hydrocarbures non-méthaniques
NO	Monoxyde d'azote
NO <sub>2</sub>	Dioxyde d'azote
NO <sub>x</sub>	Oxydes d'azote
OCDE	Organisation de coopération et de développement économiques
OMM	Organisation Météorologique Mondiale
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
Pd	Palladium
PEMS	<i>Portable Emissions Measurement System</i>
<i>PGE</i>	<i>Platinum Group Elements</i>
PIB	Produit Intérieur Brut
PM	Particules en masse
PMP	<i>Particle Measurement Programme</i>
PN	Particules en nombre
ppm	particules par million
Pt	Platine
REAS2	<i>Regional Emission inventory in Asia (version 2)</i>
RDE	<i>Real Driving Emission</i>
RGE	Recirculation des Gaz d'Échappement
Rh	Rhodium
SCR	<i>Selective Catalytic Reduction</i>
SO <sub>2</sub>	Dioxyde de soufre
SO <sub>x</sub>	Oxydes de soufre
UE	Union Européenne
UV	Ultra-violet
WLTC	<i>Worldwide harmonized Light vehicles Test Cycle</i>

## Liste des figures

Figure 1. Estimations du forçage radiatif en 2011 par rapport à 1750 et incertitudes agrégées associées concernant les principaux facteurs du changement climatique. Les valeurs sont des moyennes du forçage radiatif global, réparties selon les composés émis ou les processus qui aboutissent à une combinaison de facteurs. Les meilleures estimations du forçage radiatif net sont présentées sous la forme d'un losange noir avec les intervalles d'incertitude correspondants; les valeurs numériques sont fournies sur la droite de la figure de même que le degré de confiance (TÉ – très élevé, É - élevé, M - moyen, F - faible, TF – très faible). Cette figure est issue du rapport du (GIEC 2013). .....	34
Figure 2. Contribution des émissions atmosphériques des différents secteurs d'activité de l'Union Européenne en 2015 pour 28 pays (EEA 2017). .....	36
Figure 3. Principaux modes de distribution de taille des particules en nombre et en volume (Seinfeld et Pandis 2016). .....	38
Figure 4. Schéma du fonctionnement d'un filtre à particule pour véhicule Diesel. ....	44
Figure 5. Liste des 16 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), publiée par les par l'agence Américaine de protection de l'environnement (EPA) en 1976 (Besse-Deleaval 2013). ....	54
Figure 6. Cycle de vie de l'aérosol (Delmas, Mégie, et Peuch 2005). .....	59
Figure 7. Schéma du banc à rouleau de l'IFSTTAR et des équipements utilisés pour les expérimentations. ....	65
Figure 8. Éjecteur FPS 4000 Dekati avec indication des étages de dilution primaire et secondaire. ....	67
Figure 9. Éjecteur venturi Sapelem avec en a) le schéma de fonctionnement et b) la photo de l'éjecteur utilisé. ....	68
Figure 10. Profils de vitesse des cycles de conduites Artémis, NEDC et WLTC. ....	73
Figure 11. Composition du parc automobile 2017 des véhicules légers français en fonction des normes Européennes d'émissions a) mesurée lors d'une campagne de mesure à Nantes (Martinet et al. 2018) et b) simulée à l'échelle nationale (André, Roche, et Bourcier 2013). ....	75
Figure 12. Représentation de la sphère de corrélation des variables centrées réduites pour des corrélations positives ( $C_{ij} = 1$ ), négatives ( $C_{ij} = -1$ ) et une absence de corrélation ( $C_{ij} = 0$ ) (Lebart, Morineau, et Piron 2006). .....	78
Figure 13. Photographie de la chambre de simulation atmosphérique de l'IFSTTAR (a) et sa modélisation en trois dimensions (b). .....	83
Figure 14. Modélisation en vue éclatée du principe de fixation mécanique de deux parois en téflon. .	85
Figure 15. Modélisation en vue éclatée de l'assemblage du système de prélèvement : a) vue de l'intérieur de la chambre et b) vue de l'extérieur de la chambre. ....	86
Figure 16. Schéma des entrées et sorties de gaz de la chambre. ....	87

Figure 17. Diffusion du CO <sub>2</sub> dans la chambre de simulation. Le temps de mélange est mesuré en fonction de l'évolution de la concentration en CO <sub>2</sub> aux différentes hauteurs de prélèvement. ....	88
Figure 18. Mesure de l'évolution moyenne de la concentration de CO <sub>2</sub> dans la chambre pendant la phase d'homogénéisation. ....	89
Figure 19. Volume tampon (L) en fonction de la pression relative de la chambre (Pa). ....	90
Figure 20. Décroissance de la pression dans la chambre fermée après une mise sous pression relative de + 20 Pa. ....	91
Figure 21. Débit de fuite en fonction de la pression relative de la chambre par deux méthodes : la « méthode pression » avec les points expérimentaux noirs et la courbe de modélisation rouge et la « méthode CO <sub>2</sub> » avec les points expérimentaux blancs et la courbe de modélisation verte. ....	93
Figure 22. Décroissance du carbone suie (BC) dans la chambre avec les parois neutralisées (en noir). La mesure de décroissance a été réalisée avec des injections de carbone suie à trois concentrations différentes : a) 5 µg/m <sup>3</sup> , b) 10 µg/m <sup>3</sup> et c) 50 µg/m <sup>3</sup> . La concentration de carbone suie corrigée est représentée en gris. ....	98
Figure 23. Décroissance du carbone suie (BC) dans la chambre de simulation atmosphérique avec les parois propres. La mesure de décroissance a été réalisée avec des injections de carbone suie à trois concentrations différentes : a) 5 µg/m <sup>3</sup> , b) 10 µg/m <sup>3</sup> et c) 50 µg/m <sup>3</sup> . ....	99
Figure 24. Description des facteurs d'émissions de PN, NO <sub>x</sub> , BTEX et composés carbonylés parmi l'ensemble des véhicules testés dans les articles # 1 et # 2. ....	156
Figure 25. ACP sur l'échantillon total. Les cycles de conduites Artémis routier (ROAD), autoroutier (MW), urbain (URB C) et urbain avec démarrage à froid (URB F) sont représentés en fonction des 2 axes principaux en a) avec le cercle de corrélation de leurs émissions de polluants en b). ....	165
Figure 26. ACP sur l'échantillon de véhicules Diesel. Les cycles de conduites Artémis routier (ROAD), autoroutier (MW), urbain (URB C) et urbain avec démarrage à froid (URB F) sont représentés en fonction des 2 axes principaux en a) avec le cercle de corrélation de leurs émissions de polluants en b). ....	165
Figure 27. Analyse en Composantes Principales sur le groupe des Diesel avec filtre à particules additivé. Les cycles de conduites Artémis routier (ROAD), autoroutier (MW), urbain (URB C) et urbain avec démarrage à froid (URB F) sont représentés en fonction des 2 axes principaux en a) avec le cercle de corrélation de leurs émissions de polluants en b). ....	166
Figure 28. Analyse en Composantes Principales sur le groupe des Diesel avec filtre à particules catalysés. Les cycles de conduites Artémis routier (ROAD), autoroutier (MW), urbain (URB C) et urbain avec démarrage à froid (URB F) sont représentés en fonction des 2 axes principaux en a) avec le cercle de corrélation de leurs émissions de polluants en b). ....	167

Figure 29. Analyse en Composantes Principales sur le groupe des véhicules essence avec injection indirecte. Les cycles de conduites Artémis routier (ROAD), autoroutier (MW), urbain (URB C) et urbain avec démarrage à froid (URB F) sont représentés en fonction des 2 axes principaux en a) avec le cercle de corrélation de leurs émissions de polluants en b).....	168
Figure 30. Evolution de la concentration des particules dans la chambre de simulation après l'injection des émission du véhicule essence Euro 5 (N°19) pendant un cycle Artémis urbain avec démarrage à froid. L'évolution de la concentration des particules est présentée pour deux tests ; les résultats du premier test sur les figures a) pour les PN et c) pour les PM et, les résultats du deuxième test sur les figures b) pour les PN et d) pour les PM. ....	197
Figure 31. Evolution de la concentration des particules dans la chambre de simulation après l'injection des émission du véhicule essence Euro 5 (N°19) pendant un cycle Artémis autoroutier. L'évolution de la concentration des particules est présentée pour deux tests ; les résultats du premier test sur les figures a) pour les PN et c) pour les PM et, les résultats du deuxième test sur les figures b) pour les PN et d) pour les PM. ....	198
Figure 32. Evolution de la concentration des particules dans la chambre de simulation en nombre a) et en masse b) après l'injection des émission du véhicule Diesel Euro 5 (N°20) pendant un cycle Artémis urbain avec démarrage à froid. ....	199
Figure 33. Evolution de la concentration des particules dans la chambre de simulation en nombre a) et en masse b) après l'injection des émission du véhicule Diesel Euro 5 (N°20) pendant un cycle Artémis autoroutier. Un zoom de l'évolution des PN a été réalisé sur la figure c) pour mettre en évidence le second mode de PN. ....	200
Figure 34. Evolution de la concentration des particules dans la chambre de simulation après l'injection des émission du véhicule Diesel Euro 5 mal entretenu du FAP (N°18) pendant un cycle Artémis urbain avec démarrage à froid pour les PN a) et PM c) ; et pendant un cycle Artémis autoroutier pour les PN b) et PM d). ....	201
Figure 35. Analyse en composante principales pour chaque véhicule (partie 1). ....	245
Figure 36. Analyse en composante principales pour chaque véhicule (partie 2). ....	246
Figure 37. Analyse en composante principales pour chaque véhicule (partie 3). ....	247
Figure 38. Analyse en composante principales pour chaque véhicule (partie 4). ....	248
Figure 39. Analyse en composante principales pour chaque véhicule (partie 5). ....	249

## Liste des tableaux

Tableau 1. Pourcentage de la population urbaine de l'UE-28 exposée aux concentrations de polluants atmosphériques au-dessus des concentrations de référence de l'UE et de l'OMS entre 2013 et 2015 (EEA 2017).....	35
Tableau 2. Évolution des limites d'émission pour les véhicules particuliers légers homologués en Europe.....	40
Tableau 3. Normes actuelles et évolution des futures normes Européennes d'émission pour les véhicules particuliers légers. (Les utilitaires légers –de moins de 3,5 t– sont soumis aux mêmes limites mais avec un décalage d'un an).....	42
Tableau 4. Durée de vie avant réaction des COV oxydés avec OH, NO <sub>3</sub> (de nuit), O <sub>3</sub> et Photolyse (Atkinson et Arey 2003). .....	52
Tableau 5. Potentiel cancérigène des HAP d'après le centre international de recherche sur le cancer (Goriaux 2006).....	53
Tableau 6. Comparaison des caractéristiques des cycles NEDC et WLTC. ....	57
Tableau 7. Inventaire non-exhaustif des enceintes de simulations atmosphérique des 20 dernières années.....	61
Tableau 8. Méthodes analytiques des cartouches de prélèvement. ....	71
Tableau 9. Intervalles de quantification des vingt-cinq composés mesurés par l'IGS.....	71
Tableau 10. Caractéristiques des 20 véhicules testés. ....	74
Tableau 11. Récapitulatif des expérimentations présentées dans cette thèse. ....	76
Tableau 12. Conversion du taux de décroissance de CO <sub>2</sub> en débit de fuite. ....	94
Tableau 13. Élévation et azimut du soleil en fonction de l'heure de la journée sur le site de l'IFSTTAR de Bron le 13/07/2018.....	95
Tableau 14. Atténuation de l'intensité solaire par les parois de la chambre. ....	96
Tableau 15. Récapitulatif des différentes méthodes de nettoyage de la chambre de simulation atmosphérique.....	103
Tableau 16. Variables explicatives définies pour l'analyse de variance. ....	157
Tableau 17. Résultats des tests de comparaison de moyennes (test de Student) des émissions selon les cycles de conduites Artémis routier, autoroutier, urbain et urbain avec démarrage à froid, sur l'échantillon total (N=14).....	158
Tableau 18. Résultats des tests de comparaison de moyennes (test de Student) des émissions selon les cycles de conduites Artémis routier, autoroutier, urbain et urbain avec démarrage à froid, sur le sous-groupe des véhicules Diesel (N=8).....	159
Tableau 19. Résultats des tests de comparaison de moyennes (test de Student) des émissions selon les cycles de conduites Artémis routier, autoroutier, urbain et urbain avec démarrage à froid, sur le sous-groupe des véhicules essence (N=6).....	160

Tableau 20. Résultats des tests de comparaison de moyennes (test de Student) des émissions selon les motorisations essence ou Diesel, sur l'échantillon total (N=14). .....	161
Tableau 21. Résultats des tests de comparaison de moyennes (test de Student) des émissions selon les technologies de dépollution, sur le sous-groupe des véhicules Diesel (N=8). .....	161
Tableau 22. Résultats des tests de comparaison de moyennes (test de Student) des émissions selon les véhicules, sur le sous-groupe de véhicules Diesel (N=8). .....	162
Tableau 23. Résultats des tests de comparaison de moyennes (test de Student) des émissions selon les véhicules, sur le sous-groupe de véhicules essence (N=6). .....	162
Tableau 24. Calcul des temps de coagulation caractéristiques en fonction des conditions initiales, en considérant trois hypothèse de mélange : mélange mono dispersé de particules de 10 nm (Mono 10), mélange mono dispersé de particules de 100 nm (Mon 100) et mélange de particule de 10 et 100 nm (Mix 10/100). Les coefficients de coagulation sont tirés de <i>Atmospheric chemistry and physics</i> (Seinfeld et Pandis 2016). .....	203
Tableau 25. Analyses de variance pour les variables « Motorisation » et « Cycle » sur l'échantillon total. ....	233
Tableau 26. Analyses de variance pour les variables « Dépollution » et « Cycle » sur l'échantillon total. ....	234
Tableau 27. Analyses de variance pour les variables « Véhicule » et « Cycle » sur l'échantillon total. ....	235
Tableau 28. Tableau des facteurs d'émission pour les polluants réglementés (partie 1).....	237
Tableau 29. Tableau des facteurs d'émission pour les polluants réglementés (partie 2).....	238
Tableau 30. Facteurs d'émission des polluants non-réglementés particulaires.....	239
Tableau 31. Facteurs d'émission des polluants non-réglementés BTEX (partie 1). ....	240
Tableau 32. Facteurs d'émission des polluants non-réglementés BTEX (partie 2). ....	241
Tableau 33. Facteurs d'émission des polluants non-réglementés composés carbonylés.....	242
Tableau 34. Facteurs d'émission des polluants non-réglementés HAP.....	243

## Liste des équations

Équation 1. Oxydation des hydrocarbures en présence de dioxygène excédentaire. ....	43
Équation 2. Oxydation du CO en présence de dioxygène. ....	43
Équation 3. Réduction des NO <sub>x</sub> par SCR.....	46
Équation 4. Réactions de réduction des oxydes d'azote par le catalyseur.....	47
Équation 5. Formation de NH <sub>3</sub> par réduction de NO en mélange riche. ....	48
Équation 6. Équation de la production de suie par combustion incomplète.....	50
Équation 7. Equation de formation du NO thermique.....	50
Équation 8. Equations du mécanisme de Zel'dovich en trois étapes.....	50
Équation 9. Équation de formation du NO combustible. ....	50
Équation 10. Équations de formation du NO prompt.....	51
Équation 11. Équation de formation du NO <sub>2</sub> à partir de NO.....	51
Équation 12. Distance des variables par rapport à l'origine du cercle de corrélation. ....	78
Équation 13. Détermination du volume tampon de la chambre en fonction de sa pression relative. ....	91
Équation 14. Décroissance de la pression relative de la chambre fermée en fonction du temps. ....	92
Équation 15. Décroissance de la concentration de CO <sub>2</sub> dans la chambre en fonction du temps. ....	93
Équation 16. Débit de fuite moyen retenu en considérant les deux méthodes de test. ....	94
Équation 17. Détermination du taux de fuite de la chambre en fonction de la pression interne à partir du débit de fuite et du volume tampon. ....	94
Équation 18. Décroissance de la concentration de carbone suie dans la chambre avec des parois neutralisées (recouvertes de particules).....	97
Équation 19. Décroissance de la concentration de carbone suie dans la chambre après un nettoyage manuel des parois. ....	100
Équation 20. Facteur de correction de la perte de carbone suie en masse dans la chambre de simulation en fonction du temps. ....	101
Équation 21. Détermination de la concentration de carbone suie corrigée. ....	101
Équation 22. Détermination de la concentration de particule en masse corrigée.....	101
Équation 23. Détermination de la concentration de particule en masse corrigée pour chaque taille de particules. ....	102
Équation 24. Détermination de la concentration de particule en nombre corrigée pour chaque taille de particules. ....	102
Équation 25. Détermination de la concentration de particule en nombre total corrigée. ....	102
Équation 26. Temps caractéristique de coagulation. ....	203

## Liste des publications associées aux travaux

- Liu, Yao, Simon Martinet, **Cédric Louis**, Anaïs Pasquier, Patrick Tassel, and Pascal Perret. '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 (2017) : 2289–2299.
- Cédric Louis**, Yao Liu, Simon Martinet, Barbara D'Anna, Alvaro Martinez Valiente, Antoinette Boreave, Badr R'Mili, Patrick Tassel, Pascal Perret, and Michel André. 'Dilution Effects on Ultrafine Particle Emissions from Euro 5 and Euro 6 Diesel and Gasoline Vehicles'. *Atmospheric Environment* 169, no. Supplement C (1 November 2017) : 80–88. doi :10,1016/j.atmosenv,2017,09,007.
- Martinet, Simon, Yao Liu, **Cédric Louis**, Patrick Tassel, Pascal Perret, Agnès Chaumond, and Michel André. '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, no. 10 (16 May 2017) : 5847–55. doi :10,1021/acs.est,7b00481
- Cédric Louis**, Yao Liu, Agnès Chaumond, Patrick Tassel, Pascal Perret, Michel André. 'PAH, BTEX, carbonyl compound, black-carbon, NO<sub>2</sub> and ultrafine particle dynamometer bench emissions for Euro 4 and Euro 5 Diesel and gasoline passenger cars'. *Atmospheric Environment, Volume 141, September 2016, Pages 80–95*, doi :10,1016/j.atmosenv,2016,06,055
- Cédric Louis**, Mathieu Goriaux, Patrick Tassel, Pascal Perret, Michel André, Yao Liu. 'Impact of aftertreatment device and driving conditions on black carbon, ultrafine particles and NO<sub>x</sub> emissions for Euro 5 Diesel and gasoline vehicles'. *Transportation Research Procedia, Volume 14, 2016, Pages 3079–3088*, doi :10,1016/j.trpro,2016,05,454



## Communications orales

- Cédric Louis**, Yao Liu, Simon Martinet, Barbara D'Anna, Alvaro Martinez Valiente, Antoinette Boreave, Badr R'Mili, Patrick Tassel, Pascal Perret, Michel André. 'Dilution effects on ultrafine particle emissions from Euro 5 and Euro 6 Diesel and gasoline vehicles'. *22<sup>nd</sup> International Transport and Air Pollution conference, Zurich (Switzerland), 15-16 November 2017*
- Cédric Louis**, R. Pain, P. Tassel, P. Perret, B. D'Anna, A. Boreave, B. R'mili, O. Makawi, M. André, Y. Liu. 'Dilution and temperature effects on ultrafine particle emissions at the exhaust outlet of Diesel and gasoline passenger cars'. *21<sup>st</sup> International Transport and Air Pollution conference, Lyon (France), 24-26 May 2016*
- Cédric Louis**, Mathieu Goriaux, Patrick Tassel, Pascal Perret, Michel André, Yao Liu. 'Impact of technologies on particle and NOx emissions for Euro 5 Diesel and gasoline'. *6<sup>th</sup> Transport Research Arena, Warsaw (Poland), 18-21 April 2016*
- C. Louis**, R. Pain, P. Tassel, P. Perret, B. D'Anna, A. Boreave, B. R'mili, O. Makawi, M. André, Y. Liu. 'Effets de la dilution et de la température sur les émissions de particules ultrafines des échappements de véhicules'. *Journée technique « Particules dans l'air », Axelera, Lyon 2016*
- Y. Liu, **C. Louis**, A. Chaumond, P. Tassel, P. Perret, M. André. 'Facteurs d'émission des composés non-réglementés des véhicules récents sur banc à rouleau et impacts des technologies de post-traitement'. *« La chimie pour l'automobile » Département Catalyse et environnement ICL, Lyon 2015*

## Présentations poster

- Y. Liu, **C. Louis**, A. Chaumond, P. Tassel, P. Perret, M. André. 'Impact of aftertreatment device and driving conditions on PAHs, BTEX, Carbonyl compounds, black carbon, ultrafine particle and NO2 emissions for Euro 5 Diesel and gasoline vehicles'. *TAP 2016, 21<sup>th</sup> International Transport Air Pollution conference, Lyon 2016*
- C. Louis**. 'Impact des technologies de post-traitement sur les émissions de NO<sub>2</sub> et de particules ultrafines des véhicules et leur évolution dans l'atmosphère'. *Journées doctorants ADEME, Angers 2016*
- C. Louis**, A. Martinez-Valiente, A. Boreave, B. R'Mili, P. Tassel, P. Perret, M. André, B. D'Anna, Y. Liu. 'Emissions particulières des véhicules Diesel et essence Euro 5 sur banc à rouleau et effet de la dilution des échappements'. *3<sup>ème</sup> réunion plénière du GDR Suie et journée « la suie dans l'atmosphère », Orléans 2016*

# Introduction



Suite à l'ampleur du scandale du Dieseldate, la problématique de la pollution issue du transport routier est plus que jamais au cœur des préoccupations de l'Union Européenne. L'industrie automobile est l'un des moteurs de l'économie Européenne et représente plus de 5 % des emplois. Cependant le transport routier est également responsable d'une partie de la pollution atmosphérique à laquelle sont exposées les populations, entraînant une dégradation de la santé, de l'environnement et participant sur le long terme au dérèglement climatique.

L'Union Européenne (UE) impose aux pays membres des seuils de concentrations maximales à respecter pour certains polluants afin de limiter leur impact sur la santé de la population. La Commission Européenne a, en ce sens, convoqué à Bruxelles en janvier 2018 les ministres de l'environnement de neuf pays, dont la France, qui ne respectent pas les normes de pollution de l'air. La France dépasse régulièrement les seuils d'émissions recommandés pour deux polluants clés : les particules (PM<sub>10</sub>) et le dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>). Pourtant, la pollution de l'air est jugée responsable de plus de 400 000 morts prématurées par an dans l'UE. D'après une étude de l'Agence Européenne de l'Environnement réalisée en 2014, la Commission Européenne estime que la pollution de l'air coûte plus de 20 milliards d'euros par an à l'économie Européenne.

Les principaux secteurs d'activité responsables de la dégradation de la qualité de l'air sont : les transports, l'agriculture, le chauffage individuel, la production et la distribution d'énergie, la production industrielle et le traitement des déchets (EEA 2017). Avec des besoins de mobilité croissants, le transport routier qui présente l'avantage d'être flexible et à bas coût est un secteur en croissance malgré les émissions de polluants qu'il génère. Les véhicules Diesel sont particulièrement mis en cause, étant les principaux émetteurs d'oxydes d'azote responsables d'effets néfastes tels que : des problèmes pulmonaires et respiratoires, des maux de tête, des fatigues et nausées (Sydbom et al. 2001). En 2012, le centre international de recherche sur le cancer (CIRC) a classé les émissions directes des moteurs Diesel comme étant carcinogènes certains pour l'Homme (Groupe 1) et associées à un risque élevé de cancer du poumon (Silverman et al. 2012).

Les types de motorisation des moteurs à combustion (essence ou Diesel) influent sur les émissions de polluant rejetées par les véhicules. D'autres facteurs jouent un rôle important tels que les conditions de circulation, la température extérieure, la composition du carburant ou les systèmes de dépollution du véhicule. La médiatisation du scandale du Dieseldate a mis en lumière plusieurs interrogations sur l'efficacité réelle de certains dispositifs de dépollution ainsi que sur l'efficacité des tests d'homologation des véhicules. Les procédures d'homologations ont été critiquées pour leur sous-estimation des émissions réelles des véhicules. Ce biais de procédure est dû à une optimisation exagérée des technologies par rapport aux conditions de tests, lesquelles qui sont trop éloignées des conditions réelles d'utilisation d'une part, mais également à des fraudes de la part des constructeurs équipant leurs véhicules de logiciels qui restreignent les émissions polluantes des véhicules

particulièrement pendant les tests d'homologation. Cette remise en question de la procédure d'homologation a abouti en 2018 à de nouvelles approches réglementaires, combinant des tests sur un banc à rouleau et des tests de conduite sur route.

En Europe, les émissions des véhicules sont réglementées par les normes Européennes d'émission, dites normes Euro, depuis 1992. Ces normes fixent les limites d'émissions « sans dépassement » autorisés pour l'homologation de véhicules neufs. Les normes Euro évoluent au fil des années et imposent des limites d'émissions de plus en plus basses afin de faire diminuer progressivement la pollution du parc automobile. Les normes Européennes actuelles (Euro 6) encadrent les émissions de cinq polluants : les oxydes d'azotes (NO<sub>x</sub>), le monoxyde de carbone (CO), les hydrocarbures (HC), les particules en masse (PM) et les particules en nombre (PN).

Néanmoins, il existe de nombreux autres composés émis à l'échappement des véhicules qui ne sont pas pris en compte par les normes. Ces composés sont dit non-réglementés et bien que de nombreuses études aient démontré les effets néfastes de certains de ces composés sur la santé humaine ou leur contribution au dérèglement climatique, nous avons actuellement peu de connaissances sur leurs concentrations à l'échappement. Certains polluants non-réglementés sont bien connus pour leurs effets, notamment le Benzène et le 1,3-Butadiène classés carcinogènes certains (groupe 1) par le CIRC (Steinmaus et al. 2008). D'autres polluants sont en revanche moins connus, c'est le cas des particules ultrafines dont la toxicité dépend de la taille et de la composition chimique. De grandes incertitudes subsistent sur l'effet des particules sur le réchauffement climatique (GIEC 2015). Dans l'atmosphère, un grand nombre de particules sont secondaires, c'est-à-dire qu'elles sont formées *in situ* à partir de polluants primaires. Or, les normes Européennes d'émissions ne s'appliquent qu'aux émissions primaires des véhicules, mesurées au pot d'échappement, et ne permettent pas d'agir sur ces polluants secondaires. Cette multiplicité de composants, l'hétérogénéité des connaissances et la complexité des mécanismes constituent des obstacles importants pour une maîtrise de la pollution de l'air.

Par ailleurs, les méthodes d'échantillonnage des gaz d'échappement peuvent affecter les mesures des émissions de polluants. La concentration des polluants dans les gaz d'échappement étant très élevée, il est nécessaire de les diluer pour les mesurer à des concentrations compatibles avec les gammes de fonctionnement des appareils de mesures. Or, la dilution des gaz dans les systèmes de prélèvement entraîne une diminution soudaine de la température et de la concentration. Ces conditions favorisent la nucléation et la condensation de gaz semi-volatiles, et la formation de particules (Fujitani et al. 2012; Giechaskiel, Dilara, et Andersson 2008; Zhang et al. 2004). De plus, les parois des tuyaux de prélèvement des gaz d'échappement sont des surfaces de dépôt sur lesquelles certains composés peuvent subir des phénomènes d'adsorption et désorption. Ces difficultés d'ordre métrologique sont un frein important à la caractérisation des émissions des véhicules et de leur devenir dans l'atmosphère.

Ce phénomène de dilution, qui participe à la formation d'aérosols organiques secondaires (AOS), est également présent lorsque les gaz d'échappement des véhicules sont éjectés dans l'atmosphère en conditions réelles de conduite. La formation des AOS issues des émissions des véhicules a été peu étudiée et il existe de grandes incertitudes sur la quantification des AOS formés, notamment à cause du manque de connaissance sur les polluants précurseurs qui interviennent dans leur formation. Les chambres de simulation atmosphériques sont les outils les plus adaptés pour mesurer la formation des AOS mais sont, pour la plupart, dédiées à la réactivité atmosphérique (Yi et al. 2017; Brewer et al. 2017; Platt et al. 2013; J. Wang 2010). Elles sont conçues avec des parois transparentes qui permettent de laisser passer une grande partie de l'intensité lumineuse dans l'ultraviolet (UV) et d'étudier les réactions chimiques qui peuvent se produire, principalement sous l'effet des rayonnements solaires (photochimie) (Paulsen et al. 2005; Rohrer et al. 2005; Karl H. Becker 1996). Ces chambres sont des équipements de grande taille, lourds, peu mobiles et qui nécessitent une installation complexe pour fonctionner (compresseur, bouteilles de gaz, filtres à air, analyseurs). De plus aucune de chambres existantes n'est spécifiquement, conçue pour étudier les émissions des véhicules.

Dans ce contexte, ce travail de recherche avait pour but d'améliorer les connaissances sur les polluants non-réglés émis par les véhicules récents respectant les normes Euro 4 à Euro 6 (en raison de leur proportion croissante dans le parc automobile) et d'identifier les processus à l'œuvre lors de l'évolution des émissions en champ proche. Pour cela, les émissions primaires des véhicules ont été mesurées sur un banc à rouleau et, leur évolution a été étudiée dans une chambre de simulation atmosphérique conçue spécifiquement pour être couplée au banc à rouleau. Les quatre principaux objectifs de la thèse sont :

- Objectif 1 : Étudier l'impact des technologies et l'impact des conditions de conduites sur les émissions primaires des véhicules.

Ce premier objectif visait premièrement à quantifier les émissions primaires des véhicules en prenant en compte les polluants réglementés ainsi que les non réglementés. D'autre part, l'analyse des facteurs d'émission a permis de déterminer l'impact de certaines technologies de dépollution et conditions de conduites sur les émissions.

- Objectif 2 : Étudier l'effet de la dilution des gaz d'échappement sur les émissions des véhicules.

Ce second objectif se concentrait sur les effets de la dilution des gaz d'échappement dans les premières secondes après l'échappement pour comprendre les processus intervenant lors de la phase de dilution. Différentes méthodologies de prélèvement des émissions ont été comparées en se focalisant sur l'influence qu'elles induisent sur les émissions de particules.

- Objectif 3 : Construire une chambre de simulation atmosphérique couplée au banc à rouleau.

Le troisième objectif était la construction de la chambre de simulation atmosphérique de façon à la coupler au banc à rouleau de l'IFSTTAR. La chambre a permis d'étudier l'évolution des émissions en champ proche sur une durée d'une journée après leur rejet. Avant la mise en service de la chambre, une longue étape de caractérisation a été nécessaire afin de déterminer ses paramètres et les corrections à apporter aux mesures brutes obtenus dans l'enceinte.

- Objectif 4 : Étudier l'évolution des particules dans la chambre de simulation atmosphérique.

Le dernier objectif de la thèse était de suivre l'évolution des émissions de particules dans la chambre de simulation atmosphérique. Cet objectif s'est limité à l'étude de l'évolution physique des particules ; les phénomènes liés à la photochimie des émissions véhiculaires et la formation de polluants secondaires ont fait l'objet d'une autre thèse de doctorat.

Cette thèse est organisée en six chapitres. Le premier est dédié à l'état de l'art de la pollution de l'air et de la contribution du transport routier à cette dernière. Il comprend également une synthèse des principaux polluants non-réglés étudiés ainsi que des technologies de dépollution majoritairement utilisées sur les véhicules récents.

Le deuxième chapitre présente l'ensemble des dispositifs expérimentaux et les méthodologies mises en œuvre pour étudier les émissions des véhicules au pot d'échappement et leur évolution dans la chambre de simulation atmosphérique. Le troisième chapitre présente les étapes de construction et de caractérisation de la chambre de simulation. Les paramètres intrinsèques, tels que le taux de fuite, le dépôt de particules sur les parois et le taux d'atténuation de l'intensité solaire à travers les parois ont été caractérisés.

Le chapitre quatre rend compte des résultats de l'étude de l'impact des technologies de dépollution et des conditions de conduite sur les émissions des véhicules. Ces études ont été réalisées lors de quatre campagnes de mesures. Le cinquième chapitre présente les résultats de l'étude de l'effet de dilution des gaz d'échappement en champ proche sur l'évolution des particules.

Enfin, le dernier chapitre concrétise la mise au point de la chaîne expérimentale avec la chambre de simulation. Il en présente les premiers tests et résultats, ceux-ci concernant spécifiquement l'évolution physique des particules dans la chambre de simulation, à partir des émissions de véhicules respectant les normes Euro 5.

# CHAPITRE I

## État de l'art





## **I.1 Pollution atmosphérique**

### **I.1.1 Impacts de la pollution de l'air**

#### **I.1.1.1 Impact sanitaire**

La pollution de l'air est la principale cause de mortalité prématurée en Europe (Lim et al. 2012). Les maladies cardio-vasculaires sont les facteurs de décès prématurés les plus communs attribuables à la pollution de l'air et sont responsables de 80 % des cas, suivi par les maladies pulmonaires et le cancer du poumon (Kampa et Castanas 2008). La pollution de l'air est également responsable de l'augmentation d'incidence des maladies respiratoires et cardiovasculaires et des cancers, avec des effets sur la santé à court et à long terme (Pope III et al. 2008; Pope III 2002, 2000). Le CIRC a classé la pollution de l'air comme carcinogène certain pour l'Homme au même titre que les émissions directes des moteurs Diesel qui sont associés à un risque élevé de cancer du poumon (Silverman et al. 2012). L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a également rapporté que la pollution de l'air pouvait avoir des effets sur la fertilité, la grossesse (Jedrychowski et al. 2004) et la santé des nouveau-nés (OMS 2013, 2006), et notamment des effets négatifs sur les neurones, le développement et les capacités cognitives, pouvant affecter les performances des enfants à l'école et plus tard conduisant à une baisse de productivité et de leur qualité de vie. De récentes études ont observé une association entre l'exposition à la pollution de l'air et le risque de diabète de type 2 chez l'adulte, d'obésité, d'inflammation systémique, d'Alzheimer et de démence (OMS 2016). Habiter à proximité du trafic routier augmente de 15 à 30 % les cas d'asthme chez l'enfant, ou encore les pathologies chroniques respiratoires et cardiovasculaires, notamment chez les plus de 65 ans (Prouvost et Declerc 2012). Parmi les émissions véhiculaires, les émissions Diesel sont particulièrement mises en cause pour leurs fortes émissions d'oxydes d'azote. Elles seraient responsables de problèmes pulmonaires et respiratoires, maux de tête, fatigues et nausées (Sydbom et al. 2001). Plusieurs études sur des individus fortement exposés aux échappements Diesel ont mis en évidence une inflammation des voies respiratoires et des effets cardiovasculaires néfastes (Mills et al. 2009).

#### **I.1.1.2 Contribution au changement climatique**

Dans l'atmosphère, de nombreux gaz tels que la vapeur d'eau ( $H_2O$ ), le dioxyde de carbone ( $CO_2$ ), le méthane ( $CH_4$ ) ou le protoxyde d'azote ( $N_2O$ ) participent à créer un effet de serre. Ces gaz à effet de serre sont pour la plupart d'origine naturelle, mais l'activité humaine augmente leur concentration dans l'atmosphère et y ajoute d'autres gaz à effet de serre purement anthropiques. Les véhicules fonctionnent principalement par combustion d'énergies fossiles et participent fortement au réchauffement climatique global de la planète par leurs émissions de  $CO_2$ . À elles seules, les émissions de  $CO_2$  ont entraîné un forçage radiatif (FR) moyen de  $1,68 \text{ W.m}^{-2}$  compris dans un intervalle de  $[1,33 \text{ à } 2,03] \text{ W.m}^{-2}$  selon les incertitudes (Figure 1). En prenant en compte les émissions d'autres sources contenant du carbone telles que les COV, qui ont également contribué à l'augmentation des

concentrations de CO<sub>2</sub>, on obtient un FR du CO<sub>2</sub> de 1,82 [1,46 à 2,18] W.m<sup>-2</sup>. Les émissions de CH<sub>4</sub> sont associées à un FR de 0,97 [0,74 à 1,20] W.m<sup>-2</sup> et les émissions de monoxyde de carbone sont associées à un FR également positif [0,16 à 0,30], tandis que les émissions d'oxyde d'azote sont associées à un FR négatif [-0,34 à 0,03].

Le FR total de l'effet des aérosols dans l'atmosphère, qui inclut les nuages dus aux aérosols, est de -0,9 [-1,9 à -0,1] W.m<sup>-2</sup> avec un degré de confiance moyen. Il est le résultat d'un forçage négatif de la plupart des aérosols et d'une contribution positive due à l'absorption du rayonnement solaire par les carbones suies. On peut affirmer, avec un degré de confiance élevé, que les aérosols et leurs interactions avec les nuages ont contrebalancé une partie importante du forçage mondial moyen dû aux gaz à effet de serre au mélange homogène. Ils continuent à contribuer à la plus grande part des incertitudes dans l'estimation du FR total (GIEC 2015).

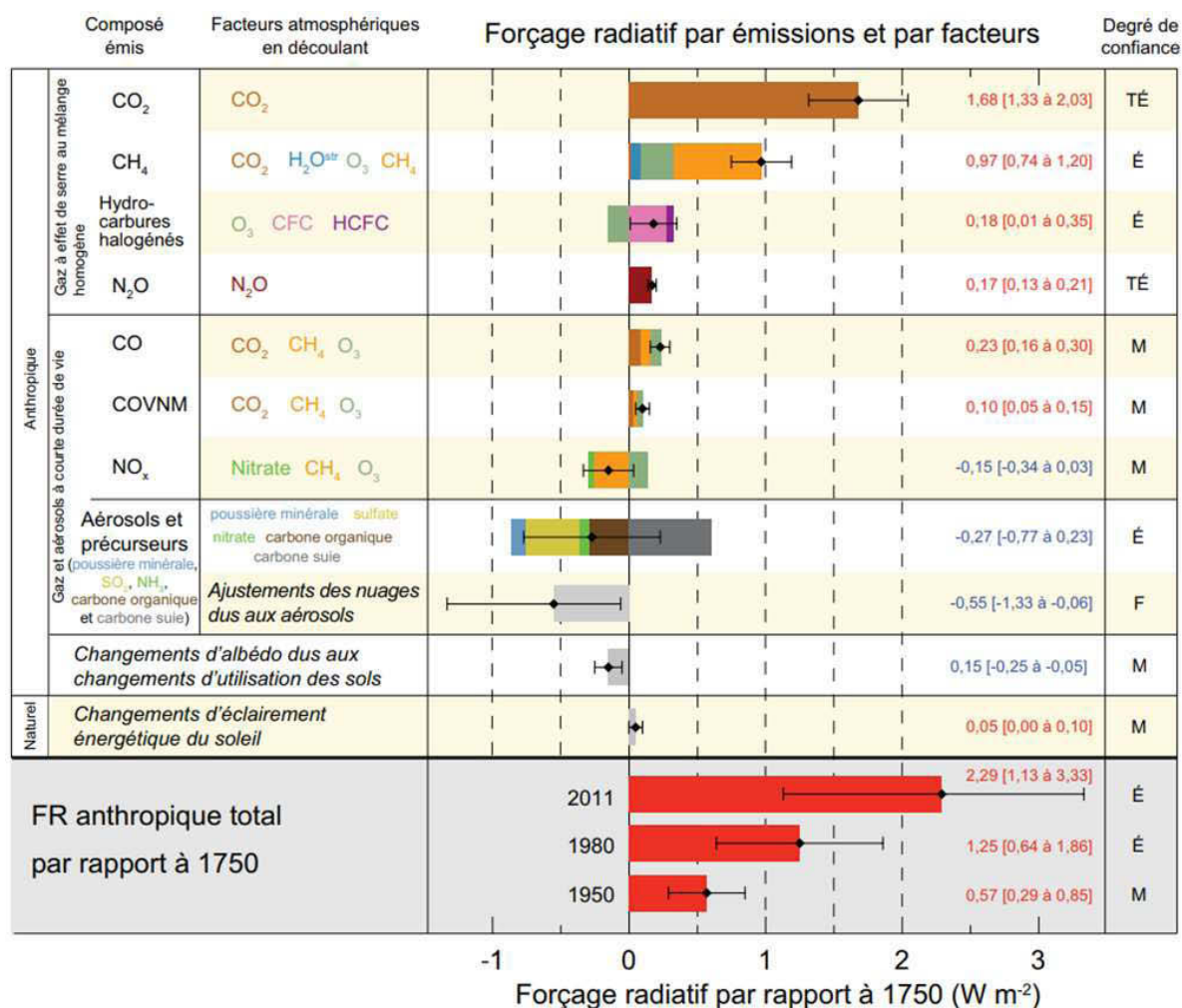


Figure 1. Estimations du forçage radiatif en 2011 par rapport à 1750 et incertitudes agrégées associées concernant les principaux facteurs du changement climatique. Les valeurs sont des moyennes du forçage radiatif global, réparties selon les composés émis ou les processus qui aboutissent à une combinaison de facteurs. Les meilleures estimations du forçage radiatif net sont présentées sous la forme d'un losange noir avec les intervalles d'incertitude correspondants; les valeurs numériques sont fournies sur la droite de la figure de même que le degré de confiance (TÉ – très élevé, É - élevé, M - moyen, F - faible, TF – très faible). Cette figure est issue du rapport du (GIEC 2013).

### I.1.1.3 Impacts économiques

Les effets de la pollution de l'air sur la santé, les rendements des cultures, les forêts, les écosystèmes, le climat et l'environnement entraînent des coûts considérables à la société. Les coûts dus à la pollution de l'air comprennent une réduction de la productivité au travail, des dépenses de santé et des pertes de rendement des cultures et des forêts. L'Organisation de Coopération et de Développement Économique (OCDE) prévoit une augmentation de ces coûts, qui pourraient atteindre environ 2 % du produit intérieur brut (PIB) européen en 2060, ce qui pèsera de façon significative dans la croissance économique mondiale (OCDE 2016). L'OCDE a également estimée que les coûts totaux pour la région de l'OCDE s'élèveraient à 1 160 euros par habitant pour 2015 et environ 2 650 euros par habitant pour 2060, soient environ 5 % du revenu en 2015 et en 2060. Les coûts indirects de la pollution de l'air extérieur s'élèveraient à 1 090 euros par habitant en 2015 et seraient de 2 400 euros en 2060 dans la région de l'OCDE.

### I.1.1.4 Exposition de la population Européenne

Les directives Européennes et l'OMS ont défini respectivement les normes de qualité de l'air et les lignes directrices pour la protection de la santé des populations. Les données de surveillance communiquées par l'UE-28 ont permis d'estimer l'exposition de la population de l'UE-28 en zones urbaines entre 2013 et 2015. D'après le rapport (EEA 2017), le nombre de décès prématurés attribués à l'exposition aux PM<sub>2,5</sub>, au NO<sub>2</sub> et à l'ozone étaient de 399 000, 75 000 et 13 600, respectivement dans l'UE-28. L'exposition a été estimée sur la base de mesures de concentrations dans toutes les stations de surveillance de la qualité de l'air en milieux urbains et péri-urbains, ainsi que dans les stations à proximité du trafic, couvrant les populations vivant à moins de 100 mètres des routes principales. Selon l'Organisation Météorologique Mondiale (OMM), les dernières années ont été les années historiquement les plus chaudes au niveau mondial avec des vagues de chaleur affectant l'Europe de mai à septembre, qui ont amplifié les épisodes de pollution urbaine notamment par une forte formation d'ozone troposphérique. En revanche, l'exposition au dioxyde de soufre a eu tendance à diminuer depuis 2000, date à laquelle 85 % de la population était exposés à des niveaux de dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) dépassant les recommandations de l'OMS (Tableau 1).

Tableau 1. Pourcentage de la population urbaine de l'UE-28 exposée aux concentrations de polluants atmosphériques au-dessus des concentrations de référence de l'UE et de l'OMS entre 2013 et 2015 (EEA 2017).

Polluant	Unité	Valeur seuil UE	Population exposée (%)	Valeur seuil OMS	Population exposée (%)
PM <sub>2,5</sub>	µg/m <sup>3</sup>	25 (par an)	7-8	10 (par an)	82-85
PM <sub>10</sub>	µg/m <sup>3</sup>	50 (par jour)	16-20	20 (par an)	50-62
O <sub>3</sub>	µg/m <sup>3</sup>	120 (sur 8h)	7-30	100 (sur 8h)	95-98
NO <sub>2</sub>	µg/m <sup>3</sup>	40 (par an)	7-9	40 (par an)	7-9
BaP	ng/m <sup>3</sup>	1 (par an)	20-25	0,12 (par an)	85-91
SO <sub>2</sub>	µg/m <sup>3</sup>	125 (par jour)	< 1	20 (par jour)	20-38

### I.1.2 Sources de pollution

Les particules primaires proviennent à la fois de sources naturelles tels que le sel de mer, la poussière minérale, le pollen et les cendres volcaniques, et de sources anthropiques telles que la combustion du carburant pour la production d'énergie, le chauffage domestique, le transport, la production industrielle, l'incinération des déchets, et l'agriculture.

Les principales sources de NO<sub>x</sub> sont les processus de combustion, qui peuvent être stationnaires ou mobiles. Le NO et le NO<sub>2</sub> représentent la majorité des émissions de NO<sub>x</sub> et sont émis en grande quantité par l'échappement des véhicules Diesel. Les émissions anthropiques d'oxydes de soufre (SO<sub>x</sub>) sont principalement issues de la combustion de carburant sous la forme de SO<sub>2</sub>, alors que leur plus grande source naturelle est les volcans. Les gaz BaP, CO et le benzène sont émis à la suite de la combustion incomplète des combustibles fossiles et biocarburants ; le benzène est également émis par évaporation de carburant. Leurs sources d'émissions comprennent les feux de plein air, la circulation routière et l'usure des pneus. Le transport routier était autrefois une source majeure des émissions de CO, mais l'introduction de catalyseurs a réduit ces émissions de manière significative. La plupart des émissions de benzène proviennent du trafic, car il est utilisé comme additif à l'essence (EEA 2017). La Figure 2 indique les contributions des différents secteurs d'activité à la pollution atmosphérique en NO<sub>x</sub>, PM<sub>2,5</sub>, COV nm et carbone suie pour l'Union Européenne en 2015.

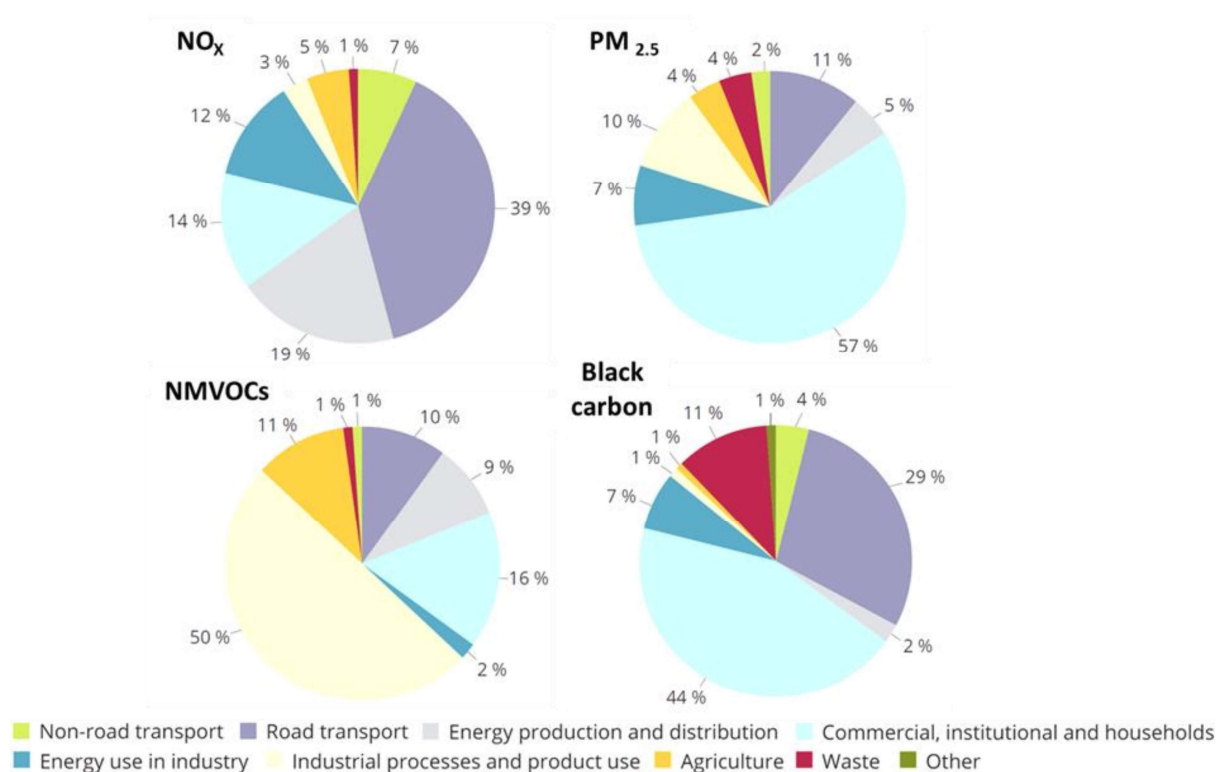


Figure 2. Contribution des émissions atmosphériques des différents secteurs d'activité de l'Union Européenne en 2015 pour 28 pays (EEA 2017).

Le secteur des transports était responsable de 39 % des émissions de NO<sub>x</sub>, 11 % des émissions de PM<sub>2,5</sub>, 10 % des émissions de nm VOC et 29 % des émissions de carbone suie. Ces chiffres sont cohérents avec le rapport 2017 du CITEPA qui indiquait qu'en France, le transport était responsable d'environ 15 % des émissions de particules PM<sub>2,5</sub> et 50 % des émissions de NO<sub>x</sub> (CITEPA 2015). Cependant de fortes disparités subsistent sur le territoire français, notamment en île de France où la contribution du trafic routier à la pollution en PM<sub>2,5</sub> a été estimée à 50 % par l'association de surveillance de la qualité de l'air de la ville de Paris (Airparif) (Airparif 2011). Le transport est une source de pollution de l'air non négligeable pour l'Union Européenne, notamment pour les émissions de particules, NO<sub>x</sub> et benzène.

### **I.1.3 Pollution en particules**

Les particules atmosphériques, qui sont également appelées aérosols, sont des particules de petite taille allant de 1 nm à 100 µm, solides ou liquides, en suspension dans l'atmosphère. Les particules sont le résultat d'un mélange complexe de composés dont les caractéristiques physico-chimiques sont influencées à la fois par les sources d'émissions et par les réactions chimiques se produisant dans l'atmosphère. Les particules qu'elles soient d'origine anthropique ou naturelle sont généralement classées selon leur taille (D. B. Kittelson 1998) :

- les particules de grande taille > 10 µm (Mode grosses particules)
- les grosses particules 2,5-10 µm (Mode grosses particules)
- les particules fines 0,1-2,5 µm (Mode accumulation)
- les particules ultrafines < 0,1 µm (Mode nucléation)

On quantifie les particules les plus grosses (> 2,5 µm) par leur concentration en masse, tandis que l'on quantifie les particules les plus fines par leur concentration en nombre. En effet, les particules fines et ultrafines sont beaucoup plus nombreuses que les grosses particules dans l'atmosphère. Les principaux modes de taille des particules sont décrits dans la Figure 3 (Seinfeld et Pandis 2016). Le temps de résidence des particules dans l'atmosphère est fonction de leur taille. Alors que les grosses particules se déposent au sol rapidement, les particules fines peuvent rester plus longtemps dans l'atmosphère, ce qui implique qu'elles pourront également contaminer une zone plus grande en étant véhiculées par les courants atmosphériques. La taille des particules conditionne également en partie leur toxicité pour l'Homme. Les particules de plus de 10 µm sont majoritairement arrêtées par les voies respiratoires aériennes supérieures, tandis que celles de 2,5 µm pénètrent les voies respiratoires inférieures et les particules ultrafines ou nanoparticules (< 100 nm) passent dans les poumons et peuvent atteindre les alvéoles pulmonaires et migrer dans les tissus (Whitlow et al. 2011; Delfino, Sioutas, et Malik 2005).

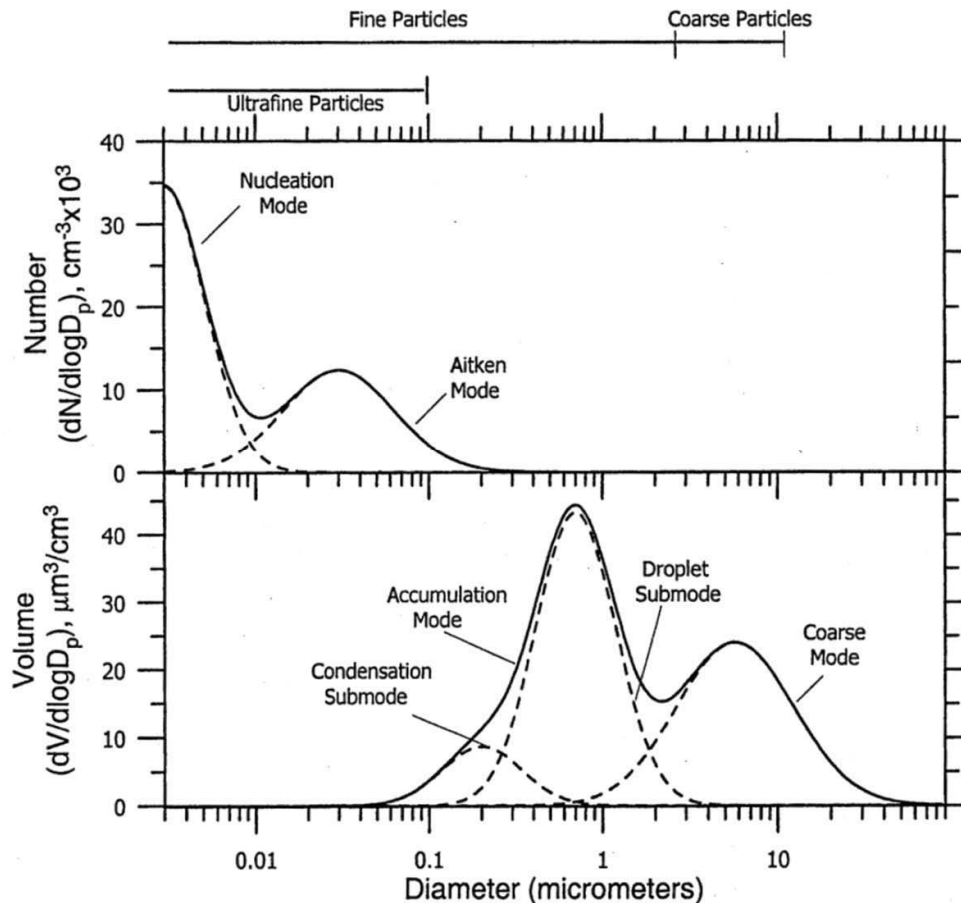


Figure 3. Principaux modes de distribution de taille des particules en nombre et en volume (Seinfeld et Pandis 2016).

Deux modes dominent la distribution des particules en nombre : le mode nucléation et le mode Aitken. Dans le mode nucléation (particules de taille inférieures à 100 nm), les particules proviennent majoritairement de la nucléation homogène d'espèces gazeuses, c'est à dire de la conversion gaz-particule qui correspond à un changement de phase possible lorsque la pression de vapeur des composés condensables est suffisamment élevée. Ces particules tendent rapidement à former des particules de plus grande taille (particules du mode accumulation), suite aux mouvements aléatoires lors desquels ces particules s'entrechoquent et coagulent, et en servant de supports à la nucléation hétérogène pour les gaz de faible pression de vapeur saturante. Leur durée de vie est plutôt courte, de l'ordre de quelques minutes à quelques heures (Fushimi et al. 2008). Pour les particules du mode Aitken ( $20 \text{ nm} < \varnothing < 100 \text{ nm}$ ), il s'agit généralement de particules primaires nouvellement formées et sur lesquelles peuvent se condenser des matériaux secondaires, tels que les COSV, lors de leur transport dans l'atmosphère. Les particules du mode nucléation sont de masse négligeable, tandis que les particules du mode Aitken qui sont plus larges, forment le mode accumulation en masse (Seinfeld et Pandis 2016). Les autres particules du mode accumulation ( $0,1 \text{ }\mu\text{m} < \varnothing < 2,5 \text{ }\mu\text{m}$ ) sont issues de la coagulation des particules du mode nucléation et de la nucléation hétérogène d'espèces gazeuses. Le mode accumulation est ainsi appelé car les procédés d'élimination atmosphérique de ces

particules sont moins efficaces que pour les autres modes. Ces particules sont en effet trop petites pour subir efficacement les processus de dépôt secs et humides. Elles sont aussi trop peu nombreuses pour coaguler et former des particules plus grosses. Ainsi leur temps de vie dans l'atmosphère peut être de l'ordre de la semaine. Selon les conditions climatiques, ces particules sont susceptibles d'être transportées sur des distances de plusieurs centaines voire milliers de kilomètres (D. B. Kittelson 1998). Enfin, les grosses particules ( $\varnothing > 2,5 \mu\text{m}$ ) sont généralement issues de processus mécaniques naturels (érosion éolienne, embruns marins, volcans, particules des plantes) ou anthropiques (usure de pneus, garnitures de freins et d'embrayage, travaux du bâtiment). Leur taille peut aller jusqu'à  $40 \mu\text{m}$ . Le temps de vie de ces particules est de l'ordre de quelques heures à quelques jours, car ces particules sont rapidement éliminées par dépôt sec, essentiellement par sédimentation.

## **I.2 Le transport routier**

### **I.2.1 Dynamique du secteur des véhicules particuliers**

#### **I.2.1.1 Production mondiale de véhicules**

La production mondiale de véhicules s'élevait à environ 50 millions d'unités en 1990, puis a dépassé le seuil des 70 millions de véhicules avant la crise financière de 2009, qui a ralenti la production. Néanmoins, depuis les années 2000, le rythme de croissance annuelle s'élève à 3 % en moyenne. En 2016, la production mondiale de véhicules a progressé de 4,7 % par rapport à 2015 établissant la production de véhicules neufs à 95,3 millions d'unités, en croissance continue depuis 2009. Cependant, il existe de fortes disparités entre les régions, la production de véhicules en Asie et en Afrique a cru de 8 %, contre 3 % dans l'Union européenne. La production a même diminué de 1 % en Europe orientale et de 11 % En Amérique du Sud. Dans les zones ou pays émergents qui constituent le pôle d'expansion automobile actuel, la production est nettement supérieure : elle a progressé de 217 % en Chine, 186 % en Indonésie, 96 % aux Philippines et 51 % en Thaïlande en 2016 par rapport à 2007 (CCFA 2017).

#### **I.2.1.2 Production Européenne de véhicules**

En Europe occidentale, qui est une zone ayant un fort taux de motorisation, le parc a augmenté de 1,4 % en 2016. Dans les nouveaux pays entrant dans l'UE, où les taux de motorisation sont moins élevés, la crise économique et financière a vivement ralenti le rythme de croissance du parc : près de 4 % contre 5 à 7 % entre 2005 et 2009. La demande à moindre coût reste majoritairement satisfaite par des importations de véhicules d'occasion. En 2016, ces nouveaux pays représentait 20 % du parc européen et la part des voitures âgées de plus de 10 ans a constamment augmenté pour atteindre 43 % en 2016 (CCFA 2017).



### I.2.1.3 Production Française de véhicules

Avec une hausse de 1,2 % du nombre d'immatriculations par rapport à 2016, le parc automobile français était constitué de 39 millions de véhicules immatriculés au 1er janvier 2017, d'après le dernier décompte du Comité des Constructeurs Français d'Automobiles. Sur le parc des voitures particulières, la part du Diesel et de l'hybride Diesel est en recul, passant de 62,2 % en 2016 à 61,6 % en 2017. Le bilan 2017 des immatriculations confirme cette tendance avec des ventes de véhicules Diesel en diminution, avec 47,3 % de part de marché contre 47,6 % pour les essences (CCFA 2017). Cette forte diminution de la part des véhicules Diesel s'explique par la politique du gouvernement français de ne plus avantager le Diesel depuis 2015, en augmentant la taxation du carburant qui était jusqu'à maintenant plus avantageuse. D'après le rapport du Commissariat général au développement durable, la circulation des voitures particulières a augmenté en France de + 2,8 % en 2016 malgré la stabilité de la circulation des voitures étrangères et les parcours se sont allongés de 2,1 % (Commissariat général au développement durable 2014). Ceci se traduit par une augmentation de leur consommation de carburants (+ 1,0 %) qui pèse moins dans le budget des ménages du fait de la baisse des prix des carburants (- 4,5 %), et par la reprise des achats de voitures.

### I.2.2 Réglementations des émissions de polluants

Les normes européennes d'émission ou normes « Euro » ont été mises en place en 1992 par l'Union Européenne afin de réduire les rejets polluants des véhicules (Tableau 2). Ces normes fixent les émissions polluantes à ne pas dépasser (NTE, Not To Exceed) pour l'homologation des véhicules neufs. Les normes Euro font l'objet de directives qui fixent d'une part les conditions de mesure des polluants à l'échappement et d'autre part les valeurs limites des émissions de cinq polluants : les oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>), le monoxyde de carbone (CO), les hydrocarbures (HC), les particules en masse (PM) et les particules en nombre (PN). Les valeurs limites ont été réduites au fil de l'évolution des normes.

Tableau 2. Évolution des limites d'émission pour les véhicules particuliers légers homologués en Europe.

<b>Diesel</b>						
Norme	Euro 1	Euro 2	Euro 3	Euro 4	Euro 5	Euro 6b
Date d'application	janv-93	janv-96	janv-01	janv-06	janv-11	sept-15
Procédure de test	NEDC	NEDC	NEDC	NEDC	NEDC	NEDC
Oxydes d'azote (NO <sub>x</sub> )*	-	-	500	250	180	80
Monoxyde de carbone (CO)*	2 720	1 000	640	500	500	500
Hydrocarbures (HC)*	-	-	-	-	-	-
HC + NO <sub>x</sub> *	970	900	560	300	230	170
Particules (PM)*	140	100	50	25	5	4,5
Particules (PN > 23 nm) (#/km)	-	-	-	-	6×10 <sup>11</sup>	6×10 <sup>11</sup>

Essence						
Norme	Euro 1	Euro 2	Euro 3	Euro 4	Euro 5	Euro 6b
Date d'application	janv-93	janv-96	janv-01	janv-06	janv-11	sept-15
Procédure de test	NEDC	NEDC	NEDC	NEDC	NEDC	NEDC
Oxydes d'azote (NO <sub>x</sub> )*	-	-	150	80	60	60
Monoxyde de carbone (CO)*	2 720	2 200	2 200	1 000	1 000	1 000
Hydrocarbures (HC)*	-	-	200	100	100	100
HC + NO <sub>x</sub> *	-	-	-	-	-	-
Particules (PM)*	-	-	-	-	5	4,5
Particules (PN > 23 nm) (#/km)	-	-	-	-	-	6×10 <sup>12</sup>

NEDC : New European Driving Cycle, cycle de conduite utilisé pour l'homologation des véhicules avant 2017.

\* Valeurs exprimées en mg/km, sauf PN en #/km.

Depuis 2017, une nouvelle procédure de test sur banc à rouleau a été mise en place avec de nouveaux cycles de conduites plus proches des conditions réelles de fonctionnement des moteurs : les cycles WLTC (Worldwide harmonized Light vehicles Test Cycle) ont remplacé le cycle NEDC (New European Driving Cycle) pour les mesures d'émissions sur banc à rouleau. La procédure de mesure des émissions a également évolué pour se rapprocher de la réalité, et des mesures en conditions réelles de conduite (RDE) ont été définies pour compléter les mesures sur le banc à rouleau. Les mesures RDE visent à éviter les écarts d'émissions observés ces dernières années entre les mesures pendant le cycle d'homologation et les émissions en utilisation quotidienne. Les essais RDE sont réalisés sur route ouverte en reprenant les différentes étapes des cycles WLTC. Les mesures sur route sont réalisées avec un système embarqué de mesure des polluants PEMS (Portable Emissions Measurement System). L'essai RDE dure entre 90 minutes et 120 minutes et se déroule sur des routes dont l'altitude est inférieure à 700 mètres et à des températures comprises entre 0°C et 30°C. Les émissions de gaz sont comptabilisées une fois que le liquide de refroidissement a atteint 70°C ou, au plus tard, 5 minutes après le démarrage du moteur. Chacune des portions doit représenter environ un tiers du circuit (à plus ou moins 10 % près). La partie urbaine doit représenter un minimum de 29 % de la distance totale du parcours. Bien que l'ensemble des polluants réglementés soit mesurés durant un essai RDE, seules les émissions de PN et NO<sub>x</sub> sont contrôlées.

La norme actuellement en vigueur est la norme Euro 6b, appliquée depuis septembre 2015. Les valeurs limites d'émissions fixées pour Euro 6 seront globalement conservées pour les années à venir (d'où leur dénominateur « Euro 6 » commun), mais ce sont les conditions de mesure qui vont évoluer. Les différentes phases de modifications des conditions de mesure sont définies à travers les variantes Euro 6c, Euro 6d temporaire et Euro 6d selon le calendrier du Tableau 3. La variante Euro 6c appliquée à tous les modèles à partir de septembre 2018 vise plus spécifiquement les modèles essence à injection directe avec une limite en nombre de particules alignée sur celle des modèles Diesel (6,10<sup>11</sup> #/km). La version finale d'Euro 6d appliquée à partir de 2020 renforce l'exigence de limiter les émissions de NO<sub>x</sub> pour la mesure sur route (RDE) avec un facteur de conformité abaissée à 1,5. À

noter que la Commission Européenne a prévu de supprimer le facteur de conformité pour les émissions de NO<sub>x</sub> au plus tard en 2023 (Règlement 2016/646 UE 2016).

En plus de ces normes, les constructeurs sont dans l'obligation d'atteindre l'objectif de 95 g de CO<sub>2</sub> par kilomètre en moyenne de l'ensemble de leurs gammes de véhicules neufs vendus à partir de 2021. Sous l'égide des Nations Unis, un groupe de travail a vérifié que les procédures de mesure sur WLTC donnaient des résultats fiables pour certains polluants non-réglementés : NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, éthanol, formaldéhyde et acétaldéhyde (ECE 2016). Les polluants non-réglementés mesurés sont détaillés dans la partie I.2.4. Actuellement, aucune évolution des normes n'est prévue sur l'augmentation du nombre de polluants pris en compte pour les prochaines années.

Tableau 3. Normes actuelles et évolution des futures normes Européennes d'émission pour les véhicules particuliers légers. (Les utilitaires légers –de moins de 3,5 t– sont soumis aux mêmes limites mais avec un décalage d'un an)

<b>Diesel</b>				
Norme	Euro 6b	Euro 6c	Euro 6d temp	Euro 6d
Date d'application à tous les modèles	sept-15	sept-18	sept-19	janv-21
Procédure de test	NEDC	WLTP	WLTP	WLTP
Facteur de conformité RDE	-	-	2,1	1,5
Oxydes d'azote (NO <sub>x</sub> )*	80	80	80	80
Monoxyde de carbone (CO)*	500	500	500	500
Hydrocarbures (HC)*	-	-	-	-
HC + NO <sub>x</sub> *	170	170	170	170
Particules (PM)*	4,5	4,5	4,5	4,5
Particules (PN > 23 nm) (#/km)	6×10 <sup>11</sup>	6×10 <sup>11</sup>	6×10 <sup>11</sup>	6×10 <sup>11</sup>
<b>Essence</b>				
Norme	Euro 6b	Euro 6c	Euro 6d temp	Euro 6d
Date d'application à tous les modèles	sept-15	sept-18	sept-19	janv-21
Procédure de test	NEDC	WLTP	WLTP	WLTP
Facteur de conformité RDE	-	2,1	2,1	1,5
Oxydes d'azote (NO <sub>x</sub> )*	60	60	60	60
Monoxyde de carbone (CO)*	1 000	1000	1000	1000
Hydrocarbures (HC)*	100	100	100	100
HC + NO <sub>x</sub> *	-	-	-	-
Particules (PM)*	4,5	4,5	4,5	4,5
Particules (PN > 23 nm) (#/km)	6×10 <sup>12</sup>	6×10 <sup>11</sup>	6×10 <sup>11</sup>	6×10 <sup>11</sup>

NEDC : New European Driving Cycle, cycle de conduite utilisé pour l'homologation des véhicules avant 2017.

WLTP : Worldwide harmonized Light vehicles Test Procedure, nouvelle procédure d'homologation des véhicules à partir de 2017 avec le cycle de conduite WLTC.

\* Valeurs exprimées en mg/km, sauf PN en #/km.

### I.2.3 Technologies des véhicules

De nombreux systèmes de dépollution ont été mis en place pour réduire les émissions des véhicules au niveau des normes imposées en Europe. De plus, d'autres améliorations technologiques sont également prises en compte telle que l'injection directe du carburant dans la chambre de combustion qui n'est pas un système de dépollution à proprement parler mais qui peut entraîner une modification des émissions du véhicule. Dans cette partie, les principales technologies de dépollution qui équipent les véhicules Diesel et essence sont présentées.

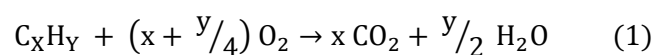
#### I.2.3.1 Motorisation Diesel

Les véhicules Diesel sont équipés d'un catalyseur d'oxydation (DOC, Diesel Oxidation Catalyst), d'un filtre à particule (FAP), obligatoire depuis la norme Euro 5 (2011), et d'un système de piégeage des NO<sub>x</sub>, obligatoire depuis la norme Euro 6 (2015). Pour les véhicules Diesel, le carburant est injecté directement dans la chambre de combustion à haute pression (injection directe). Cette méthode d'injection améliore les performances de combustion mais augmente les émissions de particules fines.

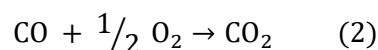
##### *Catalyseur d'oxydation*

Les véhicules Diesel sont équipés d'un catalyseur d'oxydation à deux voies (DOC) qui réduit les émissions de monoxyde de carbone (CO) et d'hydrocarbures imbrulés (HC) suivant les réactions des Équation 1 et Équation 2 ci-dessous. Contrairement au catalyseur à trois voies équipant les véhicules essences, le catalyseur à deux voies ne détruit pas les NO<sub>x</sub>. C'est un compromis utilisé par les constructeurs car les NO<sub>x</sub> permettent de favoriser la combustion des suies dans le FAP, moyennant une augmentation d'émission de NO<sub>x</sub> à l'échappement. Les DOC permettent d'oxyder les composés présents dans les gaz d'échappement, qu'ils soient sous forme gazeuse, particulaire (solide ou liquide) ou adsorbés sur des particules. Le DOC fonctionne en mélange pauvre, l'excès d'oxygène rend l'oxydation de CO et HC plus facile, tandis que la réduction des NO<sub>x</sub> est impossible dans un excès d'oxygène (AECC 2018).

Équation 1. Oxydation des hydrocarbures en présence de dioxygène excédentaire.



Équation 2. Oxydation du CO en présence de dioxygène.



## Filtre à Particules Diesel

Les filtres à particules Diesel (FAP) sont constitués de nids d'abeilles en céramique (carbure de silicium) dont les pores sont alternativement bouchés. Les gaz d'échappement doivent traverser les parois du filtre qui vont collecter les particules (Figure 4). Ces filtres permettent l'élimination de plus de 95 % de la masse des particules ( $PM_{2,5}$  et  $PM_{10}$ ) (Mamakos, Martini, et Manfredi 2013; Köhler 2013; Beatrice et al. 2012; Geller et al. 2006). Cependant, les composés organiques volatiles ne sont pas arrêtés par ce filtre et n'ayant plus de particules existantes sur lesquelles ils peuvent se condenser, ils ont tendance à former de nouvelles particules plus petites ( $<50\text{ nm}$ ), par nucléation (Maricq et al. 2002). Les FAP ont été adaptés dans un premier temps sur les motorisations Diesel qui émettaient un grand nombre de particules. Très efficaces, ils seront prochainement ajoutés sur les véhicules essence pour la norme Euro 6c.

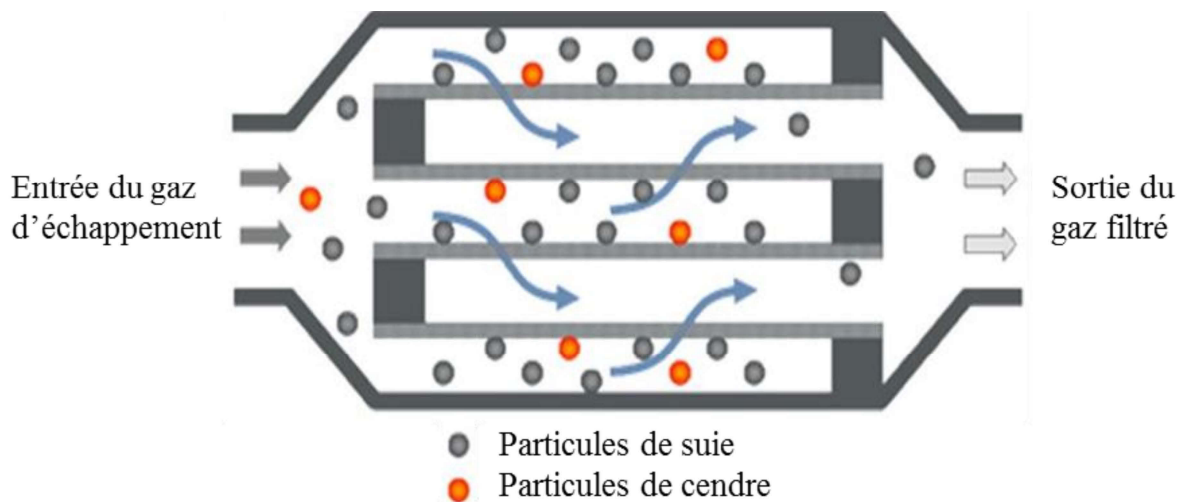


Figure 4. Schéma du fonctionnement d'un filtre à particule pour véhicule Diesel.

Les filtres à particules fonctionnent en deux étapes distinctes : la première étape est la filtration des particules par accumulation dans les pores du filtre lors du passage des gaz d'échappement. Une fois que le filtre a piégé un grand nombre de particules, ses pores sont obstrués et l'accumulation de particule forme un « soot cake ». Cette couche de suie améliore le taux de filtration du filtre et grossi au fur et à mesure. Lorsque la couche de suie devient trop épaisse, les gaz d'échappement la traversent avec plus de difficultés ce qui entraîne un différentiel de pression entre l'amont et l'aval du filtre. Le ralentissement de l'évacuation des gaz d'échappement perturbe le cycle de combustion du véhicule et peut provoquer une perte de puissance importante. La seconde étape est la régénération qui permet de nettoyer le filtre pendant son utilisation pour maintenir un débit de gaz d'échappement optimal. La phase de régénération consiste à oxyder davantage les suies et toutes les particules piégées dans le filtre. Cette oxydation peut se faire automatiquement lorsque le régime moteur du véhicule est élevé et que la ligne d'échappement est à haute température ( $650^{\circ}\text{C}$ ). Si une régénération est nécessaire et que les conditions de conduite ne sont pas favorables, une régénération forcée se produit grâce à une

injection de carburant supplémentaire après la chambre de combustion (injection postcombustion) pour faire augmenter la température de la ligne d'échappement. Afin de faciliter l'oxydation des suies pendant la phase de régénération, des catalyseurs sont ajoutés aux filtres à particules.

Actuellement, deux technologies de filtre à particules sont commercialisées : les filtres à particules catalysés et les filtres à particules additivés. La composition des filtres est similaire, la principale différence entre ces deux technologies réside dans la méthode de catalyse lors de la phase de régénération. Pour le filtre à particules catalysé, le catalyseur est ajouté dans le lit du FAP afin d'avoir une surface de contact maximum avec les suies piégées. En revanche pour le filtre à particules additivé, un additif à base de composés métallo-organiques est ajouté au carburant. Cet additif permet théoriquement d'abaisser la température de combustion des particules piégées dans le FAP autour de 550°C et de minimiser la quantité de carburant nécessaire à l'injection postcombustion. Néanmoins, une récente étude de mesure d'émissions sur banc à rouleau a enregistré des températures du FAP autour de 600°C lors des phases de régénération, et ce peu importe la technologie de FAP utilisée (Leblanc et al. 2016). Ces processus de catalyse dans le système d'échappement peuvent également émettre de nouveaux composés qui ne sont initialement pas présents dans les émissions.

#### *Recirculation des gaz d'échappement*

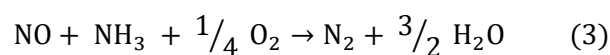
La recirculation des gaz d'échappement est une méthode utilisée principalement sur les véhicules Diesel pour limiter la production de NO<sub>x</sub> dans la chambre de combustion lorsque le moteur est en faible charge. Une vanne de recirculation de gaz d'échappement (RGE) redirige une partie des gaz d'échappement vers le collecteur d'admission afin de les ajouter au mélange frais de la prochaine combustion. Cet apport de gaz d'échappement dans le mélange frais permet d'abaisser la teneur en oxygène ainsi que la température lors de la combustion. Grâce à cette diminution de température, la quantité de NO<sub>x</sub> émise lors de la combustion diminue. Cependant la raréfaction de la teneur d'oxygène dans la chambre de combustion augmente la formation de particules de suies impliquant des problèmes d'encrassement des vannes, et à long terme l'augmentation de la masse de particules émises (Hussain et al. 2012; Maiboom, Tauzia, et Hétet 2008). Cette technologie s'est démocratisée en Europe depuis 1996 afin de rendre les émissions de NO<sub>x</sub> conformes à la norme Euro 2 et est aujourd'hui généralisé à l'ensemble des moteurs Diesel et certains moteurs à essence.

#### *Piégeage des oxydes d'azote*

Depuis la mise en place de la norme Euro 6, la limite de rejet de NO<sub>x</sub> pour les véhicules Diesel est passée de 180 à 80 mg/km et les vannes de recirculation des gaz d'échappement ne suffisaient plus à maintenir les émissions de NO<sub>x</sub> sous la nouvelle valeur seuil. Les constructeurs ont alors mis en place des systèmes de piégeage des NO<sub>x</sub> dans la ligne des gaz d'échappement. Il existe deux systèmes de traitement des NO<sub>x</sub> adoptés par les constructeurs : le LNT (Lean NOX Trap) et le

SCR (Selective Catalytic Reduction). Le système LNT fonctionne en deux phases : une phase de stockage et une phase de transformation. Les NO<sub>x</sub> sont piégés grâce à une imprégnation spécifique dans le pot catalytique (platine, baryum, rhodium). Le platine sur le catalyseur transforme le monoxyde d'azote en dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>). L'oxyde de baryum fixe les molécules de NO<sub>2</sub> pour en faire une chaîne de nitrate de Baryum Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> qui va se fixer dans le piège. Pour régénérer le piège à NO<sub>x</sub>, le moteur Diesel adopte pendant quelques instants un fonctionnement en mélange "riche" comme sur les véhicules à essence. Le déstockage s'effectue grâce aux molécules de monoxyde de carbone et aux hydrocarbures imbrûlés qui se trouvent en abondance dans les gaz d'échappement lorsque le moteur fonctionne en mélange "riche" avec un rapport stœchiométrique ou en léger excès de carburant. Les NO<sub>x</sub> précédemment stockés sont alors transformés en dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et en diazote (N<sub>2</sub>), deux gaz non toxiques. L'opération s'effectue tous les 5 kilomètres environ et ne dure que quelques secondes. Le calculateur électronique détermine le moment opportun pour entamer une phase de régénération. Cette réaction de catalyse exige un surcroît de chaleur, obtenu par l'injection d'une quantité de gazole qui augmente fortement la température des gaz d'échappement. Comme pour la régénération forcée du FAP, la purge du piège à NO<sub>x</sub> induit une surconsommation de carburant. Le système SCR est quant à lui composé d'un réservoir d'urée synthétique (NH<sub>2</sub>-CO-NH<sub>2</sub>) qui est un agent réducteur permettant d'enclencher la réaction de réduction des NO<sub>x</sub> en diazote (N<sub>2</sub>) suivant l'Équation 3.

Équation 3. Réduction des NO<sub>x</sub> par SCR.



La réaction s'effectue avec un ratio NH<sub>3</sub>/NO compris entre 0,7 et 1 afin d'éliminer 70 à 80 % des NO<sub>x</sub> pour des températures entre 300 et 400°C. L'injection d'urée permet de diminuer fortement la formation de NO<sub>x</sub>, mais favorise la formation d'ammoniac (NH<sub>3</sub>) dans les échappements. Des études expérimentales récentes d'un véhicule Diesel Euro 6 avec SCR sur banc à rouleau ont montré une augmentation d'un facteur 60 des émissions de NH<sub>3</sub> lors des phases de régénération actives (Leblanc et al. 2016). L'ammoniac n'étant pas réglementé, il n'existe pas de limite à respecter pour les concentrations à l'échappement, même si l'ammoniac est un précurseur de particule secondaire.

### I.2.3.2 Motorisation essence

Les véhicules essence sont équipés d'un catalyseur d'oxydation à trois voies (TWC) et d'un filtre à particules (Gasoline Particle Filter, GPF). Les filtres à particules qui n'étaient pas obligatoires pour les véhicules essence en raison de leurs faibles émissions de particules par rapport aux véhicules Diesel, ont été rendu obligatoires depuis le 1<sup>er</sup> septembre 2018. L'ajout du FAP sur les véhicules essence s'explique par la démocratisation de l'injection directe ces dernières années entraînant l'augmentation de leurs émissions de particules.

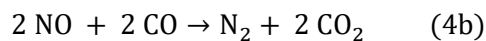
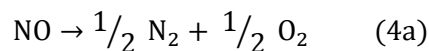
### *Injection Directe*

Traditionnellement l'injection de carburant pour les véhicules essence était une injection indirecte, c'est-à-dire que le mélange de l'air et du carburant était réalisé avant la soupape d'admission dans la chambre de combustion. L'injection directe quant à elle consiste à injecter le carburant à haute pression (100 bars) directement dans la chambre de combustion. Alors que l'injection directe est généralisée pour tous les véhicules Diesel depuis de nombreuses années, les véhicules essences n'en sont équipés que récemment depuis les normes Euro 5 et Euro 6. Outre le gain de performance et de rendement pouvant amener à réduire les émissions du véhicule, l'injection directe entraîne également une augmentation des émissions de particules et peut modifier les caractéristiques d'émission d'autres composés.

### *Catalyseur à trois voies*

Le catalyseur équipant les véhicules essence est un catalyseur à trois voies qui élimine simultanément trois polluants : CO, HC et NO<sub>x</sub>. Le principal avantage du catalyseur à trois voies, par rapport au catalyseur d'oxydation, est qu'il détruit les NO<sub>x</sub>, ce qui explique que les véhicules essence émettent peu d'oxydes d'azote par rapport aux véhicules Diesel. Le pot catalytique est inséré dans la ligne d'échappement entre le moteur et le silencieux, et est constitué d'un ou deux pains de monolithes en céramique alvéolés en forme de nid d'abeille, avec 50 à 70 canaux par centimètre carré. La paroi de ces canaux est d'abord enduite d'un oxyde poreux de haute surface (100 m<sup>2</sup>/g) constitué d'alumine stabilisée. L'alumine contient notamment de la cérine, un oxyde de terre rare, capable de stocker des quantités importantes d'oxygène. Enfin, la surface de la couche d'enduction est composée de métaux nobles (Pt, Rh, Pd) sous forme de nanoparticules qui vont constituer la phase active. Le catalyseur provoque trois réactions simultanément : l'oxydation de CO en CO<sub>2</sub> (Équation 2), l'oxydation des hydrocarbures en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O (Équation 1) et la réduction des oxydes d'azote NO et NO<sub>2</sub> en N<sub>2</sub> (Équation 4).

Équation 4. Réactions de réduction des oxydes d'azote par le catalyseur.

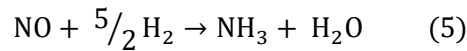


Pour mener à bien ces réactions, il faut une régulation électronique de l'injection car les gaz d'échappements doivent être toujours très près de la stœchiométrie. Cette fonction est assurée par une sonde à oxygène (sonde lambda) qui mesure en permanence la stœchiométrie et agit, au moyen d'un calculateur, sur le rapport volumétrique air/essence à l'injection (autour de 14,6). En mélange pauvre, le rendement d'élimination de NO diminue, et en mélange riche, l'efficacité d'oxydation du CO et des HC diminue. Le CO s'adsorbe fortement sur les métaux et inhibe l'adsorption de l'oxygène. Les températures élevées provoquent la désorption d'une partie du CO et donc adsorption d'une partie de



l'oxygène. En mélange riche, le NO est toujours réduit en N<sub>2</sub> (Équation 4), mais une partie du NO est réduite en NH<sub>3</sub> (Équation 5). Enfin, dans le cas où la richesse est différente de 1, il y a formation de N<sub>2</sub>O.

Équation 5. Formation de NH<sub>3</sub> par réduction de NO en mélange riche.



Le catalyseur est placé au plus près du moteur pour qu'il chauffe plus vite et soit plus efficace, mais il doit résister à des très hautes températures (1 100°C). Le palladium est utilisé comme métal noble principal car il résiste mieux à l'agglomération des petites particules de métaux qui réduit l'efficacité du catalyseur (phénomène de frittage). D'autres matériaux permettent l'enduction des monolithes, il s'agit d'oxydes mixtes de cérium et de zirconium, qui présentent des avantages incontestables par rapport à la cérine seule. Ils forment des solutions solides, c'est-à-dire que les ions Ce<sup>4+</sup> et Zr<sup>4+</sup> y sont distribués statistiquement avec la même probabilité en tous points du solide. Ces solutions solides sont extrêmement stables thermiquement et présentent des propriétés de stockage de l'oxygène très supérieures à celles de la cérine pure. Les recherches actuelles portent sur des systèmes ternaires Ce-Zr-X aux propriétés encore supérieures (AECC 2018).

#### *Filtre à particule essence*

La démocratisation de la méthode d'injection directe du carburant dans la chambre de combustion sur les motorisations essence des véhicules récents a augmenté les émissions de ces derniers en particules fines. Les émissions en particules sont beaucoup plus fines et plus nombreuses tandis que la température des gaz d'échappement est plus élevée que pour les véhicules Diesel. En l'état, les moteurs à essence ne parvenaient pas à respecter les niveaux d'émissions de 6x10<sup>11</sup> particules fines par kilomètre requis par les normes Euro 6c sans filtre (Köhler 2013). Le filtre à particules essence et le filtre à particules Diesel font face à des conditions de fonctionnement distinctes et reposent sur des technologies différentes. Le système de filtre pour les véhicules essence est plus simple technologiquement et moins coûteux que son homologue pour les véhicules Diesel. Grâce à la température élevée des gaz d'échappement, la régénération du filtre à particules essence se fait essentiellement de manière passive, sans qu'il ne soit nécessaire d'élever la température des gaz d'échappement (Chen et al. 2017). Du fait des régénérations uniquement passives, le risque d'élévation incontrôlée de la température à des niveaux supérieurs à 1000 °C est très faible. Le filtre à particules essence a pu être fabriqué à partir de cordiérite, la même matière que les catalyseurs trois voies et les catalyseurs d'oxydation Diesel, qui est un matériau plus léger et plus économique que le carbure de silicium utilisé pour les filtres à particules Diesel.

## **I.2.4 Les polluants non réglementés liés aux transports**

Par définition tous les polluants non mentionnés par les normes Européenne d'émission sont non-réglementés ; ici seuls les polluants pertinents à étudier dans les gaz d'échappement et pouvant avoir un impact sur la santé, l'environnement ou la formation de polluants secondaires sont présentés. Les polluants non-réglementés étudiés sont les particules ultrafines, les oxydes d'azote, les composés organiques volatiles et semi-volatiles, les hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAP), les BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes) et d'autres gaz tels que le dioxyde de soufre et l'ammoniac.

### **I.2.4.1 Les particules atmosphériques**

#### *Particules ultrafines*

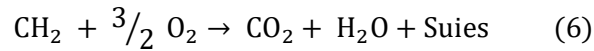
Les particules émises par le transport routier sont des particules ultrafines des modes nucléation et Aitken. Ces particules peuvent ensuite grossir pour se retrouver dans le mode accumulation. Les particules ultrafines ou nanoparticules, qui sont des particules de taille inférieure à 100 nm, décroissent rapidement en nombre avec l'augmentation de la distance par rapport à la source d'émission, ce qui implique une durée de vie courte de ce mode (Fushimi et al. 2008). Les nanoparticules issues des échappements sont typiquement des hydrocarbures ou des sulfates, et se forment par nucléation lors de la dilution et du refroidissement de l'échappement, tandis que les particules en mode d'accumulation sont principalement des agglomérats de suie carbonés formés directement par combustion.

#### *Carbone suie*

Les particules émises par les moteurs à combustion sont principalement composées de suies, issues de la combustion incomplète du carburant. Le carburant est composé d'hydrocarbures qui réagissent avec le dioxygène et forment, dans le cas idéal, seulement de l'eau et du gaz carbonique. Or dans la réalité, la combustion n'est pas parfaite et produit également des imbrulés sous forme de particules de carbone élémentaire (EC), communément appelé carbone suie ou black carbon (Équation 6). Le carbone élémentaire est doté d'une structure s'apparentant à celle du graphite impure, car il est théoriquement constitué d'atomes de carbone non fonctionnalisés et hautement polymérisés. Il est défini comme la fraction réfractaire de la composante carbonée en raison de sa résistance aux températures élevées. Il absorbe fortement les radiations appartenant au visible et à l'infrarouge proche. Le carbone élémentaire représente une partie de la matière carbonée que l'on trouve dans l'atmosphère, l'autre partie est la matière organique (OM), composée de centaines de composés chimiques comportant toutes sortes de fonctions organiques. La distinction entre le carbone élémentaire et la matière organique n'est pas clairement définie, elle est principalement basée sur des considérations analytiques de décomposition thermique, et constitue une définition opérationnelle

(Cavalli et al. 2010; Birch et Cary 1996). Le carbone suie est souvent apparenté aux suies émises lors des combustions, bien qu'elles soient également constituées d'une part importante de carbone organique.

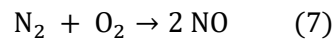
Équation 6. Équation de la production de suie par combustion incomplète.



#### I.2.4.2 Les oxydes d'azote

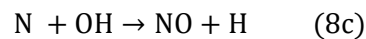
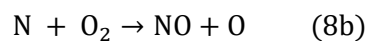
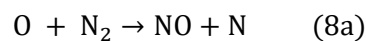
Les oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ) sont des gaz hautement réactifs, qui interviennent dans la formation d'ozone et des pluies acides. Ces émissions sont purement anthropiques et principalement émises par la combustion des énergies fossiles. Le groupe des oxydes d'azote comprend différents composés chimiques formés d'oxygène et d'azote, tels que le monoxyde d'azote (NO), le dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ) ou le protoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ ). Le NO est formé dans la chambre de combustion des moteurs et peut avoir trois origines : thermique, combustible et prompt (Gorokhovski 2001). Le NO d'origine thermique est formé à partir du diazote ( $\text{N}_2$ ) et du dioxygène ( $\text{O}_2$ ) de l'air présent dans la chambre de combustion selon l'Équation 7.

Équation 7. Equation de formation du NO thermique.



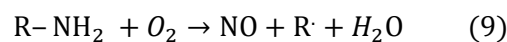
La réaction complète suit le mécanisme de Zel'dovich en trois étapes (Équation 8). La réaction d'oxydation est rapide par rapport à la réaction de formation de NO qui a une cinétique chimique plus lente et qui contrôle donc la vitesse de la réaction totale (Dayma et Le Moyne 2010).

Équation 8. Equations du mécanisme de Zel'dovich en trois étapes.



Le NO d'origine combustible est formé à partir de fonctions amines présentes dans les chaînes d'hydrocarbures ( $\text{R-NH}_2$ ), qui apportent une source d'azote qui, combinée au combustible, réagit avec l'oxygène lors de la combustion selon la réaction (Équation 9).

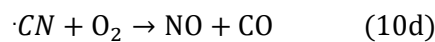
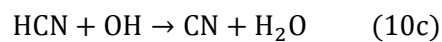
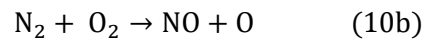
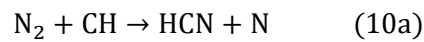
Équation 9. Équation de formation du NO combustible.



Enfin, le NO prompt est formé à partir de diazote moléculaire, qui réagit dans le front de flamme avec les radicaux hydrocarbonés en milieu riche (HCN). La première étape est la formation de

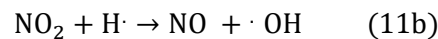
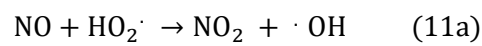
cyanure d'hydrogène (Équation 10). Ensuite, le mécanisme se poursuit en plusieurs étapes (même à plus basse température) pour arriver à la formation de NO (Gorokhovski 2017).

Équation 10. Équations de formation du NO prompt.



Le NO<sub>2</sub> résulte de l'oxydation du monoxyde de carbone (NO). Cette réaction commence dès la formation de NO dans la chambre de combustion et se poursuit lentement dans l'atmosphère (Équation 11). Au cours de cette réaction, le NO est recyclé et agit comme un catalyseur en permettant d'amorcer une nouvelle réaction. Les normes Européennes d'émissions fixent la concentration maximale de NO<sub>x</sub> à ne pas dépasser à 80 mg/km pour un véhicule Diesel. Le dioxyde d'azote n'est donc pas réglementé en tant que polluant à part entière, il est inclus dans le groupe des NO<sub>x</sub>.

Équation 11. Équation de formation du NO<sub>2</sub> à partir de NO.



#### I.2.4.3 Les composés organiques

Le terme « composés organiques volatiles » (COV) est utilisé pour désigner tout composé contenant du carbone et de l'hydrogène se trouvant en phase gaz atmosphérique, hormis le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et le méthane (CH<sub>4</sub>). On définit également les COV comme ayant une pression de vapeur supérieure ou égale à 0,01 kPa pour une température de 293,15 K ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières (Directive 1999/13/CE 1999). Ils peuvent également être définis par leur points d'ébullition, se situant entre 50°C et 260°C (Jun-lin et al. 2012; Katsoyiannis, Leva, et Kotzias 2008). Le méthane n'ayant pas d'impacts connus sur la santé, est souvent exclu de ce groupe ; on parle alors plus précisément des COV nm (composés organiques volatiles non méthaniques). L'exposition aux composés organiques représentés par les COV, tels que le toluène et le benzène, est également toxique pour l'Homme (Vlachokostas et al. 2012). Le benzène est classé comme cancérigène par l'union européenne et le toluène a des effets irritants sur la peau, les yeux et le système respiratoire. D'autres espèces comme le formaldéhyde sont également classées comme cancérigènes certains par le CIRC.

Contrairement aux particules, les gaz ont une durée de vie variant de la seconde à plus d'une centaine d'années (Seinfeld et Pandis 2016). Le Tableau 4 présente les durées de vie de quelques composés carbonylés analysés dans ces travaux. La dégradation des aldéhydes par les radicaux OH ainsi que la photolyse sont les principales voies de dégradation de ces composés (Atkinson et Arey 2003). Le formaldéhyde en particulier, a une durée de vie très courte de 4 heures et se dégrade préférentiellement par photolyse. Grâce à sa durée de vie relativement longue (53 jours), l'acétone est facilement transportée loin de ses sources de production. Elle n'est donc pas un traceur particulièrement intéressant pour les émissions automobiles directes, contrairement au formaldéhyde, pour lequel des pics de trafic pourraient être reconnaissables en proximité automobile (Atkinson et Arey 2003).

Tableau 4. Durée de vie avant réaction des COV oxydés avec OH, NO<sub>3</sub> (de nuit), O<sub>3</sub> et Photolyse (Atkinson et Arey 2003).

Polluants	OH	NO <sub>3</sub> (nuit)	O <sub>3</sub>	Photolyse
Formaldéhyde	1,2 j	80 j	> 4,5 an	4 h
Acétaldéhyde	8,8 h	17 j	> 4,5 an	6 j
Benzaldéhyde	11 h	18 j	---	---
Acétone	53 j	> 11 an	---	60 j

Les COV interviennent dans le processus de formation d'ozone dans la basse atmosphère. Cependant, les effets des COV sont très variables selon la nature du polluant envisagé, ils vont d'une certaine gêne olfactive à des effets mutagènes et cancérigènes (benzène, certains HAP), en passant par des irritations diverses et une diminution de la capacité respiratoire. Il est donc intéressant de se concentrer sur l'étude de certains groupes de COV tels que les HAP, les composés carbonylés et les BTEX qui sont les plus dangereux pour la santé ainsi que le groupe des composés organiques semi-volatiles (COSV) qui sont impliqués dans les processus de formation d'aérosols organiques secondaires (AOS).

#### *Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques*

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont une classe de substances chimiques présentes naturellement dans le charbon, le pétrole brut et l'essence, et sont également produits lors de la combustion de ces matières premières. Le mécanisme HACA, acronyme de H-Abstraction C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Addition, qui a été introduit par (Frenklach et Feigelson 1989) est généralement admis comme étant la principale voie de formation des HAP. Ce mécanisme est une séquence répétitive de deux processus chimiques : l'abstraction d'un atome d'hydrogène sur une espèce aromatique (en l'occurrence du benzène) par un atome d'hydrogène puis addition d'une molécule d'acétylène sur le radical formé. Cette addition forme une espèce chimiquement instable qui se stabilise par cyclisation après rupture d'une autre liaison C-H libérant un autre atome d'hydrogène. Après cette séquence il y a donc formation d'un nouveau cycle aromatique, la répétition de celle-ci conduit donc à la formation

d'hydrocarbures aromatiques ayant un poids moléculaire de plus en plus important. Les HAP comportent entre 2 et 6 noyaux benzéniques, les plus légers, ayant 2 à 3 noyaux, sont présents dans les effluents gazeux et les plus lourds, ayant 4 à 6 noyaux, se trouvent dans la partie soluble des particules ou sont agglomérés aux suies. Plusieurs HAP et certains mélanges de HAP sont considérés comme des composés chimiques cancérigènes ; le Tableau 5 indique le potentiel cancérigène de plusieurs HAP selon le classement du CIRC (Goriaux 2006). Le parlement européen et le conseil de l'union européenne, ont sélectionné le benzo(a)pyrène comme traceur du risque cancérigène des HAP (Directive 2004/107/CE 2004).

Tableau 5. Potentiel cancérigène des HAP d'après le centre international de recherche sur le cancer (Goriaux 2006).

Composé	Groupe	Composé	Groupe
Naphtalène	2B	Benz(a)anthracène	2A
Acénaphène	n.e	Chrysène	3
Acénaphthylène	n.e	Benzo(b)fluoranthène	2B
Fluorène	3	Benzo(k)fluoranthène	2B
Phénanthrène	3	Benzo(a)pyrène	2A
Anthracène	3	Dibenz(a,h)anthracène	2A
Fluoranthène	3	Benzo(ghi)pérylène	3
Pyrène	3	Indéno(1,2,3-cd)pyrène	2B

2A : probablement cancérigène pour l'Homme ; 2B : peut-être cancérigène pour l'Homme ; 3 : cancérigénicité pour l'Homme possible mais insuffisamment étudiée) ; n.e : non étudié.

Dans ce travail, nous avons pris pour référence la liste des HAP, publiée par les par l'agence Américaine de protection de l'environnement (EPA) en 1976 (Figure 5). Cette liste de composés s'est imposée comme une norme car elle présente de nombreux avantages scientifiques et techniques pour l'étude des HAP. La liste des HAP prioritaires est restreinte et comprend 16 composés, ce qui limite la complexité et les coûts d'analyse. Les 16 HAP listés sont disponibles sur le marché, ce qui facilite la préparation des solutions standard qualitatives. L'accessibilité des mesures et la définition des composés à étudier permettent une bonne comparabilité dans le monde entier et une cohérence dans le temps qui permet de comparer les niveaux de mesures sur plusieurs décennies (Keith 2015).

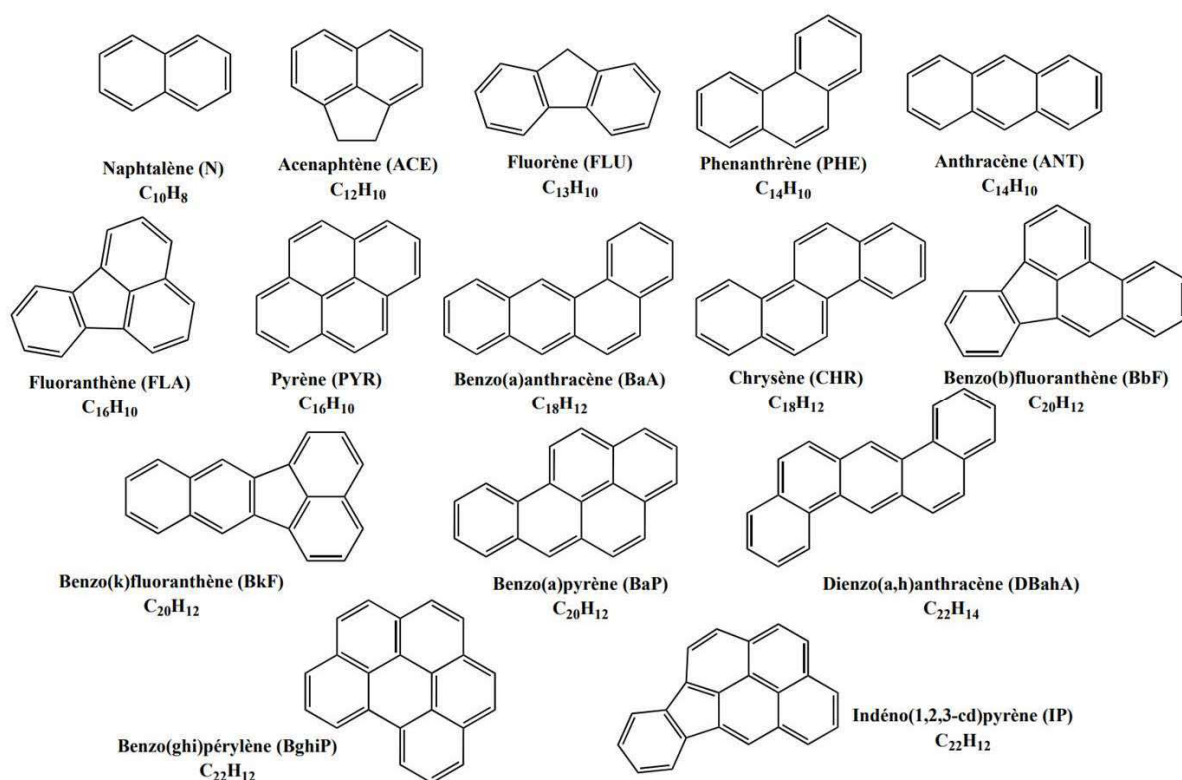


Figure 5. Liste des 16 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), publiée par les par l'agence Américaine de protection de l'environnement (EPA) en 1976 (Besse-Deleaval 2013).

Néanmoins, (Andersson et Achten 2015) ont démontré certaines lacunes de cette liste. L'état des connaissances et le potentiel analytique a considérablement augmenté depuis les années 1970 et permettrai d'ajouter aux 16 HAP déjà établis plusieurs représentants de composés particulièrement toxiques, y compris les dérivés alkylés. Dans la plupart des analyses environnementales, il y a des HAP dont la toxicité est considérablement plus élevée que celle des HAP prioritaires listés tels que le dibenzo[a,l]pyrene, le dibenzo[a,i]pyrene, le dibenzo[a,h]pyrene et le benzo[c]fluorene qui ont des potentiels cancérigènes 10 à 20 fois supérieur au benzo[a]pyrene. La liste des 16 HAP prioritaires de l'agence EPA constitue certes une base de travail reconnue, mais elle doit être complétée par d'autres composés toxiques présents dans notre environnement quotidien.

### *BTEX*

Les BTEX (Benzène, Toluène, Éthylbenzène et Xylènes) sont des composés organiques mono-aromatiques volatiles qui présentent des propriétés toxiques. Ils sont présents en grande quantité dans les essences et les produits pétroliers (18 %) et se retrouvent dans les émissions des véhicules. La majorité des rejets atmosphériques totaux de benzène provient des gaz d'échappement des véhicules à essence et Diesel (76 %). Les autres rejets de benzène proviennent des gaz libérés lors de la production du benzène ou d'autres produits chimiques dérivés (6–8 %) et de la combustion de bois de chauffage (4 %). Le benzène est considéré comme un cancérigène chez l'Homme et est classé par le CIRC en groupe 1 « substance cancérigène pour l'Homme » et par l'US EPA comme « cancérigène reconnu

chez l'Homme par toutes les voies d'exposition ». Plusieurs études épidémiologiques ont mis en évidence une association entre l'exposition au benzène et les lymphomes et cancer du poumon (Steinmaus et al. 2008).

### *Les Composés Organiques Semi Volatiles*

Les Composés Organiques Semi Volatiles (COSV) sont des COV particuliers et peu volatiles à température ambiante, qui deviennent gazeux lorsqu'ils sont chauffés. Leur pression de vapeur saturante est inférieure à 0,01 kPa pour une température de 293 K (Directive 1999/13/CE 1999). Dans les travaux de (May et al. 2013), les COSV sont défini comme des composés organiques ayant une concentration de saturation effective ( $C_i^*$ ) comprise entre 0,3 et 300  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  et les composés organiques à volatilité intermédiaire (COVI) ayant une  $C_i^*$  entre 300 et  $3 \times 10^6$   $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Les COSV présents lors de la combustion se trouvent sous forme gazeuse dans le flux des gaz d'échappement chaud et peuvent se transformer sous phase particulaire en cas de refroidissement des gaz. Lors de la dilution, la diminution de la température des gaz d'échappement crée les conditions thermodynamiques telles que les COSV se retrouvent en phase gazeuse (Lipsky et Robinson 2006). Ces particules nouvellement formées sont très petites (entre 3 et 30 nm), et peuvent former un mélange de composés carbonés adsorbés sur des particules existantes et de nouvelles particules formées par nucléation (Seto et al. 2013; Shi et al. 2002; D. Kittelson, Johnson, et Watts 2000).

### *Le dioxyde de soufre*

Des sulfates sont présents dans les émissions des véhicules Diesel en proportion variable en fonction du type de moteur, des additifs présents dans les huiles lubrifiantes et dans le carburant, et de la composition de la métallurgie des systèmes d'échappement. Les sulfates peuvent également se former dans les émissions Diesel par oxydation des composés soufrés organiques. Les normes concernant le contenu en soufre des carburants Diesel sont devenues très contraignantes (Directive 98/70/CE 1998). On tend à l'éliminer complètement des carburants car il forme du dioxyde de soufre qui entraîne des complications respiratoires (Kampa et Castanas 2008; Balmes, Fine, et Sheppard 1987). Une autre raison majeure de son élimination des carburants est leur incompatibilité avec le fonctionnement des catalyseurs. Le soufre est présent non seulement dans le carburant, mais également dans la plupart des lubrifiants employés pour protéger les moteurs de l'usure. Lorsque cette huile pénètre dans la chambre de combustion, le soufre peut s'introduire dans le système d'échappement. Si les niveaux de soufre dans les carburants chutent, l'impact relatif de celui-ci dans les huiles moteur augmente. Aussi faibles soient-elles, les traces de dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ) que l'on peut trouver dans les gaz d'échappement doivent être quantifiées car elles peuvent être précurseurs de particules. De plus les filtres à particules peuvent stocker et accumuler les sulfates et les relâcher en forte concentration lors d'épisodes ponctuels comme les phénomènes de régénération (R'Mili et al. 2018).



### **I.2.5 Méthodes de mesure des émissions**

Plusieurs méthodes sont couramment utilisées pour mesurer les émissions des véhicules. Ces mesures se font soit en laboratoire, en simulant les conditions de conduite par un banc à rouleau, soit directement sur le terrain, grâce à des mesures en bord de route ou des mesures embarqués. Les mesures de pollution dites en « bord de route » permettent de mesurer la pollution globale émise par le trafic, sur le tronçon de route choisit, à un temps donné. Elles sont réalisées le long des voies à forte circulation routière, ou à l'intérieur de tunnels routiers. Des mesures de COV sont couramment faites suivant cette méthode (Ježek, Drinovec, et al. 2015; Drew R. Gentner et al. 2013; Xing Wang et al. 2012; Westerdahl et al. 2009; Ntziachristos et al. 2007). Cette méthode de mesure permet d'avoir une mesure de pollution réaliste et représentative de l'exposition à proximité des voies de circulation. En revanche, les résultats peuvent être fortement impactés par les conditions météorologiques et la constitution du trafic locale, et ne permet pas d'identifier précisément les émissions d'un véhicule particulier. Les mesures embarquées consistent à embarquer des appareils de mesure dans le véhicule et de mesurer en temps réel les émissions en prélevant directement au pot d'échappement. Cette méthode permet d'avoir une mesure réaliste des émissions en sortie d'échappement, mais les conditions de circulation peuvent influencer les résultats d'émissions. Les réglementations européennes sur les émissions de véhicules requièrent des mesures embarquées pour une partie de leur procédure d'homologation, compléter par des mesures classiques sur banc à rouleau. Cette méthode réglementaire présente le désavantage de limiter fortement la diversité des appareils de recherche utilisables, notamment pour les composés non réglementés. Dans nos travaux, nous avons utilisé la méthode de mesure sur le banc à rouleau, qui est actuellement la méthode privilégiée pour mesurer les émissions standards des véhicules. Elle permet de mesurer les émissions en condition de laboratoire et de fixer un grand nombre de paramètres. C'est la méthode la plus efficace pour obtenir des mesures répétables et pour comparer les paramètres technologiques et méthodologiques influençant les émissions.

### **I.2.6 Procédure de test NEDC**

Les mesures d'émissions pour l'homologation des véhicules dans le cadre des normes Européennes s'effectuaient jusqu'à présent par des tests de conduites sur un banc à rouleau équipé d'un système de dilution CVS et d'une baie d'analyse pour polluants réglementés. Les véhicules suivaient le cycle d'homologation NEDC (New European Driving Cycle) qui simule de façon reproductible les différentes conditions de conduite du réseau routier Européen. Ce cycle commence par un démarrage du véhicule avec le moteur froid et n'ayant pas été démarré dans les 12 heures précédentes, et avec une température ambiante entre 20°C et 30°C. Le véhicule suit le profil de vitesse (cf. partie II.4) imposé pendant les 20 minutes du cycle, au cours duquel les gaz d'échappement sont collectés par le système CVS et envoyés à débit constant dans les analyseurs. Lors de cette procédure

de test, les véhicules dépassant une des valeurs d'émission fixée par les normes Européenne d'émission ne peuvent pas être homologués. Néanmoins, cette procédure d'homologation basée sur le cycle NEDC a été remise en question pour son manque de représentativité des conditions réelles de conduite. En effet d'importants écarts ont été observés entre les résultats d'émissions pendant la procédure d'homologation et ceux en usage réel. C'est pourquoi une nouvelle procédure d'homologation (WLTP) est appliquée depuis le 1<sup>er</sup> septembre 2018.

### I.2.7 Procédure de test WLTP

La nouvelle procédure d'homologation est la procédure d'essai mondiale harmonisée pour les voitures particulières et véhicules utilitaires légers WLTP (Worldwide harmonized Light vehicles Test Procedures). Cette procédure s'appuie sur un nouveau cycle de conduite : le WLTC (Worldwide harmonized Light vehicles Test Cycle). Les variations de vitesses imposées par le cycle WLTC sont plus exigeantes pour les moteurs et se rapprochent d'avantage d'un usage réel des véhicules (cf. partie II.4). Le cycle WLTC se décompose en 4 phases (contre 2 pour le NEDC) : basse vitesse, moyenne vitesse, haute vitesse et très-haute vitesse. Le cycle dure 30 min, et commence par un démarrage moteur froid, puis est divisé en quatre phases de conduite avec des phases de vitesses transitoires. À chaque phase, les vitesses moyennes sont de plus en plus élevées. Le Tableau 6 compare les caractéristiques techniques des cycles NEDC et WLTC.

Tableau 6. Comparaison des caractéristiques des cycles NEDC et WLTC.

Cycle	NEDC	WLTC
Adaptabilité	Cycle unique	Cycle dynamique plus proche de la conduite réelle et adapté au rapport puissance/poids du véhicule
Durée	20 minutes	30 minutes
Distance	11 km	23,25 km
Nombre de phases	2 phases	4 phases dynamiques
	66 % de type urbain 34 % non-urbain	52 % de type urbain 48 % non-urbain
Vitesse moyenne	34 km/h	46,5 km/h
Vitesse maximale	120 km/h	131 km/h
Changements de rapports	Changements de rapport identiques à tous les véhicules	Changements de rapport définis pour chaque véhicule
Température de test	Mesures entre 20 et 30 °C	Mesures à 23 °C

### **I.2.8 Protocole PMP pour la de mesure des particules**

Depuis la réglementation Euro 6 de 2015, la concentration de particules en nombre émise par les véhicules Diesel et essence est contrôlée. Un protocole spécifique, défini par le « programme de mesure des particules » PMP a été adoptée. Le protocole PMP supprime les particules volatiles en faisant passer les gaz d'échappement par un thermodenuder chauffé à la température de 300-400°C afin qu'elles n'affectent pas la répétabilité des mesures. Ensuite, un compteur de particules en nombre compte toutes les particules d'une taille supérieure à 23 nm (B. Giechaskiel et al. 2010; Giechaskiel, Dilara, et Andersson 2008). Les mesures des particules volatiles peuvent varier selon les conditions d'échantillonnage, notamment en fonction du taux de dilution, de la température et des phénomènes d'adsorption / désorption des parois des systèmes de prélèvement. Cependant, en prenant en compte la partie volatile des émissions, les variations standards de la quantification des particules en nombre dans nos expériences sont comprises entre 7 et 11 %. De plus, le travail de (Vouitsis et al. 2009) a démontré un ratio de toxicité par masse de particules de 12,47 pour les véhicules essence en prenant en compte toutes les conditions de conduites. Ce ratio de toxicité est exprimé en fonction de la toxicité relative de référence par masse de particule d'un véhicule Diesel sur un cycle NEDC (toxicité relative = 1,00). De récentes études ont démontré les limites de la méthodologie réglementaire des émissions des véhicules pour les particules fines et ultrafines (B. Giechaskiel et al. 2017; Louis et al. 2017; Louis, Liu, et al. 2016). En effet, la dilution des gaz d'échappement dans le CVS et la suppression de la partie volatile supprime une partie des émissions réelles des véhicules pouvant amener à sous-estimer leur niveau d'émission et notamment en nombre de particules.

### **I.3 Formation de particules secondaires**

Les aérosols proviennent de diverses sources naturelles (poussières minérales, sels marins, volcans...) ou anthropiques (combustion de combustibles fossiles, la combustion de la biomasse, la cuisson de la viande...). En plus des émissions des aérosols primaires, les aérosols peuvent être formés in-situ dans l'atmosphère. Ces aérosols sont alors appelés aérosols secondaires, et sont constitués d'aérosols inorganiques et organiques (Tsigaridis et al. 2014).

Les aérosols organiques secondaires (AOS) se forment dans l'atmosphère par condensation de produits à faible pression de vapeur saturante, résultant de l'oxydation des composés organiques volatiles. Lorsque la concentration de l'espèce dépasse sa concentration de saturation, l'espèce condense sur la surface d'un aérosol disponible (Pandis et al. 1992). Le cycle de vie d'un aérosol est décrit en Figure 6.

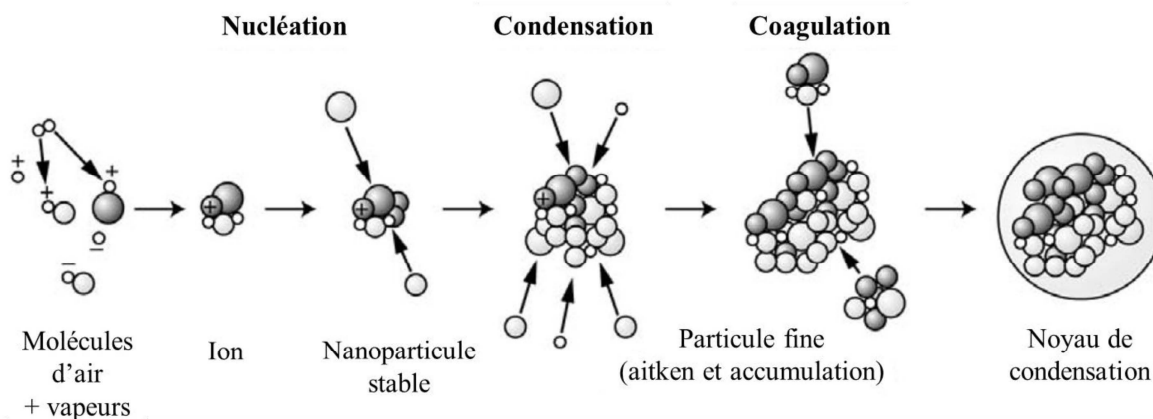


Figure 6. Cycle de vie de l'aérosol (Delmas, Mégie, et Peuch 2005).

La nucléation amène à la formation de clusters à partir des composés peu volatils en phase gazeuse. Les aérosols formés à l'issue de la nucléation sont de très petites tailles (de l'ordre du nm), et ont une durée de vie relativement courte (quelques minutes) ; ils vont très rapidement grossir par des processus de condensation et parfois de coagulation (milieu urbain pollué). La condensation est le phénomène de transfert des molécules de la phase gazeuse vers la phase particulaire préexistante. Elle dépend essentiellement du diamètre des aérosols, du coefficient de diffusion de l'espèce gazeuse et de sa tension de vapeur à la surface des aérosols. Ce processus induit une augmentation de la taille des aérosols sans que leur nombre en soit affecté (Liu 2011). En revanche, la coagulation est un phénomène de collision entre deux aérosols qui amène à l'augmentation de leur taille et une diminution du nombre total d'aérosols sans modifier leur masse totale. Elle dépend des agitations thermiques et cinétiques, de la taille et de la concentration des aérosols. C'est un phénomène qui peut prendre quelques minutes à plusieurs heures en fonction des concentrations en aérosols (Seinfeld et Pandis 2016).

En plus des phénomènes de nucléation, coagulation et condensation, la réactivité photochimique joue également un rôle important dans la formation des aérosols secondaires, et en particulier sur la formation et transformations des AOS. Ces aérosols sont formés dans l'atmosphère suite à la photo-oxydation des précurseurs volatils ou semi-volatils (Drew R. Gentner et al. 2017, 2013; Gordon, Presto, Nguyen, et al. 2014; Gordon, Presto, May, et al. 2014). Cependant, seuls les processus d'évolution physique des particules sont étudiés dans le cadre de la thèse.

### **I.3.1 Contribution du transport à la formation d'AOS**

Pour les émissions primaires des véhicules, les processus de transformations physiques menant à la formation d'AOS dans l'atmosphère commencent dès leur éjection du pot d'échappement. Les processus de nucléation et condensation interviennent principalement pendant la phase de dilution et de refroidissement des gaz d'échappement. Des études récentes ont montré l'importance de l'influence

des conditions de refroidissement et de dilution atmosphérique sur la formation des aérosols secondaires (May et al. 2013; Kozawa, Winer, et Fruin 2012; Mamakos et Martini 2011).

De plus, les moteurs émettent des gaz non-réglés ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , ...), des particules (Louis, Liu, et al. 2016; Charron et Harrison 2005), ainsi que des composés précurseurs des AOS comme les COV et les COSV (Louis, Liu, et al. 2016; Y. Kim et al. 2016). Ces composés peuvent influencer la formation de particules en fonction des concentrations et des conditions atmosphériques. La présence de composés azotés ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{NH}_3$ ) ou soufrés ( $\text{SO}_2$ ) peut être à l'origine de la formation de particules secondaires, en activant les phénomènes de nucléation et condensation. À la sortie du pot d'échappement, le gaz d'échappement subit une forte dilution atmosphérique, avec un ratio de dilution de l'ordre de 1000 (Zhang et Wexler 2004), et se refroidit rapidement. Ce refroidissement induit une augmentation de la condensation des COSV en phase particulaire. Les travaux de (Morawska et al. 2008) ont également montré que le gaz d'échappement se refroidit et se condense après l'émission pour former un grand nombre de nanoparticules. Ces aérosols secondaires sont des nanoparticules ayant un diamètre inférieur à 30 nm (mode nucléation). Leur formation dépend fortement du type de motorisation, des systèmes de dépollution, et surtout des conditions de dilution atmosphérique et de la température (Mamakos et Martini 2011; Vouitsis, Ntziachristos, et Samaras 2008).

La contribution du transport routier aux aérosols atmosphériques est de toute évidence mal quantifiée, en raison de la complexité des sources et des mécanismes de formation. De plus, la part des véhicules essence et Diesel dans la formation d'AOS reste controversée. Les travaux de P. Wang et al. (2018) et Hu et al. (2017) indiquent que les plus grandes incertitudes dans les modèles de qualité de l'air, viennent de la contribution du secteur des transports à la formation d'AOS. Dans les travaux de D. R. Gentner et al. (2012), les gaz d'échappement des moteurs Diesel seraient responsables de 65 % à 90 % des AOS d'origine automobile. Ces résultats sont en contradiction avec d'autres études, qui indiquent que la combustion d'essence est le principal contributeur d'AOS (Gordon, Presto, Nguyen, et al. 2014; Platt et al. 2013; Bahreini et al. 2012). Les AOS issus du transport routier sont principalement des composés aromatiques, tels que le benzène et le toluène, émis principalement par les véhicules essence (Zhao et al. 2016, 2015). Les travaux de Zhao et al. (2016, 2015) indiquent que l'oxydation des COSV serait responsable de la majeure partie des AOS formés à partir des émissions de véhicules Diesel, tandis que pour les véhicules essence, la majorité des AOS formés proviendraient de l'oxydation des COV.

### **I.3.2 Mesure des AOS en chambre de simulation atmosphérique**

Les chambres de simulation sont les outils les plus avancés pour étudier les processus atmosphériques, menant à la formation d'AOS. Un inventaire non-exhaustif des chambres atmosphériques existantes est présenté dans le Tableau 7. Les chambres atmosphériques sont, pour la

plupart, de grande taille et placées en extérieur, au sommet d'un bâtiment par exemple, pour avoir une bonne exposition solaire (i.e. HELIOS, (Mellouki et al. 2016)). Les parois des chambres sont généralement constituées de films de téflon FEP (FluoroÉthylène Propylène) transparent, assurant une transmission de la lumière solaire supérieure à 90 % (Paulsen et al. 2005; Rohrer et al. 2005; Karl H. Becker 1996). La transparence des parois permet de laisser passer le rayonnement solaire, afin de prendre en compte son rôle dans la formation d'AOS. Des chambres aux parois inox sont également utilisées, pour leur robustesse et leur étanchéité, ainsi que pour leur faible taux de déposition sur les parois. Elles peuvent simuler une gamme de pression et de température bien plus large que les chambres en téflon, qui fonctionnent sous condition atmosphérique ambiante. Cependant, elles ne sont pas transparentes et doivent être équipées de fenêtres afin de pouvoir y faire pénétrer les radiations. Afin de s'affranchir d'une exposition solaire variable et dépendante des conditions météorologiques, de nombreuses chambres ont recours à de la lumière artificielle pour simuler le rayonnement solaire, notamment par des lampes au xénon émettant un rayonnement UV. Hormis la chambre du Paul Scherrer Institute, *PSI Mobile chamber* (Platt et al. 2013), peu de chambres sont mobiles. Ce sont, en général, des équipements de grande taille, lourds, et qui nécessitent d'importants équipements complémentaires pour fonctionner (compresseur, bouteilles de gaz, filtres à air), mais également une gamme d'instruments de mesures avancés (Glen 2010). Aucune des chambres atmosphériques existantes n'est spécifiquement conçue pour étudier l'évolution des émissions des véhicules. Il n'est pas possible de pouvoir coupler ces chambres conçues à un banc à rouleau pour l'étude de la réactivité atmosphérique.

Tableau 7. Inventaire non-exhaustif des enceintes de simulations atmosphérique des 20 dernières années.

Année	Nom	Ville	Matière des parois	Volume (m <sup>3</sup> )	Référence
1996	EUPHORE	Valence	FEP téflon	204	(Karl H. Becker 1996)
1996	AIDA	Karlsruhe	AlMg <sub>3</sub>	78	(Wagner et al. 2006)
1997	UCR-DTC	Riverside	FEP téflon	5	(Carter et al. 1995)
1997	UCR-CTC	Riverside	FEP téflon	3,5	(Carter 1999)
2000	ERA-1	Orléans	FEP téflon	7,3	(Vésine et al. 2000)
2005	UCR CE-CERT	Riverside	FEP téflon	90	(Carter et al. 2005)
2005	PSI	Zürich	FEP téflon	27	(Paulsen et al. 2005)
2005	SAPHIR	Jülich	FEP téflon	270	(Rohrer et al. 2005)
2007	HIRAC	Leeds	Inox	2,3	(Glowacki et al. 2007)
2010	CESAM	Créteil	Inox	4,2	(J. Wang 2010)
2011	PSI Mobile Chamber	Zürich	FEP téflon	12	(Platt et al. 2013)
2013	Helios	Orléans	FEP téflon	57	(Mellouki et al. 2016)
2016	Charme	Dunkerque	Inox	9,2	(Yi et al. 2017)



# CHAPITRE II

## Matériels et méthodes





## II.1 Description du banc à rouleau

Les mesures d'émissions sont réalisées sur le banc à rouleau du laboratoire Transports et Environnement de l'Institut français des sciences et technologies des transports, de l'aménagement et des réseaux (IFSTTAR). La Figure 7 schématise le fonctionnement du banc à rouleau et des équipements utilisés pour les expérimentations.

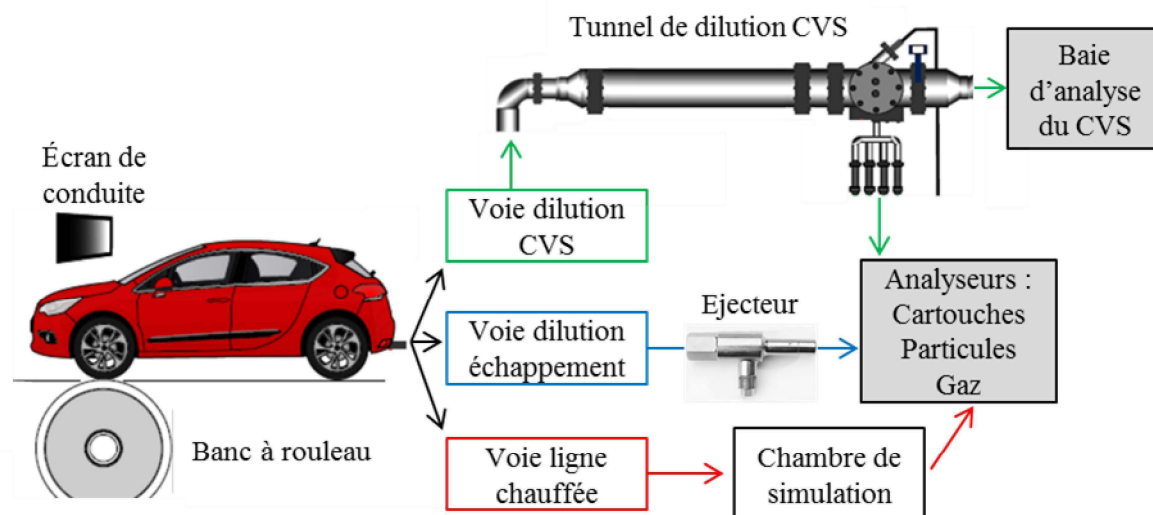


Figure 7. Schéma du banc à rouleau de l'IFSTTAR et des équipements utilisés pour les expérimentations.

Les roues motrices du véhicule sont placées sur un rouleau d'un diamètre de 48 pouces. Lorsque le véhicule roule, le rouleau oppose une résistance au véhicule afin de recréer les résistances en condition de conduite sur route. Un système de ventilation souffle de l'air sur l'avant du véhicule avec une vitesse égale à la vitesse du véhicule afin de refroidir le moteur. L'écran placé devant le véhicule indique au conducteur la vitesse qu'il doit suivre en fonction du temps. Le pot d'échappement du véhicule est relié au système de prélèvement. Les gaz d'échappement sont tout d'abord dilués avec de l'air filtré, puis envoyés à travers le système CVS. Les analyseurs de phase gazeuse et particulaire sont placés à la sortie du CVS et prélèvent le mélange de gaz et air de dilution. Le débit total du CVS a été fixé à  $11 \text{ m}^3/\text{min}$  pour les cycles à vitesse élevée (Artémis autoroutier et WLTC) et à  $9 \text{ m}^3/\text{min}$  pour les autres cycles de conduite. Le logiciel du banc à rouleau enregistre toutes les données du véhicule pendant les cycles de conduite, telles que la consommation de carburant, la vitesse, l'accélération, la distance parcouru, la température de fonctionnement. Une seconde voie de prélèvement a également été mise en place directement à la sortie du pot d'échappement afin de s'affranchir du système CVS. Cette voie de prélèvement alternative comporte un système de dilution à l'échappement, et les analyseurs peuvent être connectés après l'une ou l'autre voie de prélèvement. Les facteurs d'émission primaires ont été mesurés sur le banc à rouleau en utilisant les systèmes de dilution CVS et FPS. Une troisième voie de prélèvement permet d'envoyer les gaz d'échappement dans la chambre de simulation via une ligne chauffée, la partie concernant la chambre de simulation est présentée en détail dans le CHAPITRE I.

## **II.2 Dilution des gaz d'échappement**

Deux méthodes de dilution des gaz d'échappement ont été utilisées. La première méthode est la dilution par le tunnel de dilution CVS utilisé dans la méthodologie standard des mesures d'émissions sur banc à rouleau. La seconde méthode est la dilution des gaz directement après le pot d'échappement du véhicule grâce à un éjecteur. Deux configurations de dilution ont été testées : une dilution à ratio variable et une dilution à ratio fixe. Chacune des méthodologies est utilisée dans des conditions particulières permettant d'atteindre des objectifs différents.

### **II.2.1 Dilution dans le tunnel CVS**

Dans le CVS, le mélange gaz et air de dilution traverse le tunnel de dilution ce qui permet d'obtenir à la sortie du CVS un mélange de gaz homogène à débit constant. Les gaz d'échappement ont été dilués dans le CVS avec de l'air propre conditionné par le CVS à une température de 35°C et avec une dilution variable. En effet, le CVS fonctionne en envoyant un flux d'air de dilution et de gaz d'échappement à volume constant, il doit donc constamment ajuster son taux de dilution en fonction du volume d'échappement rejeté par le véhicule. Le ratio de dilution du CVS est donc variable, et dépend du véhicule et du cycle de conduite. La dilution du CVS présente trois inconvénients majeurs : premièrement, la température de dilution est fixe à 35°C, une température basse par rapport à la température des gaz d'échappement (autour des 200°C en général). Ensuite, les débits importants véhiculés dans le tunnel de dilution (entre 9 et 11 m<sup>3</sup>/min) entraînent un fort taux de turbulence, qui peut notamment affecter les processus de condensation et nucléation. Enfin la variabilité du ratio de dilution sur les gaz d'échappement peut également influencer sur les processus physiques qui vont affecter les gaz.

### **II.2.2 Dilution à l'échappement**

#### **II.2.2.1 Dilution avec le système FPS**

Afin de diluer les gaz directement à l'échappement du véhicule, deux systèmes de dilution ont été utilisés. Le premier est le Fine Particle Sampler (FPS 4000, Dekati) qui permet de réaliser une dilution de ratio variable entre 10 et 150 (Figure 8). La dilution se fait en deux étapes : premièrement, la dilution primaire, qui est au plus proche de l'émission, puis la dilution secondaire, en aval, permet de démultiplier la dilution pour obtenir une dilution totale plus importante. Dans le FPS, les gaz sont dilués avec de l'air ambiant filtré par un filtre à particules à haute efficacité (HEPA), déshumidifié et mis sous une pression de 3,5 bars. La température de l'air de dilution peut être contrôlée entre 0 et 350°C au niveau de la dilution primaire, en revanche, l'air de la dilution secondaire est à température ambiante. Le FPS permet de suivre instantanément tous les paramètres de dilution : débit d'échantillonnage, ratio de dilution primaire, ratio de dilution totale et température. La pression de l'air de dilution permet d'obtenir un débit d'éjection de 60 L/min après la dilution. Cependant, le FPS est

qu'il est sensible aux variations de pression et de température des gaz d'échappement. Pour pallier à ces variations, le FPS ajuste ces paramètres en continu, mais leur fréquence entraîne une variabilité des ratios de dilution. De plus, seule la première dilution se fait avec de l'air chauffée, or la dilution des gaz d'échappement avec de l'air froid peut modifier les caractéristiques des particules en influençant les processus de nucléation et condensation.

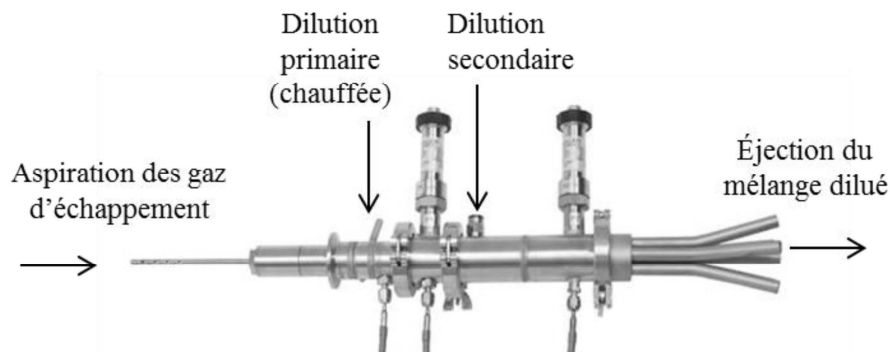


Figure 8. Éjecteur FPS 4000 Dekati avec indication des étages de dilution primaire et secondaire.

#### II.2.2.2 Dilution avec l'éjecteur

Les gaz à l'échappement ont été dilués avec un éjecteur Sapelem fonctionnant par effet venturi et permettant une dilution à débit constant (Figure 9). L'éjecteur est en inox, avec les pas de vis en laiton, et permet d'aspirer une partie des gaz d'échappement et de l'injecter dans la chambre via une ligne chauffée. L'éjecteur est mono-étagé, c'est-à-dire qu'il n'a qu'une seule phase de dilution, contrairement au FPS. De l'air comprimé est introduit par le raccord (A). Cet air circule dans la buse Venturi (B) où il y est accéléré et comprimé. L'air accéléré se détend après avoir traversé la buse et une dépression se produit. L'air est alors aspiré via le raccord de vide (C). L'air aspiré et l'air comprimé sortent ensemble via le silencieux (D). L'air comprimé injecté en (A) est préalablement chauffé à 120°C afin d'éviter au maximum les phénomènes de condensation. Les éjecteurs fonctionnent avec une pression d'entrée fixe (5 bars), pour obtenir un débit d'aspiration et un ratio de dilution constant. L'éjecteur envoie le mélange de gaz dans une ligne chauffée à la même température que l'éjecteur afin de maintenir le mélange à une température stable. Cette ligne chauffée, de 3 mètres de long, est en inox, avec une section de tube de diamètre 1/2". Elle permet de relier l'échappement du véhicule à la chambre de simulation ou aux cartouches de prélèvements des gaz.

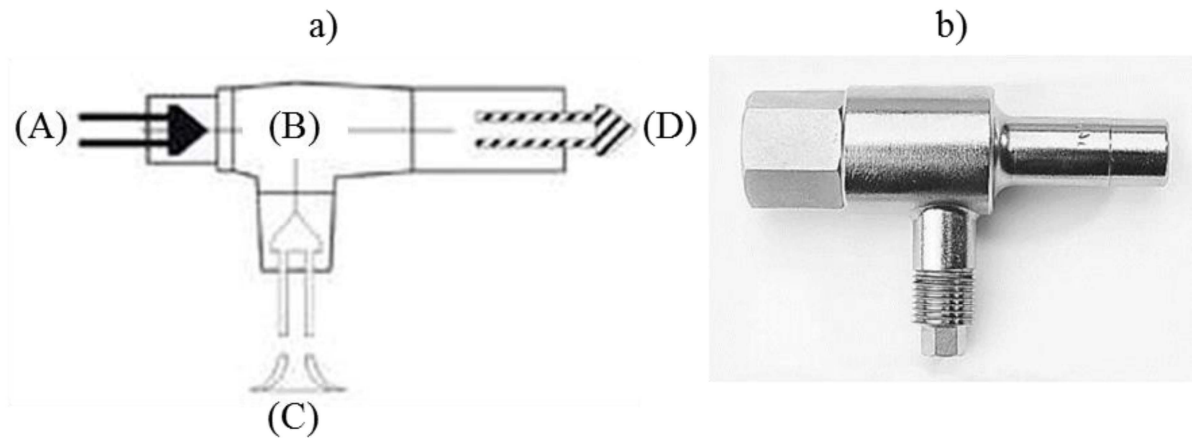


Figure 9. Éjecteur venturi Sapelem avec en a) le schéma de fonctionnement et b) la photo de l'éjecteur utilisé.

## II.3 Analyseurs

### II.3.1 Baie d'analyse du CVS

Le banc à rouleau est associé à une baie d'analyse Horiba, qui mesure les concentrations des émissions du véhicule pour les polluants réglementés après le tunnel de dilution CVS. Cette baie mesure le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), les hydrocarbures totaux (HC), les oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>) et les PM. Le CO et CO<sub>2</sub> sont mesurés par infrarouge ; les HC totaux par détection à ionisation de flamme ; les NO<sub>x</sub> par chimiluminescence ; et les PM par pesée du filtre avant et après le cycle. La mesure est globale, c'est-à-dire intégrée sur l'ensemble de la procédure ou du cycle, et les quantités totales émises peuvent être ensuite ramenées au kilomètre parcouru. La baie d'analyse mesure les concentrations de polluants par deux méthodes pour chaque essai. Une première mesure est faite en continu pendant le cycle, et les analyseurs donnent une valeur de concentration en temps réel. Les gaz d'échappement sont ensuite stockés dans des sacs en téflon qui se remplissent durant le cycle. À la fin du cycle, le contenu des sacs est réinjecté dans les analyseurs qui mesure la concentration des émissions moyenne du cycle.

### II.3.2 Analyseurs de particules

#### II.3.2.1 Condensation Particle Counter

Le *Condensation Particle Counter* (CPC) est un compteur de particules par condensation (modèle 3775 TSI). Le CPC contient une chambre de condensation au butanol qui permet la détection de particules supérieure à 4 nm de diamètre, avec une plage de concentration de 0–10<sup>7</sup> particules par cm<sup>3</sup>. Le CPC mesure uniquement le nombre total de particules détectées dans sa gamme de mesure. Son débit de prélèvement est variable de 0,3 à 1,5 L/min et son temps d'acquisition peut être réglé sur 1 ou 60 secondes.

### II.3.2.2 Scan Mobility Particle Sizer

Le *Scan Mobility Particle sizer* (SMPS) est constitué d'un CPC couplée à une colonne d'analyse différentielle de mobilité électrique (Differential Mobility Analyzer, DMA). Les deux parties de l'appareil fonctionnent de façon complémentaire, la colonne sélectionne une gamme de taille de particules, et le CPC compte le nombre de particules que la colonne a sélectionné. Le SMPS fonctionne en balayant progressivement toutes les gammes de taille que la colonne peut différencier, et le CPC donne un comptage pour chaque taille de particules. Le SMPS permet d'obtenir un comptage de particule en fonction de leur taille ainsi que la masse, le volume et la surface des particules mesurés par un calcul (Jeong et Evans 2009). Le temps de balayage de la colonne peut prendre plusieurs minutes, le SMPS ne peut pas être utilisé pour des acquisitions rapides à la seconde.

### II.3.2.3 Electrical Low Pressure Impactor

L'*Electrical Low Pressure Impactor* (ELPI) est un analyseur de type impacteur électronique. Les particules sont chargées positivement par une aiguille corona en entrant dans l'appareil et vont s'impacter dans la colonne à différentes hauteurs en fonction de leur taille. L'ELPI calcule le nombre de particules en fonction du nombre d'impacts électroniques, et détermine leur taille en fonction de leur hauteur d'impact (Held et al. 2008). L'ELPI mesure la distribution du nombre de particules dans la gamme de 7 nm à 10 µm, en distinguant 12 gammes de taille. Son débit de prélèvement est fixé à 10 L/min, avec une période d'échantillonnage de 1 seconde. La gamme de concentration mesurable par l'appareil varie de 250 à  $7 \times 10^7$  particules/cm<sup>3</sup> pour les particules ayant un diamètre compris entre 7 et 4 µm, et de 0,1 à  $2 \times 10^4$  particules/cm<sup>3</sup> pour les particules de diamètre supérieur à 4 µm.

### II.3.2.4 Fast Mobility Particle Sizer

Le *Fast Mobility Particle Sizer* (FMPS) fonctionne sur le même principe d'impacteur électronique que l'ELPI. Néanmoins ses caractéristiques diffèrent, et le FMPS est plus adapté à la mesure des particules sub-micrométriques. Avant d'entrer dans l'appareil, l'échantillon passe dans un cyclone qui élimine les particules supérieures à 1 µm. Les particules sont ensuite chargées électriquement et une série d'électrodes détectent les courants d'impacts électroniques pour les particules d'une taille de 5,6 nm à 560 nm, en distinguant 32 gammes de taille intermédiaires. Le débit de fonctionnement de l'appareil est fixé à 8 L/min, et sa limite de détection pour les particules de 5,6 nm est de 100 #/cm<sup>3</sup> (limite basse) à  $10^7$  #/cm<sup>3</sup> (limite haute).

### II.3.2.5 Aethalometer AE-33

Les particules de carbone suie ont été mesurées par un Aethalomètre (AE 33-7) qui fonctionne par atténuation optique. Les données expérimentales sont mesurées avec une fréquence d'acquisition de 1 ou 60 secondes et un débit de prélèvement variable de 2 à 5 L/min. La limite de détection de l'appareil est de 5 ng/m<sup>3</sup> sur une heure, avec une gamme de concentration allant de 10 à 10<sup>5</sup> ng/m<sup>3</sup>. L'atténuation optique de l'échantillon est mesurée pour sept longueurs d'onde simultanément, allant de l'ultra-violet (UV) à l'Infra-rouge (IR). Les longueurs d'ondes mesurées sont 370, 470, 525, 590, 660, 880 et 940 nm, néanmoins seule la longueur d'onde de 880 nm correspond à l'absorption maximale du carbone suie (Andreae et Gelencsér 2006; Arnott et al. 2005).

## II.3.3 Analyseurs de gaz

### II.3.3.1 Analyseur de CO<sub>2</sub>

Les mesures de CO<sub>2</sub> ont été réalisées avec un analyseur MIR (*Multi-gas Infra-red*) qui fonctionne sur le principe de mesure infrarouge non dispersif à corrélation par filtre gazeux (IR-GFC). L'appareil permet de mesurer le CO<sub>2</sub> sur une plage de concentration allant de 0,01 % à 25 %, avec une incertitude de mesure de 0,001 % dans les conditions d'expérimentation stables à 25°C et pression atmosphérique constante. Le débit de prélèvement de 1,5 L/min est fixe.

### II.3.3.2 Cartouches de prélèvement

Les BTEX, les composés carbonylés et les HAP, ont été échantillonnés sur des cartouches dans une baie de prélèvement, placée après le système CVS. Les HAP en phase gazeuse ont été prélevés dans des cartouches ORBO 43, les BTEX dans des cartouches Tenax et les composés carbonylés dans des cartouches de DNPH. Les HAP en phase particulaire ont été prélevés sur des filtres à quartz. Les analyses chimiques des cartouches ont été effectuées par le laboratoire TERA-Environnement avec des méthodes d'analyse normalisées ISO 16000-6, ISO 16000-3, NIOSH 5506 et NF X 43-025. Le Tableau 8 résume les méthodes analytiques utilisées ainsi que les types de supports de prélèvement retenus d'après le travail de (Yao Liu 2015). Six composés BTEX, onze composés carbonylés, et seize HAP ont été analysés sur les cartouches dont la liste détaillée est la suivante :

- BTEX : Benzène, toluène, éthylbenzène, m\_xylène, p\_xylène, o\_xylène.
- Composés carbonylés : le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acétone, l'acroléine, l'hexanal, le propionaldéhyde, le crotonaldéhyde, la méthacroléine, le butanal, le benzaldéhyde, et le pentanal.
- HAP : naphthalène, acénaphthylène, acénaphtène, fluorène, anthracène, le phénanthrène, le fluoranthène, le pyrène, le benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(a)pyrène, benzo(b)fluoranthène, dibenzo(ah)anthracène, le benzo(k)fluoranthène, benzo(ghi)pérylène, indéno(1,2,3-cd)pyrène.

Tableau 8. Méthodes analytiques des cartouches de prélèvement.

Familles de composés	Support de prélèvement	Débit de prélèvement (L/min)	Technique analytique	Normes	Limite de quantification (ng / support)	Incertitude analytique (%)
BTEX	Tenax	0,5	ATD-GC/MS*	ISO 16000-6	1	20
Composés carbonylés	DNPH courte	2,0	HPLC/UV <sup>#</sup>	ISO 16000-3	30	15
HAP <sub>gaz</sub>	Orbo 43	0,5	HPLC/FLUO <sup>§</sup>	NIOSH 5506	50	20
HAP <sub>part</sub>	Filtre quartz 47 mm	50	HPLC/FLUO <sup>§</sup>	NF X 43-025	50	20

\* ATD-GC-MS : Automated Thermal Desorption - Gas Chromatograph - Mass Spectrometer.

<sup>#</sup> HPCL/UV : High Performance Liquid Chromatography/Ultra Violet Detector.

<sup>§</sup> HPLC/FLUO : High Performance Liquid Chromatography/ Fluorescence Detector.

### II.3.3.3 Analyseur de gaz IGS

La phase gazeuse des émissions a été analysée par un système de mesure industriel de gaz (IGS, Thermo Scientific Antaris). L'analyseur fonctionne sur le principe de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). La résolution est de  $0,5 \text{ cm}^{-1}$ , avec un temps de balayage à 1,07 s, pour une gamme de longueur d'onde comprise entre 650 nm et 4000 nm. La température de la cellule est contrôlée à 100°C, sous une pression de 650 Torr et un débit d'échantillonnage à 5 L/min. L'analyseur peut déterminer simultanément la concentration de vingt-cinq gaz dont le CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O. Les limites de quantification des vingt-cinq composés mesurés sont présentées dans le Tableau 9.

Tableau 9. Intervalles de quantification des vingt-cinq composés mesurés par l'IGS.

Composés	Intervalles de quantification	Composés	Intervalles de quantification
Acétaldéhyde	5 – 100 ppm	2-méthylpropène	1 – 100 ppm
Acétylène	1 – 100 ppm	MTBE, ETBE	4 – 100 ppm
Ammoniac	1 – 200 ppm	NO <sub>2</sub>	5 – 100 ppm
1,3-Butadiène	1 – 100 ppm	N <sub>2</sub> O	1 – 100 ppm
CO <sub>2</sub>	0,1 – 3 %	NO	1 – 1000 ppm
CO	1 ppm – 1 %	NO <sub>x</sub>	1 – 1000 ppm
Éthane	1 – 100 ppm	Propylène	1 – 100 ppm
Éthylène	1 – 100 ppm	SO <sub>2</sub>	5 – 100 ppm
Éthanol	1 – 100 ppm	THC	1 – 500 ppm
Formaldéhyde	1 – 100 ppm	H <sub>2</sub> O	1 – 3 %
Méthane	1 – 1000 ppm	Benzène	75 – 10000 ppm
Toluène	75 – 10000 ppm	Xylènes	75 – 10000 ppm
Éthylbenzène	75 – 10000 ppm		

ppm (parties par million).



## II.4 Cycles de conduites

Les cycles de conduite représentent un ensemble de points de vitesse que le véhicule doit suivre en fonction du temps. Ils sont utilisés pour évaluer la consommation de carburant et les émissions de polluants d'un véhicule d'une manière répétable, de sorte que les différents véhicules puissent être comparés entre eux. La mesure des émissions des véhicules nécessite la définition de conditions de test représentatives des parcours emprunté par les véhicules en usage quotidien. Les cycles de conduite sont donc constitués à partir d'une base d'information sur les conditions d'usage et de fonctionnement des véhicules, par l'instrumentation de véhicules privés. Pour construire les cycles de conduite, les conditions de circulation ont été analysées grâce aux vitesses enregistrées à bord des véhicules au cours de déplacements élémentaires. Les segments sont décrits par la distribution croisée des vitesses et accélérations instantanées, et une typologie des trajets est établie en fonction des conditions de circulation rencontrées : trajets urbains, routiers et autoroutiers (André 1998). Il existe plusieurs types de cycles de conduite, élaborés dans le monde en fonction des caractéristiques locales des conditions de circulation. En Europe, jusqu'à présent, le cycle d'homologation était le cycle NEDC (New European Driving Cycle). Mais suite aux nombreuses critiques sur sa non représentativité des conditions réelles de conduite, et des sous-estimations des émissions de polluants qu'il engendrait, un nouveau cycle de conduite transitoire a été mis en place depuis 2018, le WLTC. Le WLTC 3<sup>ème</sup> classe, qui est utilisé pour la majorité des véhicules, est un cycle transitoire de 30 min qui commence avec un démarrage du moteur à froid. Les cycles de conduite Artémis développés dans le cadre du projet Européen Artémis ont également été utilisés pour les essais. Ils représentent trois types de conditions de conduite européenne : urbaine, routière et autoroutière. Une description détaillée des cycles de conduite Artémis est donnée dans les travaux d'(André 2004). Les cycles Artémis contiennent également plusieurs sous-conditions de conduite contrastées, qui permettent la caractérisation des émissions dans des situations spécifiques (circulation dense et fluide, circulation urbaine, congestion, arrêts, circulation à basse vitesse et fluide). Les profils de vitesse des cycles de conduite NEDC, WLTC et Artémis sont présentées en Figure 10.

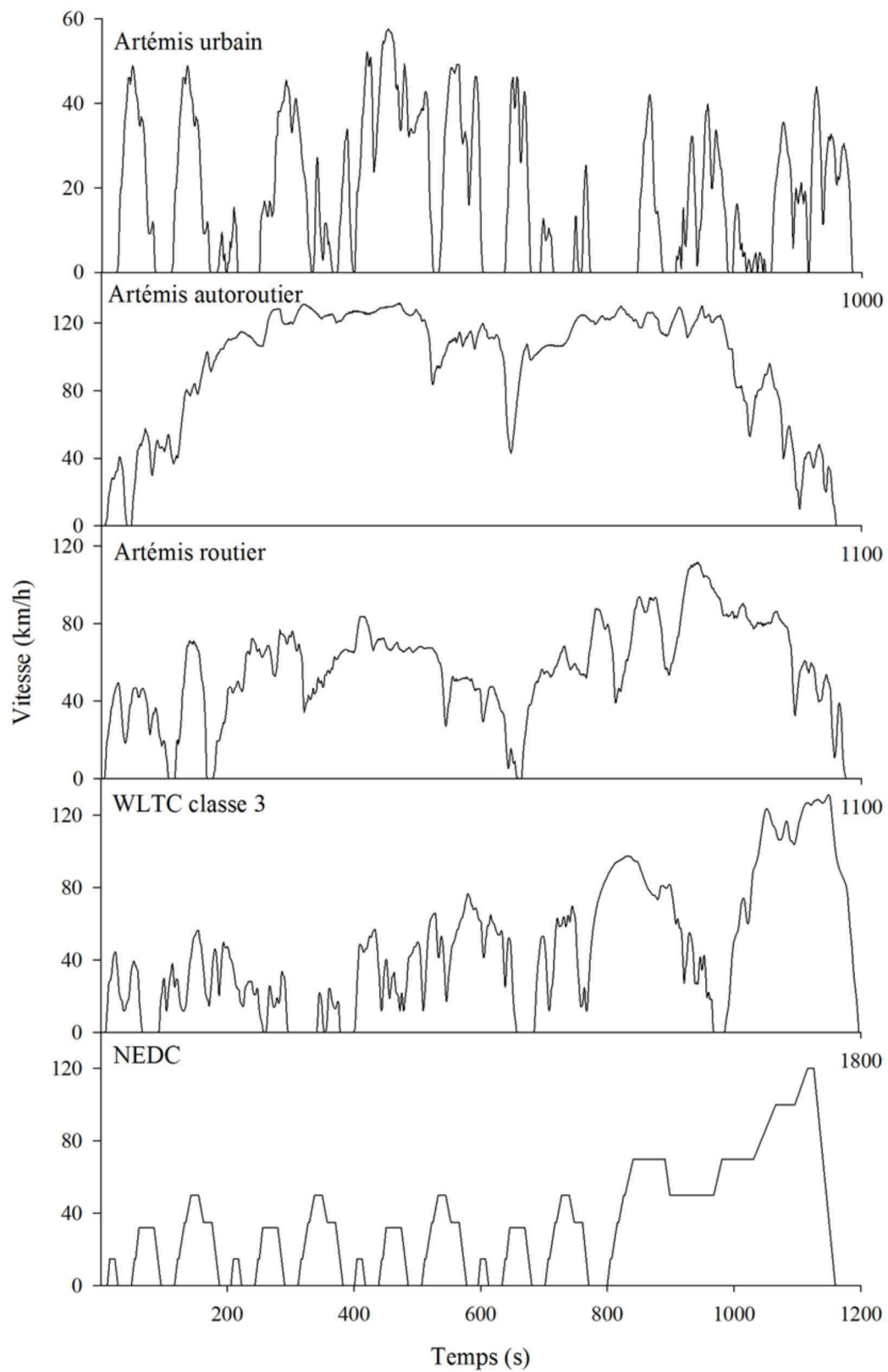


Figure 10. Profils de vitesse des cycles de conduites Artémis, NEDC et WLTC.

## II.5 Caractéristiques des véhicules testés

Les véhicules testés sont empruntés à des particuliers afin d'être représentatifs du parc roulant français. Leurs caractéristiques détaillées sont présentées dans le Tableau 10.

Tableau 10. Caractéristiques des 20 véhicules testés.

Véhicules	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4	N° 5	N° 6	N° 7
Marque	Citroën	Peugeot	Volvo	Renault	Fiat	VW	Renault
Modèle	C3	206	C30	Clio	Punto	Golf	Clio
Cylindrée	1,6 HDI	1,4 HDI	2,0 D	1,5 DCI	1,2 i	1,4 TSI	1,5 DCI
Type	Diesel	Diesel	Diesel	Diesel	Essence	Essence DI	Diesel
Norme	Euro 5	Euro 5	Euro 4	Euro 5	Euro 4	Euro 5	Euro 5
Masse (kg)	1185	1020	1345	1090	1030	1241	1090
Kilom (km)	39 600	45 150	130 485	87 073	61 719	20822	87073
Date immat	06/06/2012	22/07/2011	18/05/2010	17/02/2012	25/06/2007	08/06/2012	17/02/2012
Date du test	29/09/2014	06/10/2014	23/02/2015	03/05/2015	13/10/2014	04/11/2014	03/05/2015
Catalyseur	DOC	DOC	DOC	DOC	TWC	TWC	DOC
Filtre	FAP add	FAP add	FAP cat	FAP cat	---	---	FAP cat
Véhicules	N° 8	N° 9	N° 10	N° 11	N° 12	N° 13	N° 14
Marque	Seat	Renault	Renault	Citroën	Peugeot	Skoda	Renault
Modèle	Altea	Twingo	Clio	Picasso	308	Octavia	Clio
Cylindrée	1,2 TSI	1,0	1,5 DCI	1,6 HDI	1,6 HDI	1,6 TDI	1,4i
Type	Essence	Essence DI	Diesel	Diesel	Diesel	Diesel	Essence
Norme	Euro 5	Euro 6b	Euro 6b	Euro 3	Euro 4	Euro 5	Euro 3
Masse (kg)	1320	864	1087	1290	1322	1262	1000
Kilom (km)	25844	2164	4700	58000	82000	80000	120000
Date immat	27/02/2014	11/12/2015	31/12/2015	28/08/2006	26/10/2007	22/11/2013	05/09/2003
Date du test	30/03/2015	31/03/2016	14/04/2016	10/04/2017	04/05/2017	22/05/2017	27/06/2017
Catalyseur	TWC	TWC	DOC	DOC	DOC	DOC	TWC
Filtre	---	---	FAP cat + NOx trap	---	FAP add	FAP cat	---
Véhicules	N° 15	N° 16	N°17*	N°18	N°19	N°20	
Marque	Peugeot	Renault	Renault	Citroën	Toyota	Chevrolet	
Modèle	206	Clio	Fourgon	C4 Picasso	Yaris	Aveo	
Cylindrée	1,1i	0,9 TCE	2,7 HDI	2,0 HDI	1,0 WTI	1,3 VCDI	
Type	Essence	Essence	Diesel	Diesel	Essence	Diesel	
Norme	Euro 4	Euro 5	Euro 3	Euro 5	Euro 5	Euro 5	
Masse (kg)	1124	1055	2471	1515	1030	1200	
Kilom (km)	66000	9500	103000	103000	27712	85617	
Date immat	27/01/2010	30/09/2016	09/01/2001	27/09/2012	19/01/2011	05/06/2012	
Date du test	15/05/2017	03/04/2017	05/03/2018	03/04/2018	26/04/2018	15/06/2018	
Catalyseur	TWC	TWC	DOC	DOC	TWC	DOC	
Filtre	---	---	---	FAP add	---	FAP cat	

\* Véhicule utilitaire.

Kilom (Kilométrage) ; immat (immatriculation) ; DOC (catalyseur d'oxydation) ; FAP (filtre à particules) ; add (additivé) ; cat (catalysé) ; TWC (catalyseur trois voies) ; NO<sub>x</sub> trap (piège à NO<sub>x</sub>).

Ce travail se focalise sur les véhicules récents qui sont ou seront dans les prochaines années majoritaires dans le parc roulant français (Euro 4 à Euro 6). Les données de la composition du parc français 2017 n'ont pas encore été publiées, néanmoins les prévisions réalisées par l'IFSTTAR indiquaient une composition de 17 % de véhicules Euro 6, 33 % d'Euro 5, 26 % d'Euro 4, 15 % d'Euro 3, 6 % d'Euro 2, 2 % d'Euro 1 et 1 % d'Euro 0 (André, Roche, et Bourcier 2013). Les cylindrées principales sont de 1,4 à 2 litres pour les véhicules Diesel (80 %) et inférieures à 1,4 litres pour les véhicules essence (75 %). Cette composition de parc a pu être vérifiée lors d'une campagne de comptage des véhicules, réalisées à Nantes en 2017, et dont les résultats sont présentés en Figure 11 (Martinet et al. 2018). Enfin, pour avoir un échantillon représentatif des différentes technologies, différentes marques et modèles ont été testés. Les expériences ont été réalisées en utilisant du carburant commercial (teneur en soufre inférieure à 10 ppm) pompé à partir de la même station-service pour minimiser la variabilité de la composition du carburant et son impact sur les émissions.

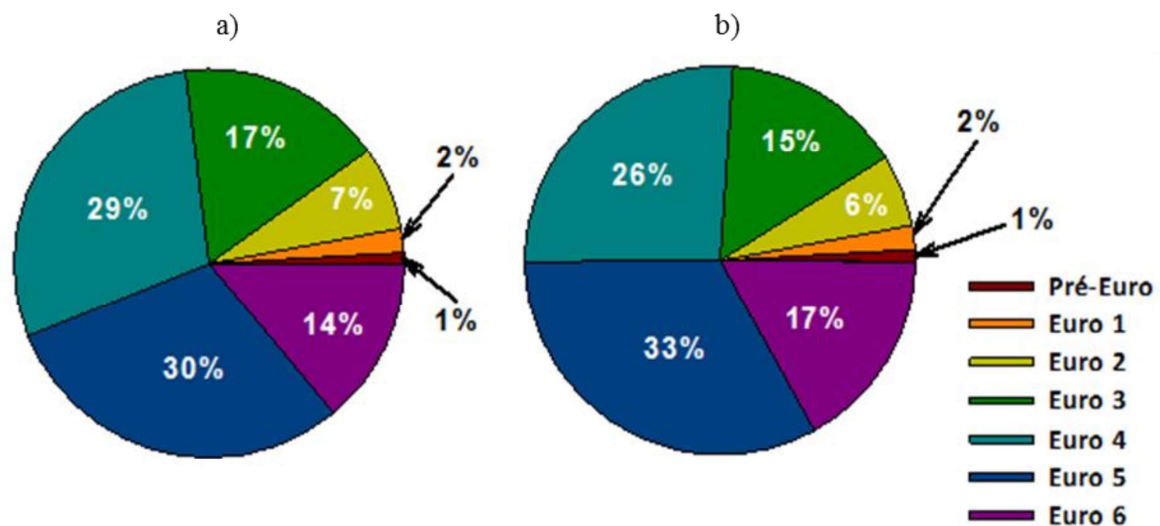


Figure 11. Composition du parc automobile 2017 des véhicules légers français en fonction des normes Européennes d'émissions a) mesurée lors d'une campagne de mesure à Nantes (Martinet et al. 2018) et b) simulée à l'échelle nationale (André, Roche, et Bourcier 2013).

## II.6 Récapitulatif des expérimentations

Le Tableau 11 présente le récapitulatif des expériences menées dans ces travaux. Les premiers véhicules N° 1 à 6 ont été testés sur le banc à rouleau en mesurant les émissions réglementées et non-réglées après le système de dilution CVS. Les véhicules N° 7 et 8 ont été testés spécifiquement sur l'effet de la dilution à l'échappement, et dans le CVS, sur la formation de particules fines. Les véhicules N° 9 à 16 ont permis de mesurer les facteurs d'émissions réglementées et non-réglées avec deux systèmes de dilution : à l'échappement et après le CVS. Le véhicule N° 17 a la particularité d'être un véhicule utilitaire Diesel sans filtre à particule et a permis de mesurer la décroissance du carbone suie dans la chambre de simulation atmosphérique. Les véhicules N° 18 et 19 ont servi à mesurer l'évolution des émissions dans la chambre de simulation.

Tableau 11. Récapitulatif des expérimentations présentées dans cette thèse.

Véhicules	Expériences	Système de dilution	Cycles de conduite	Polluants mesurés
N°1				
N°2				Réglementés
N°3	Facteurs d'émission	CVS	NEDC Artemis	Particules fines
N°4				Carbone suie
N°5				HAP
N°6				BTEX Composés carbonylés
N°7	Effet de dilution	à l'échappement et CVS	Artemis Stabilisés	Particules fines
N°8				
N°9				
N°10				
N°11				Réglementés
N°12	Facteurs d'émission	à l'échappement et CVS	NEDC Artemis WLTC	Particules fines
N°13				Carbone suie
N°14				HAP
N°15				BTEX Composés carbonylés
N°16				
N°17*	Caractérisation chambre	à l'échappement et chambre de simulation	Stabilisés	Carbone suie CO <sub>2</sub>
N°18	Évolution chambre	à l'échappement et chambre de simulation	Artemis WLTC	Particules fines Carbone suie COV
N°19				
N°20				

\* Véhicule utilitaire.

## II.7 Analyses statistiques

J'ai effectué des analyses statistiques pour déterminer les corrélations entre les émissions de polluants dans une grande base de données d'émissions, ainsi que pour étudier l'effet des technologies et des cycles de conduite sur les facteurs d'émission. Les corrélations entre les émissions de polluants ont été déterminées par des analyses en composantes principales (ACP) (Lebart, Morineau, et Piron 2006). Cette méthode a déjà été utilisée par (Clairotte et al. 2012), pour analyser les émissions de deux motocycles en temps réel. Or les mesures en temps réel demandent une très grande synchronisation des différents appareils : analyseurs de polluants, mesures des débits du CVS, et mesure de la vitesse du véhicule. De plus, lors de nos essais expérimentaux, seuls certains polluants ont pu être suivis en temps réel, les autres ayant été prélevés sur le cycle de conduite entier. L'ACP permet de prendre en compte tous les polluants mesurés, même ceux prélevés sur les cartouches. J'ai également effectué analyses de variances (ANOVA), complétées par un test de Student pour identifier les variables qui contribuent à des émissions significativement différentes des émissions moyennes mesurées.

## II.7.1 Analyse de variance

Les ANOVA sont des tests statistiques permettant de mettre en évidence une association entre une ou plusieurs variables dépendantes (quantitatives) et une variable indépendante qualitative (également appelée variable explicative). Cette analyse se base sur la variance (somme des carrés des écarts par rapport à la moyenne), et consiste à tester si les différences de variation dans chaque groupe défini par les modalités des variables explicatives s'écartent de manière statistiquement significative de la valeur 0. Autrement dit, l'hypothèse à vérifier ( $H_0$ ) est que tous les échantillons ont la même moyenne ; l'hypothèse alternative ( $H_1$ ) est qu'il existe une différence entre les moyennes, c'est-à-dire qu'au moins une des moyennes est différente des autres. Lorsqu'il y a plusieurs variables à expliquer simultanément, on réalise une analyse de variance multiple. On teste si les différences de variation dans chaque groupe défini par les modalités des variables explicatives s'écartent de manière significative de la valeur 0, et cela de manière simultanée dans l'ensemble des variables explicatives. Trois hypothèses peuvent être envisagées :

- $H_0$  : « absence d'effet de la première variable »
- $H_1$  : « absence d'effet de la seconde variable »
- $H_2$  : « absence d'interaction des deux variables »

Dans l'analyse de variance, la variabilité est divisée en deux parties : la variabilité dans un groupe autour de la moyenne de chaque groupe, appelée variabilité intra-groupe et la variabilité entre les moyennes des groupes, appelée variabilité intergroupes. La statistique de test (F) produite par l'ANOVA est le rapport entre la variabilité inter et intra-groupes. Si les résultats de l'ANOVA affichent une p-value inférieure ou égale à 0,05, l'hypothèse nulle  $H_0$  est alors rejetée, et on considère que la variable explicative a un effet significatif sur les émissions du polluant dans le groupe de véhicule concerné. Cependant, pour identifier le ou les véhicules pour lesquels il existe une différence significative, on utilise un test « post-hoc », qui est dans notre cas le test de Student de comparaison de moyennes de deux échantillons.

## II.7.2 Analyse en composantes principales

### II.7.2.1 Principe

L'ACP est une méthode statistique qui permet d'analyser et de visualiser graphiquement un jeu de données multivariées, contenant des individus décrits par plusieurs variables quantitatives, en perdant le moins possible d'information. L'ACP permet de synthétiser l'information de la table de données multivariées en réduisant ses dimensions à quelques nouvelles variables (en général 2), appelées composantes principales ou axes principaux. Ces nouvelles variables correspondent à une combinaison linéaire des variables initiales. Dans ces travaux, les individus sont les véhicules ou les cycles de conduite et les variables sont les concentrations des polluants mesurés. Afin d'ajuster le

nuage des variables par un sous espace à deux dimensions, il faut passer par une étape d'ajustement. Le principe d'ajustement consiste à maximiser la somme des carrés des distances entre tous les couples d'individus. Les variables sont centrées et réduites pour que les différentes variables soient de même poids indépendamment de leurs unités. Par exemple, la variable NO<sub>x</sub> d'un ordre de grandeur de 500 mg/km et la variable nombre de particules d'un ordre de grandeur de 1x10<sup>12</sup> #/km auront le même poids. Pour travailler avec des valeurs centrées réduites et se placer dans le cas particulier d'une analyse par composantes principales normalisées, il faut corriger les échelles en adaptant la distance.

### II.7.2.2 Analyse du nuage de points

Tous les points-variables sont représentés dans une sphère de rayon 1 et de centre O. Le nuage de points représentant les variables est projeté dans un espace R<sub>n</sub> dans lequel le cosinus de l'angle de deux vecteurs-variables est le coefficient de corrélation entre ces deux variables. La distance d'une variable j à l'origine O de la sphère des corrélations s'exprime par l'Équation 12.

Équation 12. Distance des variables par rapport à l'origine du cercle de corrélation.

$$d^2(O, j) = \sum_{i=1}^n x_{ij}^2 = 1 \quad (12)$$

Un plan d'ajustement coupant la sphère de projection est définie comme étant un plan factoriel. L'intersection entre ce plan et la sphère de projection forme le cercle de corrélation de rayon 1 à l'intérieur duquel se trouvent les points-variables. Le cercle de corrélation permet de représenter deux variables principales sur ses axes orthogonaux. Les proximités entre les variables s'interprètent donc en termes de corrélations. Deux variables centrées réduites fortement corrélées sont, soit très proches l'une de l'autre ( $C_{jj'} = 1$ ), soit au contraire les plus éloignées ( $C_{jj'} = -1$ ), selon si les variables sont corrélées entre elles de façon directe ou inverse (Figure 12). Deux variables orthogonales ( $C_{jj'} = 0$ ) sont à distance moyenne, cela signifie qu'elles sont linéairement indépendantes.

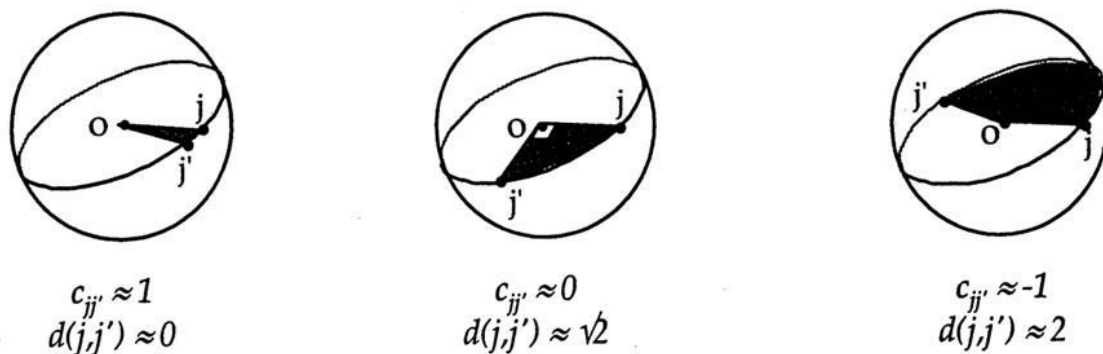


Figure 12. Représentation de la sphère de corrélation des variables centrées réduites pour des corrélations positives ( $C_{ij} = 1$ ), négatives ( $C_{ij} = -1$ ) et une absence de corrélation ( $C_{ij} = 0$ ) (Lebart, Morineau, et Piron 2006).

Les relations entre les véhicules, les cycles de conduite et les facteurs d'émission ont été déterminées par le logiciel d'analyse statistique SPAD version 8 (Coheris, France). Les représentations géométriques sont produites sous forme de deux graphiques bidimensionnels. Un graphique représente les proximités entre individus et l'autre les proximités entre variables. Les deux nuages de points étant dans deux repères différents, il n'est pas possible de représenter simultanément les individus et les variables. Les proximités entre individus s'interprètent en termes de similitudes de comportement vis-à-vis des variables et les proximités entre variables s'interprètent en termes de corrélations. Les variables fortement corrélées avec un axe vont contribuer à la définition de cet axe. Les variables qui se situent donc proche du cercle de corrélation déterminent les axes principaux. Les variables ayant une trop faible proximité avec l'axe de corrélation ne peuvent pas être interprétées.





# CHAPITRE III

## Construction et caractérisation de la chambre de simulation atmosphérique



### III.1 Description de la chambre de simulation atmosphérique

La chambre de simulation atmosphérique a été construite pour fonctionner en étant couplée au banc à rouleau de l'IFSTTAR. Elle est alimentée en air propre par le réseau d'air comprimé du bâtiment. L'air comprimé passe à travers 3 systèmes de filtration afin d'être purifié en particules, en COV et en humidité. Le système de filtre à charbon actif est composé d'une colonne inox de 60 cm de haut par 8 cm de diamètre rempli de charbon actif extrudé dont les caractéristiques techniques sont en Annexe B. Les tests de notre système de filtration indiquent qu'en sortie de filtres, l'air propre contient un taux d'humidité relative inférieur à 0,1 %, une concentration de particules en nombre inférieure à 1 particules/cm<sup>3</sup> et une concentration en COV inférieure à 10 ng/m<sup>3</sup>. Afin d'éviter les phénomènes de nucléation et condensation à l'échappement du véhicule, les gaz d'échappement sont envoyés vers la chambre par une ligne chauffée en inox. La température de la ligne chauffée est contrôlable entre 20°C et 150°C et l'ensemble est complètement isolé pour maintenir une température stable avec une variabilité de la température de l'ordre de 1 %. La Figure 13 présente une photo de la chambre de simulation atmosphérique ainsi qu'un schéma en trois dimensions. La chambre a été développée en suivant le cahier des charges suivant :

- Structure rigide et parois transparentes
- Assemblage mécanique des parois
- Possibilité de déplacer la chambre en extérieur
- Voies d'injection et prélèvement modulables
- Porte d'accès pour effectuer un nettoyage manuel

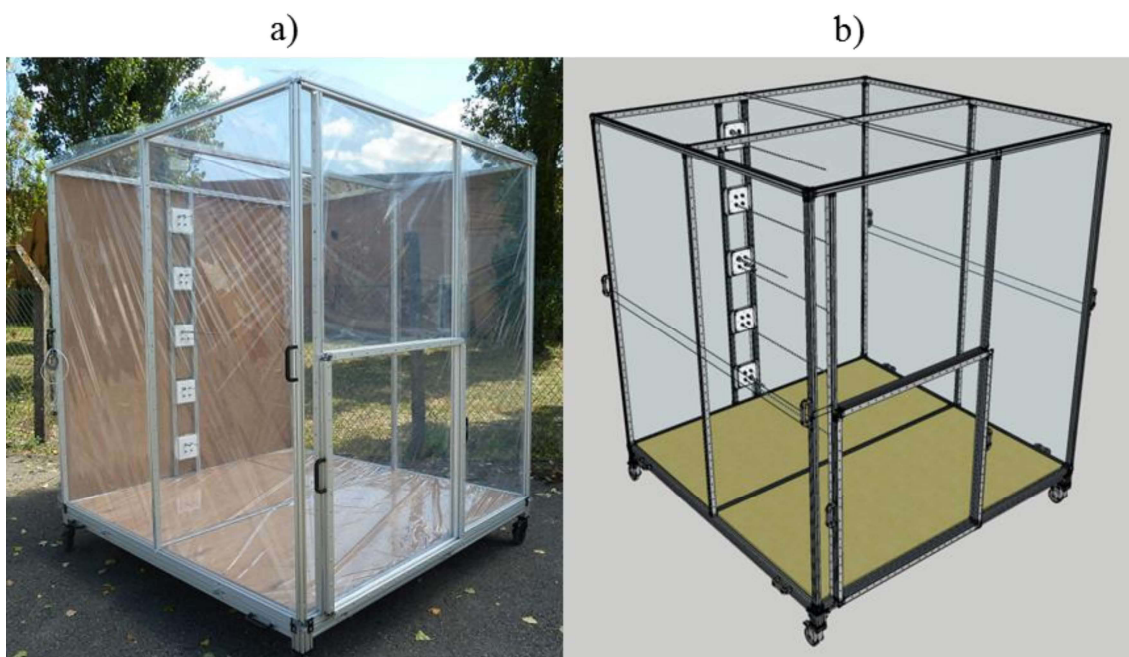


Figure 13. Photographie de la chambre de simulation atmosphérique de l'IFSTTAR (a) et sa modélisation en trois dimensions (b).

La structure rigide de la chambre est en aluminium avec une forme cubique et de deux mètres de côté. La chambre possède un volume de  $8 \text{ m}^3$  pour une surface des parois de  $24 \text{ m}^2$ , ce qui représente un ratio surface/volume de  $3 \text{ m}^{-1}$ . Les parois sont en téflon FEP (Fluorinated Ethylene Propylène) d'une épaisseur de  $70 \text{ }\mu\text{m}$ . Le téflon est une matière chimiquement inerte qui ne réagit pas avec les composés injectés dans la chambre et qui possède un taux de transparence élevé laissant passer 89 % à 93 % de la puissance solaire pour une incidence perpendiculaire. Le téflon FEP a une bonne résistance mécanique, et thermique (température de fusion à  $200^\circ\text{C}$ ) et ces propriétés d'élasticité permettent une bonne résistance des parois aux déchirements. Les caractéristiques techniques détaillées du téflon utilisé sont en Annexe C.

### **III.2 Étapes de construction**

La construction de la chambre de simulation s'est faite sur une période de deux ans, en parallèle aux campagnes de mesure des émissions sur le banc à rouleau. La phase de conception de la chambre s'est déroulée de janvier 2016 à janvier 2017. Cette phase a abouti à la fabrication d'un modèle de chambre réduit d'un volume de 65 litres, afin de valider les plans finaux et de vérifier la faisabilité technique de l'assemblage. La construction de la chambre a été réalisée au mois de mai 2017, et la phase de caractérisation s'est déroulée de juin 2017 à février 2018. Cette partie détaille les différentes étapes de construction de la chambre et les différents choix techniques qui font la spécificité de cette enceinte de simulation.

#### *Conception 3D*

La première étape de construction a été la conception de la chambre sur le logiciel de conception 3D Sketchup (Trimble). L'utilisation de ce logiciel permet de visualiser l'assemblage des différentes pièces de la structure et de corriger les problèmes de conception avant la réalisation des pièces réelles. Le deuxième avantage du logiciel de conception 3D est la possibilité d'envoyer les plans en 3D des pièces à usiner afin que les fournisseurs puissent fabriquer les pièces sur mesures.

#### *Construction de la maquette*

La réalisation d'une maquette au format 1/5 de la chambre, en utilisant les mêmes matériaux et les mêmes techniques d'assemblage que la chambre à l'échelle 1, a permis de valider la conception et le protocole d'assemblage des parois. Les essais réalisés avec la maquette ont permis d'identifier et corriger des lacunes techniques qui n'ont pas été détectées lors de la phase de conception. La maquette a permis notamment de relever que le découpage des lattes en aluminium qui servent à plaquer les parois en téflon devait être raccourci afin de permettre plus de liberté lors de l'assemblage des parois. Des joints de téflon extensibles ont été ajoutés sur les lattes en aluminium pour compenser la réduction des côtes et minimiser les fuites dans les angles.

### Construction de la structure

J'ai commencé la construction de la chambre par l'assemblage de la structure cubique en aluminium de dimension 2 m par 2 m par 2 m et composée de 20 profilés aluminium modulaires légers de longueur 2 m et de section carrée de 30 mm, avec une rainure de 6 mm sur chaque face permettant d'insérer les écrous pour fixer les parois. Afin de pouvoir accueillir les bandes de téflon FEP, de dimension 120 cm par 220 cm et de 70  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, chaque face de la structure est divisée en 2 pour obtenir 12 rectangles de 1 m par 2 m. Sur la face avant une structure supplémentaire en forme de H permet de délimiter l'emplacement de la porte d'accès de la chambre. Chaque paroi se chevauche avec les parois voisines afin d'assurer une étanchéité maximale.

### Fixation des parois

La méthode de fixation des parois est un élément capital de la réalisation de la chambre de simulation. Les fixations se font uniquement par serrage mécanique des parois en téflon. La chambre est conçue sans adhésif, ni colle, ni soudure de téflon. Cette fixation mécanique permet d'éviter les contaminations par réaction de composés, notamment lors de la phase de photochimie, et permet d'éviter de recourir à des soudures en téflon (fonte des parois en téflon pour les faire fusionner). En effet, ces soudures fragilisent la solidité des parois et peuvent amener à des cassures prématurées lors de la mise sous pression de la chambre. Les bandes de téflon sont pincées mécaniquement par une latte d'aluminium vissée sur la structure de la chambre (Figure 14). Les lattes sont percées de trous tous les 10 cm afin de pouvoir y insérer les vis et pincer les parois de façon homogène sur toute leur longueur. Un joint en téflon a été placé entre la latte et la paroi de façon à renforcer l'étanchéité des parois. Les parois en téflon FEP ont été assemblées de façon à ce que l'intérieur de la chambre soit totalement recouvert de téflon.

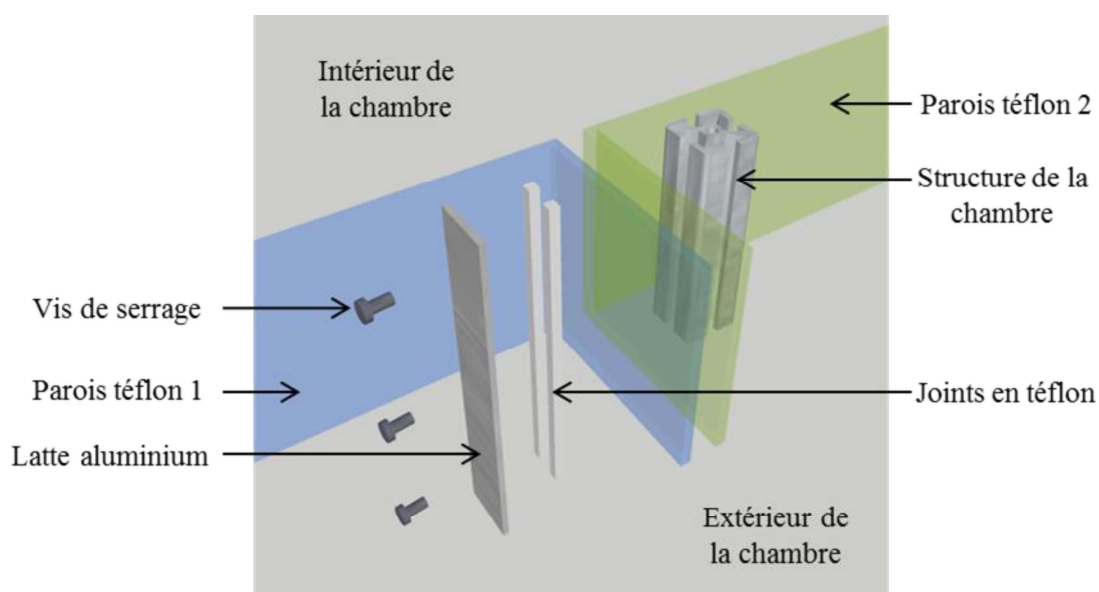


Figure 14. Modélisation en vue éclatée du principe de fixation mécanique de deux parois en téflon.

### Construction de la porte et du socle roulant

La porte d'accès est composée d'une structure carrée de 1 m par 1 m en aluminium, sur laquelle a été fixée une paroi en téflon FEP, par la même méthode d'assemblage que les parois de la chambre. La porte est fixée à la structure par 4 vis et l'étanchéité de la porte est assurée par un joint torique en téflon d'épaisseur 15 mm. Une fois les parois assemblées, la structure est placée sur un socle roulant permettant de la déplacer facilement. Les roues de 120 mm de diamètre permettent de la déplacer en extérieur sur des surfaces goudronnées.

### Montage des voies de prélèvement

L'injection et le prélèvement des gaz dans la chambre sont assurés par cinq blocs de téflon extrudés fixés sur la paroi arrière de la chambre. Les blocs de téflon ont été percés afin d'y insérer des passes cloison en inox. Chaque bloc de téflon possède 3 passes cloison d'un diamètre  $\frac{1}{4}$  pouce ( $\frac{1}{4}$ "') et un passe cloison d'un diamètre  $\frac{1}{2}$ ". Les passes cloison sont traversant afin de pouvoir y insérer des tuyaux inox par l'extérieur de la chambre. Une vue éclatée de l'assemblage des voies de prélèvement est en Figure 15a pour la vue de la partie intérieur de la chambre, et en Figure 15b pour la vue de la partie extérieur à la chambre.

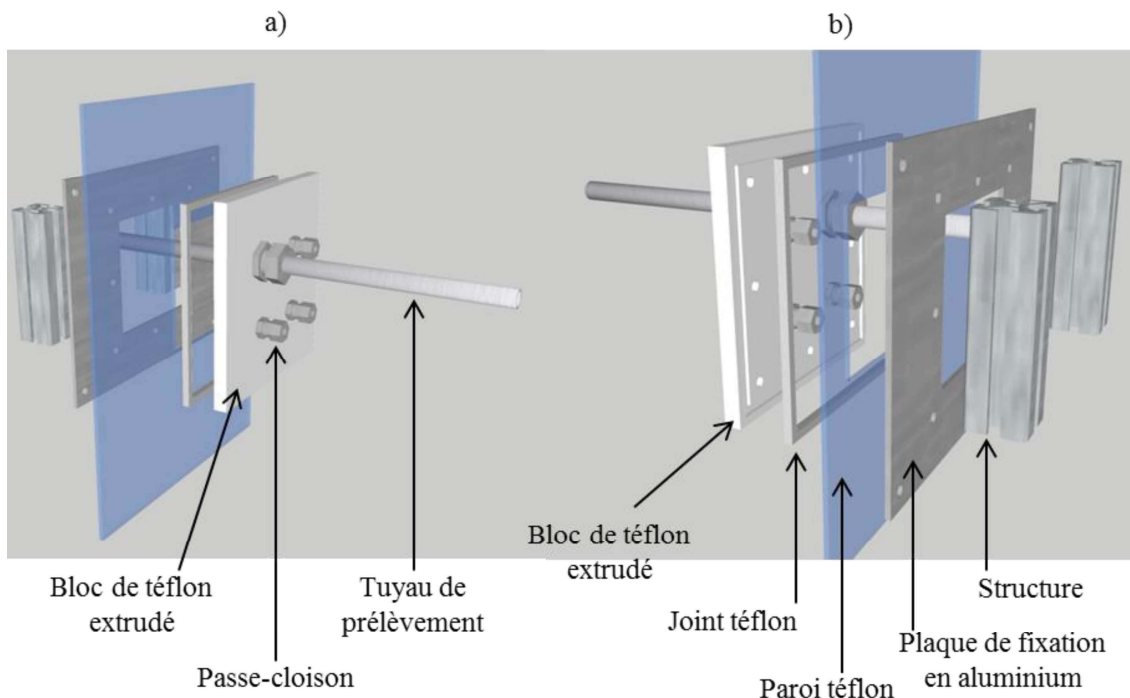


Figure 15. Modélisation en vue éclatée de l'assemblage du système de prélèvement : a) vue de l'intérieur de la chambre et b) vue de l'extérieur de la chambre.

Les cinq blocs de téflon sont répartis sur toute la hauteur de la chambre à 20, 60, 100, 140 et 180 cm de hauteur à partir du planché de la chambre (Figure 16). Le système de prélèvement comprend pour chaque bloc, un tuyau inox  $\frac{1}{4}$ " de 110 cm, afin de prélever les gaz au centre du volume de la chambre. Un système de vannes permet de sélectionner individuellement ou simultanément les différentes hauteurs de prélèvement. Sur le bloc central, en plus du tuyau de prélèvement on retrouve le capteur de pression, le capteur de température, le capteur d'humidité et le tuyau d'injection des gaz d'échappement. Enfin sur le bloc le plus haut, se trouve l'entrée d'air propre pour le flush et sur le bloc le plus bas, l'extraction via une pompe.

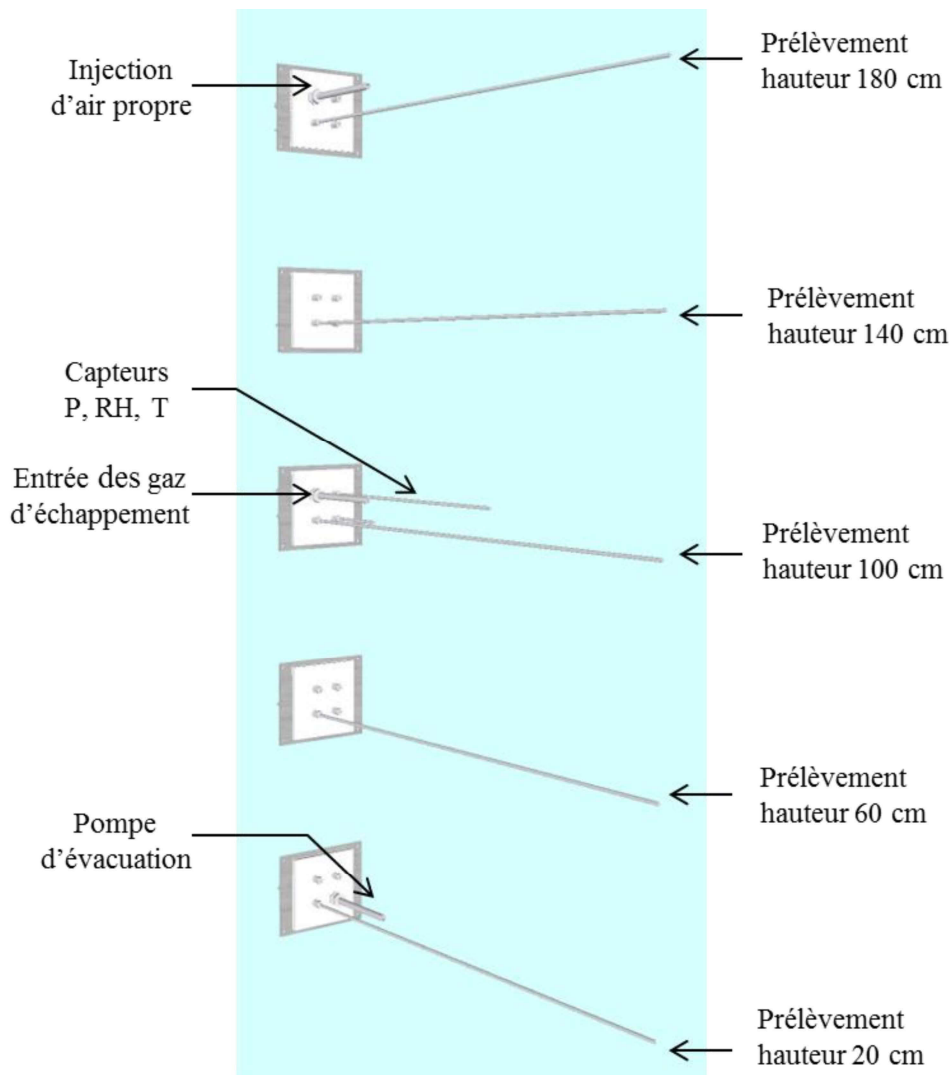


Figure 16. Schéma des entrées et sorties de gaz de la chambre.



### III.3 Caractérisation de la chambre

#### III.3.1 Temps de mélange

La chambre de simulation atmosphérique ne possède pas de système d'homogénéisation du mélange des gaz à l'intérieur de l'enceinte. Ce choix a été fait afin de ne pas ajouter de zone de dépôt potentielle pour les particules dans l'enceinte, et pour s'affranchir des problèmes techniques liés au passage du ventilateur dans la cloison de la chambre, qui peut induire des fuites supplémentaires. Le mélange se fait uniquement par la turbulence du flux d'injection des gaz dans la chambre, puis par diffusion. Le temps nécessaire à l'homogénéisation des gaz injectés dans la chambre a été caractérisé en mesurant le temps de diffusion aux points de prélèvements extrêmes qui est une méthode utilisée par (X. Wang et al. 2014). Pour déterminer le temps d'homogénéisation, du CO<sub>2</sub> à haute concentration a été injecté dans la chambre, et l'évolution de la concentration a été suivie par un MIR2M. L'évolution du CO<sub>2</sub> a été mesurée sur trois étages de prélèvement indépendants : l'étage le plus haut (hauteur 180 cm), l'étage le plus bas (hauteur 20 cm) et l'étage central (hauteur 100 cm), les résultats sont présentés sur la Figure 17.

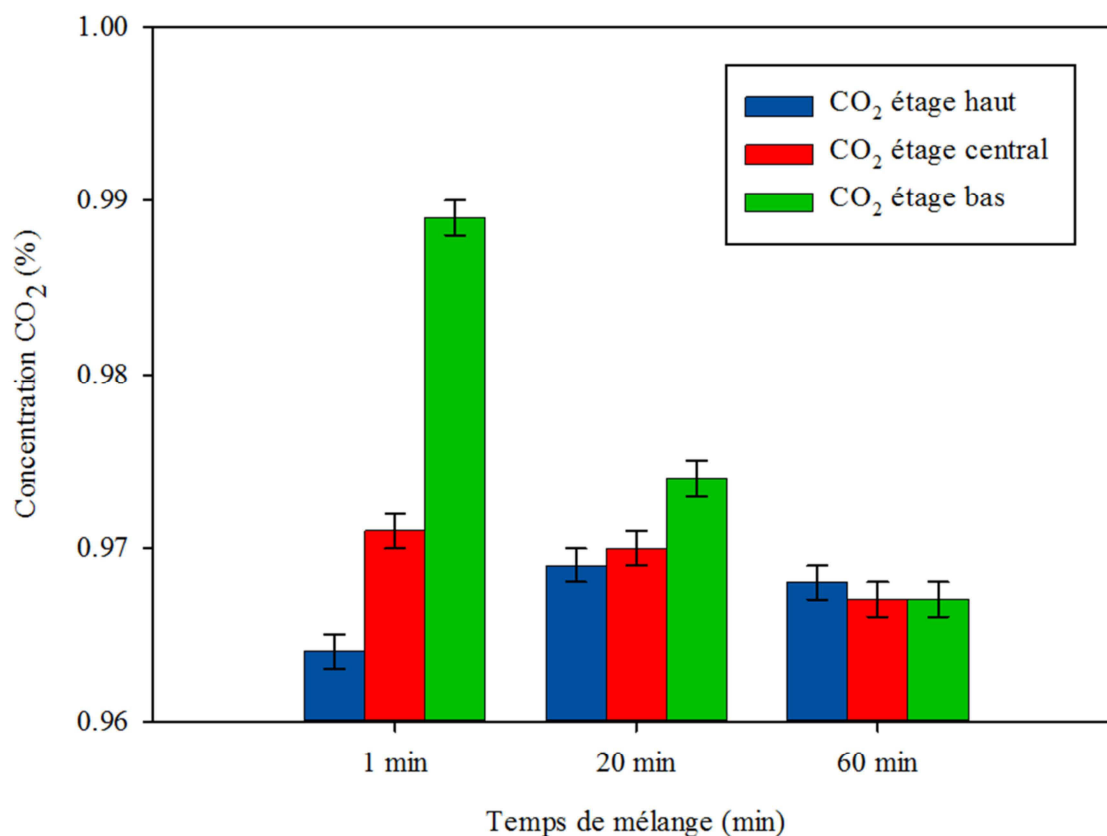


Figure 17. Diffusion du CO<sub>2</sub> dans la chambre de simulation. Le temps de mélange est mesuré en fonction de l'évolution de la concentration en CO<sub>2</sub> aux différentes hauteurs de prélèvement.

Immédiatement après l'injection, la concentration moyenne de CO<sub>2</sub> est de  $0,977 \pm 0,013$  % avec des concentrations extrêmes comprises entre 0,964 % en haut de la chambre et 0,990 % en bas de la chambre. Après 20 minutes de diffusion, le mélange du gaz dans la chambre a progressé, et la concentration mesurée est de  $0,972 \pm 0,003$  %, avec des valeurs extrêmes comprises entre 0,969 % pour le haut de la chambre et 0,975 % pour le bas de la chambre. 20 minutes après l'injection, le mélange de gaz dans la chambre est homogène avec une différence de concentration inférieure à 1 % entre les mesures d'extrémum. Après 60 minutes les mesures de concentration de tous les étages sont à une concentration de  $0,970$  %  $\pm$   $0,001$  % donc le mélange de gaz dans la chambre est homogène aux incertitudes de mesure de l'analyseur près.

Après l'injection de CO<sub>2</sub> un échantillon moyen a été prélevé sur l'ensemble des 5 hauteurs de prélèvement. La Figure 18 présente l'évolution de la concentration moyenne de CO<sub>2</sub> dans la chambre en fonction du temps. La concentration de CO<sub>2</sub> est très variable dans les 20 premières minutes après l'injection, puis se stabilise après 20 minutes de diffusion. Les deux tests ont des résultats concordant qui indiquent que la concentration de la chambre peut être considérée comme homogène 20 minutes après l'injection.

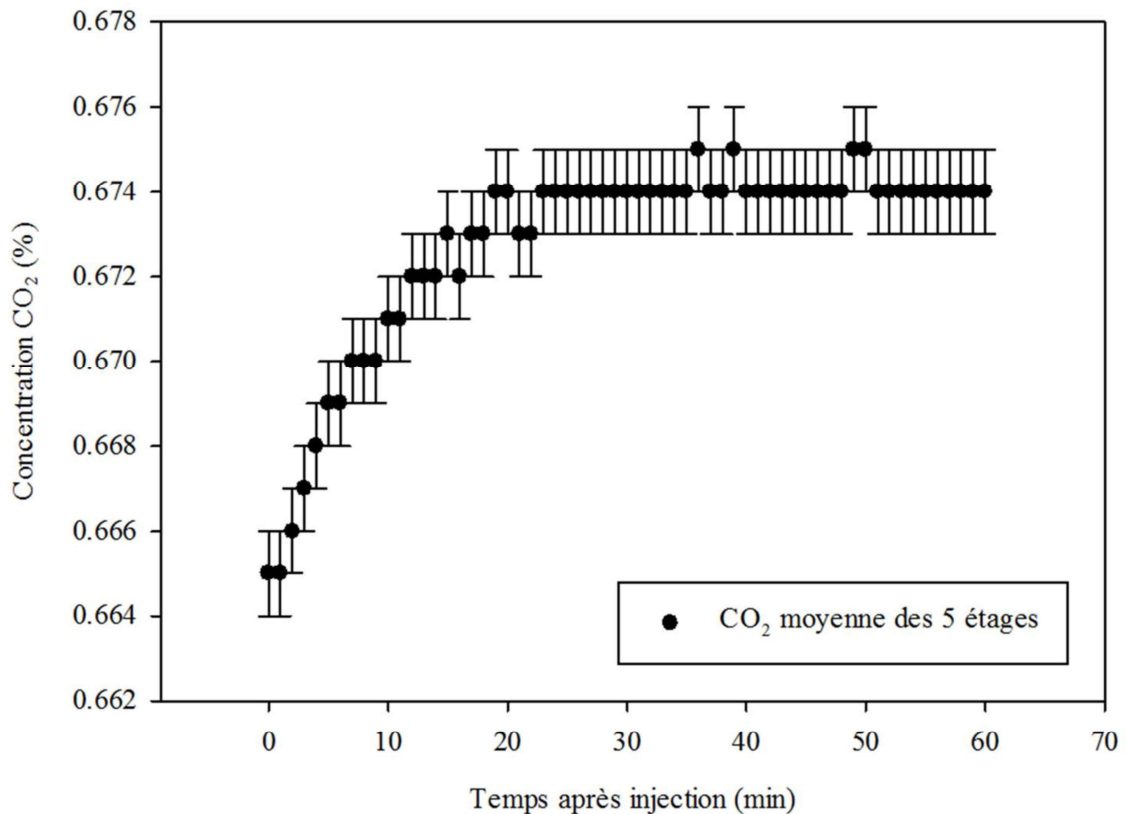


Figure 18. Mesure de l'évolution moyenne de la concentration de CO<sub>2</sub> dans la chambre pendant la phase d'homogénéisation.

### III.3.2 Volume tampon

Le téflon FEP qui compose les parois de la chambre est extensible, et chaque paroi peut être légèrement déformée sous l'effet de la pression relative de la chambre. Cette déformation fait varier le volume de la chambre, et c'est cette variation de volume que l'on définira comme étant le volume tampon de la chambre. Bien que la déformation des parois soit minime, la surface des parois couvre 24 m<sup>2</sup> et leur déformation peut entraîner des variations de volumes de l'ordre de  $\pm 350$  L, soit environ 4 % du volume de la chambre.

Le volume tampon a été déterminé expérimentalement en injectant de l'air propre dans la chambre, grâce à un débitmètre massique donnant le débit d'air injecté à chaque seconde. Lors de l'injection d'air, l'évolution de la pression relative de la chambre et le volume d'air injecté sont mesurés (Figure 19). L'expérience a été répétée quatre fois et a permis de déterminer une équation de courbe moyenne correspondant à la variation du volume tampon en fonction de la pression relative sur l'intervalle de pression de 0 à 20 Pa (Équation 13). Afin d'éviter tout risque de détérioration des parois en téflon, la limite de pression relative à ne pas dépasser lors de l'utilisation a été fixée à + 20 Pa.

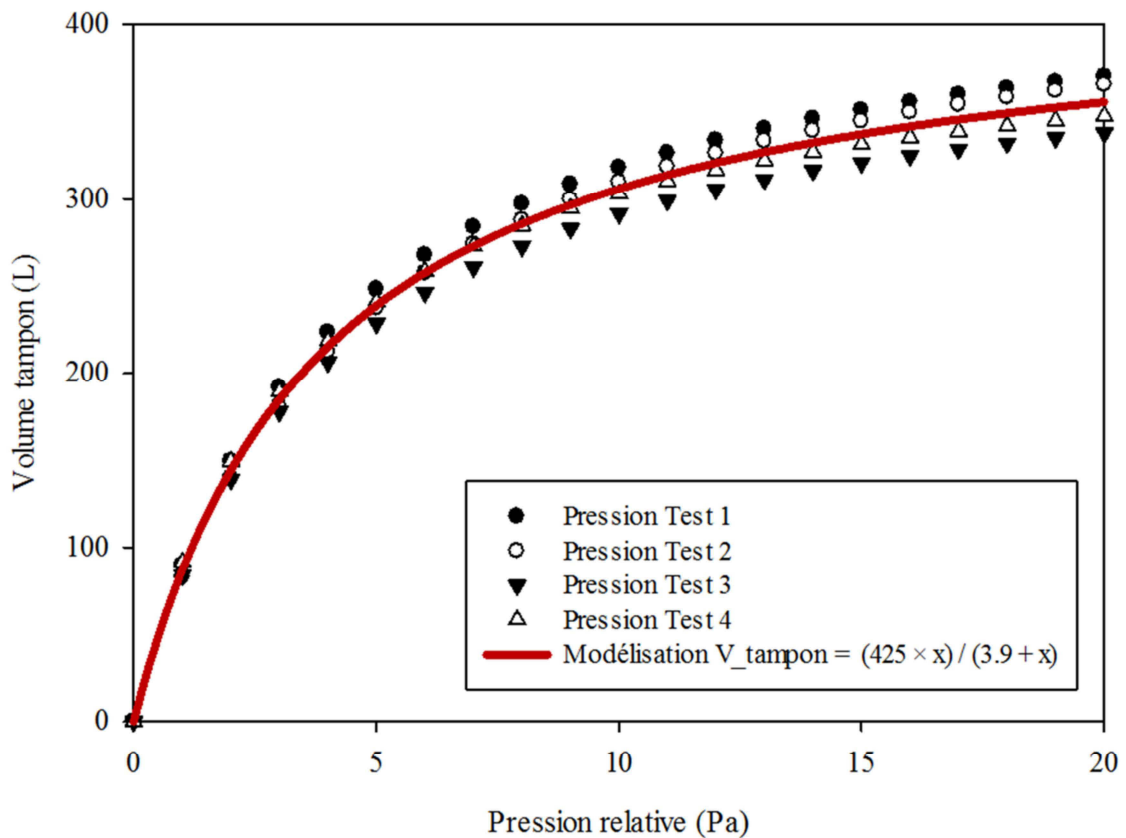


Figure 19. Volume tampon (L) en fonction de la pression relative de la chambre (Pa).

Équation 13. Détermination du volume tampon de la chambre en fonction de sa pression relative.

$$V_{tampon} = \frac{425 \times x}{(3,9 + x)} \quad (13)$$

Avec  $x$  : la pression relative de la chambre en Pa.

### III.3.3 Taux de fuite

L'étanchéité de la chambre dépend principalement de sa pression relative. Le taux de fuite de la chambre a été déterminé par deux méthodes expérimentales : la première méthode est la mesure de la variation de la pression relative en fonction du débit d'air injecté, nommé « méthode pression », et la seconde méthode est la mesure de la décroissance de la concentration de CO<sub>2</sub> en fonction du temps (« méthode CO<sub>2</sub> »).

#### III.3.3.1 Test de pression

La méthode la plus couramment utilisée dans la littérature pour déterminer l'étanchéité d'une chambre de simulation est la mesure de variation de la pression après avoir mis l'enceinte sous vide. Ce test est décrit plus en détails dans la thèse de (J. Wang 2010). La décroissance de la pression relative de la chambre est présentée en Figure 20. Elle a été mesurée à partir d'une pression initiale de 20 Pa, la pression relative de la chambre retombe à la pression atmosphérique en 4 heures.

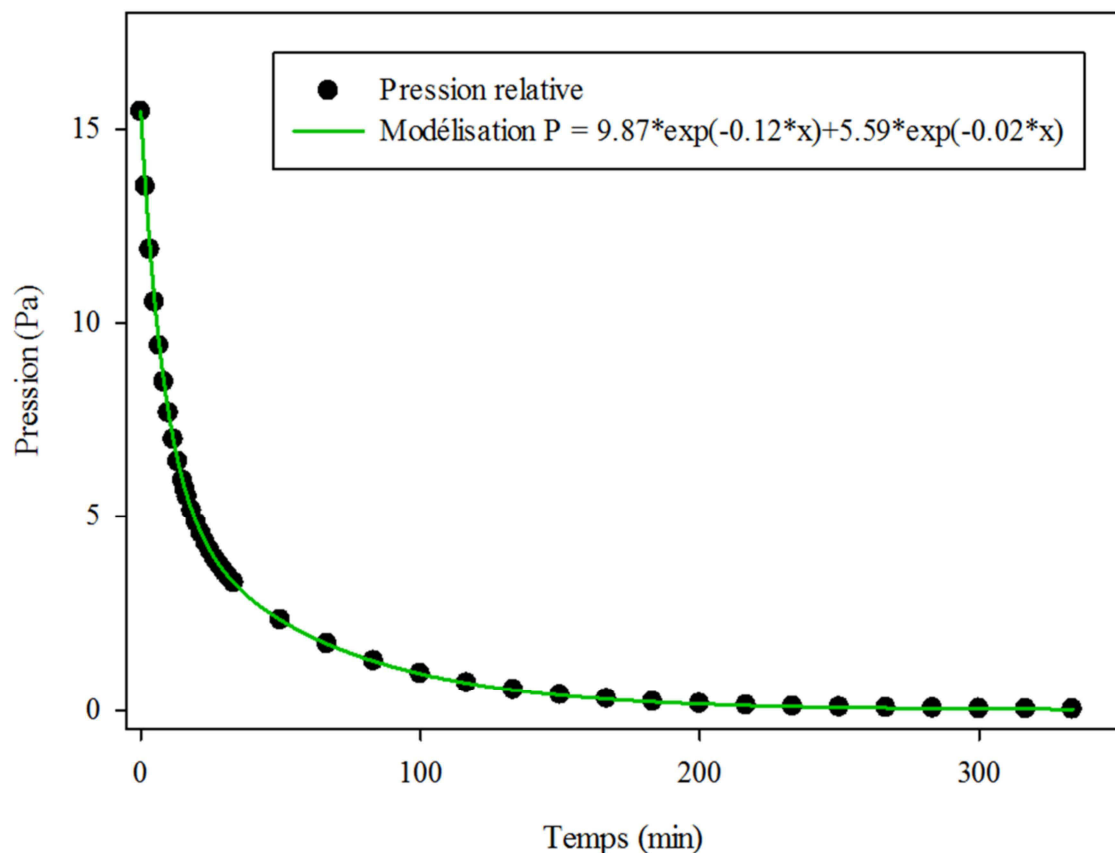


Figure 20. Décroissance de la pression dans la chambre fermée après une mise sous pression relative de + 20 Pa.

L'évolution de la pression a été modélisée par une décroissance exponentielle double suivant l'Équation 14. Les caractéristiques de l'assemblage mécanique des parois de la chambre semblent créer un phénomène non linéaire, modifiant le taux de fuite de la chambre à partir d'une certaine pression relative. Deux modes de décroissance de pression se distinguent : une décroissance « haute pression » pour les pressions supérieures à 5 Pa, et une décroissance « basse pression » pour les pressions inférieures à 5 Pa. En effet, le taux de fuite de la chambre peut varier de façon non linéaire à cause de phénomènes mécaniques lors de la déformation des parois téflon au niveau des zones de fuites sous haute pression relative (5–20 Pa). Le coefficient moyen de décroissance de la pression sur l'expérience est de  $0,04 \text{ min}^{-1}$ . Néanmoins, si on distingue les pressions supérieures à 5 Pa des pressions inférieures à 5 Pa, le coefficient de décroissance est alors de  $0,12 \text{ min}^{-1}$  et de  $0,02 \text{ min}^{-1}$ , respectivement.

Équation 14. Décroissance de la pression relative de la chambre fermée en fonction du temps.

$$P = a \times e^{-b \times t} + c \times e^{-d \times t} \quad (14)$$

Avec  $t$  : le temps en min  
 $b$  le coefficient de décroissance « haute pression »  
 $d$  le coefficient de décroissance « basse pression »  
 $a = 9,87$ ,  $b = 0,12$ ,  $c = 5,59$  et  $d = 0,02$

### III.3.3.2 Mesure du débit de fuite

#### « Méthode pression »

Le test de débit indique que la perte de pression de la chambre est moindre pour les basses pressions inférieures à 5 Pa. La pression relative de la chambre est un paramètre important qui influence le taux de fuite de la chambre. La première méthode utilisée pour déterminer le débit de fuite est la « méthode pression », qui consiste à injecter un débit d'air constant dans la chambre et attendre la stabilisation de la pression relative. Lorsque que la pression est constante, cela signifie que le débit d'air injecté dans la chambre est égal au débit de fuite. Les résultats de cette méthode sont représentés par la courbe rouge sur la Figure 21.

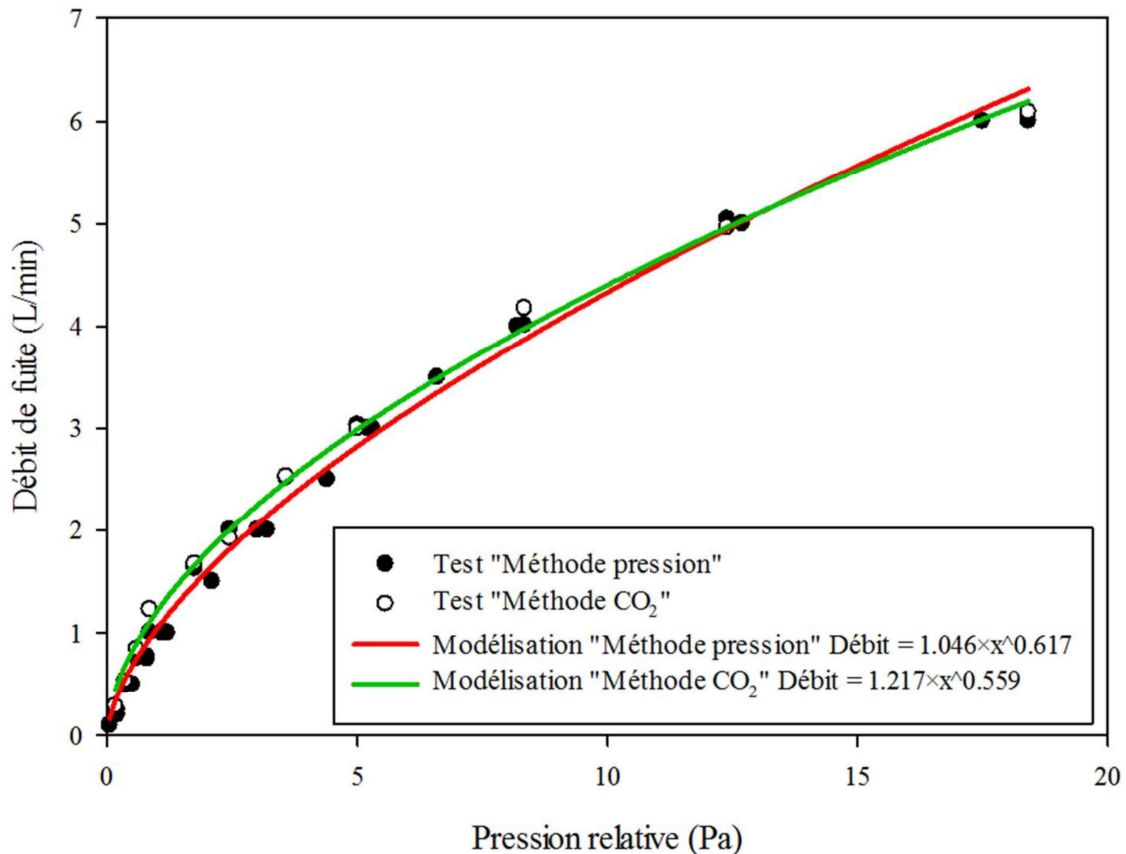


Figure 21. Débit de fuite en fonction de la pression relative de la chambre par deux méthodes : la « méthode pression » avec les points expérimentaux noirs et la courbe de modélisation rouge et la « méthode CO<sub>2</sub> » avec les points expérimentaux blancs et la courbe de modélisation verte.

« Méthode CO<sub>2</sub> »

La seconde méthode utilisée est la « méthode CO<sub>2</sub> », qui consiste à remplir la chambre en CO<sub>2</sub> puis à mesurer la décroissance du CO<sub>2</sub> en plaçant la chambre en surpression à différents paliers de pressions. Cette méthode a été utilisée dans le travail de (Papapostolou et al. 2011) avec une décroissance de CO. L'évolution de la concentration du CO<sub>2</sub> est décrite par l'Équation 15. Elle ne dépend que du coefficient de décroissance  $\tau$  lié à la dilution du CO<sub>2</sub> par l'air injecté et de la fuite de la chambre à une pression donnée. La mesure de la concentration de CO<sub>2</sub> en fonction de la variation de la pression interne de la chambre de 0,17 Pa à 18,42 Pa, a permis de déterminer les coefficients de décroissance de CO<sub>2</sub>  $\tau$  en fonction de la pression initiale de la chambre.

Équation 15. Décroissance de la concentration de CO<sub>2</sub> dans la chambre en fonction du temps.

$$C^{\circ}CO_2 = C_0 \times e^{(\tau \times t)} \quad (15)$$

Avec  $C_0$  la concentration initiale  
 $\tau$  : le taux horaire de décroissance (h<sup>-1</sup>)  
 $t$  : le temps (h)

Afin de comparer les résultats avec la « méthode pression », le taux de décroissance de la concentration en CO<sub>2</sub> a été converti en débit de fuite (L/min). La conversion du taux de décroissance

du CO<sub>2</sub> en débit de fuite en L/min est présentée dans le Tableau 12, pour plusieurs pressions allant de 0,17 Pa à 18,42 Pa.

Tableau 12. Conversion du taux de décroissance de CO<sub>2</sub> en débit de fuite.

Données chambre			Test CO <sub>2</sub>			
Injection théorique (L/min)	Injection réelle (L/min)	Pression relative (Pa)	Coefficients de décroissance		Taux de fuite (%vol.h <sup>-1</sup> )	Débit de fuite (L/min)
			(h <sup>-1</sup> )	(min <sup>-1</sup> )		
0,20	0,20	0,17	2,16x10 <sup>-3</sup>	3,61 x10 <sup>-5</sup>	0,22 %	0,29
0,50	0,49	0,36	4,01 x10 <sup>-3</sup>	6,68 x10 <sup>-5</sup>	0,40 %	0,53
0,75	0,76	0,59	6,34 x10 <sup>-3</sup>	1,06 x10 <sup>-4</sup>	0,63 %	0,85
1,00	1,01	0,85	9,21 x10 <sup>-3</sup>	1,53 x10 <sup>-4</sup>	0,91 %	1,23
1,60	1,63	1,75	1,26 x10 <sup>-2</sup>	2,09 x10 <sup>-4</sup>	1,24 %	1,67
2,00	2,01	2,45	1,44 x10 <sup>-2</sup>	2,40 x10 <sup>-4</sup>	1,42 %	1,92
2,50	2,52	3,58	1,90 x10 <sup>-2</sup>	3,16 x10 <sup>-4</sup>	1,86 %	2,53
3,00	3,03	5,00	2,25 x10 <sup>-2</sup>	3,75 x10 <sup>-4</sup>	2,20 %	3,00
4,00	4,01	8,34	3,13 x10 <sup>-2</sup>	5,22 x10 <sup>-4</sup>	3,05 %	4,18
5,00	5,04	12,40	3,72 x10 <sup>-2</sup>	6,20 x10 <sup>-4</sup>	3,61 %	4,96
6,00	6,00	18,42	4,56 x10 <sup>-2</sup>	7,61 x10 <sup>-4</sup>	4,42 %	6,09

Les deux méthodes de mesure du taux de fuite donnent des résultats similaires. L'Équation 16 caractérise le débit de fuite de la chambre en moyennant les deux méthodes utilisées.

Équation 16. Débit de fuite moyen retenu en considérant les deux méthodes de test.

$$\text{Débit de fuite (2 méthodes)} = 1,13 \pm 0,12 \times x^{0,59 \pm 0,04} \quad (16)$$

Le taux de fuite de la chambre est estimé à partir du débit de fuite et du volume tampon selon l'Équation 17. Le taux varie de 0,3 %vol.h<sup>-1</sup> à 2,1 %vol.h<sup>-1</sup> pour une pression relative de la chambre comprise entre 0,2 Pa et 5,0 Pa. Ce taux de fuite est comparable avec la chambre de réactivité mobile de PSI, dont les caractéristiques se rapprochent de la nôtre. Cette dernière est annoncée avec un taux de fuite horaire de 0,08 %vol.h<sup>-1</sup> (Platt et al. 2013).

Équation 17. Détermination du taux de fuite de la chambre en fonction de la pression interne à partir du débit de fuite et du volume tampon.

$$\text{Taux de fuite (\%vol.h}^{-1}\text{)} = \frac{100 \times 60 \times 1,13 \times x^{0,59}}{8000 + \left(\frac{425 \times x}{3,9 + x}\right)} \quad (17)$$

Avec  $x$  : la pression relative de la chambre en Pa

### III.3.4 Taux de transmission solaire des parois de la chambre

Les parois en téflon FEP de la chambre ont une faible absorption des rayons solaires et laissent passer une grande partie de l'intensité solaire. Néanmoins, l'absorption des parois diffère en fonction des longueurs d'ondes qui les traverse. Le taux de transmission de l'intensité des rayons solaires à

travers les parois de la chambre a été mesuré pour différentes longueurs d’ondes allant de l’ultraviolet à l’infrarouge. Les mesure ont été réalisées grâce à un photo-radiomètre, équipé de 4 sondes couvrant respectivement les longueurs d’onde de 220 nm à 280 nm, 280 nm à 315 nm, 315 nm à 400 nm et 400 nm à 1050 nm, avec une gamme de mesure de puissance allant de 0,1 mW/m<sup>2</sup> à 2000 W/m<sup>2</sup>.

La position et l’angle d’incidence des rayons solaires ont été déterminés en fonction de la période de l’année et de la localisation géographique du site (Sun Earth Tools 2018). Les mesures d’atténuation solaires ont été réalisées le 13 juillet 2018 et les caractéristiques de la position solaire ce jour-là sont présentées dans le Tableau 13. L’angle d’élévation du soleil est l’angle entre le rayonnement solaire et le sol ; c’est cet angle qui va déterminer l’intensité solaire que reçoit la chambre de simulation. L’élévation du soleil varie de 0° aux levé et coucher du soleil à près de 80° au plus haut de sa course au solstice d’été en France.

Tableau 13. Élévation et azimut du soleil en fonction de l’heure de la journée sur le site de l’IFSTTAR de Bron le 13/07/2018.

Date	13/07/2018	GMT0
Coordonnées	45,7355893	4,9257251
Localisation	25 avenue François Mitterrand, 96500 Bron, France	
Heure	Élévation (°)	Azimut (°)
08:00	29,23	86
09:00	39,68	97
10:00	49,84	110
11:00	58,98	128
12:00	65,56	155
13:00	67,06	189
14:00	62,59	220
15:00	54,41	242
16:00	44,61	257
17:00	34,23	269

L’atténuation de l’intensité solaire pour la gamme de longueurs d’onde de 220 nm à 1050 nm a été mesurée en plaçant le capteur à 90° de l’incidence des rayons solaires pour obtenir une mesure de référence. L’intensité réelle pénétrant dans la chambre doit être corrigée par l’angle des parois par rapport aux rayons incidents, suivant les taux de transmission déterminés dans le Tableau 14. L’intensité maximale du soleil a été déterminée en plaçant le capteur sous le rayonnement solaire direct. Une à deux feuilles de téflon FEP de 70 µm ont ensuite été insérées entre le capteur et le soleil pour mesurer l’intensité absorbée et réfléchi par la paroi et qui ne rentre pas dans la chambre. Pour déterminer l’intensité solaire exacte qui entre dans la chambre, il faut connaître l’angle entre la surface de la paroi et les rayons incidents. Les phénomènes d’absorption et de réflexion des parois dépendent de l’angle avec les rayons incidents et donc du positionnement de la chambre par rapport au soleil. L’atténuation minimum des parois est mesurée pour un angle d’incidence de 90° pour toutes les



longueurs d’ondes, avec un taux de transmission moyen de 91 % contre 67 % pour un angle d’incidence de 20°. Les longueurs d’onde entre 400 nm et 1050 nm ont le taux de transmission le plus élevé, 93 % contre 89 %–91 % pour les longueurs d’ondes de 220 nm à 400 nm. Les différences entre les longueurs d’onde sont plus marquées pour les angles d’incidences faibles. Pour une incidence de 20°, les taux de transmissions sont de 83 % pour les longueurs d’onde de 400 nm à 1050 nm contre 58 %–67 % pour les longueurs d’onde de 220 nm à 400 nm.

Tableau 14. Atténuation de l’intensité solaire par les parois de la chambre.

Épaisseur de la paroi (µm)	Angle des rayons incidents (°)	Taux de transmission de la puissance solaire (%)			
		λ 220 à 280 nm	λ 280 à 315 nm	λ 315 à 400 nm	λ 400 à 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 %

L’intensité solaire de référence mesurée doit être corrigée par les valeurs d’atténuation de chaque face exposée aux rayons solaires, en fonction de leur angle et de leur surface d’exposition. La structure en aluminium de la chambre présente sur les faces de la chambre réduit la transparence des parois en occultant une partie du rayonnement solaire. La surface totale d’une paroi est de 4,00 m<sup>2</sup>, or les surfaces occultées par la structure sur la face supérieure et les faces latérales sont de 0,06 m<sup>2</sup> soit 1,5 % de la surface. La structure sur la face avant de la chambre couvre une surface plus importante de 0,15 m<sup>2</sup>, soit 4,5 % de la surface de la face avant. De plus, la face avant de la chambre possède une double paroi en téflon, soit une épaisseur de 140 µm sur une surface de 1,10 m<sup>2</sup> (27,5 % de la surface). La face arrière de la chambre comporte de nombreux matériaux occultant tels que les blocs de prélèvement, les capteurs de la chambre ainsi que les appareils de mesures, et n’est pas adaptée pour être exposée au soleil.

### III.3.5 Dépôt de particules sur les parois

#### III.3.5.1 Modélisation de la décroissance du carbone suie

Le dépôt de particules sur les parois est un paramètre essentiel à caractériser car il détermine le temps de résidence des particules dans l'air de la chambre, et donc la durée des expérimentations (Nah et al. 2016; Platt et al. 2013). La décroissance du carbone suie a été considérée comme indicateur du dépôt de particules sur les parois car elle n'est pas affectée par les phénomènes de nucléation, condensation et coagulation (Papapostolou et al. 2011). En considérant que le comportement du dépôt de carbone suie est similaire au dépôt de particules en masse, la cinétique de décroissance du carbone suie en masse est une décroissance exponentielle avec 3 paramètres, décrite par l'Équation 18. Afin de déterminer précisément le dépôt du carbone suie sur les parois, le coefficient de décroissance est séparé en deux coefficients distincts,  $p$  et  $f$  ; le coefficient  $p$  étant le coefficient de décroissance dû aux dépôts sur les parois, et  $f$ , le coefficient de décroissance dû au taux de fuite de la chambre.

Équation 18. Décroissance de la concentration de carbone suie dans la chambre avec des parois neutralisées (recouvertes de particules).

$$C_{BC} = C_i + C_0 \times e^{-(p-f) \times t} \quad (18)$$

Avec :  $C_i$  la concentration initiale de carbone suie dans la chambre  
 $C_0$  la concentration de carbone suie injectée  
 $p$  coefficient de dépôt des particules sur les parois  
 $f$  coefficient de perte dû aux fuites  
 $t$  le temps de l'expérience en minutes

L'injection de carbone suie dans la chambre a été faite, en injectant les gaz d'échappement du véhicule N°17, qui est un utilitaire Diesel Euro 3 sans filtre à particules. Après l'injection, la décroissance de la concentration en carbone suie a été suivie pendant 24 h. Une série de neuf expériences de décroissance a été faite dans la chambre, avec un nettoyage de la chambre par flush d'air propre pendant 5 h à un débit de 300 L/min, entre chaque test. Les parois de la chambre n'ont pas été nettoyées manuellement, afin de diminuer leur électrostaticité (parois neutralisées). Trois concentrations de carbone suie ont été injectées dans la chambre : 5, 10 et 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  et les résultats des tests de décroissance sont présentés en Figure 22. La chambre est maintenue en surpression à environ 0,5 Pa ; les tests ont été faits à une température de 20°C et un taux d'humidité d'environ 2 %.

Le dépôt de particules lié aux fuites dues à la surpression a été pris en compte pour corriger les valeurs de concentration de carbone suie. La décroissance du carbone suie suit parfaitement la modélisation de décroissance exponentielle de l'Équation 18, avec un  $R^2$  moyen de 0,997. Le dépôt de particules due aux fuites a été corrigé, afin d'identifier uniquement la décroissance liée au dépôt des particules sur les parois (coefficient  $p$ ). Les coefficients de dépôt de particules sur les parois sont en moyenne de  $(4,67 \pm 0,58) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  et sont indépendant de la concentration de carbone suie injectée. Ce coefficient de décroissance permet de corriger les mesures de carbone suie selon la méthode de

correction exposée en partie III.4, et de déterminer le niveau de carbone suie contenu dans la chambre en s'affranchissant des dépôts sur les parois (représenté en gris).

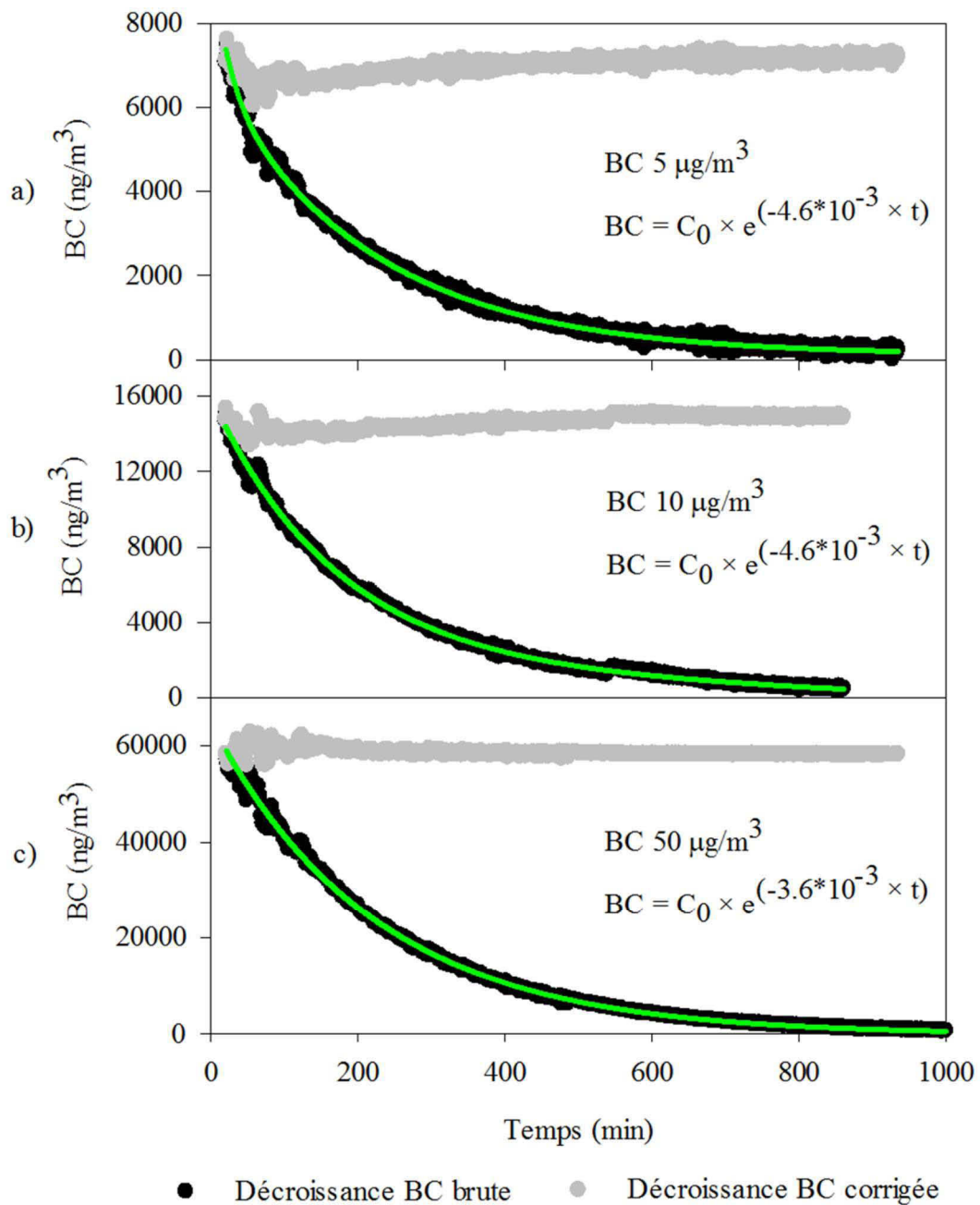


Figure 22. Décroissance du carbone suie (BC) dans la chambre avec les parois neutralisées (en noir). La mesure de décroissance a été réalisée avec des injections de carbone suie à trois concentrations différentes : a) 5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , b) 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  et c) 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . La concentration de carbone suie corrigée est représentée en gris.

### III.3.5.2 Effet du nettoyage manuel des parois

L'effet du nettoyage manuel des parois de la chambre a été mis en évidence en répétant les expériences de décroissance du carbone suie présentées précédemment, et en modifiant le protocole expérimental de façon à nettoyer manuellement la chambre entre chaque test. Neufs tests ont été réalisés, avec trois concentrations de carbone suie différentes injectées dans la chambre : 5, 10 et 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Les résultats des tests de décroissance de carbone suie dans la chambre après nettoyage manuel sont présentés en Figure 23.

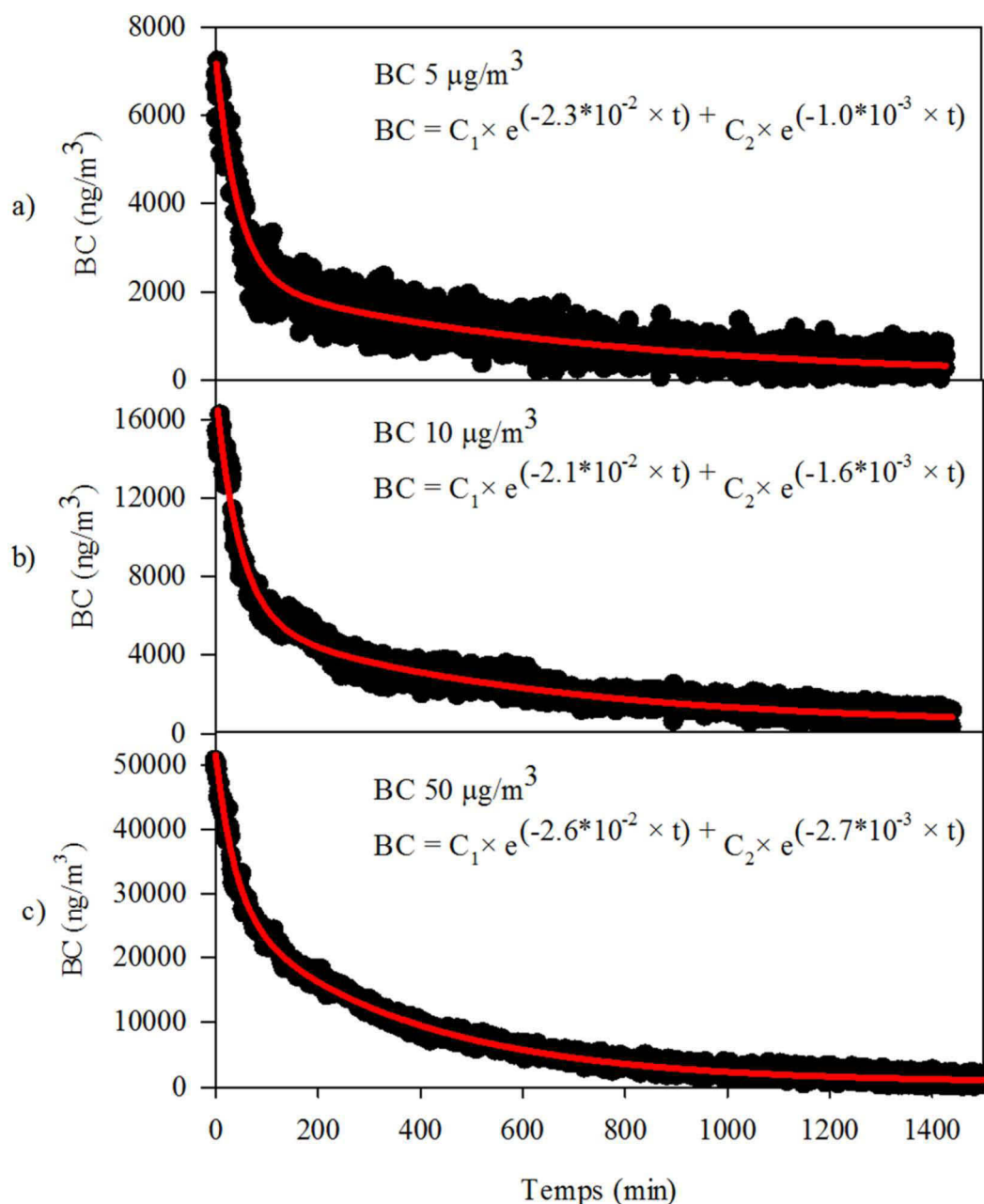


Figure 23. Décroissance du carbone suie (BC) dans la chambre de simulation atmosphérique avec les parois propres. La mesure de décroissance a été réalisée avec des injections de carbone suie à trois concentrations différentes : a) 5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , b) 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  et c) 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

La modélisation de la décroissance du carbone suie diffère du modèle théorique de décroissance à une exponentielle, appliquée précédemment avec les parois neutralisées. Le dépôt du carbone suie a été modélisé par une décroissance à double exponentielles décrite par l'Équation 19.

Équation 19. Décroissance de la concentration de carbone suie dans la chambre après un nettoyage manuel des parois.

$$C_{BC} = C_i + C_1 \times e^{-(p1-f) \times t} + C_2 \times e^{-(p2-f) \times t} \quad (19)$$

Avec :  $C_i$  la concentration initiale de carbone suie dans la chambre

$C_1$  constante de la concentration de carbone suie du premier terme

$C_2$  constante de la concentration de carbone suie du second terme

$p1$  le coefficient de dépôt des particules sur les parois du premier terme

$p2$  le coefficient de dépôt des particules sur les parois du second terme

$f$  le coefficient de dépôt dû aux fuites

$t$  le temps de l'expérience en minutes

Le modèle de décroissance à double exponentielles permet de représenter la forte décroissance observée dans les premières minutes du test, puis une décroissance plus modérée. Ces résultats mettent en évidence le fait que le nettoyage des parois augmente fortement le dépôt des particules sur les parois au début des tests. Le nettoyage manuel de la chambre charge les parois en téflon d'électricité statique et attire fortement les particules dans les premières heures de l'expérience. Après plusieurs minutes de dépôts, les particules qui couvrent les parois atténuent l'effet électrostatique, et donc le dépôt des particules. Le premier terme de la double-exponentielle peut expliquer le dépôt de particule sur les parois chargées par électrostatique et le deuxième terme pourrait représenter quant à lui le dépôt de particules sur les parois dont l'électrostaticité a été en partie neutralisée par le dépôt des particules dans les premières heures de l'expérience. Le passage d'une condition de parois chargées électriquement à parois neutralisées se fait après 2 à 5 h de décroissance, selon la concentration initiale de carbone suie injectée dans la chambre. Les coefficients de décroissance des premières minutes varient de  $2,1 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  à  $2,6 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , soit 5 fois plus que sans nettoyage, puis ils varient de  $1,0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  à  $2,7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  après 2 à 5 h de décroissance.

Ces résultats ont conduit à établir un protocole de nettoyage sans intervention manuelle. En effet, le nettoyage par flush d'air propre à 300 L/min pendant 6 h semble suffisant pour nettoyer la chambre en particules. Aucun relargage de particules sur les parois n'a été observé après le flush lorsque la chambre reste dans des conditions d'expériences stables à 25°C. Le nettoyage manuel de la chambre n'est utilisé que pour nettoyer la chambre lorsqu'elle est fortement encrassée.

### III.4 Méthodes de correction des mesures de particules

#### *Correction du carbone suie en masse*

La méthode de correction des mesures de particules dans la chambre permet de corriger les phénomènes de pertes des particules par dilution et par dépôt sur les parois. Cette correction est basée sur la mesure de décroissance de la concentration en masse de carbone suie. Après l'injection des émissions du véhicule dans la chambre de simulation, la quantité de carbone suie contenue dans la chambre est constante d'après la loi de conservation des masses car le carbone suie ne réagit pas avec les autres composés présents dans la chambre. Seule la perte de carbone suie par dilution ou par dépôt sur les parois peut modifier la quantité de carbone injectée initialement. La décroissance de carbone suie mesurée a été modélisée avec un logiciel graphique afin de déterminer le coefficient de décroissance et la quantité initiale théorique de carbone suie injectée. Un facteur de correction a été déterminé à partir des données modélisées, pour permettre de s'affranchir des phénomènes de dépôt et dilution en fonction du temps de l'expérience (Équation 20). La correction de la masse de carbone suie est ensuite définie à partir du facteur de correction en fonction du temps de résidence dans la chambre, par l'Équation 21.

Équation 20. Facteur de correction de la perte de carbone suie en masse dans la chambre de simulation en fonction du temps.

$$facteur\ de\ correction_{BC}(t) = \frac{C_{BC}^{0\ simul\ée}}{C_{BC}^{simul\ée}(t)} \quad (20)$$

Avec :  $C_{BC}^{0\ simul\ée}$  la concentration initiale de carbone suie modélisée.  
 $C_{BC}^{simul\ée}(t)$  la concentration de carbone suie modélisée en fonction du temps de l'expérience.

Équation 21. Détermination de la concentration de carbone suie corrigée.

$$C_{BC\ corrig\ée}(t) = C_{BC}(t) \times facteur\ de\ correction_{BC}(t) \quad (21)$$

Avec :  $C_{BC\ corrig\ée}(t)$  la concentration de carbone corrigée en fonction du temps.  
 $C_{BC}(t)$  la concentration de carbone suie mesurée en fonction du temps.

#### *Correction de particules en masse*

La correction des pertes par dilution et dépôts sur les parois, déterminée pour le carbone suie peut être appliquée aux mesures de particules en masse, suivant l'hypothèse que ces dernières ont un comportement de dépôt et de dilution similaire à celui du carbone suie. La correction de la masse de particules en fonction du temps de résidence est définie dans la chambre par l'Équation 22.

Équation 22. Détermination de la concentration de particule en masse corrigée.

$$C_{PM\ corrig\ée}(t) = C_{PM}(t) \times facteur\ de\ correction_{BC}(t) \quad (22)$$

Avec :  $C_{PM\ corrig\ée}(t)$  la concentration de particules en masse corrigée en fonction du temps.

$C_{PM}(t)$  la concentration de particules en masse en fonction du temps.

*Correction de particules en masse pour chaque taille de particule*

Nous avons fait l'hypothèse que lorsque les parois de la chambre sont neutralisées par dépôt de particules à leur surface, la perte de particules en masse par dépôt est indépendante de la taille des particules. Le facteur de correction peut alors s'appliquer pour les mesures de masse de chaque gamme de taille de particules selon l'Équation 23. Le SMPS utilisé pour les mesures de particules en nombre et en masse classe les particules de 15 nm à 600 nm en 64 canaux par décade logarithmique ( $dN/d\log Dp = 1/64$ ), de sorte que chaque canal ai le même poids dans le calcul de la masse ou du nombre total de particule.

Équation 23. Détermination de la concentration de particule en masse corrigée pour chaque taille de particules.

$$C_{PM\ corrigée}^{\varphi i}(t) = C_{PM}^{\varphi i}(t) \times \text{facteur de correction}_{BC}(t) \quad (23)$$

Avec :  $C_{PM\ corrigée}^{\varphi i}(t)$  la concentration de particules en masse pour une taille  $i$  corrigée.

$C_{PM}^{\varphi i}(t)$  la concentration de particules en masse pour une taille  $i$  en fonction du temps.

*Correction de particules en nombre pour chaque taille de particule*

Le SMPS calcule la masse des particules à partir de leur nombre et de leur volume en appliquant une densité  $\rho = 1,2 \text{ g/cm}^3$  (Barone et al. 2011; Totton et al. 2010). La relation linéaire entre particule en masse et en nombre permet d'appliquer le facteur de correction sur le nombre de particules mesurées sur chaque canal par l'Équation 24.

Équation 24. Détermination de la concentration de particule en nombre corrigée pour chaque taille de particules.

$$C_{PN\ corrigée}^{\varphi i}(t) = C_{PN}^{\varphi i}(t) \times \text{facteur de correction}_{BC}(t) \quad (24)$$

Avec :  $C_{PN\ corrigée}^{\varphi i}(t)$  la concentration de particules en nombre pour une taille  $i$  corrigée.

$C_{PN}^{\varphi i}(t)$  la concentration de particules en nombre pour une taille  $i$  en fonction du temps.

*Correction de particules en nombre total*

Le nombre de particules total corrigé est déterminé par la somme du nombre de particules selon les différentes tailles, divisée par le nombre de canaux (Équation 25).

Équation 25. Détermination de la concentration de particule en nombre total corrigée.

$$C_{PN\ corrigée}(t) = \frac{\sum_{\varphi n}^{\varphi i} C_{PN\ corrigée}^{\varphi i}(t)}{n} \quad (25)$$

Avec :  $C_{PN\ corrigée}^{\varphi i}(t)$  la concentration de particules en nombre pour une taille  $i$  corrigée.  
 $n$  le nombre de canaux de taille de particules considérés.

### III.5 Protocole d'utilisation

Avant d'injecter les gaz d'échappement dans la chambre la pression relative est abaissée à 0,2 Pa, afin de diminuer son volume tampon et laisser une marge pour l'injection du volume de gaz d'échappement. Lorsque la chambre est remplie de gaz, elle est isolée du montage expérimental en fermant les vannes de connexion. Seuls les appareils de mesures prélèvent un échantillon du mélange de gaz à l'intérieur de la chambre, et l'injection d'air propre compense leur prélèvement. Le nombre d'appareils de mesure et leur débit de prélèvement va fortement influencer la durée de l'expérience. Il est donc préférable de réduire le nombre d'appareils de mesure et de privilégier les appareils prélevant de faibles débits.

Les différentes techniques de nettoyage mise en place sont détaillées dans le Tableau 15. Le nettoyage principal de la chambre se fait par flush d'air propre avec de l'air provenant du réseau d'air comprimé du bâtiment, qui a été déshumidifié et filtré par des filtres à particules et filtres à charbon actif. Un flush de 6 h à 300 L/min permet de renouveler plus de 13 fois le volume de la chambre et d'obtenir théoriquement un taux de 99,995 % d'air propre. Le flush est utilisé en général pendant la nuit, afin d'optimiser le temps d'expérimentation et d'avoir une chambre opérationnelle le lendemain matin. L'injection d'air propre se fait en haut de la chambre et l'extraction d'air se fait par le bas afin de créer un mouvement d'air traversant la chambre de haut en bas et de maximiser l'efficacité du flush. Pour supprimer la réactivité des espèces chimiques qui peuvent s'adsorber sur les particules déposées sur les parois, un nettoyage chimique à l'ozone complète le flush d'air propre. L'ozone est injecté à une concentration de 3 ppm avec un débit de 1 L/min pendant 24 h. Ce nettoyage à l'ozone est utilisé entre chaque véhicule pour s'assurer de ne pas mélanger les polluants des véhicules. En cas de fort encrassement de la chambre, un nettoyage manuel est effectué en entrant à l'intérieur de la chambre pour passer un tissu antistatique imbibé d'eau distillée sur toute la surface interne des parois.

Tableau 15. Récapitulatif des différentes méthodes de nettoyage de la chambre de simulation atmosphérique.

Type de nettoyage	Fréquence de nettoyage	Étapes de nettoyage	Débit du flush (L/min)	Temps de nettoyage (h)
Nettoyage manuel	En cas de fort encrassement de la chambre	Nettoyage des parois à l'eau distillée avec un tissu antistatique	300	2 h
		Injection d'air propre	300	6 h
Nettoyage à l'ozone	Entre chaque véhicule	Injection d'ozone à 3 ppm	1	24 h
		Injection d'air propre	300	6 h
Nettoyage par flush d'air propre	Entre chaque expérience	Injection d'air propre	300	6 h



### III.6 Conclusion

Pour conjuguer et étudier conjointement émissions d'un véhicule et évolution dans l'atmosphère, une chambre de simulation atmosphérique spécifique a été construite pour s'adapter à toutes les configurations de montages expérimentaux du banc à rouleau de l'IFSTTAR. La chambre est cubique, d'une taille de 8 m<sup>3</sup>, et ses parois en téflon transparent permettent de laisser passer une grande partie de l'intensité solaire. La particularité de cette chambre de simulation est la fixation des parois par serrage mécanique sans adhésif, ni colle, ni soudure de téflon.

La chambre a été caractérisée par des tests expérimentaux afin de déterminer les corrections à appliquer pour corriger le taux de fuite, le dépôt de particules sur les parois et le taux de transmission solaire des parois. Le mélange des gaz se fait par la turbulence de l'injection puis la diffusion et le temps de mélange des gaz est d'environ 20 min. Le taux de fuite de la chambre a été déterminé par deux méthodes ; l'une utilisant des tests de pression et l'autre les coefficients de décroissance du CO<sub>2</sub> injecté à haute concentration. Dans des conditions de fonctionnement standard à une température de 23°C et une pression relative de 0,5 Pa, la fuite de la chambre est de 0,8 L/min soit un taux de fuite volumique de 0,5 % du volume de la chambre par heure.

Le paramètre qui limite le temps d'expérimentation est le dépôt de particules sur les parois dû à leur électrostaticité. Le taux de dépôt des particules a été estimé en fonction des coefficients de décroissance de la masse du carbone suie, pour isoler le phénomène de dépôt des autres phénomènes pouvant affecter l'évolution de particules, telles que la nucléation, la condensation ou la coagulation.

La phase de caractérisation de la chambre a permis de mettre au point le protocole expérimental d'utilisation. La chambre est nettoyée par flush d'air propre qui peut être complété par une injection d'ozone pour neutraliser la réactivité des composés adsorbés sur les parois. La porte de la chambre permet un nettoyage manuel des parois en cas de fort encrassement. Ce type de nettoyage est à utiliser avec parcimonie, car il charge les parois de la chambre en électricité statique et augmente temporairement le coefficient de dépôt des particules.

# CHAPITRE IV

## Impacts des technologies et des conditions de conduites sur les émissions



## IV.1 Introduction

Le développement de divers systèmes de dépollution des gaz d'échappement est la solution privilégiée par l'ensemble des constructeurs pour réduire le niveau de pollution de leurs véhicules et ainsi respecter les normes Européennes d'émissions. Les technologies de dépollution ont un rôle croissant dans la maîtrise des émissions des véhicules. Leur interaction avec le fonctionnement des véhicules est croissante et les combinaisons et régulations des différents systèmes entre eux deviennent très complexes. Ces systèmes réduisent les émissions de certains polluants réglementés à l'échappement mais peuvent entraîner l'augmentation des émissions d'autres polluants non-réglementés. Dans ce chapitre, l'influence des technologies (motorisations et systèmes de dépollution) et des cycles de conduite (représentatifs de différentes conditions de circulation) sur les émissions, ont été déterminées par des analyses statistiques d'un échantillon de véhicules, que nous avons testé au cours de trois campagnes de mesures. Les caractéristiques détaillées des véhicules analysés dans cette partie sont dans le Tableau 10 de la partie II.5.

1) La première campagne de mesure a été réalisée du 01 septembre 2014 au 30 mai 2015.

L'objectif était de mesurer les facteurs d'émission de véhicules Euro 4 et Euro 5 sur le banc un rouleau avec un CVS, en mesurant certains polluants non réglementés (BTEX, HAP, composés carbonylés, particules ultrafines, carbone suie et  $\text{NO}_2$ ), prélevés après le tunnel de dilution CVS. Six véhicules ont été testés pour cette campagne (véhicules N°1 à N°6). Les résultats ont été décrits dans l'article # 1 intégré à ce chapitre.

2) La seconde campagne a été réalisée du 01 au 31 avril 2016.

L'objectif de la campagne était de comparer les quantités de particules dans les émissions de deux véhicules Euro 6 Diesel et essence (véhicules N°9 à N°10), mesurées après deux systèmes de dilution différents : le système CVS, traditionnellement utilisé avec le banc à rouleau, et un système de dilution FPS, placé directement à l'échappement du véhicule. Les particules ont été mesurées par un FMPS, qui permet de déterminer le nombre et la granulométrie des particules de façon plus fine que l'ELPI. Les analyseurs ont été placés alternativement à l'échappement du véhicule, et après le tunnel de dilution CVS, ce qui a permis de mesurer les polluants réglementés et non réglementés (BTEX, HAP, composés carbonylés, particules ultrafines, carbone suie et  $\text{NO}_2$ ) dans les deux configurations de prélèvement.

3) La troisième campagne a été réalisée du 01 avril 2017 au 31 juin 2017.

L'objectif était d'étudier les émissions des polluants réglementés et non réglementés (BTEX, HAP, composés carbonyles, particules ultrafines, carbone suie et NO<sub>2</sub>) à l'échappement des véhicules. 6 véhicules Euro 3, Euro 4 et Euro 5 (véhicules N°11 à N°16) ont été testés sur le banc à rouleau. Les résultats de cette campagne ont été analysés par des analyses statistiques en composante principale et publiés dans l'article # 2 intégré à ce chapitre. Les analyses ont été réalisées sur l'ensemble de la base de données comprenant les résultats des trois campagnes de mesure, soit un total de 14 véhicules (8 Diesel et 6 essence) pour 15 polluants quantifiés : particules en nombre, carbone suie, CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub>, HC, Benzène, Toluène, Éthylbenzène, m+pXylène, oXylène, Naphtalène, Formaldéhyde, Acétaldéhyde et masse totale de HAP particulaires.

#### **IV.2 Article # 1 PAH, BTEX, carbonyl compound, black-carbon, NO<sub>2</sub> and ultrafine particle dynamometer bench emissions for Euro 4 and Euro 5 Diesel and gasoline passenger cars**

### **PAH, BTEX, carbonyl compound, black-carbon, NO<sub>2</sub> and ultrafine particle dynamometer bench emissions for Euro 4 and Euro 5 Diesel and gasoline passenger cars**

Cédric Louis<sup>a,b</sup>, Yao Liu<sup>a,\*</sup>, Patrick Tassel<sup>a</sup>, Pascal Perret<sup>a</sup>, Agnès Chaumond<sup>a</sup>, Michel André<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Transport and Environment Laboratory, IFSTTAR, 69675 Bron, France

<sup>b</sup>French Environment and Energy Management Agency, ADEME, 49004 Angers, France

\* Corresponding author : [yao.liu@ifsttar.fr](mailto:yao.liu@ifsttar.fr), 25 avenue François Mitterrand, 69675 Bron, France

Référence :

Louis Cédric, Yao Liu, Patrick Tassel, Pascal Perret, Agnès Chaumond, and Michel André. 'PAH, BTEX, Carbonyl Compound, Black-Carbon, NO<sub>2</sub> and Ultrafine Particle Dynamometer Bench Emissions for Euro 4 and Euro 5 Diesel and Gasoline Passenger Cars.' *Atmospheric Environment* 141 (September 2016) : 80–95. doi :10.1016/j.atmosenv,2016,06,055.

## **PAH, BTEX, carbonyl compound, black-carbon, NO<sub>2</sub> and ultrafine particle dynamometer bench emissions for Euro 4 and Euro 5 Diesel and gasoline passenger cars**

Cédric Louis<sup>a,b</sup>, Yao Liu<sup>a,\*</sup>, Patrick Tassel<sup>a</sup>, Pascal Perret<sup>a</sup>, Agnès Chaumond<sup>a</sup>, Michel André<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Transport and Environment Laboratory, IFSTTAR, 69675 Bron, France

<sup>b</sup>French Environment and Energy Management Agency, ADEME, 49004 Angers, France

\* Corresponding author: [yao.liu@ifsttar.fr](mailto:yao.liu@ifsttar.fr), 25 avenue François Mitterrand, 69675 Bron, France

### **Abstract**

Although implementing Diesel particulate filters (DPF) and other novel aftertreatment technologies makes it possible to achieve significant reductions in particle mass emissions, it may induce the release of ultrafine particles and emissions of many other unregulated compounds. This paper focuses on (i) ultrafine particles, black carbon, BTEX, PAH, carbonyl compounds, and NO<sub>2</sub> emissions from Euro 4 and Euro 5 Diesel and gasoline passenger cars, (ii) the influence of driving conditions (e.g., cold start, urban, rural and motorway conditions), and (iii) the impact of additive and catalysed DPF devices on vehicle emissions. Chassis dynamometer tests were conducted on four Euro 5 vehicles and two Euro 4 vehicles: gasoline vehicles with and without direct injection system and Diesel vehicles equipped with additive and catalysed particulate filters. The results showed that compared to hot-start cycles, cold-start urban cycles increased all pollutant emissions by a factor of two. The sole exception was NO<sub>2</sub>, which was reduced by a factor of 1.3 to 6. Particulate and black carbon emissions from the gasoline engines were significantly higher than those from the Diesel engines equipped with DPF. Moreover, the catalysed DPF emitted about 3 to 10 times more carbonyl compounds and particles than additive DPF, respectively, during urban driving cycles, while the additive DPF vehicles emitted 2 and 5 times more BTEX and carbonyl compounds during motorway driving cycles. Regarding particle number distribution, the motorway driving cycle induced the emission of particles smaller in diameter (mode at 15 nm) than the urban cold-start cycle (mode at 80-100 nm). The results showed a clear positive correlation between particle, black carbon, and BTEX emissions, and a negative correlation between particles and NO<sub>2</sub>.

### **Keywords**

Unregulated pollutant emission; Chassis dynamometer; Driving conditions; Diesel particulate filter; Regeneration

### **Abbreviations**

DPF	Diesel Particulate Filter	C <sub>black</sub>	(or BC) Black Carbon
G-DI	Gasoline with Direct Injection	C <sub>brown</sub>	Brown Carbon
add	Additive Filter	VOC	Volatile Organic Compound
cat	Catalysed Filter	SVOC	Semi-Volatile Organic Compound
NEDC	New European Driving Cycle	HC	Hydrocarbon
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbon	CO <sub>2</sub>	Carbon Dioxide
BTEX	Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene	CVS	Constant Volume Sampler
NO <sub>2</sub>	Nitrogen Dioxide	CPC	Condensation Particle Counter
NO <sub>x</sub>	Nitrogen Oxides	ELPI	Electrical Low Pressure Impactor
NO	Nitric Oxide	FPS	Fine Particle Sampler
PN	Particle Number	PMP	Particle Measurement Programme
PM <sub>10</sub>	Particle Matter with diameter ≤ 10µm		

## 1 Introduction

Air pollution is a primary concern particularly in urban areas where regulatory limits are frequently exceeded and result in significant impacts on health, the climate, and the environment. Road traffic is a major contributor to air pollution. In particular, France's passenger-car fleet was estimated at around 32 million in 2015. Euro 5 Diesel vehicles were expected to represent 1.5% and 24.2% of France's vehicle fleet in 2010 and 2015, respectively (André et al., 2013). This significant increase in Euro 5 vehicles indicates a higher portion of aftertreatment devices and novel technologies (Diesel particulate filters, direct injection, etc.) that reduce pollutant emissions. The actual impacts of these aftertreatment technologies on pollutants are not fully known (Mamakos et al., 2013; Clairotte et al., 2013; Weilenmann et al., 2009; Bach et al., 2008; Carslaw et al., 2007; Carslaw, 2005). In the case of Diesel vehicles, the impact of DPF systems (catalysed or additive) has not been investigated.

In addition to regulated compound emissions, vehicles also emit unregulated volatile/semi-volatile organic compounds (VOCs/SVOCs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), nitrogen compounds, metals, black carbon (BC), and ultrafine particles (Pang et al., 2014; Alkurdi et al., 2013; Yamada et al., 2011; de Abrantes et al., 2004; Chirico et al., 2014; Bielaczyc et al., 2012; Shakya and Griffin, 2010; Hallquist et al., 2009; Ravindra et al., 2008; Bach et al., 2008; Ng et al., 2007a; Carslaw et al., 2007; Caplain et al., 2006; Burgard et al., 2006; Carslaw, 2005; Charron and Harrison, 2005 and 2003; Lipman et al., 2002; Becker et al., 1999). The toxicity of the unregulated pollutants may lead to many health effects. For example, benzene, formaldehyde, benzo(a)pyrene, and black-carbon are classified as carcinogens by the International Agency for Research on Cancer (IARC). They also play an important role in air quality. Several VOCs may act as precursors to form secondary organic particles by atmospheric photo-oxidation (Stackelberg et al., 2013). According to the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), particles — especially secondary particles — most likely have a significantly negative effect on the overall radiative forcing with large uncertainties. On-road studies have been carried out to specify VOCs from transport with in-situ experiments in tunnels and close to urban streets or motorways (Liu et al., 2015; Jezek et al., 2015a and 2015b; Gentner et al., 2013; Wang et al., 2012 and 2008; Westerdahl et al., 2009; Ntziachristos et al., 2007; Zavala et al., 2006; Jiang et al., 2005; Kristensson et al., 2004; Fraser et al., 1998; Miguel et al., 1998). Compared to chassis dynamometer tests, in-situ measurements provide aggregated and real-world data on emissions from local fleets and traffic involving a large number of vehicles. However, they do not allow well-defined design of experiments for reproducible and comparable vehicle emissions data. Others studies have characterized unregulated compound emissions under controlled experimental conditions on chassis dynamometers (Alves et al., 2015; Chirico et al., 2014; Pang et al., 2014; Köhler, 2013; Mamakos et al., 2013; Alkurdi et al., 2013; Yamada et al., 2011; Bach et al., 2008; Casati et al., 2007; Caplain et al., 2006; Giechaskiel et al., 2005; Baldauf et al., 2005; Schmitz et al., 2000; Schauer et al., 1999). During the Artemis project, VOC/SVOC emissions from Euro 3 gasoline and Diesel passenger cars were specified with Artemis urban and motorway driving cycles and Caplain et al., (2006) vehicles tested represented the 2001 national French fleet. In a recent study, Chirico et al. (2014) measured several unregulated compounds with one Euro 3 Diesel passenger car during the NEDC driving cycle, speed ramps and steady-speed driving. Alves et al. (2015) also measured unregulated VOCs from two Euro 4 Diesel vehicles and one Euro 5 Diesel vehicle with catalysed DPF and one Euro 5 gasoline vehicle with the Artemis urban and rural driving cycles.

Unfortunately, unregulated compound emissions are not controlled and very few data are available due to the small number of recent vehicles tested. Their emission from transport and their environmental impacts are thus insufficiently known. In this context, this work aims to improve knowledge on unregulated compound emissions from recent Euro 4 and Euro 5 vehicles equipped with different aftertreatment devices and technologies (Diesel vehicles with catalysed or additive DPF and direct-injection gasoline vehicles). The impacts of aftertreatment technologies together with various driving conditions (urban cold/hot start, rural and motorway) were studied. Particulate filter regeneration was also investigated.

## 2 Materials and Methods

### 2.1 Vehicle characteristics

Six currently in-use vehicles were studied: one Euro 5 gasoline vehicle with direct injection system (G-DI); two Euro 5 Diesel vehicles with additive particulate filter (DPF add); one Euro 5 Diesel vehicle with catalysed particulate filter (DPF cat); one Euro 4 gasoline vehicle (G); and one Euro 4 Diesel vehicle with catalysed particulate filter (DPF cat). The technical characteristics of the tested vehicles are shown in Table 1. All the tested vehicles were private vehicles so as to be as representative of the state of the current French fleet as possible. Routine checks were conducted on the engines of these vehicles to ensure that they were in proper working order.

Table 1. Technical characteristics of the tested vehicles.

Vehicle	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6
<b>Size class</b>	1.6 HDI	1.4 HDI	2.0 D	1.5 DCI	1.2 i	1.4 TSI
<b>Technology</b>	Diesel	Diesel	Diesel	Diesel	gasoline	gasoline DI
<b>Standard</b>	Euro 5	Euro 5	Euro 4	Euro 5	Euro 4	Euro 5
<b>Empty weight (kg)</b>	1185	1020	1345	1090	1030	1241
<b>Mileage (km)</b>	39,600	45,150	130,485	87,073	61,719	20,822
<b>Gearbox type</b>	Manual (5)	Manual (5)	Manual (5)	Manual (5)	Manual (5)	Tiptronic (7)
<b>Registration date</b>	06/06/2012	22/07/2011	18/05/2010	17/02/2012	25/06/2007	08/06/2012
<b>Test date</b>	29/09/2014	06/10/2014	23/02/2015	03/05/2015	13/10/2014	04/11/2014
<b>Aftertreatment</b>	Oxidation catalyst Additive DPF		Oxidation catalyst Catalysed DPF		Three-way catalyst	

### 2.2 Experimental set-up

Emission measurements were performed on the chassis dynamometer at Transports and Environment Laboratory (LTE) of the French Institute of Science and Technology for Transport, Development and Networks (IFSTTAR). Vehicle exhaust from tailpipe was diluted with filtered ambient air through the CVS (Constant Volume Sampler) system, and then monitored via various analytical instruments. The total flow of CVS was set at 11 m<sup>3</sup>/min for the Artemis motorway cycle and at 9 m<sup>3</sup>/min for the other driving cycles. Pollutants were sampled directly from the CVS dilution tunnel using various on-line gas and particulate phase analysers and various sampling cartridges.

All experiments were conducted with the NEDC and the real-world Artemis driving cycles. A detailed description of the Artemis driving cycle is given in André (2004). In short, the Artemis cycles contains several contrasted driving conditions that enable the characterisation of emissions in specific situations (urban dense and free-flow, congestion, stops, low speed and flowing stable). The average speeds, sampling durations and driving distances are 34, 61, 116 and 17 km/h, 1181, 862, 736 and 921 s and 11.2, 14.6, 23.7, and 4.3 km, respectively, for the NEDC, Artemis road, motorway and urban cycles. The main experimental conditions and pollutant measurements are given in Table 2. Each experimental cycle was repeated six or ten times, except for the Artemis urban cycle with cold-start for which two repeat experiments were performed. For the NEDC, one measurement was conducted on each vehicle.



Table 2. Experimental conditions and pollutant measurements.

Vehicle	Driving cycle for all vehicles	CVS (m <sup>3</sup> /min)	Repeat test number	Measurement for all vehicles
<b>No. 1 D Euro 5 DPF add</b>				NO <sub>2</sub>
<b>No. 2 D Euro 5 DPF add</b>	NEDC cold start	9	1	BC
<b>No. 3 D Euro 4 DPF cat</b>	Artemis urban cold start	9	2	PN
<b>No. 4 D Euro 5 DPF cat</b>	Artemis urban hot start	9	10	PAH
<b>No. 5 G Euro 4</b>	Artemis motorway hot start	11	6	BTEX
<b>No. 6 G Euro 5 DI</b>	Artemis road hot start	9	6	Carbonyl compounds

All the experiments were conducted using commercial fuel (sulphur content less than 10 ppm) pumped from the same petrol station to minimize variability of fuel composition and its impact on emissions. Before the tests, the fuel tanks of the vehicles were emptied then filled with fuel taken from the chosen petrol station. The fuel was analysed for each Diesel and gasoline vehicles according to EN 590 and EN 228, respectively. The details of this analysis are presented in Table 3.

Table 3. Fuel composition for all the tested vehicles.

Vehicle	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6
	Diesel			gasoline		
<b>Density at 15°C (kg/m<sup>3</sup>)</b>	835	834	834	829	731	726
<b>Sulphur content (mg/kg)</b>	9.2	9.5	9.5	8.8	6.7	7.4
<b>Water content (mg/km)</b>	60	80	110	60	---	---
<b>Total contamination (mg/kg)</b>	4.9	4.8	12	12	---	---
<b>Total AH (% m)</b>	28.1	28.2	25.8	23.2	---	---
<b>PAH (% m)</b>	5.1	4.8	3.6	3.0	---	---
<b>BTEX (% m)</b>	0.97	0.91	1.36	1.17	---	---
<b>Lead content (mg/L)</b>	---	---	---	---	< 2.5	< 2.5
<b>Benzene content (% m)</b>	---	---	---	---	0.34	0.36
<b>Ethanol content (% vol)</b>	---	---	---	---	7.51	7.49
<b>ETBE content (% vol)</b>	---	---	---	---	5.35	5.1
<b>Total oxygenates (% vol)</b>	---	---	---	---	13.0	12.7
<b>Oxygen content (% m)</b>	---	---	---	---	3.7	3.7
<b>Aromatic content (% vol)</b>	---	---	---	---	20.9	19.3
<b>Olefin content (% vol)</b>	---	---	---	---	13.4	15.3
<b>Saturates content (% vol)</b>	---	---	---	---	52.7	52.6

--- No data required

### 2.3 Analytical methods

Regulated compounds such as carbon oxide (CO), carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), total hydrocarbon (THC), nitric oxide (NO), and nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) were monitored using a Horiba emissions measurement system (CO and CO<sub>2</sub> by non-dispersive infrared, total HC by flame ionization detection, NO and NO<sub>x</sub> by chemiluminescence). The NO<sub>2</sub> concentration was determined by subtracting NO from NO<sub>x</sub>. Regulated compounds were monitored to ensure that vehicles had a normal emissions with respect to their category and to detect any abnormalities that could introduce bias in the measurements.

The total particle number was measured by condensation particle counter (CPC, 3775 TSI). The CPC contained a butanol condensation chamber that enabled detection of particles greater than 4 nm in diameter. The operating flow rate of CPC was set at 1.5 L/min. The experimental data were collected

once every second with a concentration range of 0 to  $10^7$  particle/cm<sup>3</sup>. The Particle Measurement Programme (PMP) has been proposed as a regulatory approach to measuring particle numbers for Euro 5 and Euro 6 vehicles. PMP enables volatile particles to be removed with a 50% cut-point size of 23 nm. One of the main reasons for cutting volatile particles is that the measurement of non-volatile particles is more repeatable. However, most particles emitted by the vehicles tested in our previous experiments were ultrafine particles with diameters of less than 23 nm, especially during the Artemis motorway driving cycle and particulate filter regeneration. In order to have the fullest amount of data on total particle number emissions, we did not use PMP in our study. Furthermore, taking into account this volatile part, standard variations of particle number quantification with six repeated tests were quite low, ranging between 7 to 11%. Particle-size number distribution was characterised using an Electrical Low Pressure Impactor (ELPI, Dekati). The ELPI measured the particle number distribution in the 7 nm to 10  $\mu$ m range with 12 filter stages. The operating flow rate of the ELPI was set at 10 L/min with a sampling period of 1 s. The concentration ranged from 250 to  $7 \cdot 10^7$  particle/cm<sup>3</sup> for particles with diameter between 7 and 30 nm and from 0.1 to  $2 \cdot 10^4$  particle/cm<sup>3</sup> for particles with diameter greater than 4  $\mu$ m. Black carbon was measured by an aethalometer (AE 33-7, Magee Scientific). Experimental data were collected each second at a flow rate of 5 L/min. The detection limit for 1 h was 5 ng/m<sup>3</sup> with a concentration range of 10 to  $10^5$  ng/m<sup>3</sup>. Light attenuation was measured at seven wavelengths, from UV to IR (370, 470, 525, 590, 660, 880 and 940 nm). The 880 nm wavelength corresponds to maximum absorption of black carbon and was used in this study for black carbon quantification.

Unregulated pollutants, such as BTEX, carbonyl compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), were sampled on various cartridges. The sampling conditions were defined by vehicle emission level. Each Artemis driving cycle was repeated three times per cartridge so as to collect enough pollutants for chemical analysis. Two blank samples (dilution air in CVS) were collected per day under the same conditions as the exhaust samples. Gas-phase PAHs were collected into *ORBO 43* cartridges at flow rates up to 0.5 L/min. BTEX were collected on Tenax commercial cartridges at a flow rate of 0.5 L/min. Carbonyl compounds were sampled on DNPH cartridges at a flow rate of 2 L/min. Particulate-phase PAHs were collected on quartz filters at flow rates up to 50 L/min. All the chemical analyses were performed by TERA Environnement, a private laboratory with standardized analytical methods (see ISO 16000-6, ISO 16000-3, NIOSH 2549, NIOSH 5506, and NF X 43-025 for details). The technical and analytical protocol, quantifications limit, and analytical uncertainties are given in Table 4. Six BTEX, 11 carbonyl compounds, and 16 PAHs were monitored during our experiments:

- BTEX: Benzene, toluene, ethylbenzene, m\_xylene, p\_xylene, o\_xylene.
- Carbonyl compounds: formaldehyde, acetaldehyde, acetone, acrolein, hexanal, propionaldehyde, crotonaldehyde, methacrolein, butanal, benzaldehyde, and pentanal.
- PAHs (priority compounds defined by the United States Environmental Protection Agency (EPA)): naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, anthracene, phenanthrene, fluoranthene, pyrene, benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(a)pyrene, benzo(b)fluoranthene, dibenzo(ah)anthracene, benzo(k)fluoranthene, benzo(ghi)perylene, indeno(1,2,3-cd)pyrene.

Table 4. Analytical methods for BTEX, carbonyl compounds, and PAH samples in gas and particulate phase with quantification limit and uncertainty.

Compound family	Cartridge type	Analytical technique	Standardized method	Quantification limit	Analytical uncertainty
<b>BTEX</b>	Tenax	ATD-GC/MS*	ISO 16000-6	1 ng/cartridge	20%
<b>Carbonyl</b>	DNPH	HPLC/UV <sup>#</sup>	ISO 16000-3	10 to 30 ng/cartridge	15%
<b>PAHs (gas)</b>	ORBO 43	HPLC/Fluo <sup>\$</sup>	NIOSH 5506	10 to 100 ng/cartridge	20%
<b>PAHs (particle)</b>	Quartz filter	HPLC/Fluo <sup>\$</sup>	NF X 43-025	10 to 100 ng/filter	20%

\* ATD-GC-MS: Automated Thermal Desorption – Gas Chromatograph – Mass Spectrometer

# HPLC/UV: High Performance Liquid Chromatography/Ultra Violet Detector

\$ HPLC/Fluo: High Performance Liquid Chromatography/ Fluorescence Detector

### 3 Results and discussion

#### 3.1 Emission factors

Emission factors were reported for the six tested vehicles (two Diesel Euro 5 DPF add, one Diesel Euro 5 DPF cat, one Diesel Euro 4 DPF cat, one gasoline Euro 4, and one gasoline Euro 5 DI) and the four Artemis driving cycles (urban hot start, urban cold start, road, and motorway). The complete emission factors tables for NO<sub>2</sub>/BC/PN, BTEX, carbonyl compounds, and PAHs are provided in Appendix A.

##### 3.1.1 PN, BC, and NO<sub>2</sub> analyses

The complete NO<sub>2</sub>/BC/PN emission factors are given in Table A.10 of Appendix A. All these data on emissions from Diesel DPF vehicles were analysed without particulate filter regeneration. NO<sub>2</sub> emissions were mainly produced by the Diesel DPF vehicles (19 to 359 mg/km) whereas gasoline emissions were lower (0.2 to 15 mg/km). PN emissions from the Diesel DPF were very low, near the background value (300–600 #/cm<sup>3</sup>) for road and urban hot start driving conditions when the filter was in the loading phase (efficiency near 100%); and 1-3.10<sup>11</sup> #/km for Artemis urban cold start when the DPF operation temperature was low. For the motorway cycle, the PN emissions were around 0.4.10<sup>11</sup> to 6.10<sup>11</sup> #/km without DPF regeneration. Unlike for the Diesel DPF, PN emissions from gasoline were much higher, between 6.10<sup>11</sup> and 2.10<sup>14</sup> #/km for all the tested driving conditions. We also noticed that vehicle No. 3 (Euro 4 Diesel DPF catalysed) emitted more PN than the other DPF vehicles for all driving conditions except Artemis motorway. These higher emissions were probably because the particulate filter of vehicle No. 3 has been replaced shortly before our tests. A new filter might not be efficient during the first few kilometres travelled by a vehicle and will only become efficient once the filter pores are covered by a layer of soot (Beatrice et al., 2012).

Similarly, black carbon was mainly emitted by the gasoline vehicles (50–600 µg/km) for all Artemis driving cycles, i.e. 50 times more than with Diesel DPF. On-line ELPI and AE-33 (at 880 nm) measurements made it possible to investigate BC/PN and BC/PM<sub>10</sub> correlations. In order to quantify the black carbon fraction in total PM<sub>10</sub> particle mass, PM<sub>10</sub> was estimated from ELPI data assuming that the particles were spherical with a particle density of 1.2 g/cm<sup>3</sup> (Totton et al., 2009; Barone et al., 2011). The correlations between black carbon and particle number/mass emissions for Diesel and gasoline vehicles are presented in Figure 1. All the Artemis and NEDC driving cycles were considered for the gasoline vehicles, while only the Artemis urban with cold start and NEDC cycles were considered for the Diesel vehicles. Diesel PN emissions with road and urban hot-start cycles were too low (near background levels) and the motorway driving cycle induced particulate filter regeneration. A very similar ratio of BC/PN was observed for Diesel and gasoline with linearity coefficient of 2.88.10<sup>-7</sup> for gasoline and 2.87.10<sup>-7</sup> for Diesel. Regarding the correlation between PM<sub>10</sub> and BC, the linearity

coefficient was 0.052 for gasoline and 0.074 for Diesel. These BC/PM<sub>10</sub> mass correlations indicated that black carbon represented 5.2% and 7.4% of the total PM<sub>10</sub> for the gasoline and Diesel vehicles, respectively.

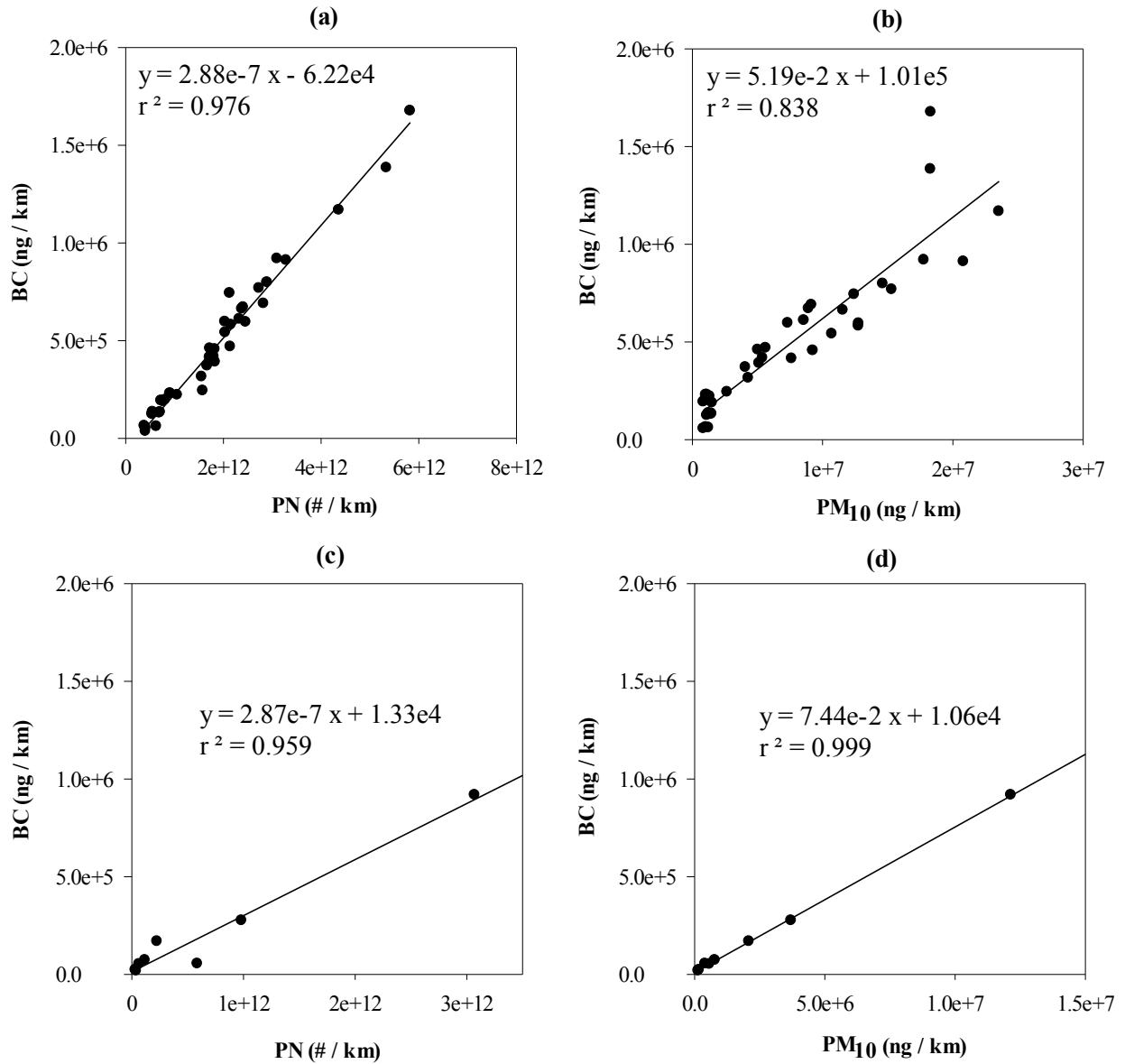


Figure 1. BC/PN and BC/PM<sub>10</sub> correlations for gasoline (a and b) and Diesel vehicles (c and d). BC: black carbon; PN: particle number; PM<sub>10</sub>: particle mass with particle diameter below 10 μm.

### 3.1.2 BTEX analyses

The BTEX emission factors for the Artemis driving cycles are provided in Table 5. The Diesel and Euro 5 G-DI vehicles induced more BTEX emissions during urban cold start. The total mass of BTEX emissions for Euro 5 G-DI was around  $3.10^4$  μg/km, with 62% of xylene ( $\sim 2.10^4$  μg/km). The Euro 4 gasoline vehicle induced more total BTEX emissions during the motorway cycle ( $2.5.10^3$  μg/km) than during the other driving cycles. The complete emission factors for all BTEX compounds are given in Table A.11 of Appendix A.

Table 5. BTEX and benzene emission factors for the vehicles tested with the Artemis driving cycles

Driving cycle	Artemis urban hot start	Artemis urban cold start	Artemis road hot start	Artemis motorway hot start
Vehicle 1	Euro 5 Diesel additive DPF			
Benzene ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$79 \pm 26$	$180 \pm 16$	$31 \pm 4$	$28 \pm 0.5$
BTEX total mass ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$115 \pm 38$	$284 \pm 52$	$41 \pm 7.5$	$64 \pm 4.8$
Vehicle 2	Euro 5 Diesel additive DPF			
Benzene ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$123 \pm 24$	$230 \pm 113$	$38 \pm 4$	$27 \pm 7$
BTEX total mass ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$228 \pm 39.1$	$550 \pm 189$	$78 \pm 8.9$	$71 \pm 6.5$
Vehicle 3	Euro 4 Diesel catalysed DPF			
Benzene ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$187 \pm 37$	$462 \pm 92$	$53 \pm 26$	$17 \pm 4$
BTEX total mass ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$224.7 \pm 44.2$	$566 \pm 111.6$	$78 \pm 31.6$	$26.5 \pm 6.5$
Vehicle 4	Euro 5 Diesel catalysed DPF			
Benzene ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$262 \pm 38$	$703 \pm 249$	$72 \pm 14$	$18 \pm 3$
BTEX total mass ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$382 \pm 60$	$1499 \pm 316$	$270 \pm 54$	$21 \pm 4$
Vehicle 5	Euro 4 gasoline			
Benzene ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$31 \pm 7$	$50 \pm 10$	$26 \pm 9$	$683 \pm 450$
BTEX total mass ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$230 \pm 36$	$1705 \pm 831$	$289 \pm 41$	$2515 \pm 912$
Vehicle 6	Euro 5 gasoline DI			
Benzene ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$38 \pm 18$	$941 \pm 53$	$6 \pm 3$	$23 \pm 9$
BTEX total mass ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$198 \pm 74$	$33484 \pm 2049$	$187 \pm 20$	$253 \pm 38$

It was also been observed that the proportion of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene to the total mass of BTEX between the Diesel and gasoline vehicles varied under various driving conditions. The relative quantities for the four vehicle technologies (gasoline, gasoline with DI, Diesel with additive DPF and Diesel with catalysed DPF) and three driving conditions (motorway and urban hot/cold start) are presented in Figure 2. In urban conditions, the total mass emission of BTEX for the Diesel vehicles was mainly composed of benzene (60%), whereas it was mainly xylene (60%) for the gasoline vehicles. Cold start increased the BTEX emissions, particularly xylene and toluene, for both the gasoline and Diesel vehicles. Figure 2 also shows that the urban driving cycle had a slight impact on the relative BTEX emissions for the Diesel and gasoline vehicles. However, the motorway cycle strongly impacted both the Diesel and gasoline vehicles equipped with different technologies. The Euro 5 G-DI and Euro 4 gasoline vehicles exhibited different behaviours on the relative BTEX emissions (50% of xylene for Euro 5 G-DI and an identical proportion of benzene, toluene, and xylene for Euro 4 gasoline). The additive DPF vehicles emitted 40%, 30%, 20%, and 10% of benzene, toluene, xylene, and ethylbenzene, respectively, whereas the catalysed DPF vehicles emitted about 75%, 20%, and 5% of benzene, toluene, and xylene, respectively. These results show that vehicle technologies may have a high impact on BTEX emissions.

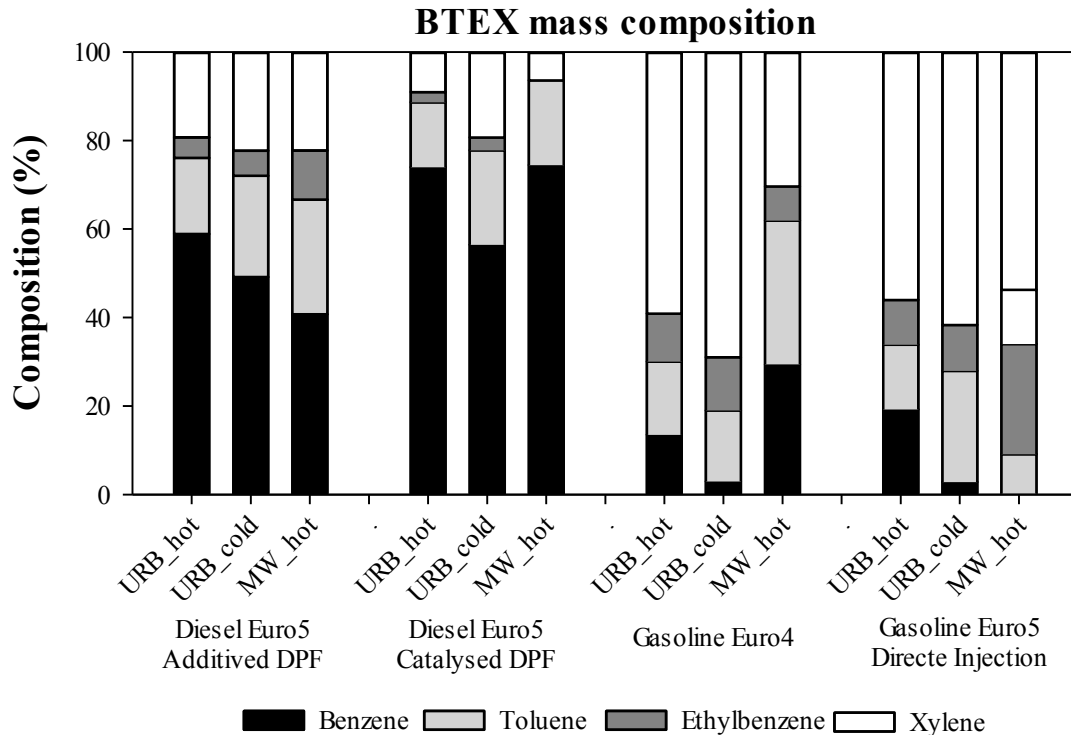


Figure 2. BTEX mass composition from Diesel and gasoline emissions with the Artemis motorway (MW) and Artemis urban (URB) hot/cold start driving cycle.

Although 11 carbonyl compounds were also analysed in this study, only five were observed during our experiments. Formaldehyde and acetaldehyde were emitted by all the tested vehicles and represented more than 75% of the total carbonyl compound mass. The Diesel emissions were higher than the gasoline emissions for both driving conditions. Emissions of PAH compounds were low and most were below the quantification limit. Only six of the sixteen PAHs were observed in the vehicle exhausts. The PAH emissions depended on the vehicle type, technology, and driving conditions. Detailed carbonyl compounds and PAH emission factors are given in Tables A.12 and A.13, respectively, of Appendix A. By comparing Euro 4 and Euro 5 PAH, BTEX, and carbonyl compound emissions to pre-Euro and Euro 3 measured by Pilot (2006), Caplain (2006), and Rehn (2013), we observed a 4 to 15-fold decrease for gasoline vehicles and a 3 to 30-fold decrease for Diesel vehicles (Appendix B).

### 3.2 Impact of technology on PN, NO<sub>2</sub>, BTEX, and carbonyl compound emissions

The impact of technology on vehicle emissions was investigated with urban hot start and motorway conditions. Particle, NO<sub>2</sub>, BTEX, and carbonyl compound emissions from gasoline vehicles with and without direct injection system and Diesel vehicles with catalysed and additive DPF are shown in Figure 3. Regarding PN, Diesel emissions with urban hot start driving were near background levels except for vehicle No. 3, for which the DPF had recently been changed and may have been less efficient (see Section 3.1.1). No difference was observed between the Diesel vehicles with catalysed and additive DPF for the motorway driving cycle (Figure 3a). No difference was observed between the Euro 4 gasoline vehicle and Euro 5 G-DI for the urban hot-start cycle. However, the Euro 4 emitted 250 times more PN than the Euro 5 G-DI during the motorway driving cycle.

A slight difference in  $\text{NO}_2$  (Figure 3b) was observed between catalysed and additive DPF emissions during the urban cycle. The additive DPF emitted 1.5 times more  $\text{NO}_2$  than the catalysed DPF. A significant variation in  $\text{NO}_2$  emissions was observed for these two different particulate filter technologies during the motorway driving cycle.

The Diesel and gasoline total BTEX emissions are given in Figure 3c. The Euro 4 gasoline vehicle (No. 5) emitted  $3000 \mu\text{g}/\text{km}$  of BTEX, i.e. 10 times more than the Euro 5 gasoline DI vehicle (No. 6) during the motorway cycle. A difference was also observed between the catalysed and additive DPFs. The additive DPF emitted twice as much BTEX as the catalysed DPF. No difference was observed for the total BTEX emissions during the urban cycle.

Formaldehyde and acetaldehyde (which represented more than 75% of the total carbonyl compounds) were the only carbonyl compounds taken into account (Figure 3d). The catalysed DPF emitted 4 times more carbonyl compounds than the additive DPF during the urban hot-start cycle. However, we observed the opposite results during the motorway cycle: the catalysed DPF emitted 5 times fewer carbonyl compounds than the additive DPF. No difference was observed between the Euro 4 and Euro 5 G-DI. These observations illustrate the complexity of the pollutant emissions, which was highly dependent on the type of pollutant, the driving conditions, and the vehicle technology. Each technology may induce a particular effect on one or more pollutant emissions.

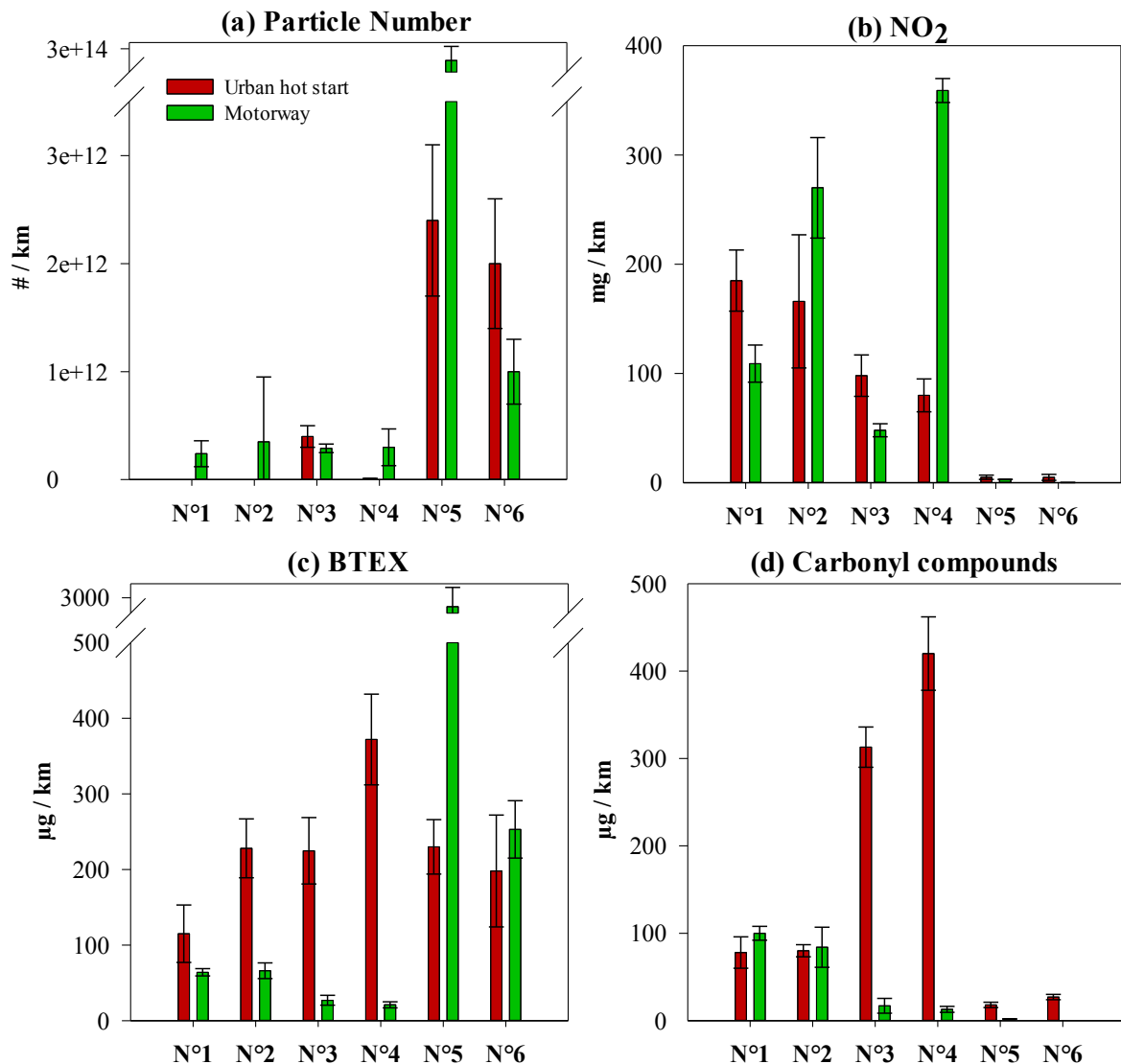


Figure 3. Comparison of (a) particle number, (b) NO<sub>2</sub>, (c) BTEX, and (d) carbonyl compounds between the Artemis urban hot start and motorway driving cycles. No. 1: Euro 5 DPF add 1; No. 2: Euro 5 DPF add 2; No. 3: Euro 5 DPF cat; No. 4: Euro 4 DPF cat; No. 5: Euro 4 gasoline; No. 6: Euro 5 G-DI.

The Diesel vehicles with additive DPF emitted four main PAHs (naphthalene, anthracene, pyrene and benzo[a]anthracene) whereas the Diesel vehicles with catalysed DPF emitted only naphthalene and phenanthrene. The Euro 4 gasoline vehicle emitted seven PAH compounds whereas the Euro 5 G-DI vehicle emitted only naphthalene and phenanthrene (Table A.13, Appendix A).

### 3.3 Impact of driving conditions

#### 3.3.1 Cold start

Engine temperature is an important factor that affects vehicle emission levels. Figure 4 compares the particle numbers, NO<sub>2</sub>, BTEX, and carbonyl compound emissions for urban cold start and hot start cycles. Regarding the particle number, the cold start cycle induced more emissions than the hot start cycle for all the Diesel and gasoline vehicles (Figure 4a). The cold start cycle induced more PN emissions than the hot start cycle for the Diesel and gasoline vehicles. Similar behaviour was observed for the BC emissions (Table A.10, Appendix A). Mamakos et al. (2013), Clairotte et al. (2013) and Weilenmann et al. (2009) also observed high particle emissions during the first minutes of the cold start cycle and indicated that most of these particles consisted of black carbon.

NO<sub>2</sub> emissions were higher during the hot start urban cycle for all the Diesel vehicles (Figure 4b). NO<sub>2</sub> is mainly produced by the catalyst in the aftertreatment device when the engine reaches a temperature that enables the catalyst to operate. During the first few minutes of cold start, the engine temperature is not high enough to produce NO<sub>x</sub>, which might explain the lower NO<sub>2</sub> emissions compared to urban hot start. For the gasoline vehicles, the NO<sub>2</sub> emissions were low and no significant cold start impact was observed.

Figure 4c shows the total mass of BTEX emissions in urban conditions. During the hot-start cycles, the BTEX emissions were the same for all the Diesel and gasoline vehicles (about 250 µg/km). In contrast, the cold-start urban cycle induced significantly higher emissions compared to the hot-start cycle. These emissions varied between two and four times for Diesel vehicles, and between 7 and 150 times for the Euro 4 and Euro 5 G-DI vehicles, respectively. Cold start induced twice as much and between three and five times more carbonyl compound emissions than hot start for the additive and catalysed DPF vehicles, respectively (Figure 4d). Propionaldehyde emissions were observed only during urban cold start conditions for the Diesel catalysed DPF vehicles. Compared to hot start, urban cold start induced the highest emissions for all the observed PAHs



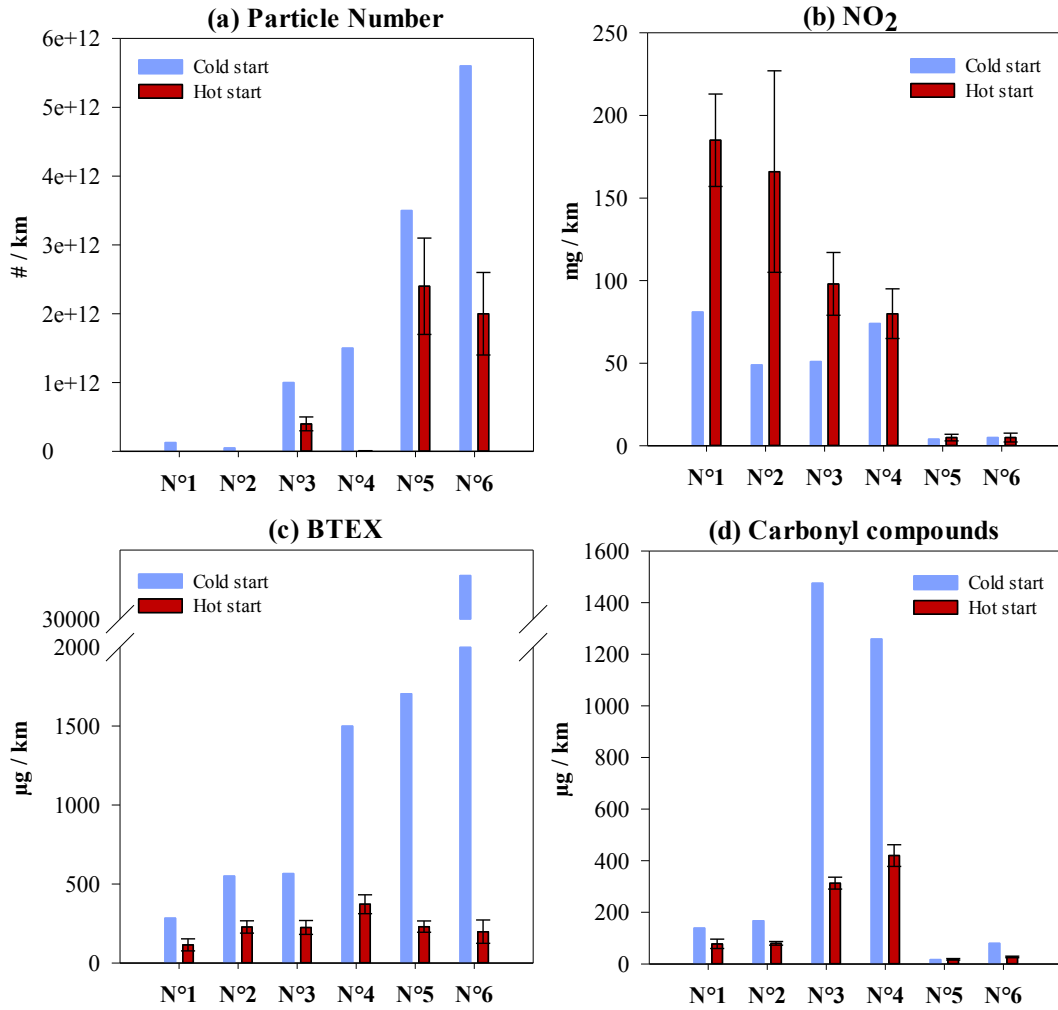


Figure 4. Comparison of cold-start and hot-start emissions recorded during the Artemis urban test cycle. (a) Particle number; (b) NO<sub>2</sub>; (c) Total BTEX; (d) carbonyl compounds. No. 1: Euro 5 DPF add 1; No. 2: Euro 5 DPF add 2; No. 3: Euro 5 DPF cat; No. 4: Euro 4 DPF cat; No. 5: Euro 4 gasoline; No. 6: Euro 5 G-DI.

### 3.3.2 Impact of urban driving patterns on NO<sub>2</sub> emissions

The Artemis urban cycle can be broken down into five sub-cycles that represent specific driving conditions: urban dense and free-flow; congested with many stops and at continuous low speed; and flowing with stable speed. Table 6 presents the main characteristics (duration, average speed, stop number, and total duration of stops) of these five sub-cycles.

Table 6. Main characteristics of the Artemis urban sub-cycles.

Sub-cycles	Duration (s)	Average speed (km/h)	Stop number	Total duration of the stop (s)
<b>Dense urban</b>	236	15.5	5	69
<b>Free-flow urban</b>	198	31.8	2	16
<b>Congested, stops</b>	243	8.7	6	141
<b>Congested, low speed</b>	128	11.8	3	24
<b>Flowing stable</b>	116	21.7	2	11

The sub-cycle analysis relies on instantaneous data, thus only on-line particle number,  $\text{NO}_x$ , and  $\text{NO}_2$  measurements were used in our analysis. Figure 5 shows the  $\text{NO}_2$  emissions for the Artemis urban sub-cycles and their average level for Diesel vehicles. Both congested conditions with stops and low speed were slow (8.7–11.8 km/h) and induced an increase of  $\text{NO}_2$  emissions compared to urban conditions with higher average speeds (15.5–31.8 km/h). This observation indicates that stops and accelerations may play an important role in  $\text{NO}_2$  emissions. The impact on the  $\text{NO}_2$  emissions observed for the gasoline vehicles was very low.

No impact on particle number emissions was observed for the gasoline vehicles during these five driving patterns. The analysis was not performed for the Diesel vehicles as the particle emissions were near background levels.

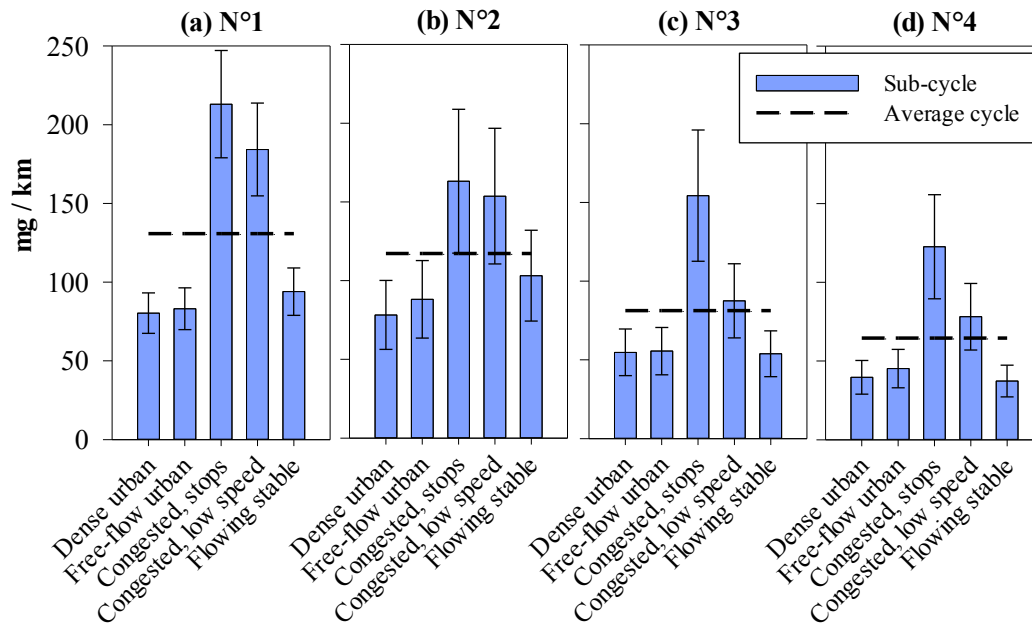


Figure 5. Nitrogen dioxide emissions as a function of the Artemis urban hot start sub-cycles for the Diesel vehicles. (a) Vehicle No. 1: Euro 5 DPF add 1; (b) vehicle No. 2: Euro 5 DPF add 2; (c) vehicle No. 3: Euro 5 DPF cat; (d) vehicle No. 4: Euro 4 DPF cat. Histogram:  $\text{NO}_2$  emissions for each sub-cycle. Dotted line: average emissions for the entire Artemis urban hot-start driving cycle.

### 3.4 $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ ratio

The  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$  ratios for the gasoline and Diesel vehicles with five driving conditions are given in Table 7. The  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$  ratios for the gasoline vehicles varied between 0.02 and 0.07, and remained relatively the same for all the tested driving conditions. The ratios for the Diesel vehicles, which were dependent on the vehicle DPF technologies and driving conditions, varied between 0.09 and 0.48. The urban and NEDC cold start cycles induced lower  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$  ratios than the hot engine conditions (urban hot start, road and motorway). Compared to the Diesel additive DPF vehicles, the catalysed DPF vehicles induced a slightly lower urban hot/cold start to road ratio. However, this tendency was not significant and was affected by uncertainties. For the motorway driving conditions, a large variability was observed between the Euro 4 vehicle and the Euro 5 Diesel vehicle with catalysed DPF that might be induced by different particulate filter regeneration (see Section 3.7).

Table 7. NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> ratios for gasoline and Diesel vehicles with the five studied driving conditions.

Vehicles	No.	Artemis urban hot start	Artemis urban cold start	Artemis road hot start	Artemis motorway hot start	NEDC cold start
<b>Euro 5 DPF add</b>	<b>No. 1</b>	0.24 ± 0.10	0.20 ± 0.06	0.30 ± 0.02	0.22 ± 0.04	0.11 ± 0.05
<b>Euro 5 DPF add</b>	<b>No. 2</b>	0.28 ± 0.17	0.15 ± 0.02	0.26 ± 0.08	0.30 ± 0.06	0.12 ± 0.05
<b>Euro 4 DPF cat</b>	<b>No. 3</b>	0.19 ± 0.06	0.10 ± 0.07	0.24 ± 0.05	0.16 ± 0.03	0.09 ± 0.04
<b>Euro 5 DPF cat</b>	<b>No. 4</b>	0.14 ± 0.03	0.10 ± 0.05	0.25 ± 0.13	0.48 ± 0.03	0.17 ± 0.07
<b>Euro 4 G</b>	<b>No. 5</b>	0.04 ± 0.02	0.04 ± 0.04	0.03 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.02 ± 0.01
<b>Euro 5 G-DI</b>	<b>No. 6</b>	0.04 ± 0.03	0.04 ± 0.02	0.04 ± 0.03	0.04 ± 0.02	0.07 ± 0.03

### 3.5 C<sub>black</sub>/C<sub>brown</sub> ratio

The masses of black carbon (BC and C<sub>black</sub>) and brown carbon (C<sub>brown</sub>) were measured by optical detection with an aethalometer AE-33 at 880 nm and 470 nm, respectively (Andreae et al., 2006). C<sub>brown</sub> is defined as the sum of black carbon and organic carbon (total carbon mass). The C<sub>black</sub>/C<sub>brown</sub> ratios for the Artemis road, urban hot-start, and urban cold-start conditions are given in Table 8. The motorway driving cycle was not considered due to a high variability of emissions induced by a particulate filter regeneration. Only the urban cold-start cycle induced significant BC emissions for the Diesel vehicles. The C<sub>black</sub>/C<sub>brown</sub> ratio was around 0.92 for the gasoline vehicles and near 1 for the Diesel vehicles. This observation indicated that the brown carbon mass emission was composed mainly of black carbon.

Table 8. Ratio between C<sub>black</sub> and C<sub>brown</sub> measurements.

Vehicles	No.	Artemis road hot start	Artemis urban hot start	Artemis urban cold start
<b>D Euro 5 DPF add</b>	<b>No. 1</b>	---	---	1.00 ± 0.01
<b>D Euro 5 DPF add</b>	<b>No. 2</b>	---	---	1.04 ± 0.02
<b>D Euro 4 DPF cat</b>	<b>No. 3</b>	---	---	0.95 ± 0.01
<b>D Euro 5 DPF cat</b>	<b>No. 4</b>	---	---	0.92 ± 0.01
<b>G Euro 4</b>	<b>No. 5</b>	0.92 ± 0.03	0.89 ± 0.01	0.89 ± 0.01
<b>G Euro 5 DI</b>	<b>No. 6</b>	0.92 ± 0.01	0.94 ± 0.01	0.92 ± 0.01

--- Values near background levels

### 3.6 Particle size distribution

The particle size distribution was monitored by ELPI for all the Artemis and NEDC driving cycles. The Artemis motorway and urban cold start distribution profiles are shown in Figure 6 for the Diesel DPF and gasoline vehicles. The Diesel vehicles with additive and catalysed DPF showed similar behaviour during the urban cold start and motorway driving conditions. The particle size varied between 22 and 208 nm with a modal value around 78 nm (corresponding to the ELPI impactor stage for particle size fractions ranging from 59 to 104 nm) for urban cold start, and between 22 and 78 nm with a modal value around 22 nm (ELPI size fractions: 7–30 nm) for motorway (Figures 6a and 6b).

The particle size distribution for the gasoline vehicles showed a difference between the Euro 4 and the Euro 5 DI vehicles. The Euro 4 gasoline vehicle showed behaviour similar to the Diesel DPF vehicles (Figure 6c). However, for the Euro 5 gasoline DI vehicles, the particle size ranged from 22 to 319 nm for both driving cycles with a unimodal distribution at 42 nm (ELPI impactor stage for 30–59 nm size fraction) for urban cold-start and a bimodal distribution at 22 and 78 nm for the motorway

cycle (Figure 6d). This observation highlighted that the Euro 5 gasoline DI vehicle emitted larger particles than the Diesel DPF vehicles. Moreover, the motorway cycle induced smaller particle emissions with a size distribution between 7 and 30 nm, which represented about 80% of the total motorway particle number emissions.

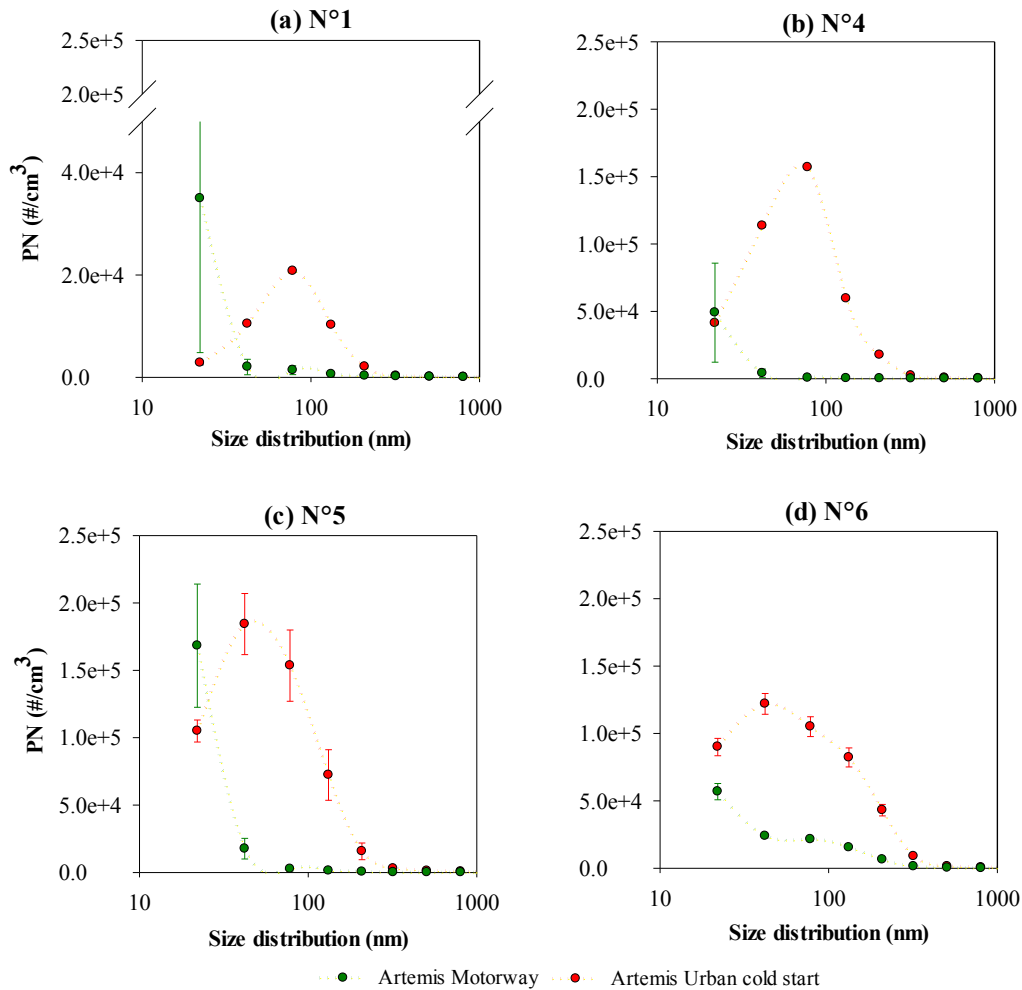


Figure 6. Distribution of particle numbers as function of their size. Emissions measured with the Artemis urban cold start and Artemis motorway driving cycles. (a) Vehicle No. 1: Euro 5 DPF add 1; (b) Vehicle No. 4: Euro 4 DPF cat; (c) Vehicle No. 5: Euro 4 gasoline and (d) Vehicle No. 6: Euro 5 G-DI.

### 3.7 Particulate filter regeneration

Particulate filter regeneration was observed for both the catalysed and the additive Diesel vehicles during the motorway driving cycle and the steady speed at 70 km/h cycle. This regeneration was monitored by the CPC and the ELPI for total particle number and particle size distribution. However, both analysers were saturated during the regeneration phases due to the emission of a huge amount of particle numbers. The particle number and excess emissions of  $\text{NO}_2$  were analysed for the motorway cycle. DPF regeneration induced at least 70 to 150 times more particles than motorway emissions without regeneration. However, an exact estimation of these excess emissions was impossible due the saturated analysers. The  $\text{NO}_2$  emissions decreased by a factor of 1.3 to 6 during regeneration. Differences in  $\text{NO}_2$  emissions between the additive and catalysed particulate filters were also were observed. The Euro 5 additive DPF vehicles emitted 6 to 10 times less  $\text{NO}_2$  than the catalysed DPF vehicles. This observation is consistent with the AFSSET 2009 protocol. However,

more specific investigations on DPF regeneration should be conducted to better understand its impact. Two profiles of particulate filter regeneration at high speed (130 km/h) and low speed (70 km/h) were observed (Figure 7). Motorway DPF regeneration for the Euro 5 additive and catalysed Diesel vehicles are given in Figure 7a. A sharp peak in particle number emissions was observed during 2–3 minutes at 130 km/h with strong accelerations. DPF regeneration occurred with the Euro 4 Diesel vehicle with catalysed DPF at 70 km/h under steady speed conditions (Figure 7b). Regeneration lasted longer at lower speed (7–8 minutes) compared to the motorway cycle (2–3 minutes).

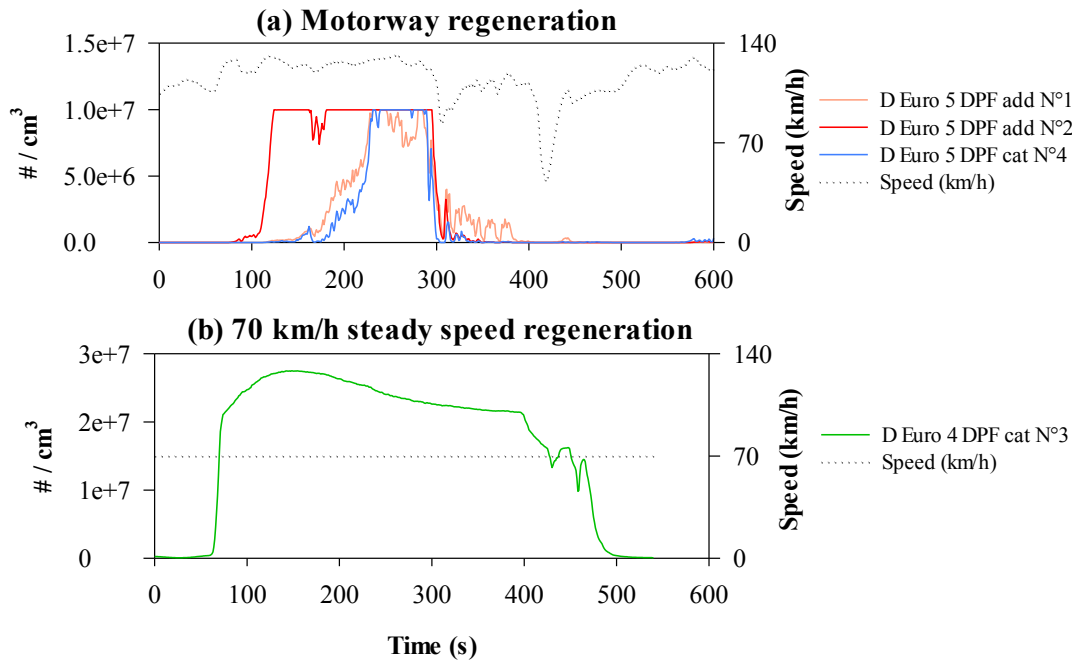


Figure 7. Particle number emission profiles during DPF regeneration during the (a) Artemis motorway cycle and (b) at 70 km/h steady speed.

The particle-size number distribution also showed two behaviours for regeneration under motorway and 70 km/h steady-speed conditions (Figure 8). Most of particles emitted during DPF regeneration ranged between 22 to 42 nm during the motorway cycle but varied between 22 and 132 nm during the 70 km/h steady-speed cycle. Particles of size between 7 and 30 nm represented about 75% of the total particle number during regeneration.

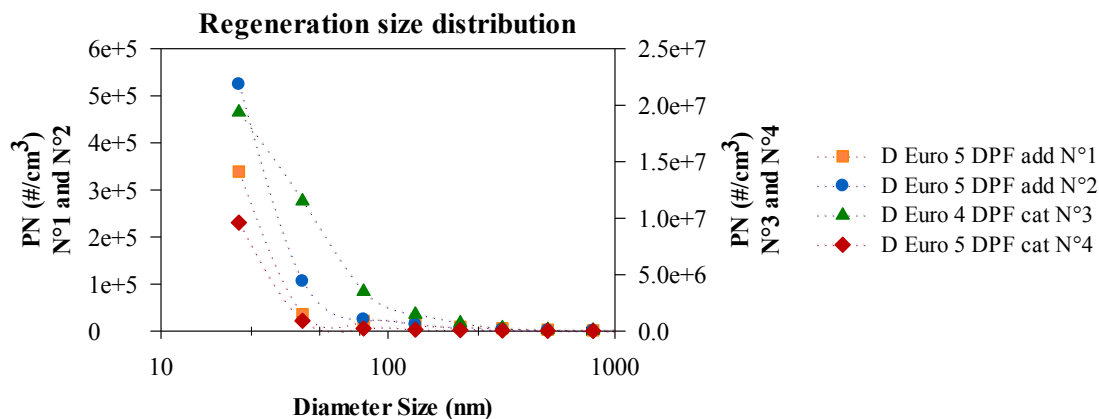


Figure 8. Particle number distribution as a function of size for Diesel emissions during the particulate filter regeneration.

## 4 Conclusion

Six vehicles currently in use and equipped with various technologies were tested on a chassis dynamometer: Euro 4 gasoline; Euro 5 gasoline with DI; Euro 5 Diesel with additive DPF; Euro 4 and Euro 5 Diesel with catalysed DPF. All the experiments were performed using real-world Artemis and NEDC driving cycles to determine PAHs, BTEX, carbonyl compounds, ultrafine particles, black carbon, and NO<sub>2</sub> emission factors. Low particle emissions from the Diesel vehicles with DPF were observed. BTEX emissions were mainly composed of benzene (60%) and xylene (60%) for the Diesel and gasoline vehicles, respectively. The emission proportion of each BTEX component varied and was highly dependent on the vehicle technologies and driving conditions.

Formaldehyde and acetaldehyde accounted for 75% of the total carbonyl compound mass emission that was mainly emitted by the Diesel vehicles. Very low PAH emissions were observed for all the tested vehicles and driving conditions.

The gasoline vehicle emitted more particles, BTEX, and black carbon and less nitrogen oxide than the Diesel vehicles. A linear correlation was shown between black carbon and the particle number/mass. Black carbon represented 5.2% and 7.4% of the total PM<sub>10</sub> for the gasoline and Diesel vehicles, respectively.

Differences were observed between the additive and catalysed DPF vehicles. For the urban hot-start cycle, the additive DPF vehicles emitted 1.5 times more NO<sub>2</sub> and four times less carbonyl compounds than the catalysed DPF vehicles. For the motorway cycle, the additive DPF vehicles emitted two and five times more BTEX and carbonyl compounds, respectively. For the NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> ratio, the catalysed DPF vehicles induced slightly lower ratio than additive DPF for the urban hot/cold start and road conditions.

The impact of driving conditions impact was investigated during the urban cold and hot start conditions, and five specific urban conditions (urban dense; urban free-flow; congested, stops; congested, low speed; flowing stable). Cold-start induced an increase in PN, BTEX, and carbonyl compound emissions and a decrease in NO<sub>2</sub> emissions compared to the hot-start cycle for all the tested vehicles.

Regarding particle size distribution, our results showed that the Euro 5 gasoline DI vehicle emitted larger particles than the Diesel DPF vehicles. They also showed that the motorway cycle induced smaller particles ranging between 7 to 30 nm in size, representing about 80% of the total motorway emissions. DPF technology did not impact the particle size distribution.

Lastly, DPF regeneration phenomena were observed during the motorway and 70 km/h steady speed cycles. Most of particles emitted during DPF regeneration ranged between 22 to 42 nm during the motorway cycle and between 22 and 132 nm during the 70 km/h steady-speed cycle. Particles of size between 7 and 30 nm represented about 75% of the total particle number during regeneration. This regeneration induced at least 70 to 150 times more particle numbers than motorway emissions without regeneration while NO<sub>2</sub> emissions decreased by a factor of 1.3 to 6. The additive and catalysed DPFs registered different NO<sub>2</sub> emissions during regeneration: the Euro 5 additive DPF vehicle emitted six to ten times less NO<sub>2</sub> than the catalysed DPF vehicle. Further investigations on DPF regeneration should be conducted to better understand its impact on emissions.

## Acknowledgements

This work was supported by the French Environment and Energy Management Agency (ADEME) and the Rhône-Alpes Region of France.

## References

- Afsset. 'Emissions de Dioxyde D'azote de Véhicules Diesel : Impact Des Technologies de Post Traitement.' Rapport d'expertise collective, 2009.
- Alkurdi, Farouk, François Karabet, and Marwan Dimashki. 'Characterization, Concentrations and Emission Rates of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Exhaust Emissions from in-Service Vehicles in Damascus.' *Atmospheric Research* 120–21 (February 2013): 68–77. doi:10.1016/j.atmosres.2012.08.003.
- Alves, Célia A. 'Emissions from Light-Duty Diesel and Gasoline in-Use Vehicles Measured on Chassis Dynamometer Test Cycles.' *Aerosol and Air Quality Research*, 2015. doi:10.4209/aaqr.2014.01.0006.
- André, Michel. 'The ARTEMIS European Driving Cycles for Measuring Car Pollutant Emissions.' *Science of The Total Environment* 334–35 (December 2004): 73–84. doi:10.1016/j.scitotenv.2004.04.070.
- André, Michel, Anne-Laure ROCHE, and Lauréline BOURCIER. 'Statistiques de Parcs et Trafic Pour Le Calcul Des émissions de Polluants Des Transports Routiers En France', 2013. [http://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/adm00013840\\_adm\\_attache1.pdf](http://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/adm00013840_adm_attache1.pdf).
- Andreae, M. O., and A. Gelencsér. 'Black Carbon or Brown Carbon? The Nature of Light-Absorbing Carbonaceous Aerosols.' *Atmospheric Chemistry and Physics* 6, no. 10 (2006): 3131–48.
- Bach C., Schreiber D., Alvarez R., and Lienin S. 'Characterization of Exhaust Gaz and Particle Emissions of Modern Gasoline, Diesel and Natural Gas Vehicles', 11. Geneva, Switzerland, 2008.
- Baldauf, Rich W., Pete Gabele, William Crews, Richard Snow, and J. Rich Cook. 'Criteria and Air-Toxic Emissions from In-Use Automobiles in the National Low-Emission Vehicle Program.' *Journal of the Air & Waste Management Association* 55, no. 9 (September 2005): 1263–68. doi:10.1080/10473289.2005.10464722.
- Barone, Teresa L., Anshuman A. Lall, John M. E. Storey, George W. Mulholland, Vitaly Y. Prikhodko, Jennifer H. Frankland, James E. Parks, and Michael R. Zachariah. 'Size-Resolved Density Measurements of Particle Emissions from an Advanced Combustion Diesel Engine: Effect of Aggregate Morphology.' *Energy & Fuels* 25, no. 5 (19 May 2011): 1978–88. doi:10.1021/ef200084k.
- Beatrice, Carlo, Silvana Di Iorio, Chiara Guido, and Pierpaolo Napolitano. 'Detailed Characterization of Particulate Emissions of an Automotive Catalyzed DPF Using Actual Regeneration Strategies.' *Experimental Thermal and Fluid Science* 39 (May 2012): 45–53. doi:10.1016/j.expthermflusci.2012.01.005.
- Becker, K. H., Lörzer, R. Kurtenbach, P. Wiesen, T. E. Jensen, and T. J. Wallington. 'Nitrous Oxide (N<sub>2</sub>O) Emissions from Vehicles.' *Environmental Science & Technology* 33, no. 22 (1 November 1999): 4134–39. doi:10.1021/es9903330.
- Bielaczyc, Piotr, Andrzej Szczotka, Antoni Swiatek, and Joseph Woodburn. 'A Comparison of Ammonia Emission Factors from Light-Duty Vehicles Operating on Gasoline, Liquefied Petroleum Gas (LPG) and Compressed Natural Gas (CNG)', 16 April 2012. <http://papers.sae.org/2012-01-1095/>.
- Burgard, Gary A. Bishop. 'Remote Sensing of Ammonia and Sulfur Dioxide from On-Road Light Duty Vehicles.' *Environmental Science & Technology* 40, no. 22 (2006): 7018–22. doi:10.1021/es061161r.
- Caplain, Isabelle, Fabrice Cazier, Habiba Nouali, Agnès Mercier, Jean-Claude Déchaux, Valérie Nollet, Robert Joumard, Jean-Marc André, and Robert Vidon. 'Emissions of Unregulated Pollutants from European Gasoline and Diesel Passenger Cars.' *Atmospheric Environment* 40, no. 31 (October 2006): 5954–66. doi:10.1016/j.atmosenv.2005.12.049.
- Carslaw, David C. 'Evidence of an Increasing NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> Emissions Ratio from Road Traffic Emissions.' *Atmospheric Environment* 39, no. 26 (August 2005): 4793–4802. doi:10.1016/j.atmosenv.2005.06.023.
- Carslaw, David C., and Nicola Carslaw. 'Detecting and Characterising Small Changes in Urban Nitrogen Dioxide Concentrations.' *Atmospheric Environment* 41, no. 22 (July 2007): 4723–33. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.03.034.
- Casati, Roberto, Volker Scheer, Rainer Vogt, and Thorsten Benter. 'Measurement of Nucleation and Soot Mode Particle Emission from a Diesel Passenger Car in Real World and Laboratory in Situ Dilution.' *Atmospheric Environment* 41, no. 10 (March 2007): 2125–35. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.10.078.
- Charron, Aurelie, and Roy M. Harrison. 'Fine (PM<sub>2.5</sub>) and Coarse (PM<sub>2.5-10</sub>) Particulate Matter on A Heavily Trafficked London Highway: Sources and Processes.' *Environmental Science & Technology* 39, no. 20 (1 October 2005): 7768–76. doi:10.1021/es050462i.
- Charron, Aurelie, and Roy M Harrison. 'Primary Particle Formation from Vehicle Emissions during Exhaust Dilution in the Roadside Atmosphere.' *Atmospheric Environment* 37, no. 29 (September 2003): 4109–19. doi:10.1016/S1352-2310(03)00510-7.
- Chirico, R., M. Clairrotte, T. W. Adam, B. Giechaskiel, M. F. Heringa, M. Elsasser, G. Martini, et al. 'Emissions of Organic Aerosol Mass, Black Carbon, Particle Number, and Regulated and Unregulated Gases from Scooters and Light and Heavy Duty Vehicles with Different Fuels.' *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 14, no. 11 (24 June 2014): 16591–639. doi:10.5194/acpd-14-16591-2014.

- Clairotte, M., T. W. Adam, A. A. Zardini, U. Manfredi, G. Martini, A. Krasenbrink, A. Vicet, E. Tournié, and C. Astorga. 'Effects of Low Temperature on the Cold Start Gaseous Emissions from Light Duty Vehicles Fuelled by Ethanol-Blended Gasoline.' *Applied Energy* 102 (February 2013): 44–54. doi:10.1016/j.apenergy.2012.08.010.
- de Abrantes, Rui, João V. de Assunção, and Célia R. Pesquero. 'Emission of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Light-Duty Diesel Vehicles Exhaust.' *Atmospheric Environment* 38, no. 11 (April 2004): 1631–40. doi:10.1016/j.atmosenv.2003.11.012.
- Fraser, Matthew P., Glen R. Cass, and Bernd R. T. Simoneit. 'Gas-Phase and Particle-Phase Organic Compounds Emitted from Motor Vehicle Traffic in a Los Angeles Roadway Tunnel.' *Environmental Science & Technology* 32, no. 14 (1 July 1998): 2051–60. doi:10.1021/es970916e.
- Gentner, Drew R., David R. Worton, Gabriel Isaacman, Laura C. Davis, Timothy R. Dallmann, Ezra C. Wood, Scott C. Herndon, Allen H. Goldstein, and Robert A. Harley. 'Chemical Composition of Gas-Phase Organic Carbon Emissions from Motor Vehicles and Implications for Ozone Production.' *Environmental Science & Technology* 47, no. 20 (15 October 2013): 11837–48. doi:10.1021/es401470e.
- Giechaskiel, B. 'Formation Potential of Vehicle Exhaust Nucleation Mode Particles on-Road and in the Laboratory.' *Atmospheric Environment*, no. 18 (2005): 3191–98. doi:10.1016/j.atmosenv.2005.02.019.
- Hallquist, M., J. C. Wenger, U. Baltensperger, Y. Rudich, D. Simpson, M. Claeys, J. Dommen, et al. 'The Formation, Properties and Impact of Secondary Organic Aerosol: Current and Emerging Issues.' *Atmos. Chem. Phys.* 9, no. 14 (29 July 2009): 5155–5236. doi:10.5194/acp-9-5155-2009.
- Ježek, I., L. Drinovec, L. Ferrero, M. Carriero, and G. Močnik. 'Determination of Car on-Road Black Carbon and Particle Number Emission Factors and Comparison between Mobile and Stationary Measurements.' *Atmospheric Measurement Techniques* 8, no. 1 (6 January 2015): 43–55. doi:10.5194/amt-8-43-2015.
- Ježek, I., T. Kutrašnik, D. Westerdahl, and G. Močnik. 'Black Carbon, Particle Number Concentration and Nitrogen Oxide Emission Factors of Random in-Use Vehicles Measured with the on-Road Chasing Method.' *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 15, no. 11 (8 June 2015): 15355–96. doi:10.5194/acpd-15-15355-2015.
- Jiang, M., L. C. Marr, E. J. Dunlea, S. C. Herndon, J. T. Jayne, C. E. Kolb, W. B. Knighton, et al. 'Vehicle Fleet Emissions of Black Carbon, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and Other Pollutants Measured by a Mobile Laboratory in Mexico City.' *Atmos. Chem. Phys.* 5, no. 12 (16 December 2005): 3377–87. doi:10.5194/acp-5-3377-2005.
- Köhler, Felix. 'Testing of Particulate Emissions from Positive Ignition Vehicles with Direct Fuel Injection System.' Technical Report, 2013-09-26, TÜV Nord, 2013. [http://www.transportenvironment.org/sites/te/files/publications/TUV-Technical\\_report.pdf](http://www.transportenvironment.org/sites/te/files/publications/TUV-Technical_report.pdf).
- Kristensson, Christer Johansson. 'Real-World Traffic Emission Factors of Gases and Particles Measured in a Road Tunnel in Stockholm, Sweden.' *Atmospheric Environment* 38, no. 5 (2004): 657–73. doi:10.1016/j.atmosenv.2003.10.030.
- Lipman, Mark A. Delucchi. 'Emissions of Nitrous Oxide and Methane from Conventional and Alternative Fuel Motor Vehicles.' *Climatic Change* 53, no. 4 (2002): 477–516. doi:10.1023/A:1015235211266.
- Liu, Ying, Yi Gao, Na Yu, Chenkai Zhang, Siyao Wang, Limin Ma, Jianfu Zhao, and Rainer Lohmann. 'Particulate Matter, Gaseous and Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in an Urban Traffic Tunnel of China: Emission from on-Road Vehicles and Gas-Particle Partitioning.' *Chemosphere* 134 (September 2015): 52–59. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.03.065.
- Mamakos, Athanasios, Giorgio Martini, and Urbano Manfredi. 'Assessment of the Legislated Particle Number Measurement Procedure for a Euro 5 and a Euro 6 Compliant Diesel Passenger Cars under Regulated and Unregulated Conditions.' *Journal of Aerosol Science* 55 (January 2013): 31–47. doi:10.1016/j.jaerosci.2012.07.012.
- Miguel, Antonio H., Thomas W. Kirchstetter, Robert A. Harley, and Susanne V. Hering. 'On-Road Emissions of Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Black Carbon from Gasoline and Diesel Vehicles.' *Environmental Science & Technology* 32, no. 4 (1 February 1998): 450–55. doi:10.1021/es970566w.
- Ng, N. L., J. H. Kroll, A. W. H. Chan, P. S. Chhabra, R. C. Flagan, and J. H. Seinfeld. 'Secondary Organic Aerosol Formation from M-Xylene, Toluene, and Benzene.' *Atmos. Chem. Phys.* 7, no. 14 (24 July 2007): 3909–22. doi:10.5194/acp-7-3909-2007.
- Ntziachristos, Leonidas, John R. Froines, Arthur K. Cho, and Constantinos Sioutas. 'Relationship between Redox Activity and Chemical Speciation of Size-Fractionated Particulate Matter.' *Particle and Fibre Toxicology* 4 (7 June 2007): 5. doi:10.1186/1743-8977-4-5.
- Pang, Yanbo, Mark Fuentes, and Paul Rieger. 'Trends in the Emissions of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Light-Duty Gasoline Vehicles Tested on Chassis Dynamometers in Southern California.' *Atmospheric Environment* 83 (February 2014): 127–35. doi:10.1016/j.atmosenv.2013.11.002.



- Pillot, H. Guegan, L. Paturel, F. Cazier, J.C. Déchaux, Evelyne Combet, J.-M. André, R. Vidon, P.Tassel, A. Mercier, et al. 'Emissions unitaires de métaux et de polluants non réglementés des voitures particulières équipées ou non de filtre à particules' Rapport LTE n° 0624, Juillet 2006.
- Ravindra, K, R Sokhi, and R Vangrieken. 'Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Source Attribution, Emission Factors and Regulation.' *Atmospheric Environment* 42, no. 13 (April 2008): 2895–2921. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.12.010.
- Rehn, Lucie. 'Caractérisation et Impacts Des émissions de Polluants Du Transport Routier: Apports Méthodologiques et Cas D'études En Rhône Alpes.' Université de Grenoble, 2013. <http://hal.univ-grenoble-alpes.fr/tel-00876623/>.
- Schauer, James J., Michael J. Kleeman, Glen R. Cass, and Bernd R. T. Simoneit. 'Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 2. C1 through C30 Organic Compounds from Medium Duty Diesel Trucks.' *Environmental Science & Technology* 33, no. 10 (1 May 1999): 1578–87. doi:10.1021/es980081n.
- Schmitz, Thomas, Dieter Hassel, and Franz-Josef Weber. 'Determination of VOC-Components in the Exhaust of Gasoline and Diesel Passenger Cars.' *Atmospheric Environment* 34, no. 27 (2000): 4639–47. doi:10.1016/S1352-2310(00)00303-4.
- Shakya, Kabindra M., and Robert J. Griffin. 'Secondary Organic Aerosol from Photooxidation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons.' *Environmental Science & Technology* 44, no. 21 (1 November 2010): 8134–39. doi:10.1021/es1019417.
- Stackelberg, Katherine von, Jonathan Buonocore, Prakash V. Bhave, and Joel A. Schwartz. 'Public Health Impacts of Secondary Particulate Formation from Aromatic Hydrocarbons in Gasoline.' *Environmental Health* 12, no. 1 (20 February 2013): 19. doi:10.1186/1476-069X-12-19.
- Totton, Tim S., Dwaipayan Chakrabarti, Alston J. Misquitta, Markus Sander, David J. Wales, and Markus Kraft. 'Modelling the Internal Structure of Nascent Soot Particles.' *Combustion and Flame* 157, no. 5 (May 2010): 909–14. doi:10.1016/j.combustflame.2009.11.013.
- Wang, Xing, Dane Westerdahl, Jingnan Hu, Ye Wu, Hang Yin, Xiaochuan Pan, and K. Max Zhang. 'On-Road Diesel Vehicle Emission Factors for Nitrogen Oxides and Black Carbon in Two Chinese Cities.' *Atmospheric Environment* 46 (January 2012): 45–55. doi:10.1016/j.atmosenv.2011.10.033.
- Wang, Haikun, Changhong Chen, Cheng Huang, and Lixin Fu. 'On-Road Vehicle Emission Inventory and Its Uncertainty Analysis for Shanghai, China.' *The Science of the Total Environment* 398, no. 1–3 (15 July 2008): 60–67. doi:10.1016/j.scitotenv.2008.01.038.
- Weilenmann, Martin, Jean-Yves Favez, and Robert Alvarez. 'Cold-Start Emissions of Modern Passenger Cars at Different Low Ambient Temperatures and Their Evolution over Vehicle Legislation Categories.' *Atmospheric Environment* 43, no. 15 (May 2009): 2419–29. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.02.005.
- Westerdahl, Dane, Xing Wang, Xiaochuan Pan, and K. Max Zhang. 'Characterization of on-Road Vehicle Emission Factors and Microenvironmental Air Quality in Beijing, China.' *Atmospheric Environment* 43 (2009): 697–705. doi:10.1016/j.atmosenv.2008.09.042.
- Yamada, Hiroyuki, Kentaro Misawa, Daisuke Suzuki, Koichi Tanaka, Jun Matsumoto, Masaaki Fujii, and Kotaro Tanaka. 'Detailed Analysis of Diesel Vehicle Exhaust Emissions: Nitrogen Oxides, Hydrocarbons and Particulate Size Distributions.' *Proceedings of the Combustion Institute* 33, no. 2 (2011): 2895–2902. doi:10.1016/j.proci.2010.07.001.
- Zavala, M., S. C. Herndon, R. S. Slott, E. J. Dunlea, L. C. Marr, J. H. Shorter, M. Zahniser, et al. 'Characterization of on-Road Vehicle Emissions in the Mexico City Metropolitan Area Using a Mobile Laboratory in Chase and Fleet Average Measurement Modes during the MCMA-2003 Field Campaign.' *Atmos. Chem. Phys.* 6, no. 12 (8 November 2006): 5129–42. doi:10.5194/acp-6-5129-2006.

**Appendix A. Emission factors tables**Table A.9. NO<sub>2</sub>, black carbon and particle number emission factors.

Driving cycle	Artemis urban hot start	Artemis urban cold start	Artemis road hot start	Artemis motorway hot start	NEDC cold start
<b>Vehicle 1</b>	<b>Euro 5 Diesel additive DPF</b>				
NO <sub>2</sub> (mg/km)	185 ± 28	81 ± 20	127 ± 6	109 ± 17	23 ± 5
BC (µg/km)	1.5 ± 0.7	48-165	1.2 ± 0.4	0.7 ± 0.6	13 ± 3
PN (#/km)	~ BG	(5-20) 10 <sup>10</sup>	~ BG	(2.4 ± 1.2) 10 <sup>11</sup>	(20 ± 4) 10 <sup>9</sup>
<b>Vehicle 2</b>	<b>Euro 5 Diesel additive DPF</b>				
NO <sub>2</sub> (mg/km)	166 ± 61	49 ± 6	99 ± 21	270 ± 46	19 ± 4
BC (µg/km)	< LQ	18-69	1.2 ± 0.2	2.4 ± 2	24 ± 5
PN (#/km)	~ BG	(1.2-10) 10 <sup>10</sup>	~ BG	(3.5 ± 6) 10 <sup>11</sup>	(45 ± 9) 10 <sup>9</sup>
<b>Vehicle 3</b>	<b>Euro 4 Diesel catalysed DPF</b>				
NO <sub>2</sub> (mg/km)	98 ± 19	51 ± 21	74 ± 12	48 ± 6	22 ± 4
BC (µg/km)	53 ± 27	277 ± 70	38 ± 15	108 ± 20	93 ± 19
PN (#/km)	(4 ± 1) 10 <sup>11</sup>	(10 ± 1) 10 <sup>11</sup>	(1.4 ± 0.1) 10 <sup>11</sup>	(2.9 ± 0.4) 10 <sup>11</sup>	(4.5 ± 0.9) 10 <sup>11</sup>
<b>Vehicle 4</b>	<b>Euro 5 Diesel catalysed DPF</b>				
NO <sub>2</sub> (mg/km)	80 ± 15	74 ± 20	121 ± 35	359 ± 11	53 ± 11
BC (µg/km)	8 ± 4	13-926	2 ± 0.6	~ BG	5 ± 1
PN (#/km)	~ BG	(0.2-31) 10 <sup>11</sup>	~ BG	(3 ± 1.7) 10 <sup>11</sup>	(6 ± 1) 10 <sup>9</sup>
<b>Vehicle 5</b>	<b>Euro 4 gasoline</b>				
NO <sub>2</sub> (mg/km)	5 ± 2	4 ± 2.5	1 ± 0.2	0.3 ± 0.1	0.5 ± 0.1
BC (µg/km)	628 ± 314	965 ± 283	51 ± 90	100 ± 52	2 ± 0.5
PN (#/km)	(24 ± 7) 10 <sup>11</sup>	(35 ± 11) 10 <sup>11</sup>	(6 ± 3) 10 <sup>11</sup>	(25 ± 6) 10 <sup>13</sup>	(13 ± 3) 10 <sup>11</sup>
<b>Vehicle 6</b>	<b>Euro 5 gasoline DI</b>				
NO <sub>2</sub> (mg/km)	5 ± 2.7	5 ± 1	1 ± 0.4	0.2 ± 0.05	15 ± 3
BC (µg/km)	498 ± 249	1531 ± 207	139 ± 23	218 ± 19	---
PN (#/km)	(20 ± 6) 10 <sup>11</sup>	(56 ± 3) 10 <sup>11</sup>	(65 ± 8) 10 <sup>10</sup>	(10 ± 3) 10 <sup>11</sup>	(33 ± 7) 10 <sup>11</sup>

~ BG Near background levels

&lt; LQ Below limit of quantification

--- Not measured

Table A.10. Benzene, toluene, ethylbenzene and xylene emission factors.

Driving cycle	Artemis urban hot start	Artemis urban cold start	Artemis road hot start	Artemis motorway hot start
<b>Vehicle 1</b>	<b>Euro 5 Diesel additive DPF</b>			
Benzene ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$79 \pm 26$	$180 \pm 16$	$31 \pm 4$	$28 \pm 0.5$
Toluene ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$15 \pm 5$	$57 \pm 13$	$8 \pm 3$	$17 \pm 2$
Ethylbenzene ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$4 \pm 1$	$9 \pm 4$	$2 \pm 0.5$	$6 \pm 0.3$
m+p_xylene ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$12 \pm 4$	$26 \pm 14$	< LQ	$9 \pm 1$
o_xylene ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$5 \pm 2$	$12 \pm 5$	< LQ	$4 \pm 1$
BTEX total mass ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$115 \pm 38$	$284 \pm 52$	$41 \pm 7.5$	$64 \pm 4.8$
<b>Vehicle 2</b>	<b>Euro 5 Diesel additive DPF</b>			
Benzene ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$123 \pm 24$	$230 \pm 113$	$38 \pm 4$	$27 \pm 7$
Toluene ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$44 \pm 8$	$134 \pm 44$	$16 \pm 3$	$18 \pm 1$
Ethylbenzene ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$12 \pm 0.1$	$38 \pm 7$	$6 \pm 0.6$	$9 \pm 1$
m+p_xylene ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$35 \pm 4$	$112 \pm 24$	$13 \pm 1$	$12 \pm 1$
o_xylene ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$14 \pm 3$	$36 \pm 1$	$5 \pm 0.3$	$5 \pm 0.4$
BTEX total mass ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$228 \pm 39.1$	$550 \pm 189$	$78 \pm 8.9$	$71 \pm 6.5$
<b>Vehicle 3</b>	<b>Euro 4 Diesel catalysed DPF</b>			
Benzene ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$187 \pm 37$	$462 \pm 92$	$53 \pm 26$	$17 \pm 4$
Toluene ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$24 \pm 5$	$82 \pm 16$	$14 \pm 5$	$6 \pm 1$
Ethylbenzene ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$2.7 \pm 0.5$	$3 \pm 0.6$	$2 \pm 0.4$	$0.7 \pm 0.3$
m+p_xylene ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$7 \pm 1$	$12 \pm 2$	$6 \pm 0.1$	$2 \pm 0.9$
o_xylene ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$4 \pm 0.7$	$7 \pm 1$	$3 \pm 0.1$	$0.8 \pm 0.3$
BTEX total mass ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$224.7 \pm 44.2$	$566 \pm 111.6$	$78 \pm 31.6$	$26.5 \pm 6.5$
<b>Vehicle 4</b>	<b>Euro 5 Diesel catalysed DPF</b>			
Benzene ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$262 \pm 38$	$703 \pm 249$	$72 \pm 14$	$18 \pm 3$
Toluene ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$65 \pm 11$	$360 \pm 4$	$79 \pm 16$	$3 \pm 1$
Ethylbenzene ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$11 \pm 2$	$57 \pm 5$	$23 \pm 5$	< LQ
m+p_xylene ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$44 \pm 9$	$259 \pm 41$	$69 \pm 14$	< LQ
o_xylene ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	< LQ	$120 \pm 17$	$27 \pm 5$	< LQ
BTEX total mass ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$382 \pm 60$	$1499 \pm 316$	$270 \pm 54$	$21 \pm 4$
<b>Vehicle 5</b>	<b>Euro 4 gasoline</b>			
Benzene ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$31 \pm 7$	$50 \pm 10$	$26 \pm 9$	$683 \pm 450$
Toluene ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$38 \pm 7$	$274 \pm 154$	$61 \pm 12$	$755 \pm 422$
Ethylbenzene ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$25 \pm 2$	$205 \pm 107$	$39 \pm 3$	$180 \pm 62$
m+p_xylene ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$104 \pm 16$	$848 \pm 418$	$121 \pm 11$	$599 \pm 223$
o_xylene ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$32 \pm 4$	$328 \pm 142$	$42 \pm 6$	$207 \pm 84$
BTEX total mass ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$230 \pm 36$	$1705 \pm 831$	$289 \pm 41$	$2515 \pm 912$
<b>Vehicle 6</b>	<b>Euro 5 gasoline DI</b>			
Benzene ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$38 \pm 18$	$941 \pm 53$	$6 \pm 3$	$23 \pm 9$
Toluene ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$29 \pm 6$	$8418 \pm 375$	$37 \pm 3$	$63 \pm 15$
Ethylbenzene ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$20 \pm 8$	$3468 \pm 405$	$25 \pm 2$	$31 \pm 4$
m+p_xylene ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$88 \pm 32$	$15870 \pm 834$	$87 \pm 9$	$101 \pm 7$
o_xylene ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$23 \pm 10$	$4787 \pm 382$	$32 \pm 3$	$35 \pm 3$
BTEX total mass ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$198 \pm 74$	$33484 \pm 2049$	$187 \pm 20$	$253 \pm 38$

&lt; LQ Below limit of quantification

Table A.11. Carbonyl compound emission factors.

Driving cycle	Artemis urban hot start	Artemis urban cold start	Artemis road hot start	Artemis motorway hot start
<b>Vehicle 1</b>	<b>Euro 5 Diesel additive DPF</b>			
Formaldehyde ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$52 \pm 11$	$90 \pm 33$	$38 \pm 7$	$73 \pm 1$
Acetaldehyde ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$26 \pm 7$	$49 \pm 31$	$18 \pm 0.4$	$27 \pm 7$
Methacrolein ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	< LQ	< LQ	$9 \pm 5$	< LQ
<b>Vehicle 2</b>	<b>Euro 5 Diesel additive DPF</b>			
Formaldehyde ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$44 \pm 5$	$102 \pm 18$	$33 \pm 4$	$68 \pm 19$
Acetaldehyde ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$36 \pm 2$	$65 \pm 10$	$24 \pm 3$	$16 \pm 4$
Acetone ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$25 \pm 3$	$43 \pm 5$	$10 \pm 0.3$	$2 \pm 0.6$
Methacrolein ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	< LQ	< LQ	$2 \pm 0.4$	$4 \pm 2$
<b>Vehicle 3</b>	<b>Euro 4 Diesel catalysed DPF</b>			
Formaldehyde ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$175 \pm 12$	$1002 \pm 1$	$59 \pm 7$	$15 \pm 8$
Acetaldehyde ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$138 \pm 11$	$473 \pm 0.3$	$28 \pm 4$	$2 \pm 0.5$
Acetone ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$96 \pm 6$	$235 \pm 0.2$	$26 \pm 2$	< LQ
Propionaldehyde ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	< LQ	$6 \pm 0.1$	< LQ	< LQ
<b>Vehicle 4</b>	<b>Euro 5 Diesel catalysed DPF</b>			
Formaldehyde ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$251 \pm 31$	$843 \pm 493$	$16 \pm 1$	$12 \pm 3$
Acetaldehyde ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$169 \pm 11$	$416 \pm 225$	$10 \pm 1$	$1 \pm 0.4$
Acetone ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$131 \pm 16$	$266 \pm 148$	$7 \pm 4$	$2 \pm 0.8$
Propionaldehyde ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	< LQ	$32 \pm 13$	< LQ	< LQ
<b>Vehicle 5</b>	<b>Euro 4 gasoline</b>			
Formaldehyde ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	< LQ	< LQ	$2 \pm 0.1$	$2 \pm 0.2$
Acetaldehyde ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$18 \pm 3$	$17 \pm 5$	$10 \pm 0.4$	< LQ
Acetone ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	< LQ	< LQ	< LQ	$5 \pm 1$
<b>Vehicle 6</b>	<b>Euro 5 gasoline DI</b>			
Formaldehyde ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$7 \pm 1$	$16 \pm 2$	$3 \pm 1$	< LQ
Acetaldehyde ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$20 \pm 2$	$64 \pm 3$	< LQ	< LQ
Acetone ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$4 \pm 1$	$21 \pm 9$	< LQ	< LQ

&lt; LQ Below limit of quantification

Table A.12. PAH emission factors.

Driving cycle	Artemis urban hot start	Artemis urban cold start	Artemis road hot start	Artemis motorway hot start
Vehicle 1	Euro 5 Diesel additive DPF			
Naphthalene (gas) ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	< LQ	< LQ	< LQ	$2 \pm 0.3$
Anthracene (ng/km)	$15 \pm 0.2$	$15 \pm 0.4$	$30 \pm 3$	$8 \pm 2$
Pyrene (ng/km)	$109 \pm 19$	$129 \pm 2$	$40 \pm 3$	$23 \pm 2$
Benz[a]anthracene (ng/km)	$101 \pm 22$	$93 \pm 30$	$38 \pm 11$	$12 \pm 1$
Vehicle 2	Euro 5 Diesel additive DPF			
Naphthalene (gas) ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$21 \pm 6$	$29 \pm 9$	< LQ	$7 \pm 3$
Anthracene (ng/km)	$49 \pm 17$	$153 \pm 16$	$60 \pm 4$	$23 \pm 9$
Pyrene (ng/km)	$54 \pm 30$	$147 \pm 6$	$22 \pm 12$	$8 \pm 5$
Benz[a]anthracene (ng/km)	$116 \pm 20$	$112 \pm 2$	$41 \pm 3$	$23 \pm 6$
Vehicle 3	Euro 4 Diesel catalysed DPF			
Phenanthrene (ng/km)	$709 \pm 284$	$146 \pm 37$	$124 \pm 44$	$85 \pm 20$
Vehicle 4	Euro 5 Diesel catalysed DPF			
Naphthalene (gas) ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	< LQ	$36 \pm 3$	$19 \pm 14$	$1 \pm 0.7$
Phenanthrene (ng/km)	< LQ	< LQ	$63 \pm 10$	$46 \pm 22$
Vehicle 5	Euro 4 gasoline			
Naphthalene (gas) ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$35 \pm 7$	$144 \pm 26$	$7 \pm 2$	$5 \pm 1$
Naphthalene (ng/km)	< LQ	< LQ	< LQ	$151 \pm 5$
Phenanthrene (ng/km)	$2 \pm 0.2$	$943 \pm 94$	< LQ	$22 \pm 2$
Anthracene (ng/km)	< LQ	$137 \pm 14$	< LQ	$9 \pm 5$
Pyrene (ng/km)	$2 \pm 0.2$	$63 \pm 6$	< LQ	$14 \pm 0.1$
Benz[a]anthracene (ng/km)	< LQ	$80 \pm 8$	< LQ	$9 \pm 6$
Benzo[b+j]fluoranthene (ng/km)	< LQ	< LQ	< LQ	$53 \pm 5$
Vehicle 6	Euro 5 gasoline DI			
Naphthalene (gas) ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	$38 \pm 4$	$47 \pm 25$	$28 \pm 13$	$19 \pm 13$
Phenanthrene (ng/km)	< LQ	< LQ	< LQ	$66 \pm 34$

&lt; LQ Below limit of quantification

## Appendix B. Comparison of PAH, BTEX, and carbonyl compound emission factors to pre-Euro to Euro 3 vehicles (literature)

Aldehyde emissions: Figure R1 below shows the aldehyde emission factors for the dynamometer tests conducted during the urban hot-start driving cycle. We observed a significant decrease in aldehyde emissions compared to Caplain et al. (2006) and Rehn (2013). The aldehyde emissions from the gasoline vehicles decreased from 12 mg/km for the Euro 1 vehicles to 1 mg/km for the Euro 4 vehicles. The aldehyde emissions from the Diesel vehicles decreased from 30 mg/km for the pre-Euro vehicles to 0.5 mg/km for the Euro 4 vehicles.

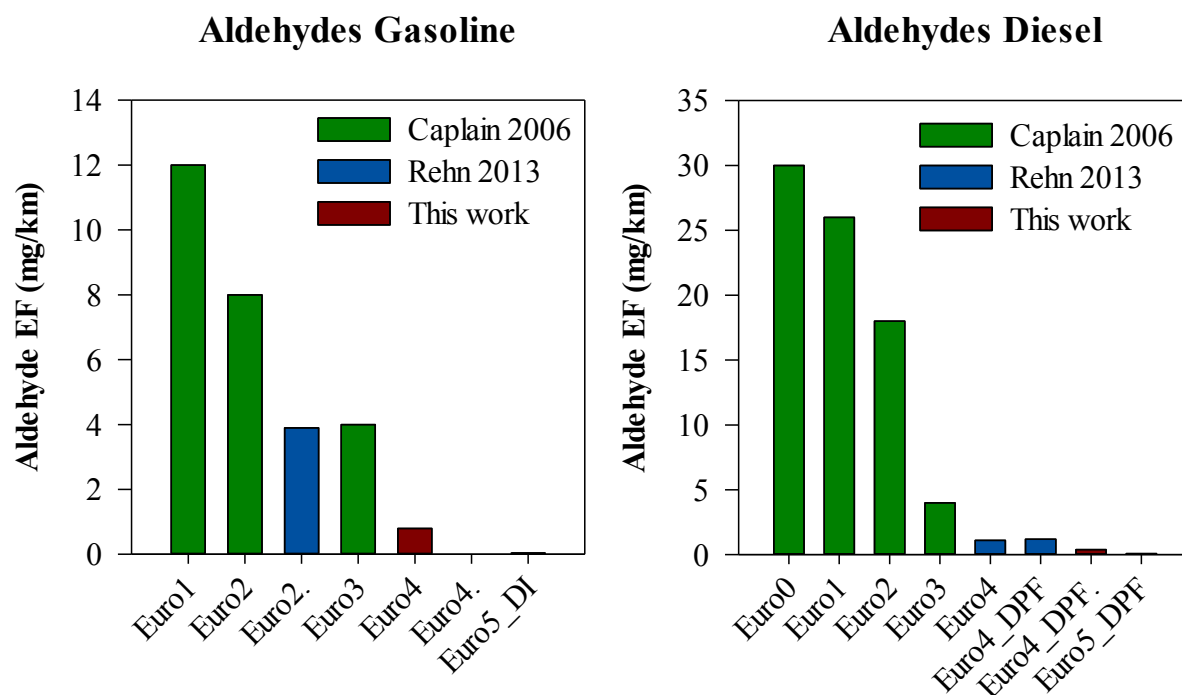


Figure R 1. Comparison between the aldehyde emission factors (EF) for gasoline vehicles (left) and Diesel vehicles (right) in this paper (red bar) and the findings of Rehn (2013) (blue bar) and Caplain (2006) (green bar).

PAH emissions: Figure R2 below shows the PAH emission factors for the dynamometer tests conducted during the urban hot-start driving cycle. We observed a significant decrease in PAH emissions compared to Pillot et al. (2006) and Rehn (2013). PAH Diesel emissions decreased from 17  $\mu\text{g}/\text{km}$  for pre-Euro vehicles to 1  $\mu\text{g}/\text{km}$  for Euro 3 vehicles and remained below 0.2  $\mu\text{g}/\text{km}$  for Euro 5 vehicles. PAH gasoline emissions were quite low (below 8 ng/km) and close to the detection limit.

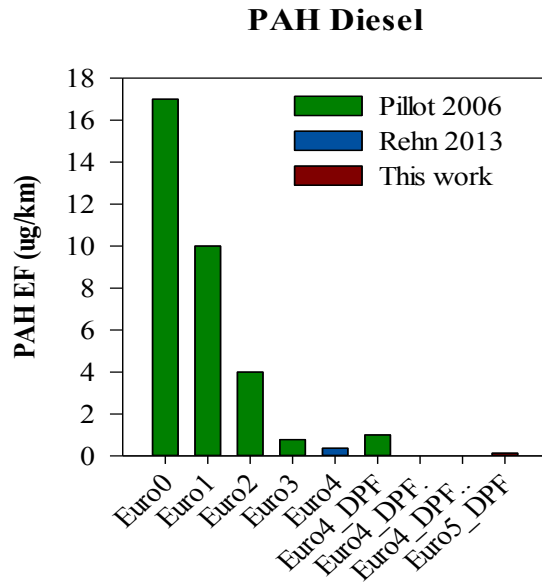


Figure R 2. Comparison between the PAH emission factors (EF) for Diesel vehicles in this paper (red bar) and the findings of Rehn (2013) (blue bar) and Pilot (2006) (green bar).

BTEX emissions: Figure R3 below shows the BTEX emission factors for the dynamometer tests conducted during the urban hot-start driving cycle. BTEX emissions decreased from 4.5 mg/km for pre-Euro vehicles to less than 0.5 mg/km for Euro 3 Diesel vehicles (Pilot et al., 2006; Liu et al., 2015 and Rehn, 2013), and to less than 0.3 mg/km for Euro 4 and Euro 5 Diesel vehicles. BTEX emissions for gasoline vehicles decreased from 30 mg/km for Euro 1 vehicles to 0.5 mg/km for Euro 5 vehicles.

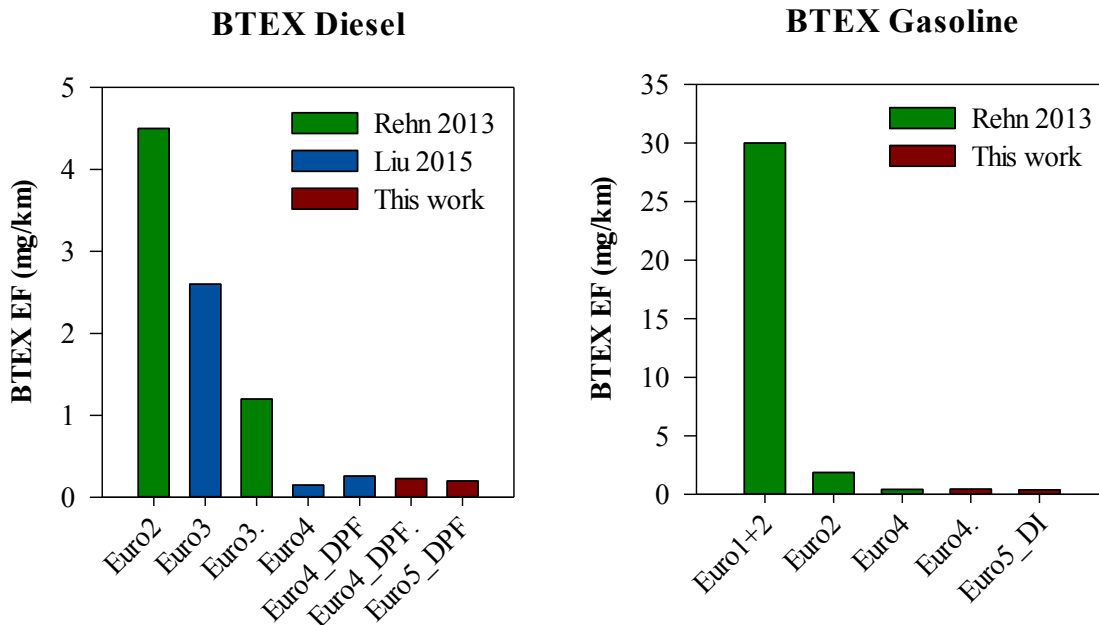


Figure R 3. Comparison between the BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene and xylene) emission factors (EF) for Diesel vehicles (left) and gasoline vehicles (right) in this paper (red bar) and the findings of Rehn (2013) (green bar) and Liu (2015) (blue bar).

## Table of Contents

### Figures

Figure 1. BC/PN and BC/PM <sub>10</sub> correlations for gasoline (a and b) and Diesel vehicles (c and d). BC: black carbon; PN: particle number; PM <sub>10</sub> : particle mass with particle diameter below 10 µm. ....	7
Figure 2. BTEX mass composition from Diesel and gasoline emissions with the Artemis motorway (MW) and Artemis urban (URB) hot/cold start driving cycle. ....	9
Figure 3. Comparison of (a) particle number, (b) NO <sub>2</sub> , (c) BTEX, and (d) carbonyl compounds between the Artemis urban hot start and motorway driving cycles. No. 1: Euro 5 DPF add 1; No. 2: Euro 5 DPF add 2; No. 3: Euro 5 DPF cat; No. 4: Euro 4 DPF cat; No. 5: Euro 4 gasoline; No. 6: Euro 5 G-DI. ....	11
Figure 4. Comparison of cold-start and hot-start emissions recorded during the Artemis urban test cycle. (a) Particle number; (b) NO <sub>2</sub> ; (c) Total BTEX; (d) carbonyl compounds. No. 1: Euro 5 DPF add 1; No. 2: Euro 5 DPF add 2; No. 3: Euro 5 DPF cat; No. 4: Euro 4 DPF cat; No. 5: Euro 4 gasoline; No. 6: Euro 5 G-DI. ....	12
Figure 5. Nitrogen dioxide emissions as a function of the Artemis urban hot start sub-cycles for the Diesel vehicles. (a) Vehicle No. 1: Euro 5 DPF add 1; (b) vehicle No. 2: Euro 5 DPF add 2; (c) vehicle No. 3: Euro 5 DPF cat; (d) vehicle No. 4: Euro 4 DPF cat. Histogram: NO <sub>2</sub> emissions for each sub-cycle. Dotted line: average emissions for the entire Artemis urban hot-start driving cycle. ....	13
Figure 6. Distribution of particle numbers as function of their size. Emissions measured with the Artemis urban cold start and Artemis motorway driving cycles. (a) Vehicle No. 1: Euro 5 DPF add 1; (b) Vehicle No. 4: Euro 4 DPF cat; (c) Vehicle No. 5: Euro 4 gasoline and (d) Vehicle No. 6: Euro 5 G-DI. ....	15
Figure 7. Particle number emission profiles during DPF regeneration during the (a) Artemis motorway cycle and (b) at 70 km/h steady speed. ....	16
Figure 8. Particle number distribution as a function of size for Diesel emissions during the particulate filter regeneration. ....	16
Figure R 1. Comparison between the aldehyde emission factors (EF) for gasoline vehicles (left) and Diesel vehicles (right) in this paper (red bar) and the findings of Rehn (2013) (blue bar) and Caplain (2006) (green bar). ....	25
Figure R 2. Comparison between the PAH emission factors (EF) for Diesel vehicles in this paper (red bar) and the findings of Rehn (2013) (blue bar) and Pillot (2006) (green bar). ....	26
Figure R 3. Comparison between the BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene and xylene) emission factors (EF) for Diesel vehicles (left) and gasoline vehicles (right) in this paper (red bar) and the findings of Rehn (2013) (green bar) and Liu (2015) (blue bar). ....	26



**Tables**

Table 1. Technical characteristics of the tested vehicles.....	3
Table 2. Experimental conditions and pollutant measurements.....	4
Table 3. Fuel composition for all the tested vehicles.....	4
Table 4. Analytical methods for BTEX, carbonyl compounds, and PAH samples in gas and particulate phase with quantification limit and uncertainty.....	6
Table 5. BTEX and benzene emission factors for the vehicles tested with the Artemis driving cycles..	8
Table 6. Main characteristics of the Artemis urban sub-cycles.....	12
Table 7. NO <sub>2</sub> /NO <sub>x</sub> ratios for gasoline and Diesel vehicles with the five studied driving conditions. ...	14
Table 8. Ratio between C <sub>black</sub> and C <sub>brown</sub> measurements.....	14
Table A.10. NO <sub>2</sub> , black carbon and particle number emission factors.....	21
Table A.11. Benzene, toluene, ethylbenzene and xylene emission factors.....	22
Table A.12. Carbonyl compound emission factors.....	23
Table A.13. PAH emission factors.....	24

**IV.3 Article # 2 Euro 6 Unregulated Pollutant Characterization and Statistical Analysis of After-Treatment Device and Driving-Condition Impact on Recent Passenger-Car Emissions**

**Euro 6 Unregulated Pollutant Characterization and Statistical Analysis of After-Treatment Device and Driving-Condition Impact on Recent Passenger-Car Emissions**

Simon Martinet,<sup>†</sup> Yao Liu,<sup>\*,†</sup> Cédric Louis,<sup>†,‡</sup> Patrick Tassel,<sup>†</sup> Pascal Perret,<sup>†</sup>  
Agnès Chaumond,<sup>†</sup> and Michel André<sup>†</sup>

<sup>†</sup> Transport and Environment Laboratory, IFSTTAR, 69675 Bron, France

<sup>‡</sup> French Environment and Energy Management Agency, ADEME, 49004 Angers, France

Référence :

Martinet, Simon, Yao Liu, Cédric Louis, Patrick Tassel, Pascal Perret, Agnès Chaumond, and Michel André. '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, no. 10 (16 May 2017) : 5847–55. doi :10.1021/acs.est,7b00481.

# **Euro 6 unregulated pollutant characterization and statistical analysis of the impact of aftertreatment devices and driving conditions on recent passenger cars emissions**

Simon Martinet<sup>a</sup>, Yao Liu<sup>a,\*</sup>, Cédric Louis<sup>a,b</sup>, Patrick Tassel<sup>a</sup>, Pascal Perret<sup>a</sup>, Agnès Chaumond<sup>a</sup>,  
Michel André<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Transport and Environment Laboratory, IFSTTAR, 69675 Bron, France

<sup>b</sup>French Environment and Energy Management Agency, ADEME, 49004 Angers, France

\* Corresponding author: [yao.liu@ifsttar.fr](mailto:yao.liu@ifsttar.fr). 25 avenue François Mitterrand, 69675 Bron, France

## **Abstract**

This study aims to measure and analyze unregulated compound emissions for two Euro 6 diesel and gasoline vehicles. The vehicles were tested on a chassis dynamometer under various driving cycles: Artemis driving cycles (urban, road and motorway), the New European Driving Cycle (NEDC) and the World Harmonized Light-Duty Test Cycle (WLTC) for Europe, and world approval cycles. The emissions of unregulated compounds — such as total particle number (PN) (over 5.6 nm), black carbon (BC), NO<sub>2</sub>, BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene and xylene), carbonyl compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) — were measured with several on-line devices and different samples were collected using cartridges and quartz filters. Furthermore, a preliminary statistical analysis was performed on eight Euro 4-6 diesel and gasoline vehicles to study the impacts of driving conditions and aftertreatment and engine technologies on emissions of regulated and unregulated pollutants. The results indicate that urban conditions with cold start induce high emissions of BTEX and carbonyl compounds. Motorway conditions are characterized by high emissions of particle numbers and CO, which mainly induced by gasoline vehicles. Compared with gasoline vehicles, diesel vehicles equipped with catalyzed or additive DPF emit fewer particles but more NO<sub>x</sub> and carbonyl compounds.

## **Keywords**

Regulated and unregulated pollutants; Emission factors; Euro 6 vehicles; Chassis dynamometer; Driving conditions; Aftertreatment systems

## Abbreviation list

DPF	Diesel Particulate Filter
DI	Direct Injection
NEDC	New European Driving Cycle
WLTC	World harmonize Light-duty Test Cycle
PN	Particle Number
BC	Black Carbon
BTEX	Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbon
DOC	Diesel Oxidation Catalyst
SCR	Selective Catalytic Reduction
TWC	Three-Way Catalyst
PCA	Principal Component Analysis
DCI	Direct Common rail Injection
CVS	Constant Volume Sampler
CPC	Condensation Particle Counter
PMP	Particle Measurement Program
ELPI	Electrical Low Pressure Impact
FMPS	Fast Mobility Particle Sizer
AE	Aethalometer
ArtUrb C	Artemis Urban with Cold start
ArtUrb H	Artemis Urban with Hot start
ArtROAD	Artemis Rural
ArtMW	Artemis Motorway
Add DPF	Additive DPF
Cat DPF	Catalyzed DPF

## Introduction

Road transportation (more particularly, light-duty vehicles) is one of the main causes of air pollution. In urban areas, road traffic represents the main source of emissions of regulated pollutants as well as unregulated pollutants, such as BTEX, PAHs, and carbonyl compounds (1). Several of these pollutants have an important role in climate change while others could lead to serious negative impacts on human health (2-4).

To reduce road traffic emissions, the European Union is imposing increasingly stringent emission limits for regulated compounds. Various aftertreatment devices — such as the diesel oxidation catalyst (DOC), the diesel particulate filter (DPF), the selective catalytic reduction (SCR) or NO<sub>x</sub> trap and the three-way catalyst (TWC) — are being used to bring the pollutant emissions below regulatory levels (5-7). Although these technologies make it possible to significantly reduce regulated compound emissions, they affect some emissions of pollutants. Catalyzed or additive DPF reduce particle mass emission, with efficiency near 100%, but they might induce an increase of fine and ultrafine particle emissions, and affect NO<sub>2</sub>, volatile organic compound, PAH, BTEX, and black carbon (BC) emissions (8-15). The actual impacts of these aftertreatment technologies on unregulated pollutant emissions are not fully known (13, 16-20). The recent study by Louis et al. (14) showed that catalysed DPF vehicles emitted about 3 to 10 times more carbonyl compounds and particles than additive DPF vehicles, respectively, during urban driving cycles, while additive DPF vehicles emitted 2 and 5 times more BTEX and carbonyl compounds during motorway driving cycles.

Vehicle emissions are also affected by driving conditions. In the case of diesel vehicles, urban driving conditions or high engine RPM (revolutions per minute) involves high emissions of CO, NO<sub>x</sub> and HC compared to a steady speed profile or low engine speed (21-23). For gasoline vehicles, cold start and high-speed conditions induce high emissions of the same compounds (21-25). For urban driving conditions, diesel vehicles emit more NO<sub>x</sub> during hot start compared to cold start (13, 14). Various studies also show that cold start results in significant emissions of BC, PAHs, BTEX and aldehyde (9, 12, 14, 21, 24-28) compared to urban hot start. A vehicle running low speed produces high PAH and carbonyl compound emissions while a vehicle running at high speed produces high particulate emissions (12, 26-28). Emission factors of unregulated compounds reported in the aforementioned papers have been measured with Euro 1 to Euro 5 diesel and gasoline vehicles with a relatively small number of vehicle samples: six Euro 4–5 vehicles by Louis et al. (15), four Euro 2–4 vehicles by Rehn (25), and 25 Euro 1–3 vehicles by Caplain et al. (26). Emissions of unregulated compounds by Euro 6 vehicles have not been yet measured. Moreover, unregulated compound emission factors were often measured under Artemis driving conditions. Impacts of the WLTC (World Harmonize Light-Duty Test Cycle, future world approved driving cycle) on such emissions have not been studied to date.

In this paper, two recent in-use Euro 6 vehicles – diesel with catalyzed DPF and NO<sub>x</sub> trap and gasoline direct injection (DI) with propulsion engine – were tested under Artemis urban, road and motorway, WLTC, and NEDC (New European Driving Cycle) driving cycles. Unregulated compound emissions were measured to improve knowledge on their emissions under different driving conditions and supplement the emission factor database used by diverse emission models. Furthermore, Clairotte et al. used the Principal Component Analysis (PCA) statistical analysis method for two mopeds (31) and two light duty flexible-fuel vehicles (19) to investigate the impact of driving conditions on vehicle emissions. This method makes it possible to analyze the effects of low temperature on cold start gaseous emissions and deeply characterize online emission patterns. Our research thus used preliminary PCA to study the impacts of technologies and driving conditions on regulated and unregulated emissions of pollutants from eight Euro 4–6 diesel and gasoline vehicles tested in this research and previous studies (15).

## 1. Materials and Methods

### 1.1. Characteristics of the vehicles

One Euro 6 gasoline vehicle with a direct injection system, TWC, and propulsion engine (Vehicle 1) and one Euro 6 diesel vehicle with DOC, catalyzed DPF, and NO<sub>x</sub> trap (Vehicle 2) were tested. The propulsion engine was located at the rear of the rear-wheel drive vehicle. The technical characteristics of the two Euro 6 vehicles are given in Table 1.

**Table 1. Technical characteristics of tested Euro 6 diesel and gasoline vehicles**

Vehicle	No. 1	No 2
<b>Size class</b>	0.9 DI	1.5 DCI
<b>Technology</b>	Gasoline	Diesel
<b>Standard</b>	Euro 6b	Euro 6b
<b>Engine capacity (cm<sup>3</sup>)</b>	999	1461
<b>Empty weight (kg)</b>	864	1087
<b>Mileage (km)</b>	2164	4700
<b>Gearbox type</b>	Manual (5)	Manual (5)
<b>Aftertreatment systems</b>	TWC	DOC + Catalyzed DPF + NO <sub>x</sub> trap
<b>Registration date</b>	12/11/2015	12/31/2015
<b>Test date</b>	03/31/2016	04/14/2016

### 1.2. Experimental set-up

Vehicle emissions were measured on the chassis dynamometer at the Transport and Environment Laboratory (LTE) of the French Institute of Science and Technology for Transport, Development and Networks (IFSTTAR). Exhaust gas was collected at the outlet of the tailpipe, and sent through the constant volume sampler (CVS) to be diluted with filtered air. Pollutant emissions were measured at the outlet of the CVS by various on-line gas and particulate analyzers and were sampled on various filters and cartridges for off-line analysis.

Measurements were performed for five different driving cycles — NEDC, European approval cycle, WLTC, world approval cycle, and Artemis urban, road and motorway driving — cycles that are more representative of real-world driving conditions (29, 30). The characteristics of the driving cycles are given in Table 2. Each cycle was repeated two to six times under the same experimental conditions in order to check the emission level and exclude high emission vehicles. The only exception was NEDC, for which only one measurement was conducted for each vehicle. All the experiments (this research and previous studies) were performed using commercial fuel (less than 10 ppm sulfur content) from the same filling station to minimize the impact of fuel composition on emissions. All the diesel and gasoline vehicles were filled with fuel meeting the requirements of EN 590 and EN 228, respectively. The detailed fuel properties are given in the Table S1 in the Supporting Information.

**Table 2. Characteristics of the driving cycles**

Cycles	Start	Mileage (km)	Duration (s)	Average speed (km/h)	CVS flow (m <sup>3</sup> /min)
NEDC	Cold	11.2	1180	34	9
WLTC	Cold	23.25	1800	47	13
Artemis Urban	Cold/Hot	4.47	921	17	9
Artemis Road	Hot	14.7	862	61	9
Artemis Motorway	Hot	23.7	736	116	13

### 1.3. Analytical methods

Concentrations of regulated compounds used in PCA analysis (Section 3.4 herein) were measured using a HORIBA analytical emissions system. The analyzer using infrared absorption principle was used to measure carbon monoxide (CO), carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), flame ionization detection to total hydrocarbon (THC) and methane (CH<sub>4</sub>) and chemiluminescence for nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) and nitrogen oxide (NO). The concentration of nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>) is determined by subtracting NO from NO<sub>x</sub>. The concentration of CO<sub>2</sub> was also measured with a MIR-2M (Multi-gas InfraRed; Environment SA), which also uses infrared absorption. Both CO<sub>2</sub> analyzers show good correlation between measurements, with a relative gap of about 2%.

The total particle number was measured with condensation particle counter (CPC, 3775 TSI). The CPC has a butanol condensation chamber enabling the detection of particles between 4 nm and 2 μm. The instrument was operated once a second at 1.5 L/min, with a concentration range of 0 to 10<sup>7</sup> particle/cm<sup>3</sup>. The Particle Measurement Program (PMP) has been proposed by the direction of Joint Research Center (JRC), a Directorate-General of the European Commission, as regulatory method for measuring particle numbers for Euro 5 and Euro 6 vehicles. PMP makes it possible to remove volatile particles with a 50% cut-point size of 23 nm. One of the main reasons for cutting volatile particles is that the measurement of non-volatile particles is more repeatable. However, studies by Louis et al. (15) showed that most particles emitted by tested Euro 4–5 vehicles were ultrafine particles with diameters of less than 23 nm. In order to obtain the fullest amount of data on total particle number emissions, the PMP was not used in this study. Furthermore, taking into account this volatile part, standard variations of particle number quantification with six repeated driving cycles ranged between 7 and 20%, which was quite low.

The particle size number distribution was measured with two different devices. The first was the Electrical Low Pressure Impactor (ELPI; DEKATI), which has 12 filter stages and determines particle number distributions from 7 nm to 10 μm. The ELPI was operated once a second at a flow rate of 10 L/min. The minimal detection limit ranged from 250 to 0.1 particles/cm<sup>3</sup> depending on the impactor stage. The second devices what the Fast Mobility Particle Sizer (FMPS; TSI), which measures the total particle number and distribution ranging from 5.6 to 560 nm, with a concentration range from 0 to 10<sup>7</sup> particle/cm<sup>3</sup> and with a flow rate of 8 L/min. The particle numbers obtained by these three devices were fairly well correlated, with a relative gap of about 20%. This gap might be explained by the fact that measurements of the size range of particles are not the same for all three devices.

The black carbon concentration was measured using an aethalometer (AE 33-7, Magee Scientific). The experimental data were collected once a second with the instrument operating at a flow rate of 5 L/min. The detection limit for 1 hour was 5 ng/m<sup>3</sup> with a concentration range of 10 to 10<sup>5</sup> ng/m<sup>3</sup>. Light attenuation was measured at seven wavelengths, from UV to IR (370, 470, 525, 590, 660, 880 and 940

nm). The 880 nm wavelength corresponding to the maximum amount of black carbon was used for black carbon quantification in this study.

Unregulated compounds, such as BTEX, carbonyl compounds and PAHs, were sampled on various cartridges or quartz filters. Emissions of three repeated Artemis cycles or two repeated WLTC cycles were sampled on one cartridge to collect enough pollutants for chemical analysis. Before each exhaust sample, one blank sample (dilution air in CVS) was collected under the same experimental conditions. Gas phase PAHs were collected with ORBO 43 cartridges. The sampling flow rate was 0.5 L/min. Particulate phase PAHs were collected on quartz filters at a flow rate of 50 L/min. BTEX were collected on Tenax cartridges at a flow rate of 0.5 L/min. Carbonyl compounds were collected on DNPH cartridges at a flow rate of 2 L/min. The cartridges and filters were analyzed by TERA-Environment, a private laboratory with standardized analytical methods (for detailed of the analytical methods see ISO-16000-6, ISO 16000-3, NIOSH 2549, NIOSH 5506 and NF X43-025) (See Table S2 in the Supporting Information). The complete list of compounds analysed using the cartridges and filters, which includes six BTEX, 11 carbonyl compounds and 16 PAHs, is given below.

- BTEX: benzene, toluene, ethylbenzene, m-xylene, p-xylene, o-xylene
- Carbonyl compounds: formaldehyde, acetaldehyde, acetone, acrolein, propionaldehyde, crotonaldehyde, methacrolein, butanal, benzaldehyde, pentanal, hexanal
- PAHs (gas and particulate phases): naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(b,j)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene, dibenz(a,h)anthracene, benzo(g,h,i)perylene, indeno(1,2,3-c,d)pyrene

#### 1.4. Statistical analysis

The impacts of driving conditions and technologies on emissions produced by two Euro 6 vehicles (tested in this study) and six Euro 4–5 vehicles (tested in previous studies by Louis et al. (15)) were investigated using a statistical analysis method, i.e., the Principal Component Analysis (PCA). The basic objective of PCA is to reduce the data set and find the best space to project the variables. This dimension reduction process creates a limited number of eigenvectors called “principal components”, which are linear combinations and explain most of the total variance of the data set. This method was used by Clairotte et al. (31) to separately analyze two motorcycles with around 20 measured pollutants. In this case, the variables corresponded to emission factors measured for 32 pollutants, cited above, and the individuals were the tested vehicles and driving cycles (Artemis urban with cold and hot start, road and motorway, NEDC). The SPAD8 software was used to create geometric interpretations between the variables and individuals from principal components. These representations allow make it possible to visually restore the relationships between the vehicles, or the driving cycles, and the emission factors (33).

Geometric representations are produced in 2D graphic form. Each dimension corresponds to one principal component representing the maximum percentage of the total variance for the variable set. Both dimensions are represented by two factorial axes. The projection of the variables according to the two dimensions produces a graphic representation called “correlation circle”. In this circle, each arrow represents a variable (an emission factor in the present case). An arrow close to the circle means that the circle can be interpreted. Any arrows that are clustered together are correlated and represent similar emission behavior. For projection of the individuals, the individuals in our case are vehicles or driving cycles, the PCA provides a factorial plan according to the same two factorial axes. In this plan,



any individuals that are clustered together have closed variable values indicating that they have similar effects on emissions. This method makes it possible to study the impacts of vehicle technologies and driving conditions on emission factors.

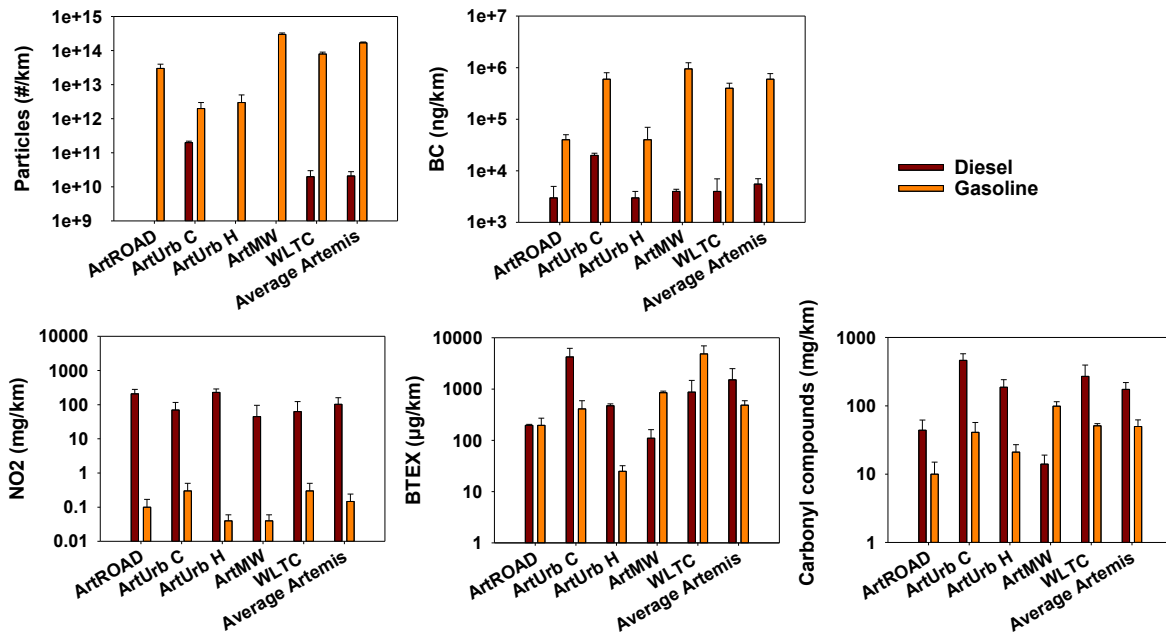
## 2. Results and Discussion

### 2.1. Euro 6 gasoline and diesel emission factors

Particles, BC, NO<sub>2</sub>, BTEX and carbonyl compound emission factors for Euro 6, gasoline and diesel, vehicles with the six driving conditions (Artemis urban cold start (ArtUrb C), Artemis urban hot start (ArtUrb H), Artemis road (ArtROAD), Artemis motorway (ArtMW), WLTC) are presented in the Figure 1.

The particle number emission factors for the gasoline vehicle varied between  $2.3 \times 10^{12}$  to  $2.9 \times 10^{14}$  #/km. The highest factors were obtained for the motorway cycle and the lowest were obtained for the urban cycle with similar emissions between hot start and cold start. Compared to the diesel vehicle equipped with DPF to emit few particles, the gasoline vehicle emitted 4 to 4500 times more particles. The gasoline vehicle emitted 10 to 30 times more BC than the diesel vehicle under Artemis urban and road driving conditions. Under the Artemis motorway and WLTC with high-speed conditions, the gasoline vehicle emitted 200 to 250 times more BC than the diesel vehicle. NO<sub>2</sub> emissions from the gasoline vehicle were low, i.e., between 0.04 and 0.3 mg/km, and were 200 to 5000 less than for the diesel vehicle (45 to 229 mg/km) depending on the driving conditions. For the unregulated compounds, the BTEX emission factors ranged from 0.03 and 4.9 mg/km for the gasoline vehicle and 0.11 and 4.2 mg/km for the diesel vehicle. For the exhaust samples, only formaldehyde, acetaldehyde and acetone were above the quantification limit that could be quantified. The diesel vehicle emitted on average 11 times more carbonyl compounds than the gasoline vehicle for all the cycles. The only exception was the motorway cycle, for which the gasoline vehicle emitted seven times more carbonyl compounds than the diesel vehicle. The concentrations of the sixteen PAHs in the particulate phase were below the detection limit for both vehicles (See Table S3 in the Supporting Information).

Generally, Artemis urban cold start induces more emissions than hot start for all the pollutants measured for both the diesel and gasoline vehicles. The diesel vehicle emitted 100 times more PN under urban cold start condition than hot start. Cold start also induced 9–16, 2.5 and 10 times more BTEX, carbonyl compound and BC emissions, respectively, than with hot start for the diesel and gasoline vehicles. However, the diesel vehicle emitted three times more NO<sub>2</sub> under urban hot start than under cold start. This same emission characteristic has been observed in other studies as well (13, 14). The high NO<sub>2</sub> emissions in urban driving conditions and the increase in the number of Euro 6 diesel vehicles in the fleet raise serious concerns about urban air quality.



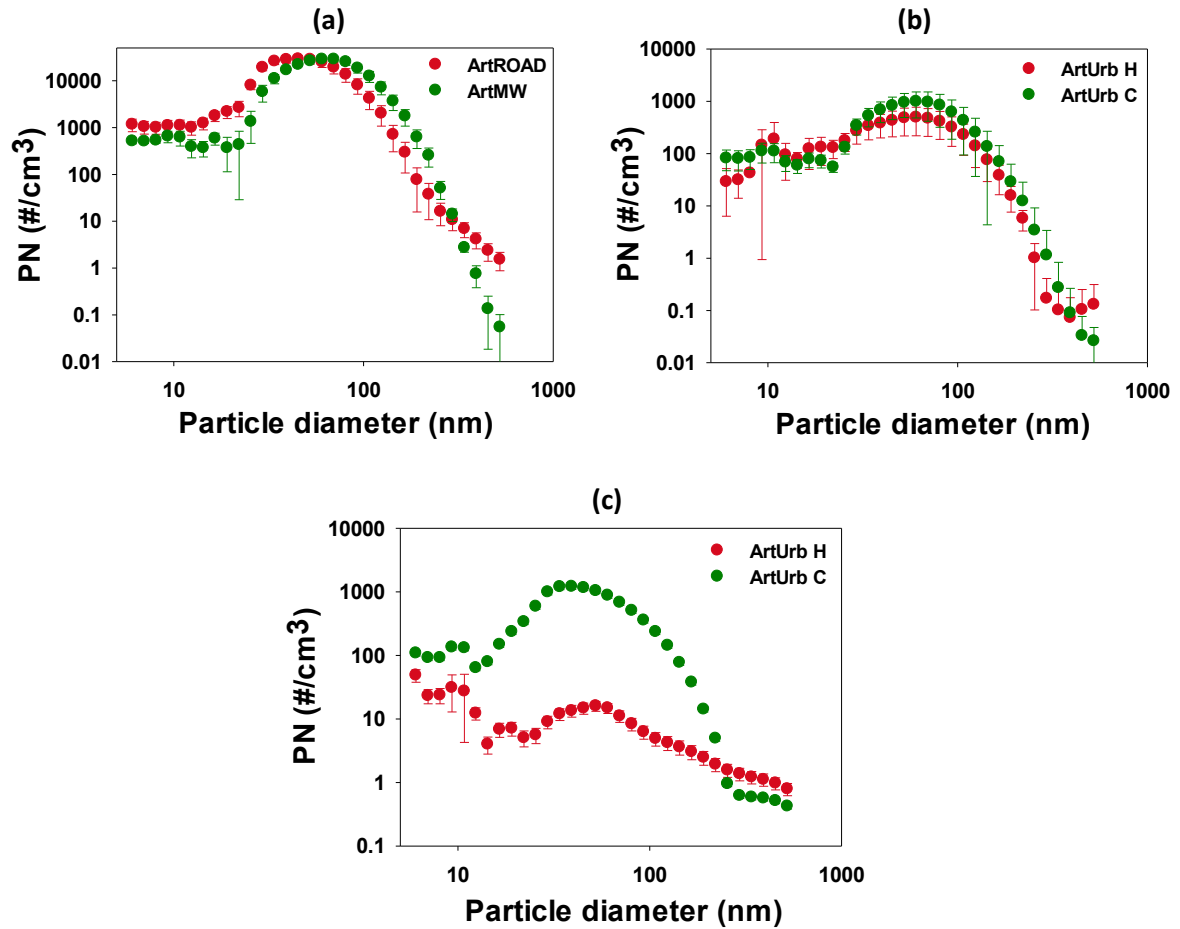
**Figure 1.** Particles, BC, NO<sub>2</sub>, BTEX and carbonyl compounds emission factors for Euro 6 diesel and gasoline vehicles.

Compared to the WLTC approval cycle, diesel emission levels of PN, BC, NO<sub>2</sub>, BTEX and carbonyl compounds are similar under the Artemis average cycles (urban cold start + road + motorway). For the gasoline vehicle, all the pollutant emissions are similar between the average Artemis and WLTC cycles. The only exception is BTEX: the WLTC cycle induced 4 to 13 times more emissions than average Artemis cycle. However, only two vehicles in this study were tested using the WLTC cycle. Further testing will have to be conducted to confirm the impact of the WLTC on emissions of unregulated pollutants.

## 2.2. Size distribution of the particle number

The particle size distributions were measured with the FMPS for all the Artemis driving cycles. Figure 2 (a) and (b) shows the particle size distributions for the gasoline vehicle under motorway and road conditions (Figure 2a) and urban conditions with hot and cold start (Figure 2b). The particle size ranged from  $22 \pm 1.4$  to  $220 \pm 15.6$  nm for all the Artemis driving cycles. The peak number concentrations were around  $45 \pm 3.6$  nm,  $70 \pm 4.7$  nm and  $60 \pm 4.7$  nm for the road, motorway and urban driving conditions, respectively.

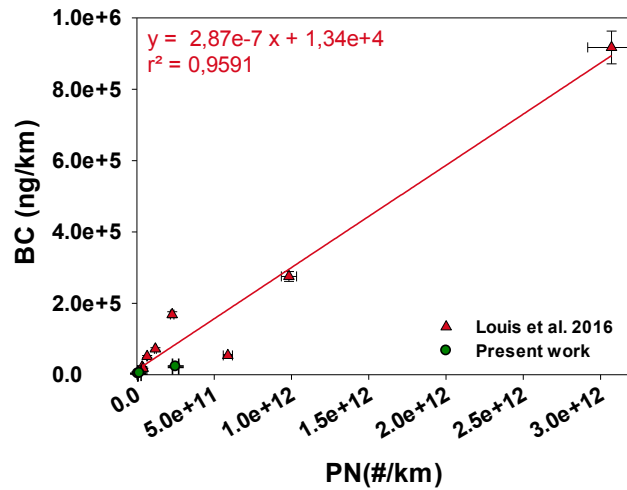
The particle emissions for the diesel vehicle were near the background level (i.e., undetectable) for Artemis road, motorway and urban with hot start (See Table S3 in the Supporting Information). Only Artemis urban cold and hot start is presented in Figure 2c. For urban cycle with cold start, the particle sizes varied between  $22 \pm 1.4$  to  $220 \pm 15.6$  nm, with two modes around  $10 \pm 0.8$  and  $40 \pm 2.5$  nm. The results also show that the particles emitted by the diesel vehicle were smaller than those emitted by the gasoline vehicle.



**Figure 2.** Particle size number distribution for the Euro 6 gasoline DI (a) and (b) and Euro 6 diesel vehicles (c). (a) The Artemis road (ArtROAD) and Artemis motorway (ArtMW) driving cycles; (b) and (c) the Artemis urban, hot and cold start (ArtUrb H/C) driving cycles.

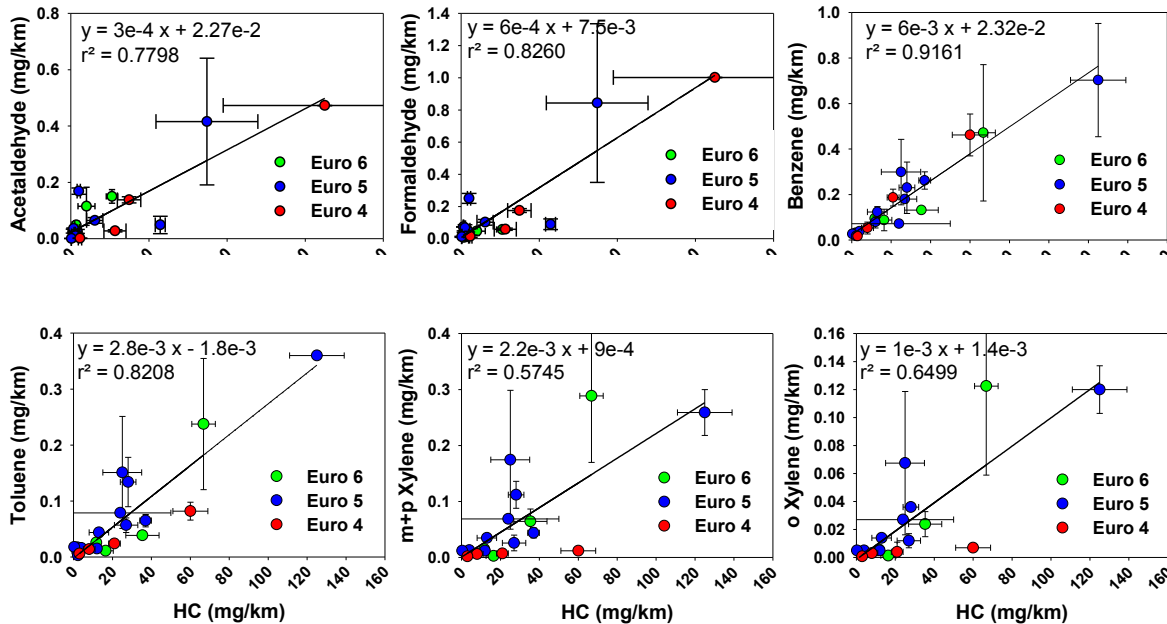
### 2.3. Pollutant correlations

The correlations between the pollutant emissions for the two Euro 6 vehicles tested in this study and the six Euro 4–5 vehicles tested in the previous research (15) were studied. However, only the emission factors of the diesel vehicles were used because the three gasoline vehicles did not show good correlations between their pollutant emissions. This is particularly true for the Euro 6 gasoline DI vehicle tested in this study and which showed very different emission behaviors. These differences in behavior may be explained by the different vehicle technologies. The Euro 6 gasoline vehicle has a propulsion engine that leads to a high exhaust temperature at the outlet of the tailpipe (up to 600 °C during the motorway phases). The Euro 4 and Euro 5 gasoline vehicles tested by Louis et al. (15) were fitted with a traction engine that led to a lower exhaust temperature (around 200 °C at the tailpipe). Ghazikhani et al. (34) showed that the increase in exhaust temperature leads to an increase in emissions of pollutant such as CO and HC.



**Figure 3.** BC/PN correlation for the Euro 6 diesel vehicle (green dots, present study) and the Euro 4 and 5 diesel vehicles (red dots) (15) for emissions measured under the Artemis urban cold start, WLTC and NEDC driving cycles.

At first, the correlations between PN and BC emissions for the diesel vehicles were studied. Figure 3 shows the PN/BC correlation obtained from the Euro 6 diesel vehicle measured in this study (green dots) and the correlation obtained by Louis et al. (15) for the Euro 4 (red dots) and 5 diesel vehicles (green dots). The PN/BC correlation of the Euro 6 diesel vehicle tested in this study follows a similar tendency, compared to the Euro 4 and 5 vehicles for the Artemis urban cold start, WLTC, and NEDC driving cycles. However, the PN and BC emissions for the Euro 6 diesel vehicle were low,



**Figure 4.** Correlations between the various pollutants measured for the Euro 4 (red dots), Euro 5 (blue dots) and Euro 6 (green dots) diesel vehicles with all Artemis, WLTC and NEDC driving cycles.

The correlations between HC and CO (regulated compounds) and unregulated pollutant emissions measured for the Euro 6 diesel vehicle (present study) and Euro 4–5 diesel vehicles (15) were also studied under the Artemis urban, cold and hot start, Artemis road, Artemis motorway, WLTC, and NEDC driving cycles. Figure 4 shows the correlations between unregulated pollutants (benzene, toluene, xylene, formaldehyde and acetaldehyde), and regulated pollutants (HC and CO). The correlations are a positive linear correlation with  $r^2$  varying from 0.57 to 0.91.

Unlike regulated compounds, emissions of unregulated compounds are not always measured on a chassis dynamometer. Based on the correlation equations given in Figure 4, it is therefore possible to estimate the emission factors of benzene, toluene, xylene, formaldehyde and acetaldehyde with HC and CO measurements for the Euro 4–6 diesel vehicles. However, these correlations only give an approximate estimation that takes into account the large standard deviation due to the high variability of emissions of regulated and unregulated compounds during cold start.

## 2.4. Preliminary PCA analysis

Principal component analysis (PCA) is performed as a preliminary method to study the impacts of driving conditions, aftertreatment, and engine technologies on pollutant emissions by analyzing the variable main trends. PCA was performed with emission factors of various gaseous and particulate pollutants measured in this study for two Euro 6 diesel and gasoline vehicles, as well as for four Euro 5 vehicles and two Euro 4 vehicles measured in previous study (15). The technical characteristics of these eight vehicles are given in the Table S4 in the Supporting Information. To build the PCA, we used either the five driving conditions (Artemis urban with cold start, urban with hot start, road, motorway and NEDC) or the eight tested vehicles as individuals, with the 32 pollutant emissions for each case (as variables) (Section 2.4 herein). The SPAD8 software was then used to perform the PCA analysis of the data set. The results showed that the first two dimensions set by PCA account for the bulk of the total variance. Therefore, in these two cases, only two dimensions were used for this preliminary study.

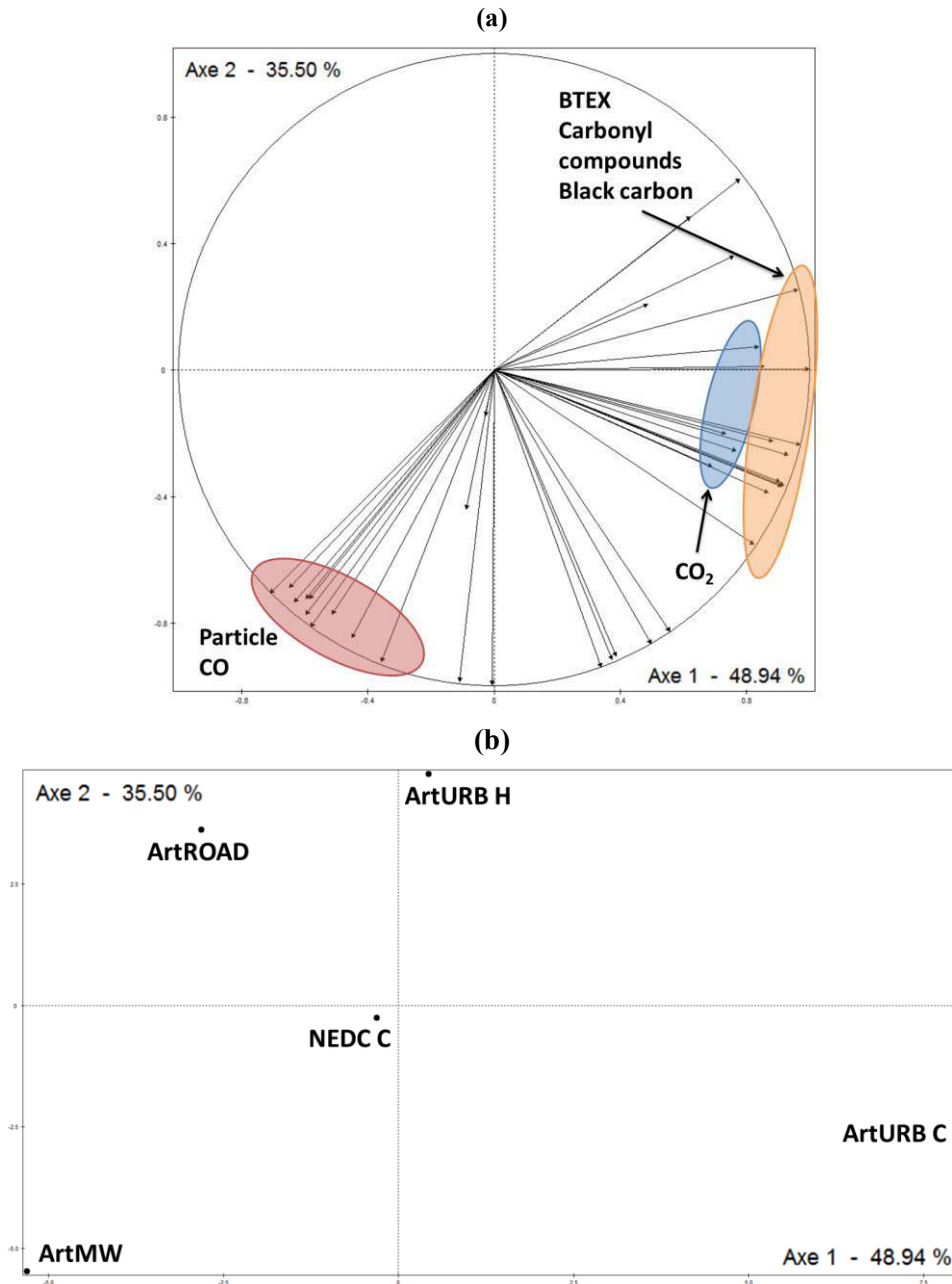
### 2.4.1. Impacts of driving conditions on pollutant emissions

The impacts of driving conditions on pollutant emissions are studied using the PCA analysis with emission factors measured under the Artemis urban cold and hot start, Artemis road, Artemis motorway, and NEDC driving cycles. Two PCA analysis were performed, one for the Euro 4–6 diesel vehicles and one for the Euro 4–6 gasoline vehicle.

For the Euro 4–6 diesel vehicles, the urban cold start driving condition produces the most important emissions of various pollutants (PN, BTEX and carbonyl compounds...) compared to other driving conditions. For the Euro 4–6 gasoline vehicles, the impacts of the driving conditions on pollutant emissions are shown in the figure 5. Figure 5a shows the projection of the variables, the measured emission factors in this case, on the two principal axes. They account for 85% of the total variance, with a strong Axis 1 (49% of the variance). Figure 5b shows the projection of the driving cycles (individuals) in the same two dimensions.

A cluster comprising BTEX, black carbon, and carbonyl compounds can be seen on the right portion of the correlation circle (Figure 5a). These compounds follow the same emission pattern and are at the same position as the Artemis urban driving cycle with cold start (Figure 5b). This observation indicates that the cold urban driving condition produces highest emissions of these compounds. Similar results were observed by Caplain et al. (26) and Louis et al. (14). Another cluster, located in the upper left portion of the correlation circle and corresponding to the Artemis motorway driving cycle, comprises particles, and CO. The motorway driving condition at high speed produces highest particle, and CO emissions. Finally, the NEDC driving cycle is in the middle of the four

Artemis driving cycles of the factorial plan. This observation indicates that cycle emissions are not correlated with the two principal axes.

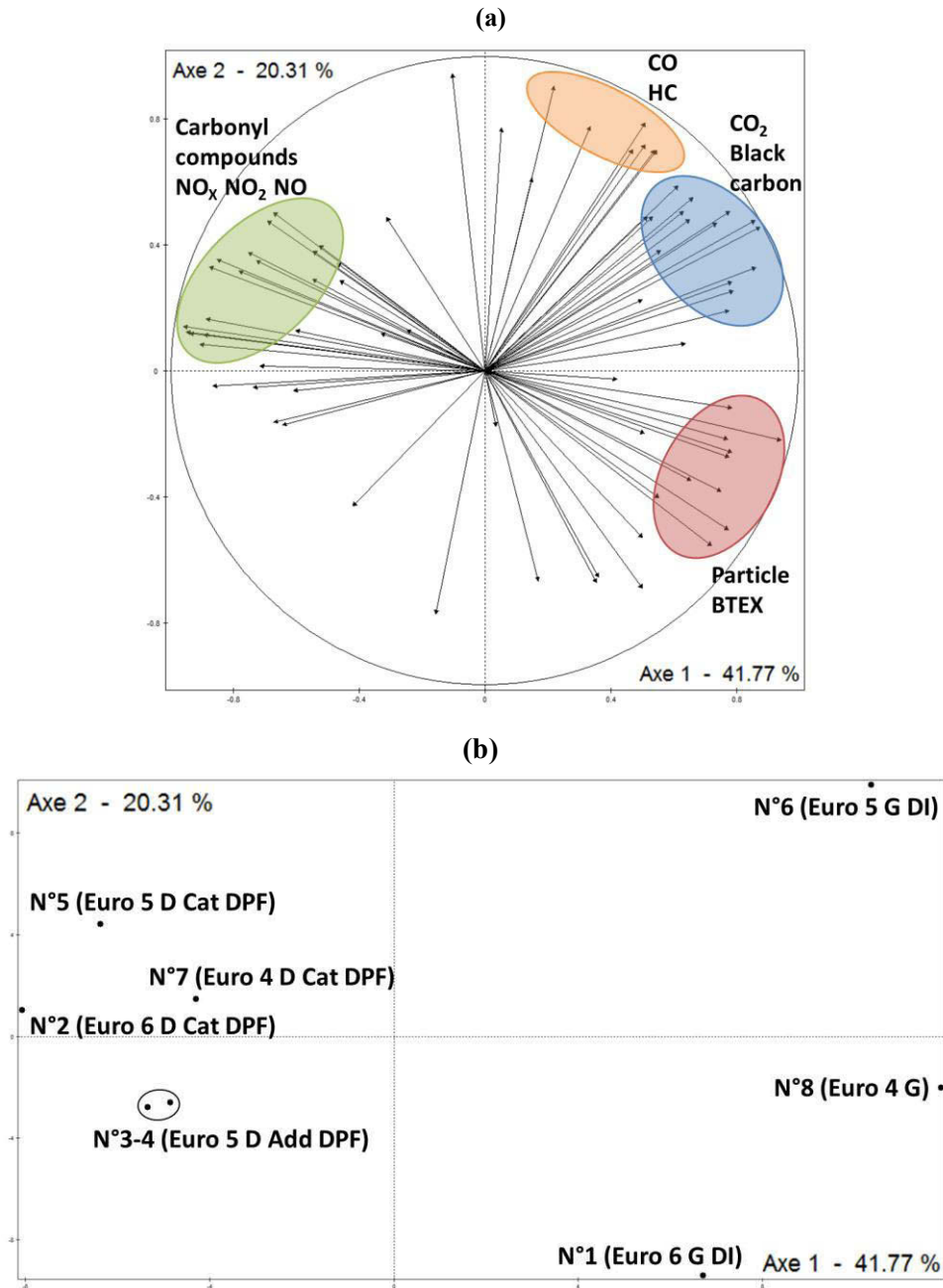


**Figure 5.** PCA performed for all the driving cycles for the Euro 4–6 gasoline vehicles, with (a) the projection of emission factors and (b) the projection of cycles.

#### 2.4.2. Impacts of aftertreatment and engine technologies on pollutant emissions

The eight vehicles tested were fitted with six different aftertreatment and engine technologies. All three of gasoline vehicles in this study were fitted with TWC. However, they had different engine technologies. The Euro 4 vehicle used an indirect injection technology, the Euro 5 vehicle used a direct injection technology and the Euro 6 used a direct injection technology with propulsion engine (located at the rear). All six diesel vehicles were fitted with DOC. Apart from this common system, the aftertreatment technologies were different. One Euro 4 vehicle and one Euro 5 vehicle had a catalyzed

DPF, two Euro 5 vehicles had an additive DPF (add DPF), and one Euro 6 vehicle had a catalyzed DPF (cat DPF) and  $\text{NO}_x$  trap.



**Figure 6.** PCA performed for all the driving cycles and all the vehicles, with (a) the projection of emission factors and (b) the projection of vehicles.

To study the effects of vehicle technologies on the pollutant emissions, we performed PCA using the emission factors measured for all the vehicles with all the Artemis and NEDC driving cycles as variables, and the eight tested vehicles as individuals. Figure 6 shows the projection of the variables (Figure 6a) and individuals (Figure 6b) on the two principal axes. They account for 62% of the total variance, with a strong Axis 1 (42% of the variance). On the factorial plan, the diesel and gasoline vehicles are separated into two clusters. The gasoline vehicles are in the right portion of the plan and the diesel vehicles are in the left portion. In the case of the diesel vehicles, the two Euro 5 with

additive DPF were clustered together and located at left bottom of the vehicle projection. In contrary, the three diesel vehicles with catalysed DPF located at top left of the plan. All three gasoline vehicles tested were located at different places: Euro 6 DI at right bottom; Euro 4 at right axis; and Euro 5 DI at top right.

The cluster on the left portion of the correlation circle comprises  $\text{NO}_x$  and carbonyl compounds. They correspond to the diesel vehicles fitted with a catalyzed DPF that meet Euro 4–6 standards which are characterized by higher emissions of these compounds. The Euro 6 Catalyzed DPF diesel vehicle with  $\text{NO}_x$  trap is located at the leftmost portion of the plan, indicating that this vehicle produces higher  $\text{NO}_x$  emissions. Such high emissions were also observed Ntziachristos et al. (35) under the WLTC cycle and PEMS measurements, between 100 and 1100 mg/km with high uncertainties. Two clusters at the upper right portion comprise CO and HC and black carbon and  $\text{CO}_2$ , respectively. The cluster at the lower right portion comprises particles and BTEX. These various compounds are emitted in greater quantities by the Euro 4–6 gasoline vehicles compared to the diesel vehicles.

This preliminary PCA analysis shows the possibility of studying the impacts of driving conditions and technologies on emissions using a statistical method. However, the number of samples remains small and does not comprise all vehicle technologies. A detailed discussion is presented in the Section 4 herein.

## 2.5. Discussion

This paper aims to measure emissions of unregulated compounds from Euro 6 vehicles that are never measured in order to improve knowledge about their emissions under different driving conditions, and to supplement the first data for the emission factor inventory used by various emission models (HBEFA, COPERT IV). This paper also attempts to show whether it is possible to use PCA statistical analysis to investigate the impacts of aftertreatment technologies and driving conditions on vehicle emissions.

One Euro 6 diesel vehicle and one gasoline vehicle were tested on a chassis dynamometer for real-world Artemis, WLTC, and NEDC driving cycles. Emission factors of particles, black carbon,  $\text{NO}_2$ , BTEX, PAH and carbonyl compounds for these vehicles were determined. The results show that diesel produces 200 to 5000 times more of  $\text{NO}_2$  emissions and 4 to 4500 times less of PN emissions than gasoline vehicle. Moreover, the Euro 6 diesel vehicle emits four times more carbonyl compounds than the Euro 6 gasoline vehicle. Compared to the Artemis urban hot start, Artemis urban cold start produces 100, 9–16, 2.5, and 10 times more PN, BTEX, carbonyl compounds, and BC emissions, respectively, and three times less  $\text{NO}_2$  emissions than Artemis urban hot start for both the diesel and gasoline vehicles. Compared to the WLTC approval cycle, diesel emission levels of PN, BC,  $\text{NO}_2$ , BTEX and carbonyl compounds are similar under the Artemis average cycles (urban cold start + road + motorway). For the gasoline vehicle, all the pollutant emissions are similar between the average Artemis and WLTC cycles. The only exception is BTEX: the WLTC cycle induced 4 to 13 times more emissions than average Artemis cycle. However, only two vehicles in this study were tested using the WLTC cycle. Further testing will have to be conducted to confirm the impact of the WLTC driving condition on emissions of unregulated pollutants. Positive linear correlations have been observed for Euro 4–6 diesel vehicles between emissions of regulated compounds (HC and CO) and unregulated compounds (black carbon, benzene, toluene, xylene, formaldehyde and acetaldehyde). These correlations show that is possible to estimate some of the unregulated compounds that are not always measured as a function of regulated compound emissions. These correlations only provide an approximate estimation that takes into account the large standard deviation.



PCA statistical analysis has been used as a preliminary method to see the possibility to investigate the impact of aftertreatment device and driving condition on pollutant emissions of eight vehicles with seven different technologies tested in this work and our previous work. With our PCA analysis, we show that the Euro 4–6 gasoline vehicles are characterized by higher particle number emission and lower NO<sub>x</sub> emission comparing to Diesel DPF vehicles. This statistical analysis with our data set is in agreement with Bach et al. (13), Alves et al. (23) and Louis et al. (15). They observed that Euro 4–5 gasoline vehicles emit around 100 times more particles and around 10 times less NO<sub>x</sub> comparing to the Euro 4–5 diesel equipped with DPF. The PCA analysis of the driving conditions showed that the urban driving conditions with cold start produce significant PN, BTEX, and carbonyl compound emissions compared to hot start for the Euro 4–6 diesel vehicles. This is confirmed by the results of Louis et al. (15), Caplain et al. (26) and Joumard et al. (21). The PCA showed that high-speed driving conditions (motorway) produce significant CO and PN emissions compared to low-speed driving conditions (urban) mainly induce by the gasoline vehicles. This is in agreement with Huang et al. (22). They observed that the urban driving condition with cold start emits around 2 to 150 times more BTEX and around two times more carbonyl compounds compared to the urban driving condition with hot start. For the impacts of aftertreatment and engine technologies, the PCA showed that diesel vehicles equipped with additive and catalyzed DPF emit few particles. Two different DPF technologies exhibit slightly different emission behaviors. The Euro 6 vehicle fitted with a NO<sub>x</sub> trap emitted the most NO<sub>x</sub>. The three gasoline vehicles, which are located opposite the diesel vehicles on the factorial plan, emit little NO<sub>x</sub>, but more particles, black carbon, BTEX, CO, HC, and CO<sub>2</sub>. Due to different engine technologies – indirect injection for Euro 4, direct injection for Euro 5 and direct injection with a propulsion engine for Euro 6 – the three gasoline vehicles exhibit different emission behaviors. These preliminary tests showed that different vehicle technologies or driving conditions can be characterized by some key pollutants. However, these tests included a relatively low sample number and did not cover all vehicle technologies. To complete our PCA analysis, we attempted to integrate results from other studies. For example: Caplain et al. (26) tested pre-Euro to Euro 3 diesel and gasoline vehicles. They monitored 11 aldehydes and 2 ketones as pollutants under urban with hot start and motorway driving conditions. Rehn (25) tested Euro 2 to Euro 4 diesel and gasoline vehicles by measuring HC, NO<sub>x</sub>, CO, PAHs in particulate phase, BTEX, aldehydes and acetone under Artemis urban with hot and cold start, and road driving conditions. Alves et al. (23) tested Euro 3 to Euro 5 diesel and gasoline vehicles. They monitored HC, CO, NO<sub>x</sub>, and BTEX under Artemis urban with hot and cold start, and road driving conditions. However, none of the pollutants monitored in these studies were measured for all Artemis driving conditions. Moreover, the particle number, black carbon, and several organic compound emission factors were not measured for Pre-Euro to Euro 3 Diesel and gasoline vehicles. We therefore lack all the necessary data to complete our PCA data set for the same pollutants under all driving conditions or for all vehicles. The PCA analysis with integration of literature data shows that the missing data, which introduced significant bias to the PCA analysis, should be included in a future study so as to extend this statistical method to a larger vehicle population.

## Acknowledgments

This work was supported by FEVER (1366C0051) and CaPVeREA (1466C0001) projects funded by the French Environment and Energy Management Agency (ADEME).

## Supporting information available

Fuel composition for all tested vehicles (Table S1); Analytical methods for BTEX, carbonyl compounds, and PAH samples in the gas and particulate phases with quantification limit and uncertainty (Table S2); Emission factors for unregulated pollutant from Euro 6 diesel and gasoline vehicles (Table S3); Technical characteristics of the eight diesel and gasoline vehicles used for statistical analyses (Table S4). This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

## References

- [1] Ning, Z.; Wubulihairan, M.; Yang, F. PM, NO<sub>x</sub> and Butane Emissions from on-Road Vehicle Fleets in Hong Kong and Their Implications on Emission Control Policy. *Atmospheric Environment*. **2012**, 61 (December), 265–74. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.07.047.
- [2] Sydbom, A.; Blomberg, A.; Parnia, S.; Stenfors, N.; Sandström, T.; Dahlén, S.E. Health Effects of Diesel Exhaust Emissions. *European Respiratory Journal*. **2001**, 17 (4), 733–46.
- [3] Lewtas, J. Air Pollution Combustion Emissions: Characterization of Causative Agents and Mechanisms Associated with Cancer, Reproductive, and Cardiovascular Effects. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*. **2007**, The Sources and Potential Hazards of Mutagens in Complex Environmental Matrices - Part II, 636 (1–3), 95–133. doi:10.1016/j.mrrev.2007.08.003.
- [4] Amato, F.; Nava, S.; Lucarelli, F.; Querol, X.; Alastuey, A.; Baldasano, J.M.; Pandolfi, M. A. Comprehensive Assessment of PM Emissions from Paved Roads: Real-World Emission Factors and Intense Street Cleaning Trials. *Science of The Total Environment*. **2005**, 408 (20), 4309–18. doi:10.1016/j.scitotenv.2010.06.008.
- [5] Miyoshi, N.; Matsumoto, S.; Katoh, K.; Tanaka, T.; Harada, J.; Takahashi, N.; Yokota, K.; Sugiura, M.; Kasahara, K. Development of New Concept Three-Way Catalyst for Automotive Lean-Burn Engines. *SAE Technical Paper*. **1995**. <http://papers.sae.org/950809/>.
- [6] Prasad, R.; Venkateswara, R.B. A Review on Diesel Soot Emission, Its Effect and Control. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*. **2011**, 5 (2), 69–86.
- [7] Reşitoğlu, I.A.; Altinişik, K.; Keskin, A. The Pollutant Emissions from Diesel-Engine Vehicles and Exhaust Aftertreatment Systems. *Clean Technologies and Environmental Policy*. **2015**, 17 (1), 15–27.
- [8] Hall, D.E.; Doel, R.; Jørgensen, R.; King, D.J.; Mann, N.; Scorletti, P.; Heinze, P. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Automotive Exhaust Emissions and Fuels. Concawe Report. 1998, [http://www.concawe.eu/uploads/Modules/Publications/rpt\\_98-55-2004-01306-01-e.pdf](http://www.concawe.eu/uploads/Modules/Publications/rpt_98-55-2004-01306-01-e.pdf).
- [9] Sluder, C.S.; West, H.V. Catalyzed Diesel Particulate Filter Performance in a Light-Duty Vehicle. *SAE Technical Paper*. **2000**. <http://papers.sae.org/2000-01-2848/>.
- [10] Mohr, M.; Forss, A.M.; Lehmann, U. Particle Emissions from Diesel Passenger Cars Equipped with a Particle Trap in Comparison to Other Technologies. *Environmental Science & Technology*. **2006**, 40 (7), 2375–2383.
- [11] Fino, D. Diesel Emission Control: Catalytic Filters for Particulate Removal. *Science and Technology of Advanced Materials*. **2007**, 8 (1), 93–100.
- [12] Ravindra, K.; Sokhi, R.; Van Grieken, R. Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Source Attribution, Emission Factors and Regulation. *Atmospheric Environment*. **2008**, 42 (13), 2895–2921.
- [13] Bach, C.; Schreiber, D.; Alvarez, R.; Lienin, S. Characterization of exhaust gas and particle emissions of modern gasoline, diesel and natural gas vehicles. **2008**, Article Template - EMPA20080579.pdf. (s. d.).
- [14] Louis, C.; Goriaux, M.; Tassel, P.; Perret, P.; André, M.; Liu, Y. Impact of Aftertreatment Device and Driving Conditions on Black Carbon, Ultrafine Particle and NO<sub>x</sub> Emissions for Euro 5 Diesel and Gasoline Vehicles. *Transportation Research Procedia*. **2016**, 14: 3079–3088.
- [15] Louis, C.; Liu, Y.; Tassel, P.; Perret, P.; Chaumont, A.; André, M. PAH, BTEX, Carbonyl Compound, Black-Carbon, NO<sub>2</sub> and Ultrafine Particle Dynamometer Bench Emissions for Euro 4

- and Euro 5 Diesel and Gasoline Passenger Cars. *Atmospheric Environment*. **2016**, 141 (September), 80–95. doi:10.1016/j.atmosenv.2016.06.055.
- [16] Carslaw, D.C. Evidence of an Increasing NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> Emissions Ratio from Road Traffic Emissions. *Atmospheric Environment*. **2005**, 39 (26), 4793–4802.
- [17] Carslaw, D.C.; Carslaw, N. Detecting and Characterising Small Changes in Urban Nitrogen Dioxide Concentrations. *Atmospheric Environment*. **2007**, 41 (22), 4723–4733.
- [18] Weilenmann, M.; Favez, J.Y.; Alvarez, R. Cold-Start Emissions of Modern Passenger Cars at Different Low Ambient Temperatures and Their Evolution over Vehicle Legislation Categories. *Atmospheric Environment*. **2009**, 43 (15), 2419–2429.
- [19] Clairotte, M.; Adam, T.W.; Zardini, A.A.; Manfredi, U.; Martini, G.; Krasenbrink, A.; Vicet, A.; Tournié, E.; Astorga, C. Effects of Low Temperature on the Cold Start Gaseous Emissions from Light Duty Vehicles Fuelled by Ethanol-Blended Gasoline. *Applied Energy*. **2013**, 102, 44–54.
- [20] Mamakos, A.; Martini, G.; Manfredi, U. Assessment of the Legislated Particle Number Measurement Procedure for a Euro 5 and a Euro 6 Compliant Diesel Passenger Cars under Regulated and Unregulated Conditions. *Journal of Aerosol Science*. **2013**, 55 (January), 31–47. doi:10.1016/j.jaerosci.2012.07.012.
- [21] Joumard, R.; André, M.; Vidon, R.; Tassel, P.; Pruvost, C. Influence of Driving Cycles on Unit Emissions from Passenger Cars. *Atmospheric Environment*. **2000**, 34 (27), 4621–4628.
- [22] Huang, C.; Lou, D.; Hu, Z.; Feng, Q.; Chen, Y.; Chen, C.; Tan, P.; Yao, D. A PEMS Study of the Emissions of Gaseous Pollutants and Ultrafine Particles from Gasoline-and Diesel-Fueled Vehicles. *Atmospheric Environment*. **2013**, 77, 703–710.
- [23] Alves, C. A.; Lopes, D.J.; Calvo, A.I.; Evtugina, M.; Rocha, S.; Nunes, T. Emissions from Light-Duty Diesel and Gasoline in-Use Vehicles Measured on Chassis Dynamometer Test Cycles. *Aerosol Air Qual Res*. **2015**, 15, 99–116.
- [24] Westerholm, R.; Christensen, A.; Rosén, A. Regulated and Unregulated Exhaust Emissions from Two Three-Way Catalyst Equipped Gasoline Fuelled Vehicles. *Atmospheric Environment*. **1996**, 30 (20), 3529–3536.
- [25] Rehn, L. Caractérisation et impacts des émissions de polluants du transport routier : Apports méthodologiques et cas d'études en Rhône Alpes. Ph.D. Dissertation, Université de Grenoble, 2013. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00876623/document>.
- [26] Caplain, I. ; Cazier, F. ; Nouali, H. ; Mercier, A. ; Déchaux, J.C. ; Nollet, V. ; Joumard, R. ; André, J.M. ; Vidon, R. Emissions of Unregulated Pollutants from European Gasoline and Diesel Passenger Cars. *Atmospheric Environment*. **2006**, 40 (31), 5954–5966.
- [27] Devos, O.; Combet, E.; Tassel, P.; Paturel, L. Exhaust Emissions of PAHs of Passenger Cars. *Polycyclic Aromatic Compounds*. **2006**, 26 (1), 69–78.
- [28] Karavalakis, G.; Deves, G.; Fontaras, G.; Stournas, S.; Samaras, Z.; Bakeas, E. The Impact of Soy-Based Biodiesel on PAH, Nitro-PAH and Oxy-PAH Emissions from a Passenger Car Operated over Regulated and Nonregulated Driving Cycles. *Fuel*. **2010**, 89 (12), 3876–3883.
- [29] André, M. The ARTEMIS European Driving Cycles for Measuring Car Pollutant Emissions. *Science of the Total Environment*. **2004**, 334, 73–84.
- [30] André, M.; Joumard, R.; Vidon, R.; Tassel, P.; Perret, P. Real-World European Driving Cycles, for Measuring Pollutant Emissions from High-and Low-Powered Cars. *Atmospheric Environment*. **2006**, 40 (31), 5944–5953.
- [31] Clairotte, M. ; Adam, T.W. ; Chirico, R. ; Giechaskiel, B. ; Manfredi, U. ; Elsasser, M. ; Sklorz, M. ; et al. Online Characterization of Regulated and Unregulated Gaseous and Particulate Exhaust Emissions from Two-Stroke Mopeds: A Chemometric Approach. *Analytica Chimica Acta*. **2012**, 717, 28–38.
- [32] 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. Size-Resolved Density Measurements of Particle Emissions from an Advanced Combustion Diesel Engine: Effect of Aggregate Morphology. *Energy & Fuels*. **2011**, 25 (5), 1978–1988.
- [33] Lebart, L., Piron, M., Morineau, A. *Statistique exploratoire multidimensionnelle*; Dunod: Paris, 2006; p 61-130.

- [34] Ghazikhani, M.; Hatami, M.; Behrouz Safari, B.; Davood Domiri Ganji, D.D. Experimental Investigation of Exhaust Temperature and Delivery Ratio Effect on Emissions and Performance of a Gasoline–ethanol Two-Stroke Engine. *Case Studies in Thermal Engineering*. **2014**, 2, 82–90.
- [35] Ntziachristos, L.; Papadimitriou, G.; Ligterink, N.; Hausberger, S. Implications of Diesel Emissions Control Failures to Emission Factors and Road Transport NO X Evolution. *Atmospheric Environment*. **2016**, 141, 542–551.

## IV.4 Analyses complémentaires

### IV.4.1 Analyse descriptive des émissions des véhicules Euro 6

Suite à la publication de l'article # 2 sur l'impact des technologies des véhicules Euro 6, deux véhicules supplémentaires ont été testés : le véhicule N°9 (Essence Euro 6b avec système d'injection directe) et le véhicule N°10 (Diesel Euro 6b avec filtre à particule catalysé et système de piégeage des NO<sub>x</sub>). La Figure 24 vient en complément des deux articles et regroupe sur un même graphique les huit véhicules testés dans les articles précédemment cités.

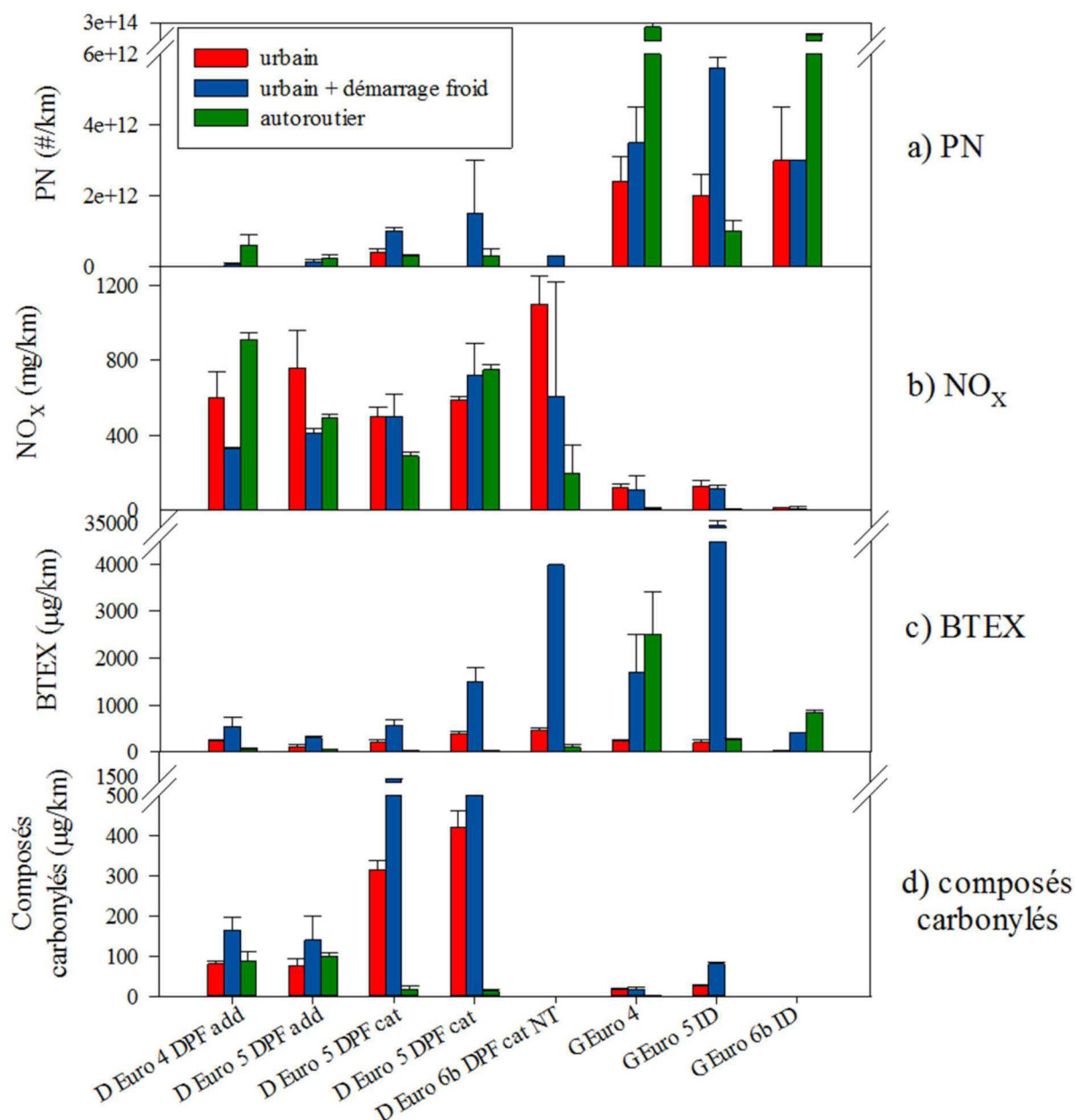


Figure 24. Description des facteurs d'émissions de PN, NO<sub>x</sub>, BTEX et composés carbonylés parmi l'ensemble des véhicules testés dans les articles # 1 et # 2.

Les résultats indiquent que le véhicule Diesel Euro 6 est celui, des huit véhicules testés, qui émet le moins de particules en nombre (inférieur à la limite de quantification). Au contraire, le véhicule essence Euro 6 avec la technologie d'injection directe du carburant émet de très fortes concentrations de particules allant de  $3 \times 10^{12}$  à  $2 \times 10^{14}$  #/km. Ces niveaux d'émissions sont identiques, voire plus élevés pour le cycle autoroutier que ceux des véhicules essence aux normes plus anciennes. Pour les émissions de NO<sub>x</sub>, le véhicule Diesel Euro 6 est le véhicule émettant les plus hauts niveaux en cycles urbains (plus de 1000 mg/km), malgré la présence d'un système de piégeage des NO<sub>x</sub>. Le véhicule essence Euro 6 présente quant à lui les émissions de NO<sub>x</sub> les plus faibles (inférieures à 15 mg/km), avec une amélioration par rapport aux véhicules essence plus anciens. Aucune différence significative n'a été observée dans les ratios d'émission de NO<sub>2</sub> sur NO<sub>x</sub> par rapport aux véhicules Euro 4 et Euro 5. Le véhicule Diesel Euro 6 émet également plus de BTEX que ces prédécesseurs lors du démarrage à froid, alors que le véhicule essence émet moins que ces prédécesseurs. Enfin, les deux véhicules Euro 6 émettent peu de composés carbonylés, moins de 1 µg/km contre 20 à 500 µg/km pour les véhicules plus anciens.

#### IV.4.2 Analyses de variance des facteurs d'émission

Une analyse de variance (ANOVA) a été effectuée pour déterminer les variables qui affectent les émissions de façon significative. L'ANOVA est complétée, lorsque les résultats sont significatifs, par un test de comparaison de moyennes afin de déterminer plus précisément de quelle manière les variables impactent les émissions. L'ANOVA a également permis de comparer les émissions des véhicules entre eux, pour identifier ceux ayant des émissions significativement différentes de l'échantillon total. L'ANOVA a été réalisée sur un échantillon de 14 véhicules comprenant les 8 véhicules présentés dans des deux premiers articles (véhicules N°1 à N°6 et N°9 et N°10) plus 6 nouveaux véhicules (véhicules N°11 à N°16).

Les facteurs d'émissions (g/km) des 15 polluants définis en début de chapitre (cf. partie I.1) ont été considérés comme les variables quantitatives dépendantes, à expliquer en fonction des 4 variables explicatives (Tableau 16).

Tableau 16. Variables explicatives définies pour l'analyse de variance.

Variables explicatives	N possibles	Valeurs nominales
Véhicule	14	N°1 à N°6 et N°9 à N°16
Motorisation	2	Diesel et Essence
Dépollution	5	filtre à particule catalysé filtre à particule additivé pas de filtre + catalyseur d'oxydation catalyseur trois voies + injection indirecte catalyseur trois voies + injection directe
Cycle	4	Artémis routier Artémis autoroutier Artémis urbain Artémis urbain avec démarrage à froid

En plus de décrire l'impact de chacune des variables sur les émissions, il est possible d'étudier les effets de combinaison de deux variables à condition qu'elles soient indépendantes entre elles. Il est possible que deux variables n'aient, séparément, pas d'impact significatif sur les émissions mais que la combinaison de ces deux mêmes variables en ait un. Les variables « Motorisation », « Dépollution » et « Véhicule » sont liées entre elles, puisque les systèmes de dépollution dépendent de la motorisation et du véhicule. En revanche, la variable « Cycle » est indépendante des 3 autres variables, ce qui permet d'étudier l'effet de 3 combinaisons de variables sur l'émission de polluants :

- Combinaison 1 : « Cycle » et « Motorisation »
- Combinaison 2 : « Cycle » et « Dépollution »
- Combinaison 3 : « Cycle » et « Véhicule »

#### IV.4.2.1 Influence de la variable « Cycle »

##### *Influence de la variable cycle sur l'échantillon total*

Les résultats de l'ANOVA indiquent que la variable « Cycle » a un effet significatif sur les émissions de l'échantillon total en PN ( $p \leq 0.050$ ), NO<sub>x</sub> ( $p \leq 0.016$ ), CO<sub>2</sub> ( $p \leq 0.001$ ), HC ( $p \leq 0.001$ ), Benzène ( $p \leq 0.001$ ), Toluène ( $p \leq 0.001$ ), Éthylbenzène ( $p \leq 0.008$ ), m+pXylène ( $p \leq 0.001$ ), oXylène ( $p \leq 0.001$ ) et Acétaldéhyde ( $p \leq 0.019$ ) (cf. Tableau 25 et Tableau 26 de l'Annexe D). Comparé à la moyenne des émissions sur l'ensemble des cycles (cf. Tableau 17), le cycle autoroutier émet plus de PN ( $3,90 \times 10^{13}$  contre  $1,50 \times 10^{13}$  #/km,  $p \leq 0,010$ ). Le cycle routier émet moins de CO<sub>2</sub> (102 contre 153 g/km,  $p \leq 0,001$ ), tandis que le cycle urbain en émet plus (178 contre 153 g/km,  $p \leq 0,008$ ). Le cycle urbain avec démarrage à froid entraîne des émissions plus élevées que la moyenne de CO<sub>2</sub> (198 contre 153 g/km,  $p \leq 0,001$ ), HC (73 contre 31 mg/km,  $p \leq 0,001$ ), Benzène (0,381 contre 0,168 mg/km,  $p \leq 0,001$ ), Acétaldéhyde (0,155 contre 0,058 mg/km,  $p \leq 0,002$ ), Éthylbenzène (0,872 contre 0,240 mg/km,  $p \leq 0,005$ ) et Formaldéhyde (0,267 contre 0,098 mg/km,  $p \leq 0,007$ ).

Tableau 17. Résultats des tests de comparaison de moyennes (test de Student) des émissions selon les cycles de conduites Artémis routier, autoroutier, urbain et urbain avec démarrage à froid, sur l'échantillon total (N=14).

Cycles	Polluants	Unité	Moyennes modalité	Écart-type modalité	Moyenne générale	Écart-type général	p-value
Autoroutier	PN	#/km	$3,90 \times 10^{13}$	$7,72 \times 10^{13}$	$1,50 \times 10^{13}$	$4,41 \times 10^{13}$	0,010*
Routier	CO <sub>2</sub>	g/km	102	12	153	43	0,001*
Urbain	CO <sub>2</sub>	g/km	178	28	153	43	0,008*
	CO <sub>2</sub>	g/km	198	29	153	43	0,001*
Urbain	HC	mg/km	73	70	31	48	0,001*
avec	Benzène	mg/km	0,381	0,304	0,168	0,230	0,001*
démarrage	Acétaldéhyde	mg/km	0,155	0,173	0,058	0,109	0,002*
à froid	Éthylbenzène	mg/km	0,872	1,410	0,240	0,795	0,005*
	Formaldéhyde	mg/km	0,267	0,382	0,098	0,220	0,007*

\* Résultats significatifs ( $p \leq 0,05$ ).

### *Influence des combinaisons de variables sur l'échantillon total*

L'analyse de la variable « Cycle » a permis de déterminer que les effets de combinaison avec les autres variables ont un effet significatif sur certaines émissions. C'est le cas de la combinaison des variables « Cycle » et « Motorisation » pour les émissions de PN ( $p \leq 0,050$ ). La combinaison des variables « Cycle » et « Dépollution » pour les émissions de HC ( $p \leq 0,008$ ), Benzène ( $p \leq 0,001$ ), Toluène ( $p \leq 0,001$ ), m+pXylène ( $p \leq 0,001$ ), oXylène ( $p \leq 0,001$ ) et Acétaldéhyde ( $p \leq 0,022$ ).

### *Analyse des sous-groupes « Essence » et « Diesel »*

La variabilité des émissions des différents véhicules de l'échantillon peut masquer les effets de certaines variables. Afin de réduire la variabilité des émissions dans l'échantillon et mettre en évidence ces effets, les comparaisons de moyenne de la variable « Cycle » ont été réalisées en séparant l'échantillon de véhicules en deux sous-échantillons selon le type de motorisation. Le premier est composé des véhicules Diesel (N°1, 2, 3, 4, 10, 11, 12, 13) et le second des véhicules essence (N°5, 6, 9, 14, 15, 16).

Pour le groupe de véhicules Diesel (Tableau 18), la conduite routière induit des émissions de NO<sub>x</sub> et de CO<sub>2</sub> significativement plus faibles que la moyenne (389 contre 533 mg/km pour les NO<sub>x</sub> et 98 contre 147 g/km pour le CO<sub>2</sub>). À l'inverse, le cycle urbain induit une émission de NO<sub>x</sub> supérieure à la moyenne (713 contre 533 mg/km).

Tableau 18. Résultats des tests de comparaison de moyennes (test de Student) des émissions selon les cycles de conduites Artémis routier, autoroutier, urbain et urbain avec démarrage à froid, sur le sous-groupe des véhicules Diesel (N=8).

Cycles	Polluants	Unité	Moyennes modalité	Écart-type modalité	Moyenne générale	Écart-type général	p-value
Routier	NO <sub>x</sub>	mg/km	389	122	533	211	0,014*
	CO <sub>2</sub>	g/km	98	12	147	40	0,001*
Urbain	NO <sub>x</sub>	mg/km	713	190	533	211	0,003*
	CO <sub>2</sub>	g/km	188	28	147	40	0,001*
	CO	mg/km	718	447	222	370	0,001*
	HC	mg/km	73	54	34	44	0,002*
	Benzène	mg/km	0,409	0,188	0,165	0,179	0,001*
Urbain avec démarrage à froid	Toluène	mg/km	0,174	0,112	0,063	0,087	0,001*
	oXylène	mg/km	0,059	0,051	0,020	0,035	0,002*
	m+pXylène	mg/km	0,140	0,115	0,049	0,080	0,002*
	Acétaldéhyde	mg/km	0,231	0,179	0,086	0,129	0,002*
	Formaldéhyde	mg/km	0,419	0,415	0,149	0,265	0,005*

\* Résultats significatifs ( $p \leq 0,05$ ).



Le cycle urbain avec démarrage à froid induit une surémission de CO<sub>2</sub> (188 contre 147 g/km), CO (718 contre 222 mg/km), HC (73 contre 34 mg/km), Benzène (0,409 contre 0,165 mg/km), Toluène (0,174 contre 0,063 mg/km), m+pXylène (0,140 contre 0,049 mg/km), oXylène (0,059 contre 0,020 mg/km), Acétaldéhyde (0,231 contre 0,086 mg/km) et Formaldéhyde (0,419 contre 0,149 mg/km).

Pour l'échantillon des véhicules essence (Tableau 19), le cycle autoroutier induit des émissions de PN significativement plus élevées que la moyenne ( $7,72 \times 10^{13}$  contre  $2,13 \times 10^{13}$  #/km). Les émissions de CO<sub>2</sub> sont similaires au groupe Diesel, et le cycle routier émet significativement moins de CO<sub>2</sub> (108 contre 163 g/km), tandis que la conduite urbaine avec démarrage à froid émet significativement plus de CO<sub>2</sub> (212 contre 163 g/km). La conduite sur le cycle urbain avec démarrage à froid induit également une surémission de HC (73 contre 27 mg/km) et BC ( $6,11 \times 10^5$  contre  $2,87 \times 10^5$  ng/km). En revanche, les cycles de conduites n'ont pas d'effet sur les émissions de BTEX et composés carbonylés.

Tableau 19. Résultats des tests de comparaison de moyennes (test de Student) des émissions selon les cycles de conduites Artémis routier, autoroutier, urbain et urbain avec démarrage à froid, sur le sous-groupe des véhicules essence (N=6).

Cycles	Polluants	Unité	Moyennes modalité	Écart-type modalité	Moyenne générale	Écart-type général	p-value
Autoroutier	PN	#/km	$7,72 \times 10^{13}$	$1,03 \times 10^{14}$	$2,13 \times 10^{13}$	$6,08 \times 10^{13}$	0,005*
Routier	CO <sub>2</sub>	g/km	108	9	163	45	0,001*
Urbain	CO <sub>2</sub>	g/km	212	25	163	45	0,001*
démarrage à froid	HC	mg/km	73	87	27	53	0,008*
	BC	ng/km	$6,11 \times 10^5$	$5,11 \times 10^5$	$2,87 \times 10^5$	$3,83 \times 10^5$	0,009*

\* Résultats significatif ( $p \leq 0,05$ ).

#### IV.4.2.2 Influence de la variable « Motorisation »

L'effet de la motorisation a été étudié sur l'échantillon total des véhicules. La combinaison de la motorisation et du cycle n'avait pas d'impact sur les émissions de chacun des polluants testés. En revanche, le type de motorisation avait un effet significatif sur les émissions de NO<sub>x</sub>. Les résultats complets de l'analyse de variance pour la combinaison des variables « Cycle » et « Motorisation » sont présentés dans le Tableau 25 de l'Annexe D. La variable « Motorisation » avait un effet significatif sur les émissions de NO<sub>x</sub> ( $p \leq 0,001$ ). La comparaison des moyennes (Tableau 20) indique que les véhicules Diesel émettaient des émissions de NO<sub>x</sub> significativement supérieures aux émissions de l'échantillon complet (533 contre 337 mg/km) et inversement, les véhicules essence émettaient significativement moins de NO<sub>x</sub> que la moyenne (76 contre 337 mg/km). Mis à part pour les émissions de NO<sub>x</sub>, il n'y a pas de différences significatives entre les deux types de motorisation. L'explication de cette homogénéité est que l'analyse est faite en prenant en compte l'ensemble des conditions de conduite ce qui induit une grande variabilité des résultats au sein du groupe. C'est pourquoi, analyser les émissions selon les sous-groupes essence et Diesel semble plus pertinent.

Tableau 20. Résultats des tests de comparaison de moyennes (test de Student) des émissions selon les motorisations essence ou Diesel, sur l'échantillon total (N=14).

Motorisation	Polluants	Unité	Moyennes modalité	Écart-type modalité	Moyenne générale	Écart-type général	p-value
Diesel	NO <sub>x</sub>	mg/km	533	211	337	281	0,001*
Essence	NO <sub>x</sub>	mg/km	76	76	337	281	0,001*

\* Résultats significatifs ( $p \leq 0,05$ ).

#### IV.4.2.1 Influence de la variable « Dépollution »

La variable « Dépollution » a un effet statistiquement significatif sur les émissions de CO<sub>2</sub> ( $p \leq 0,002$ ), NO<sub>x</sub> ( $p \leq 0,001$ ), HC ( $p \leq 0,001$ ), Benzène ( $p \leq 0,001$ ), Toluène ( $p \leq 0,001$ ), m+pXylène ( $p \leq 0,001$ ), oXylène ( $p \leq 0,001$ ), Acétaldéhyde ( $p \leq 0,005$ ) (cf. Tableau 26 de l'Annexe D). Une grande partie de ces effets sont dus à la combinaison des variables « Cycle » et « Dépollution ». Or lorsque l'on analyse les effets de la variable dépollution seule avec le test de comparaison de moyenne (Tableau 21), le filtre à particules catalysé entraîne une émission plus faible de BC ( $5,15 \times 10^5$  contre  $2,93 \times 10^6$  ng/km,  $p \leq 0,007$ ) et PN ( $1,69 \times 10^{12}$  contre  $1,03 \times 10^{13}$  #/km,  $p \leq 0,005$ ). A l'inverse, les véhicules sans filtre à particules émettent d'avantage de BC ( $2,08 \times 10^7$  contre  $2,93 \times 10^6$  ng/km,  $p \leq 0,001$ ) et PN ( $7,37 \times 10^{13}$  contre  $1,03 \times 10^{13}$  #/km,  $p \leq 0,001$ ) que la moyenne de l'échantillon.

Tableau 21. Résultats des tests de comparaison de moyennes (test de Student) des émissions selon les technologies de dépollution, sur le sous-groupe des véhicules Diesel (N=8).

Dépollution	Polluants	Unité	Moyennes modalité	Écart-type modalité	Moyenne générale	Écart-type général	p-value
FAP cat	BC	ng/km	$5,15 \times 10^5$	$9,57 \times 10^5$	$2,93 \times 10^6$	$6,99 \times 10^6$	0,007*
	PN	#/km	$1,69 \times 10^{12}$	$3,07 \times 10^{12}$	$1,03 \times 10^{13}$	$2,42 \times 10^{13}$	0,005*
sans FAP	PN	#/km	$7,37 \times 10^{13}$	$5,20 \times 10^{12}$	$1,03 \times 10^{13}$	$2,42 \times 10^{13}$	0,001*
	BC	ng/km	$2,08 \times 10^7$	$4,60 \times 10^6$	$2,93 \times 10^6$	$6,99 \times 10^6$	0,001*

\* Résultats significatifs ( $p \leq 0,05$ ).

FAP (filtre à particules) ; cat (catalysé).

#### IV.4.2.1 Influence de la variable « Véhicule »

Afin de comparer les émissions de chaque véhicule individuellement entre eux, une analyse de variance a été réalisée avec la variable « Véhicule » (résultats complets en Tableau 27 de l'Annexe D). La variable a un effet significatif sur trois polluants : BC ( $p \leq 0,001$ ), CO<sub>2</sub> ( $p \leq 0,001$ ) et NO<sub>x</sub> ( $p \leq 0,001$ ). Ces résultats sont influencés par les systèmes de dépollution des véhicules et leur type de motorisation, mais l'intérêt de cette analyse est d'identifier si certains véhicules ont des émissions (d'un ou plusieurs polluants) significativement différentes de celles de l'ensemble de l'échantillon. Si aucun paramètre technologique ou expérimental ne permet d'expliquer ces écarts significatifs, alors le véhicule en question serait identifié comme ayant des émissions anormales de certains polluants. Suite à l'analyse de variance, les résultats de la comparaison des moyennes sont présentés dans le Tableau 22 pour les véhicules Diesel et dans le Tableau 23 pour les véhicules essence.

Pour l'échantillon des véhicules Diesel, le véhicule N°3 (Euro 4 Diesel FAP catalysé) émet plus de CO (584 contre 222 mg/km) et plus de HAP particulaires ( $2,66 \times 10^{-4}$  contre  $1,15 \times 10^{-4}$  mg/km) que la moyenne. Le filtre à particules du véhicule N°3 a été remplacé par un filtre neuf peu de temps avant les essais, ce qui pourrait expliquer certains des écarts d'émissions des polluants particulaires, le temps que le filtre neuf soit enduit de suie. Cependant il n'y a pas d'explication particulière pour son importante émission de CO qui dépasse légèrement la valeur des normes Européennes d'émission. Le véhicule N°10 (Euro 6 Diesel FAP catalysé et NO<sub>x</sub> trap) a une émission plus élevée d'éthylbenzène (0,838 contre 0,177 mg/km). Le véhicule N°11 (Euro 3 Diesel sans FAP) émet significativement plus de PN ( $7,37 \times 10^{13}$  contre  $1,03 \times 10^{13}$  #/km) et BC ( $2,08 \times 10^7$  contre  $2,93 \times 10^6$  ng/km). Cette surémission s'explique par l'absence de filtre à particules sur ce véhicule de norme Euro 3. Enfin, le véhicule N°13 (Euro 5 Diesel avec FAP catalysé) émet significativement plus d'HC (102 contre 34 mg/km).

Tableau 22. Résultats des tests de comparaison de moyennes (test de Student) des émissions selon les véhicules, sur le sous-groupe de véhicules Diesel (N=8).

Véhicules	Polluants	Unité	Moyennes modalité	Écart-type modalité	Moyenne générale	Écart-type général	p-value
N°3	HAP_Part	mg/km	$2,66 \times 10^{-4}$	$2,57 \times 10^{-4}$	$1,15 \times 10^{-4}$	$1,56 \times 10^{-4}$	0,018*
	CO	mg/km	584	611	222	370	0,020*
N°10	Éthylbenzène	mg/km	0,838	1,324	0,177	0,678	0,017*
N°11	PN	#/km	$7,37 \times 10^{13}$	$5,20 \times 10^{12}$	$1,03 \times 10^{13}$	$2,42 \times 10^{13}$	0,001*
	BC	ng/km	$2,08 \times 10^7$	$4,60 \times 10^6$	$2,93 \times 10^6$	$6,99 \times 10^6$	0,001*
N°13	HC	mg/km	102	72	34	44	0,001*

\* Résultats significatifs ( $p \leq 0,05$ ).

HAP\_Part (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques particulaires).

Pour le groupe essence, le véhicule N°9 (Euro 6 essence avec injection directe) émet significativement plus de CO ( $6,83 \times 10^3$  contre  $1,85 \times 10^3$  mg/km). La quantité de CO émise par ce véhicule dépasse l'émission maximale autorisée d'un facteur 7. Ce véhicule a la particularité d'avoir son moteur placé à l'arrière, juste avant le pot d'échappement. Cette configuration particulière induisait des températures d'échappement plus élevées, dépassant les 500°C lors de certaines parties de cycle. Ces températures inhabituellement élevées ont abimées les parties de la ligne de prélèvement des gaz d'échappement qui étaient en silicone, ce qui peut expliquer l'écart d'émission important sur ce polluant. Enfin, le véhicule N°15 (Euro 4 essence) émet significativement plus de NO<sub>x</sub> que les autres véhicules essence (165 contre 76 mg/km).

Tableau 23. Résultats des tests de comparaison de moyennes (test de Student) des émissions selon les véhicules, sur le sous-groupe de véhicules essence (N=6).

Véhicules	Polluants	Unité	Moyennes modalité	Écart-type modalité	Moyenne générale	Écart-type général	p-value
N°9	CO	mg/km	$6,83 \times 10^3$	$1,1 \times 10^4$	$1,85 \times 10^3$	$5,46 \times 10^3$	0,025*
N°15	NO <sub>x</sub>	mg/km	165	117	76	76	0,006*

\* Résultats significatifs ( $p \leq 0,05$ ).

#### IV.4.2.2 Discussion

Le seul polluant pour lequel les émissions sont significativement différentes entre les motorisations essence et Diesel est le  $\text{NO}_x$  qui est plus élevé pour les véhicules Diesel et plus faible pour les véhicules essence. La variable « Cycle » joue de façon significative sur de nombreux polluants. D'une manière générale, il apparaît que les conditions de conduite induites par le cycle routier diminuent les émissions de polluants alors que la conduite urbaine les augmente. Cette surémission urbaine est, de plus, grandement augmentée avec un démarrage à froid du moteur. Lorsque l'on analyse les émissions selon le type de motorisation, il apparaît que pour les véhicules Diesel, les polluants les plus affectés par le cycle de conduite sont les  $\text{NO}_x$  et le  $\text{CO}_2$ . De plus, le cycle urbain froid augmente grandement les émissions de CO, HC, BTEX et composés carbonylés. Pour les véhicules essence, les polluants particuliers et le  $\text{CO}_2$  sont affectés par la conduite.

Il est difficile d'analyser l'effet d'une variable individuelle à cause des effets de combinaisons entre variables. De plus, il est possible que nous n'ayons pas analysé toutes les variables pouvant influencer les émissions. Il est également possible que certains effets des variables analysées n'aient pas été mis en évidence à cause de la grande variabilité des émissions dans l'échantillon total. Néanmoins, nous avons pu séparer notre échantillon en sous-groupes de véhicules à réduire les variabilités dues à la motorisation. Cependant, homogénéiser les échantillons de véhicule peut également entraîner une homogénéisation des systèmes de dépollutions ; le nombre de véhicules que nous avons testé est trop réduit pour permettre de mettre en évidence les effets des systèmes de dépollutions sur les émissions de polluants dans des analyses de sous-groupes.

L'analyse de la variable « Véhicule » a montré qu'aucun véhicule de notre échantillon n'avait d'émissions significativement différentes des autres véhicules pouvant être le signe d'un défaut d'entretien ou d'un problème de fonctionnement du moteur et du système de dépollution. Bien que les résultats mettent en évidence des surémissions non expliquées pour les véhicules N°10 (Éthylbenzène), N°13 (HC) et N°15 (CO), ces anomalies ne concernent qu'un polluant et ne permettent pas de mettre en évidence un fonctionnement anormal pouvant affecter ses émissions de façon significative.

### IV.4.3 Analyses en composantes principales

L'analyse en composantes principales (ACP) a été effectuée pour approfondir les résultats de l'analyse exploratoire de l'article # 2 (cf. partie IV.3). Cette analyse complémentaire avait pour but de déterminer les corrélations entre les cycles de conduite et les émissions de notre échantillon de véhicules. L'ACP a également permis de confirmer et compléter les résultats de l'ANOVA sur l'impact des cycles de conduite sur les émissions. Dans l'article # 2, les émissions de plusieurs véhicules ont été moyennées pour obtenir une valeur moyenne par cycle de conduite. Dans cette analyse complémentaire, les valeurs d'émissions de tous les véhicules ont été prises en compte, afin de ne pas perdre d'informations sur la variabilité des émissions dans les échantillons et sous-échantillons constitués. Les analyses ont été effectuées en fonction de différents groupes de véhicules selon leur motorisation, système de dépollution et individuellement pour chaque véhicule. Les cycles de conduite ont été considérés comme variable d'intérêt à étudier en fonction des facteurs d'émission des véhicules. Les tableaux de données complets des facteurs d'émission mesurés lors de nos essais sont en Annexe E. L'ACP a été réalisée sur le même échantillon (14 véhicules) que l'ANOVA (cf. partie IV.4.2), comprenant les 6 véhicules testés lors de la première campagne de mesure (véhicules N°1 à N°6) et deux véhicules testés lors de la seconde campagne (véhicules N°9 et N°10). Pour ces 8 véhicules, nous avons analysé les facteurs d'émissions (g/km) des 15 polluants définis en début de chapitre (cf. partie I.1). Les 6 véhicules testés lors de la troisième campagne (véhicules N°11 à N°16) ont également été ajoutés à la base de données de l'ACP pour les facteurs d'émissions réglementés uniquement. Sont présentés ici, les résultats de l'ACP sur l'échantillon total de véhicules, puis selon le type de motorisation et selon les systèmes de dépollution.

#### IV.4.3.1 Analyse de l'échantillon total

L'ACP possède un axe principal 1 représentant 33 % de la variabilité des données, sur lequel s'opposent d'une part, les émissions du cycle urbain avec démarrage à froid (URB F) et d'autre part l'ensemble des autres cycles de conduite (ROAD, MW et URB C) (Figure 25a). Le cycle urbain avec démarrage à froid se caractérise principalement par l'émission de BTEX (Figure 25b) ; ces résultats confirment ceux de l'analyse de variance (cf. partie IV.4.2). L'axe principal 2 explique 16 % de la variabilité, et oppose le cycle de conduite urbain (URB C), caractérisés par l'émission de composés carbonyles (formaldéhyde et acétaldéhyde) aux cycles routier et autoroutier (ROAD et MW). La position des composés HC et BTEX sur l'axe principal 1 montre une corrélation entre ces deux groupes de composés. En revanche, les cycles de conduites ne sont pas caractérisés par l'émission des composés CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, HAP et PN. Afin de réduire la variabilité des émissions de notre échantillon, dont les axes principaux 1 et 2 ne représentent que 50 %, nous avons également présenté les résultats de l'ACP en fonction du type de motorisation puis des systèmes de dépollution.

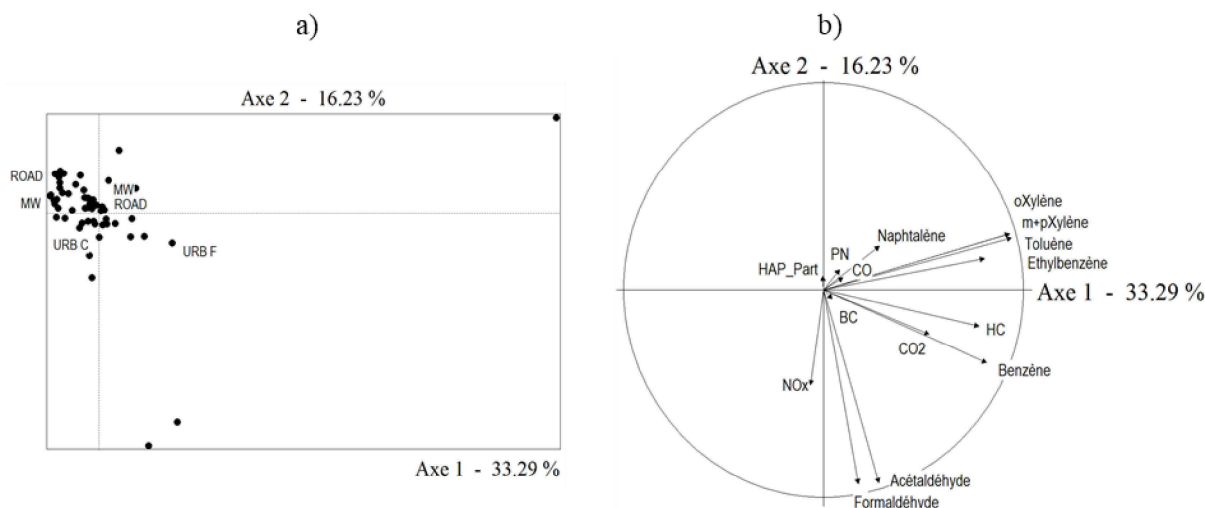


Figure 25. ACP sur l'échantillon total. Les cycles de conduites Artémis routier (ROAD), autoroutier (MW), urbain (URB C) et urbain avec démarrage à froid (URB F) sont représentés en fonction des 2 axes principaux en a) avec le cercle de corrélation de leurs émissions de polluants en b).

#### IV.4.3.2 Analyse de l'échantillon Diesel

L'ACP, pour les véhicules Diesel, a un axe principal 1 représentant 40 % de la variabilité. Sur cet axe s'opposent, le cycle urbain avec démarrage à froid caractérisé par les émissions de BTEX, (Acétaldéhyde et Formaldéhyde) et CO, et l'ensemble des autres cycles de conduite (Figure 26a). L'axe principal 2 explique 17 % de la variabilité, et est déterminé en fonction de la variabilité importante des émissions du cycle urbain avec démarrage à froid. Ce second axe principal ne permet pas de déterminer de corrélations entre les cycles de conduites et les émissions de polluants. Les véhicules Diesel ne sont pas caractérisés par l'émission des composés PN, BC, CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> et HAP. Les ACP ont également été effectués selon les systèmes de dépollution des véhicules diesel.

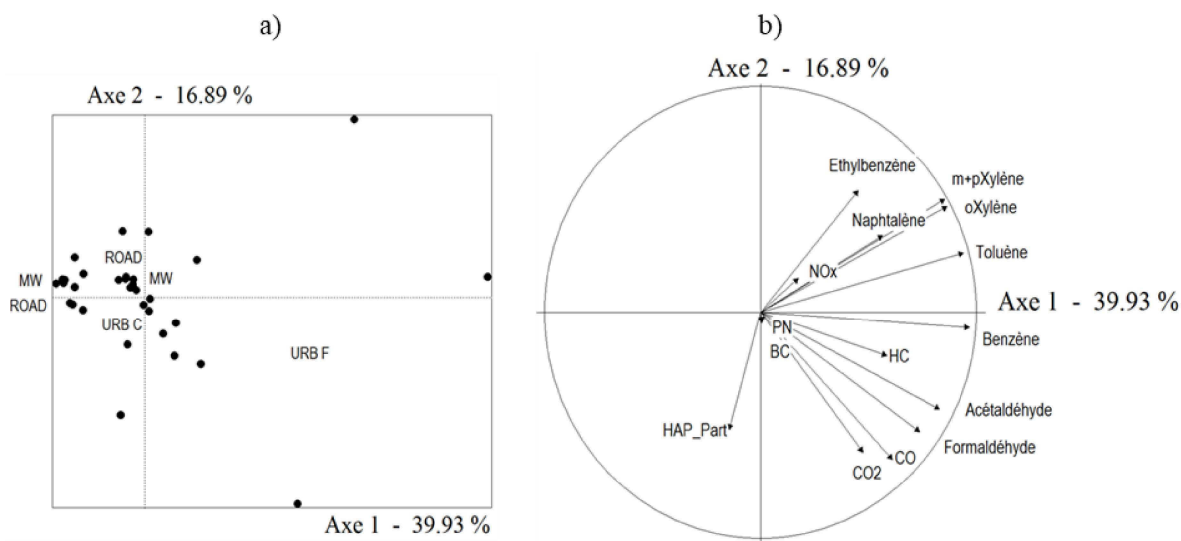


Figure 26. ACP sur l'échantillon de véhicules Diesel. Les cycles de conduites Artémis routier (ROAD), autoroutier (MW), urbain (URB C) et urbain avec démarrage à froid (URB F) sont représentés en fonction des 2 axes principaux en a) avec le cercle de corrélation de leurs émissions de polluants en b).

#### IV.4.3.1 Analyse des sous-groupes de systèmes de dépollution des véhicules Diesel

##### Analyse du groupe des filtres à particules additivés

L'axe principal 1 explique 60 % de la variabilité des données. Sur cet axe, s'opposent le cycle urbain avec démarrage à froid (URB F) et le cycle routier (ROAD). Le cycle urbain froid est caractérisé par des émissions de BTEX, composés carbonyles, CO et HC (Figure 27b). L'axe principal 2 représente 17 % de la variabilité et oppose les cycles de conduite du véhicule N°1 (URB\_F1, URB\_C\_1, ROAD\_1 et MW\_1) au véhicule N°2 (URB\_F2, URB\_C\_2, ROAD\_2 et MW\_2) (Figure 27a). L'opposition des cycles sur l'axe secondaire est défini en fonction du véhicule testé (N°1 contre N°2), et ce indépendamment du cycle de conduite.

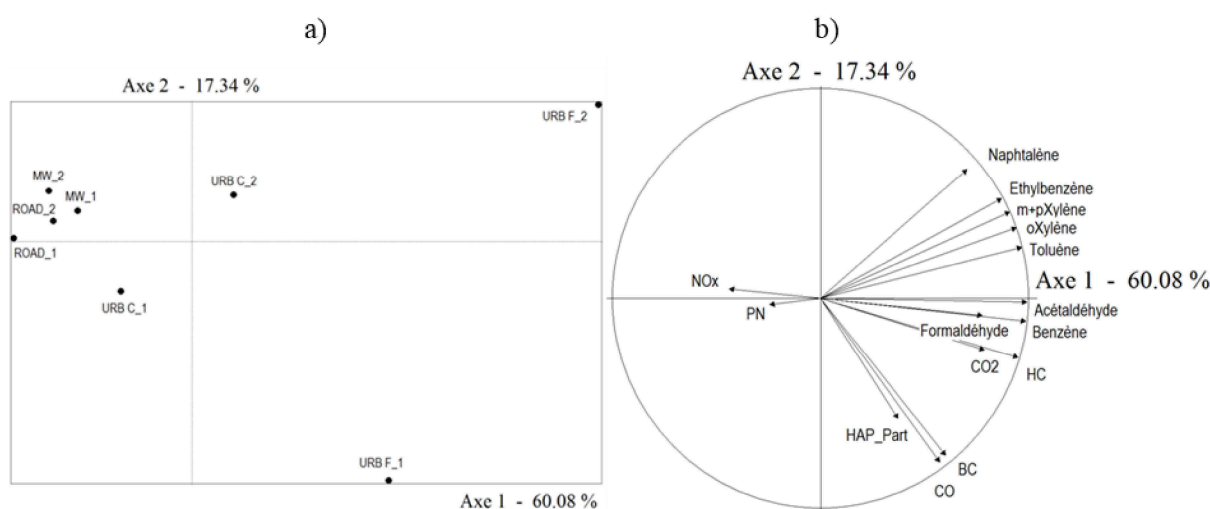


Figure 27. Analyse en Composantes Principales sur le groupe des Diesel avec filtre à particules additivé. Les cycles de conduites Artémis routier (ROAD), autoroutier (MW), urbain (URB C) et urbain avec démarrage à froid (URB F) sont représentés en fonction des 2 axes principaux en a) avec le cercle de corrélation de leurs émissions de polluants en b).

### Analyse du groupe des filtres à particules catalysés

Pour les véhicules Diesel équipés de filtre à particules catalysé, l'axe principal 1 représente 40 % de la variabilité (Figure 28a), sur lequel s'opposent le cycle urbain avec démarrage à froid et les cycles autoroutiers. L'axe principal 2 représente 19 % de la variabilité, mais n'oppose pas clairement les différents types de cycle de conduite. Le cycle urbain avec démarrage à froid est corrélé aux émissions de BTEX, CO et composés carbonylés (Acétaldéhyde et Formaldéhyde) (Figure 28b). La distinction des différents cycles de conduites sur les émissions des véhicules Diesel avec FAP catalysé n'est pas caractérisés par les émissions de  $\text{NO}_x$ , ni celle de PN.

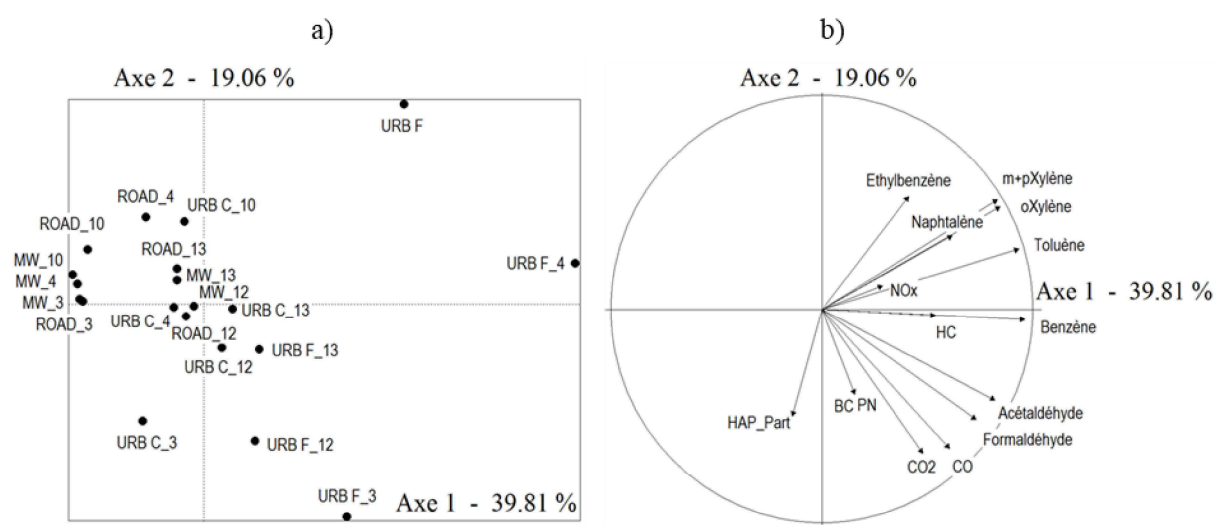


Figure 28. Analyse en Composantes Principales sur le groupe des Diesel avec filtre à particules catalysés. Les cycles de conduites Artémis routier (ROAD), autoroutier (MW), urbain (URB C) et urbain avec démarrage à froid (URB F) sont représentés en fonction des 2 axes principaux en a) avec le cercle de corrélation de leurs émissions de polluants en b).



#### IV.4.3.2 Analyse du groupe des véhicules essence avec injection indirecte

Notre groupe de véhicule essence étant majoritairement composé d'injections indirectes, l'ACP a été directement réalisée sur le sous-groupe des essence à injection indirecte.

L'ACP, a un axe principal 1 représentant 48 % de la variabilité. Sur cet axe s'opposent, le cycle urbain avec démarrage à froid (URB F) et le cycle de conduite autoroutier (MW) (Figure 29a). Tandis que le cycle urbain froid est caractérisé par les émissions de BTEX, d'acétaldéhyde, et de HC, le cycle autoroutier est représenté par les émissions de formaldéhyde, PN et CO (Figure 29b). L'axe principal 2 explique 19 % de la variabilité, et oppose les émissions des cycles autoroutiers aux émissions des cycles urbains. Étant donné qu'un seul véhicule essence avec injection directe a été testé, l'analyse en composantes principales n'a pas pu être réalisée pour cette technologie. Cependant les tendances d'émissions de ce véhicule sont similaires à celle des véhicules essences avec injection indirecte avec un effet du démarrage à froid encore plus marqué.

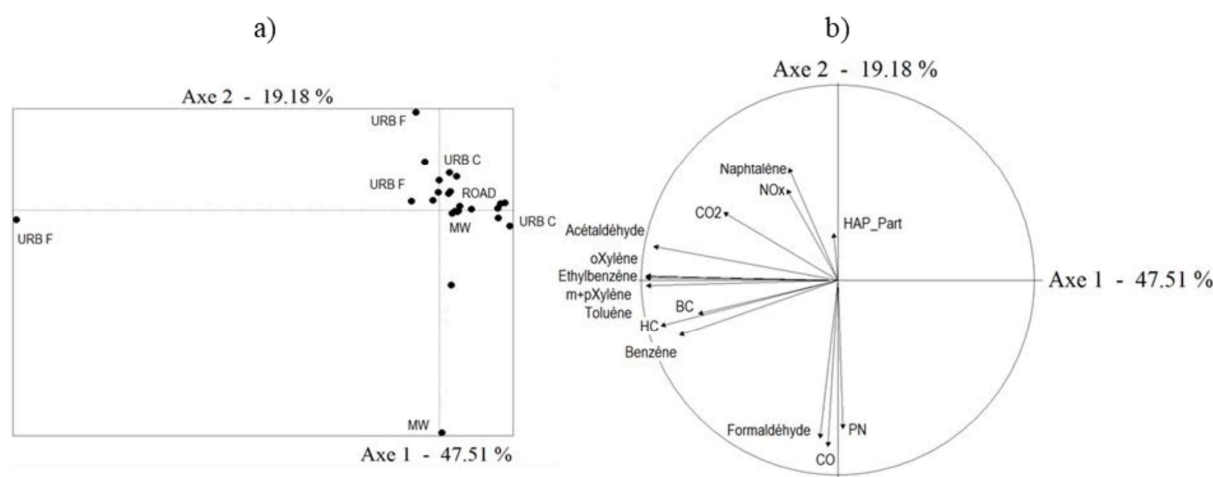


Figure 29. Analyse en Composantes Principales sur le groupe des véhicules essence avec injection indirecte. Les cycles de conduites Artémis routier (ROAD), autoroutier (MW), urbain (URB C) et urbain avec démarrage à froid (URB F) sont représentés en fonction des 2 axes principaux en a) avec le cercle de corrélation de leurs émissions de polluants en b).

## IV.5 Conclusion

Les émissions à l'échappement de 15 polluants réglementés et non-réglementés ont été mesurés sur le banc à rouleau parmi un échantillon de 14 véhicules. Les véhicules ont été testés avec les cycles de conduite Artémis, WLTC et NEDC et les facteurs d'émission ont permis de constituer une base de données que nous avons analysé par des analyses de variances et des analyses en composantes principales. L'analyse de variance a également permis de vérifier qu'aucun des véhicules que nous ayons testé n'avait des émissions anormales ; permettant également de s'assurer que nos résultats n'ont pas été biaisés par un défaut de fonctionnement ou d'entretien des véhicules.

Des concentrations élevées de BTEX ont été mesurées, principalement composées de benzène pour les véhicules Diesel et de xylènes pour les véhicules essence. Les émissions de composés carbonylés, dont le formaldéhyde et l'acétaldéhyde représentent 75 % de la masse totale, sont principalement émises par les véhicules Diesel. L'efficacité des filtres à particules des véhicules Diesel est très nette par rapports aux véhicules Diesel sans filtre mais aussi par rapport aux véhicules essence récents non équipés de filtre à particule. Les véhicules Diesel équipés de FAP émettent moins de particules mais plus de dioxydes d'azote et de composés carbonylés que les autres véhicules. Aucune différence sur les émissions de particules n'a été observée entre les différents systèmes de filtre. En revanche les technologies de filtres peuvent affecter les émissions d'autres composés tels que les composés carbonylés et ce en fonction des conditions de conduites.

L'impact des conditions de conduite sur les émissions est indissociable de celui des technologies et il est difficile d'attribuer un impact à une variable en particulier. Cependant, nos résultats ont mis en évidence des corrélations entre le cycle de conduite urbain avec démarrage à froid et émission des BTEX, HC et composés carbonylés qui sont plus généralement des COV. Ce cycle de conduite à la particularité de cumuler de fortes émissions dues à la conduite urbaine et l'émission de composés organiques imbrulés due au démarrage à froid. En revanche, le cycle de conduite routier est le moins émetteur de polluants à cause de son profil de vitesse régulier et de son régime moteur plus régulier. Enfin, les conditions de conduite à hautes vitesses (cycle autoroutier) produisent des émissions élevées de CO et PN par rapport aux conditions de conduite à faibles vitesses, notamment pour les véhicules à essence.

Les véhicules Euro 6 testés émettent moins de composés carbonylés et NO<sub>x</sub> chez le véhicule essence et moins de particules chez le véhicule Diesel. Cependant, ils entraînent une augmentation des émissions de particules fines (essence) et des NO<sub>x</sub> (Diesel). Il est à noter que le véhicule Diesel Euro 6 testé était le plus polluant en NO<sub>x</sub> bien qu'il soit équipé d'un piège à NO<sub>x</sub>.



# CHAPITRE V

## Effet de la dilution des gaz d'échappement sur les émissions



## V.1 Introduction

La plupart des particules émises par les moteurs Diesel et essence sont dans les gammes de taille de 20 à 130 nm et 20 à 60 nm, respectivement. Le mode nucléation (particules inférieures à 100 nm) ne représente que de 0,1 à 10 % de la masse totale des particules, mais inclut plus de 90 % du nombre total de particules. La présence de particules dans le mode de nucléation dépend de la technologie des moteurs, du type de carburant et des dispositifs de post-traitement. Cependant, les principaux paramètres responsables de la formation de particules en mode nucléation sont les ratios de dilution et la température lors de l'émission des gaz d'échappement. L'étude de l'effet de la dilution sur les émissions des véhicules a été réalisée par une campagne de mesures d'émissions sur le banc à rouleau de l'IFSTTAR (cf. Figure 7 de la partie II.1) réalisée en deux parties : 1) l'étude de l'influence des ratios de dilution et des températures de dilution sur la mesure des émissions de particules directement à l'échappement du véhicule ; 2) l'étude de l'influence du système de dilution CVS sur les émissions de particules par rapport au système de prélèvement à l'échappement.

1) La première partie de la campagne a été réalisée du 01 avril au 30 mai 2015.

L'objectif de cette partie était de quantifier la variation du nombre de particules mesuré dans les émissions des véhicules, en faisant varier le ratio de dilution des gaz d'échappement de 8 à 4000, ainsi que la température de dilution comprise entre 50°C et 150°C. Les émissions de particules de deux véhicules Euro 5 Diesel et essence ont été mesurées directement après l'échappement pour être au plus proche du point de dilution. Les particules ont été mesurées par l'ELPI, qui permet de déterminer le nombre ainsi que la granulométrie des particules.

2) La seconde partie de la campagne a été réalisée du 01 au 31 avril 2016.

L'objectif de la deuxième partie de la campagne était de comparer les quantités de particules dans les émissions de deux véhicules Euro 6 Diesel et essence, mesurées après deux systèmes de dilution différents : le système CVS traditionnellement utilisé avec le banc à rouleau et un système de dilution FPS placé directement à l'échappement du véhicule. Les particules ont été mesurées par un FMPS qui permet de déterminer le nombre et la granulométrie des particules de façon plus fine que l'ELPI (cf. Partie I.2.5).

Les résultats de cette étude sont présentés dans l'article # 3 : « Dilution effects on ultrafine particle emissions from Euro 5 and Euro 6 Diesel and gasoline vehicles »

**V.2 Article # 3 Dilution effects on ultrafine particle emissions from Euro 5 and Euro 6 Diesel and gasoline vehicles**

**Dilution effects on ultrafine particle emissions from Euro 5 and Euro 6 Diesel and gasoline vehicles**

Cédric Louis <sup>a,b</sup>, Yao Liu <sup>a,\*</sup>, Simon Martinet <sup>a</sup>, Barbara D'Anna <sup>c</sup>, Alvaro Martinez Valiente <sup>c</sup>,  
Antoinette Boreave <sup>c</sup>, Badr R'Mili <sup>c</sup>, Patrick Tassel <sup>a</sup>, Pascal Perret <sup>a</sup>, Michel André <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Univ Lyon, IFSTTAR, AME, LTE, F-69675, LYON, France

<sup>b</sup> French Environment and Energy Management Agency, ADEME, 49004 Angers, France

<sup>c</sup> IRCELYON – UMR 5256 CNRS – Université de Lyon, 69626 Villeurbanne, France

\* Corresponding author : [yao.liu@ifsttar.fr](mailto:yao.liu@ifsttar.fr), 25 avenue François Mitterrand, 69675 Bron, France

Référence :

Louis Cédric, Yao Liu, Simon Martinet, Barbara D'Anna, Alvaro Martinez Valiente, Antoinette Boreave, Badr R'Mili, Patrick Tassel, Pascal Perret and Michel André. 'Dilution effects on ultrafine particle emissions from Euro 5 and Euro 6 Diesel and gasoline vehicles.' *Atmospheric Environment* 169 (November 2017) : 80–88. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.09.007>.

## Dilution effects on ultrafine particle emissions from Euro 5 and Euro 6 diesel and gasoline vehicles

Cédric Louis <sup>a,b</sup>, Yao Liu <sup>a,\*</sup>, Simon Martinet <sup>a</sup>, Barbara D'Anna <sup>c</sup>, Alvaro Martinez Valiente <sup>c</sup>,  
Antoinette Boreave <sup>c</sup>, Badr R'Mili <sup>c</sup>, Patrick Tassel <sup>a</sup>, Pascal Perret <sup>a</sup>, Michel André <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Univ Lyon, IFSTTAR, AME, LTE, F-69675, LYON, France

<sup>b</sup> French Environment and Energy Management Agency, ADEME, 49004 Angers, France

<sup>c</sup> IRCELYON – UMR 5256 CNRS – Université de Lyon, 69626 Villeurbanne, France

\* Corresponding author: [yao.liu@ifsttar.fr](mailto:yao.liu@ifsttar.fr), 25 avenue François Mitterrand, 69675 Bron, France

### Abstract

Dilution and temperature used during sampling of vehicle exhaust can modify particle number concentration and size distribution. Two experiments were performed on a chassis dynamometer to assess exhaust dilution and temperature on particle number and particle size distribution for Euro 5 and Euro 6 vehicles. In the first experiment, the effects of dilution (ratio from 8 to 4000) and temperature (ranging from 50 °C to 150 °C) on particle quantification were investigated directly from tailpipe for a diesel and a gasoline Euro 5 vehicles. In the second experiment, particle emissions from Euro 6 diesel and gasoline vehicles directly sampled from the tailpipe were compared to the constant volume sampling (CVS) measurements under similar sampling conditions. Low primary dilutions (3–5) induced an increase in particle number concentration by a factor of 2 compared to high primary dilutions (12–20). Low dilution temperatures (50 °C) induced 1.4–3 times higher particle number concentration than high dilution temperatures (150 °C). For the Euro 6 gasoline vehicle with direct injection, constant volume sampling (CVS) particle number concentrations were higher than after the tailpipe by a factor of 6, 80 and 22 for Artemis urban, road and motorway, respectively. For the same vehicle, particle size distribution measured after the tailpipe was centred on 10 nm, and particles were smaller than the ones measured after CVS that was centred between 50 nm and 70 nm. The high particle concentration ( $\approx 10^6$  #/cm<sup>3</sup>) and the growth of diameter, measured in the CVS, highlighted aerosol transformations, such as nucleation, condensation and coagulation occurring in the sampling system and this might have biased the particle measurements.

### Keywords

Gasoline and diesel emissions; CVS; Tailpipe; Dilution; Temperature; Ultrafine particle; Nucleation; Condensation; Coagulation

### Abbreviations

G-DI	Gasoline with Direct Injection	DPF	Diesel Particulate Filter
cat	Catalysed Filter	PMP	Particle Measurement Programme
CVS	Constant Volume Sampler	FPS	Fine Particle Sampler
NO <sub>x</sub>	Nitrogen Oxides	NO <sub>2</sub>	Nitrogen Dioxide
NO	Nitric Oxide	PN	Particle Number
CPC	Condensation Particle Counter	ELPI	Electrical Low Pressure Impactor
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer	FMPS	Fast Mobility Particle Sizer Spectrometer
HEPA	high-efficiency particulate air		



## 1 Introduction

Vehicle exhaust emissions represent a major source of particle matter in urban environments. On regional and global scales, atmospheric particles play an important role in human health and climate change (Ning, 2010; Kulmala et al., 2000; Pope III, 2000). Particles emitted from diesel and gasoline engines are ultrafine particles with size ranges of 20–130 nm and 20–60 nm, respectively (Karjalainen et al., 2014; Morawska et al., 2008; Burtscher 2005; Jamriska et al., 2004). The ultrafine particles represent only 0.1–10% of the total particulate mass, but it might represent more than 90% of the total particle number (Giechaskiel et al., 2010; Kittelson, 1998). Particle emission depends on the engine technology, fuel and aftertreatment devices. Liang et al. (2013) and Köhler (2013) showed that the gasoline direct injection (G-DI) technology induced an increase in the particle number concentration compared to the standard gasoline passenger cars. Moreover, the dilution process (dilution ratio, dilution gas temperature and sampling residence time) has been established as a factor influencing ultrafine particle formation (Manoukian et al., 2016; Wei et al., 2016; Ranjan et al., 2012; Fujitani et al., 2012; Mamakos and Martini, 2011; Grieshop et al., 2009a; Vouitsis et al., 2008; Rönkkö et al., 2006; Mathis et al. 2004). After the tailpipe, the exhaust undergoes high and fast atmospheric dilution ratio that could reach up from 1000 to 4000 in 1–3 s (Fujitani et al., 2012; Zhang and Wexler, 2004). The exhaust temperature (around 200 °C) decreases rapidly at ambient temperature level within few seconds after emission due to the high dilution ratio. The rapid decrease in temperature has significant implications in terms of thermodynamics of particles and semi-volatile compounds (Kim et al., 2016; Huang et al., 2014; May et al., 2013; Wang and Zhang, 2012; Kozawa et al., 2012; Mamakos and Martini, 2011; Casati et al., 2007; Morawska et al., 2008; Zhang et al., 2004) leading to a drastic change in particle number concentration and size distribution (Huang et al., 2014; Wang and Zhang, 2012; Uhrner et al., 2011; Grieshop 2009b). Although several recent studies have focused on that issue, uncertainties still remain regarding the experimental determination of ultrafine particle emissions from vehicle exhaust and the impact of dilution and temperature during their sampling (Wei et al., 2016; Manoukian et al., 2016; Ranjan et al., 2012; Fujitani et al., 2012; Grieshop et al., 2009a).

Particle number concentration is measured through a specific protocol, derived from the Particle Measurement Program (PMP) through the full-flow Constant Volume Sampler (CVS). This protocol requires the removal of the volatile phase by the dilution stage (150 °C) and a heated tube (at 300–400 °C). The PMP approach only regulates the non-volatile fraction of particles in order to exclude the possible confounding of measurement data by low volatility hydrocarbons manifesting as a nucleation mode present below 20 nm that highly depends on the sampling conditions (Giechaskiel et al., 2008). In the atmosphere, the concentration of aerosols changes rapidly in the first seconds after emission with condensation phenomenon and presence of SVOCs, which strongly depend on the exhaust sampling (length of the sampling line, dilution factor, temperature, etc.) (Albriet et al., 2010). Several studies showed that the ultrafine particle number concentration directly measured from the tailpipe was significantly different than those from the CVS (Kim et al., 2016; Giechaskiel et al., 2010, 2007; Mathis et al., 2005). Giechaskiel et al. (2010) showed that deceleration (from 140 km/h to 120 km/h) induced a higher particle number concentration with higher mean diameter than acceleration (from 90 km/h to 120 km/h) with a Euro 3 diesel vehicle without particulate filter. This observation is in contrast with their previous work (Giechaskiel et al., 2007), which reported a lower particle number concentration during deceleration than during acceleration. This contradiction can be explained by differences in sampling systems. According to Giechaskiel et al. (2007), particles were sampled directly from the tailpipe, while in Giechaskiel et al. (2010), particles were sampled from the CVS. As mentioned by Giechaskiel et al. (2014), the CVS dilution tunnel has several disadvantages such as the inability to control the dilution ratio and the dilution temperature, a long sampling path and a long

residence time. This dilution system favours nucleation, condensation and coagulation that could induce the new particle formation or the modification of the particle size distribution.

Based on this evidence, the particle measurement directly from the tailpipe was considered as a complementary sampling method to CVS in order to understand the sampling condition impacts on particle number concentration. This work aimed to investigate the impacts of dilution and temperature on particle emissions after a CVS tunnel system and directly from the tailpipe with Euro 5 and Euro 6 vehicles. Particle number and size distribution between the CVS and the tailpipe were compared under similar dilution conditions to investigate the processes occurring in the dilution tunnel with the Euro 6 G-DI vehicle. Finally, we discussed the nucleation, condensation and coagulation phenomena observed into the CVS dilution system.

## 2 Materials and methods

### 2.1 Vehicle characteristics

Four currently in-use vehicles were studied: a Euro 5 gasoline with direct injection system (G-DI), and Euro 5 diesel with catalysed particulate filter (DPF cat), a Euro 6 G-DI and a Euro 6 DPF cat. Technical characteristics of the tested vehicles are shown in Table 1. All the tested vehicles were private vehicles to be as representative as possible of the state of the current French fleet. All experiments were conducted using commercial fuel (sulphur content less than 10 ppm) pumped from the same petrol station to minimize variability of fuel composition and its impact on emissions.

Table 1. Technical characteristics of the tested vehicles.

Vehicle	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
<b>Size class</b>	1.2	1.5	1.0	1.5
<b>Technology</b>	G-DI*	Diesel	G-DI*	Diesel
<b>Standard</b>	Euro5	Euro5	Euro 6	Euro 6
<b>Empty weight (kg)</b>	1320	1090	864	1087
<b>Mileage (km)</b>	25844	87073	2164	4700
<b>Gearbox type</b>	Manual (5)	Manual (5)	Manual (5)	Manual (5)
<b>Registration date</b>	27/02/2014	17/02/2012	11/12/2015	31/12/2015
<b>Test date</b>	31/03/2015	15/04/2015	29/03/2016	11/04/2016
<b>Catalyst</b>	Three-way	Oxidation	Three-way	Oxidation
<b>Filter</b>	No	Catalysed DPF <sup>§</sup>	No	Catalysed DPF <sup>§</sup>

\* G-DI: Gasoline with direct injection system

<sup>§</sup> DPF: Diesel Particulate Filter

### 2.2 Experimental set-up

Emission measurements were performed on the chassis dynamometer at the Transports and Environment Laboratory (LTE) of the French Institute of Science and Technology for Transport, Development and Networks (IFSTTAR). The chassis dynamometer was composed of a 48-inch roller on which the drive wheels of the vehicle were placed. The dynamometer resisted to the vehicle rolling to simulate the road resistance, which was calculated based on road laws for each vehicle. The schema of the experimental setup is shown in Figure 1. Vehicle exhausts were sampled through two different ways: one directly at the tailpipe, diluted by the fine particle sampler (FPS) and the other through the CVS. Exhaust sampling from these two systems was diluted with filtered ambient air system.

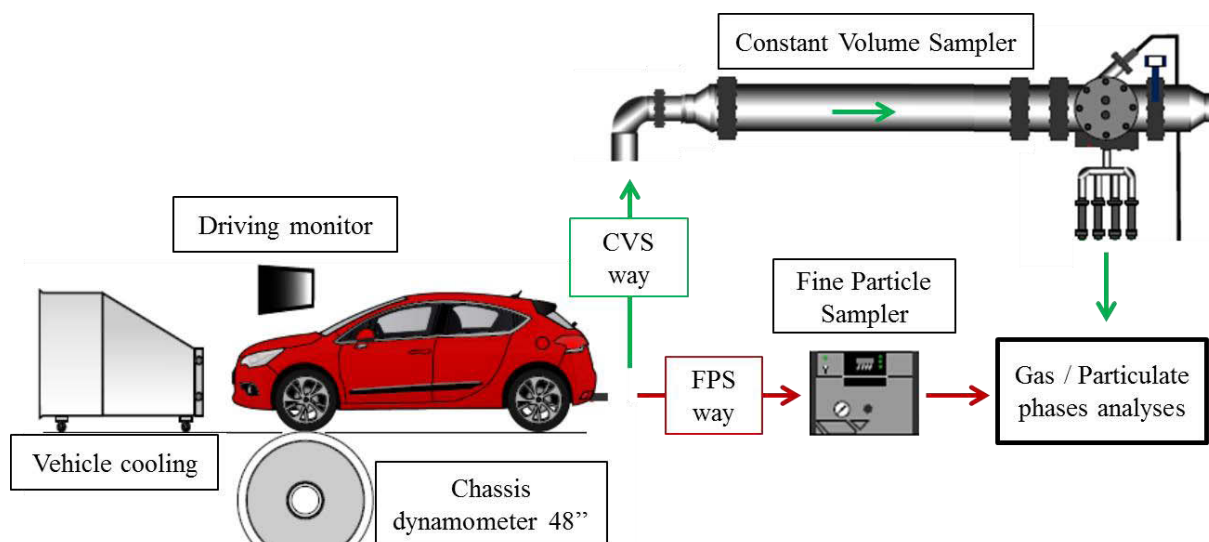


Figure 1. Schema of the experimental setup; the green arrows represent the CVS way and the red arrows represent the direct tailpipe way with FPS dilution.

### 2.2.1 Dilution systems

- Constant Volume Sampler (CVS)

Exhaust emissions measured using a CVS system were diluted with filtered ambient air (4 filters in series including M6-F7-F9, M5, F7 EN-779-2012 filters, a HEPA H13 EN1822-2009 filter and a cylindrical cartridge of charcoal scrubber). This filtered air allowed compensating the flow rate variations related to the exhaust flow fluctuations and keeping a constant volume sampling. The mixture air/exhaust went through the dilution tunnel, and then was monitored by different on-line gas and particulate phase analysers.

- Fine Particle Sampler (FPS)

A Fine Particle Sampler (FPS 4000, Dekati Ltd) was used for direct tailpipe dilution. The exhaust dilution was carried out in two stages: a primary dilution, close to the sampling point with controlled temperature and a secondary dilution as ejector type diluter, located downstream of the primary dilution and which adjusted the primary dilution to provide the total dilution. The FPS enabled the control of several dilution parameters such as sampling flow, primary dilution, total dilution and temperature.

### 2.2.2 Experimental protocol

Dilution and temperature effects were studied with two Euro 5 vehicles: gasoline (No. 1) and diesel (No. 2). The vehicles were tested with two Artemis cycles (motorway and urban) (André, 2004) and at 70 km/h steady speed. The particles were sampled from the tailpipe after the FPS dilution with or without VKL diluters (depending on the total dilution tested). The FPS dilution temperatures were set at 50°C, 100°C, and 150°C and the total dilution ratios were 30, 100, 400, 1000, 2000 and 4000 for gasoline and 8, 12, 16, 30, 100, 400, 1000, 2000, 4000 for diesel. Each experimental condition was repeated three times.

To compare the tailpipe emissions with the CVS measurements, the Euro 6 gasoline (No.3) and the diesel (No.4) vehicles were tested with Artemis road, motorway and urban driving conditions. The detailed driving cycles with repeated tests and sampling conditions were shown in Table 2. The CVS operated at a total flow rate of 11 m<sup>3</sup>/min for the Artemis motorway cycle and 9 m<sup>3</sup>/min for the other driving cycles. The average CVS dilution ratios ranged between 13 and 60 for the gasoline vehicle and between 22 and 77 for the diesel vehicle, with a dilution temperature at 35 °C. At the

tailpipe the FPS primary dilution was set at 36°C to reproduce similar dilution and temperature conditions as in the CVS.

Table 2. Detailed driving cycles with test number and sampling conditions for the FPS and the CVS with Euro 6 G-DI (No.3) and Euro 6 diesel DPF cat (No.4) vehicles.

Vehicles	Euro 6 G-DI (No. 3)				Euro 6 diesel DPF cat (No. 4)			
	Repeated number	CVS dilution	Total tailpipe dilution	Primary dilution	Repeated number	CVS dilution	Total tailpipe dilution	Primary dilution
Road	9	33	35	22	9	51	54	25
Urban	10	60	59	25	10	77	88	27
Motorway	6	13	15	12	6	22	18	17

## 2.3 Analytical methods

### 2.3.1 Regulated compound analysis

Regulated compounds, such as carbon oxide (CO), carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), total hydrocarbons (THC), nitric oxide (NO) and nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) were monitored using a Horiba emission measurement system (CO and CO<sub>2</sub> by non-dispersive infrared, THC by flame ionization detection, NO and NO<sub>x</sub> by chemiluminescence). The NO<sub>2</sub> concentration was determined by subtracting NO from NO<sub>x</sub>. Regulated compounds were monitored to ensure that vehicles had regular emission behaviours with respect to their category and to detect any abnormalities that could introduce bias in the measurements.

### 2.3.2 Particulate phase analysis

The particle number concentration and the size distribution were measured by a Fast Mobility Particle Sizer Spectrometer (FMPS, model 3091 TSI). Particles went through a cyclone with a 1µm cut off and an electrical diffusion charger. The particle number concentration from 5.6 nm to 560 nm is determined by measuring the electrical current collected on a series of electrodes. Data were collected every second at 8 L/min. The quantification limit depended on the particle size: for 5.6 nm the maximum limit was 10<sup>7</sup> #/cm<sup>3</sup> and the minimum limit was 100 #/cm<sup>3</sup>. Particle size number distribution was also characterised using an Electrical Low Pressure Impactor (ELPI, Dekati). The ELPI measured the particle number distribution in the 7 nm to 4 µm range with 12 filter stages. The operating flow rate of the ELPI was set at 10 L/min with a sampling period of 1s. The quantification limits ranged from 250 to 7×10<sup>7</sup> #/cm<sup>3</sup> for particles with a diameter between 7 nm and 4 µm and from 0.1 to 2×10<sup>4</sup> #/cm<sup>3</sup> for particles with a diameter greater than 4 µm. A Condensation Particle Counter (CPC, model 3775 TSI) was used for total particle number concentration. The CPC contained a butanol condensation chamber that enabled the detection of particles greater than 4 nm (particle size cut 50%). The operating flow rate of CPC was set at 1.5 L/min. The experimental data were collected every second with a concentration ranging from 0 to 10<sup>7</sup> #/cm<sup>3</sup>.

The Particle Measurement Programme has been proposed as a regulatory approach for measuring particle numbers for Euro 5 and Euro 6 vehicles, with a 50% cut-point size of 23 nm. However, most particles emitted by the tested vehicles in our previous experiments were ultrafine particles with diameters below 23 nm, especially during the Artemis motorway driving cycle and

particulate filter regeneration (Louis et al., 2016). In order to have the most complete information on total particle number emissions including particles smaller than 23 nm, and to compare it with direct tailpipe emission, we did not fully follow the PMP protocol in this study. However the CVS tunnel was conditioned according the latest regulatory requirement in Europe with heated air dilution at 35°C. Furthermore, by considering the volatile fraction of particles, the standard variations of particle number concentration with six repeated tests, ranged from 7 to 11%.

### 3 Results and discussion

#### 3.1 Dilution and temperature effects

For the Euro 5 gasoline vehicle, the exhaust was sampled directly from the tailpipe at different total dilution ratios through the FPS (at 30, 100, 400, 1000, 2000 and 4000). The total dilution ratios at 30, 400, 2000 and 4000 were obtained with low primary dilution ratios between 3 and 5, while the total dilution at 100 and 1000 were obtained with high primary dilution ratios between 12 and 20. Figure 2a showed the particle number concentration with the total dilution ratios between 30 and 4000 as function of the dilution temperature at 50, 100 and 150 °C during motorway driving condition. We observed that the temperature played an important role on particle concentrations. According to Beckers et al. (2009), low temperature (50 °C) induced 1.4 to 3 times more PN than high temperature (150 °C) for all tested dilution ratios. The PN concentrations were classified into two groups: black dots for total dilution of 30, 400, 2000 and 4000 characterized by a low primary dilution (3–5); white empty dots for the total dilution at 100, 1000 with high primary dilution (12–20). These latter total dilutions induced less particle emissions than dilution at 30, 400, 2000 and 4000 (Figure 2a). This can be explained by the fact that dilution ratios 100 and 1000 were achieved using high primary dilution ratio and it emphasised the key role of the primary dilution ratio. Figure 2b showed the particle number emissions from a gasoline vehicle as function of the primary dilution (3–20) under motorway driving condition with three primary dilution temperatures (50, 100 and 150°C). The particle number concentration was corrected taking into account the dilution factors. At low primary dilution (3–5) with the three tested dilution temperatures, PN concentrations were at  $2\text{--}3 \times 10^7 \text{ \#/cm}^3$ . For these sampling conditions, PN concentration did not depend on the dilution gas temperature. At high primary dilution conditions (12–20), PN concentration decreased with the increase in temperature. PN emissions were about 2 times lower (at  $1\text{--}1.5 \times 10^7 \text{ \#/cm}^3$ ) at 100°C and 150°C than at 50°C. For the same temperature at 100 and 150 °C, the PN concentration decreased with the increase in the primary dilution ratio. These results were in agreement with the ones reported by Casati et al. (2007) for Euro3 diesel passenger cars. Their results indicated that the low primary dilution and the low dilution temperature of gas might promote the measurement bias. They recommended setting the sampling system at a high primary dilution and high dilution temperature to minimise those bias. For the Euro 5 diesel vehicle, PN emissions were low due to the high filtration efficiency of the diesel particulate filter (DPF). The particle number concentrations were lower than the detection limit of the instrument for most of the dilution conditions and were not presented.

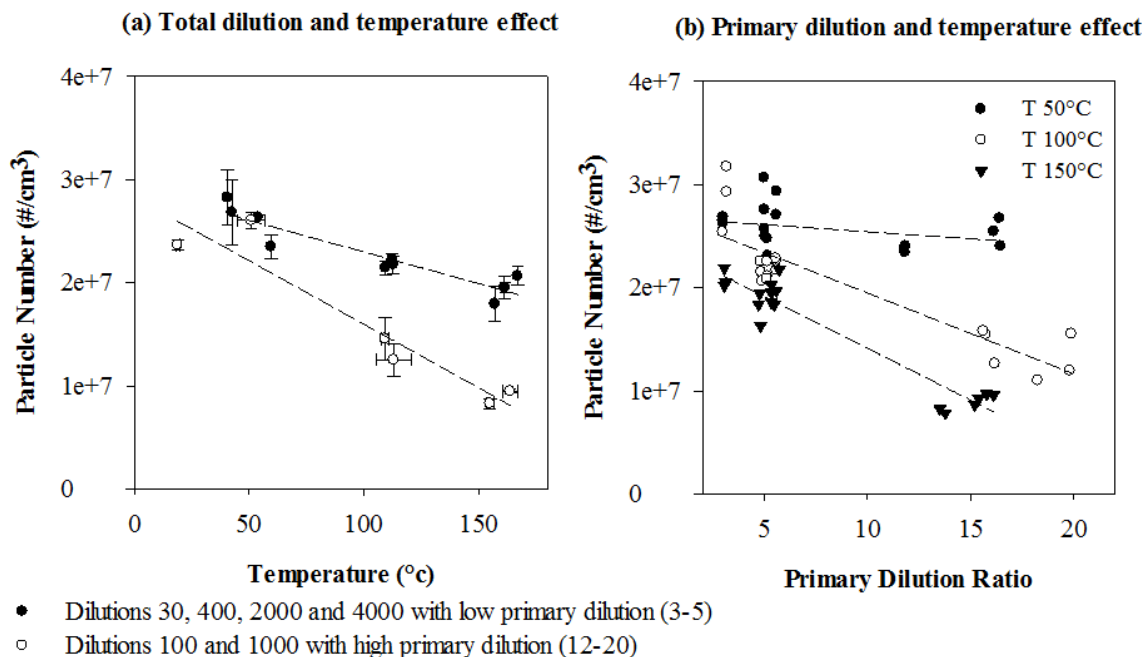


Figure 2. Total dilution and temperature effects (a) and primary dilution and temperature effects (b) for the gasoline Euro 5 vehicle (No. 1) during the motorway driving conditions, at 50°C, 100°C and 150°C. The particle number emissions are corrected taking into account of the dilution factors. For the figure 2a, the black dots show total dilution ratios at 30, 400, 2000 and 4000 with low primary dilution (3–5) and the white dots show total dilution ratios at 100 and 1000 with high primary dilution (12–20).

### 3.2 Euro 6 G-DI particle characterisation tailpipe / CVS

PN emissions measured from the tailpipe have also been compared with CVS measurements for two Euro 5 vehicles under Artemis motorway cycle. Statistically significant differences in PN concentration have been observed between these two sampling systems. Particle size distribution was unimodal and centred at 20 nm after the tailpipe (FPS sampling system) and at more than 60 nm after the CVS. However, different analysers have been used for the PN quantification at the tailpipe (with an ELPI) and after the CVS (with a SMPS) due to experimental organisation and constraints. Therefore, in order to better understand the physical processes occurring in the sampling systems, with their impact on PN measurement, two Euro 6 gasoline and diesel vehicles have been tested. The PN concentrations have been followed by a FMPS after the tailpipe and after the CVS with Artemis Urban, Road and Motorway cycles. Primary dilution at 20 was chosen to the tailpipe dilution in order to minimise the PN concentration measurement bias.

#### 3.2.1 Particle concentration comparison between tailpipe and CVS

Due to the high efficiency of the diesel particulate filter, PN emission from the Euro 6 diesel vehicle was lower than the analyser detection limit. Therefore, only gasoline emissions were presented and discussed here. Table 3 showed the average particle number concentrations for Euro 6 gasoline G-DI for the Artemis urban, road and motorway driving cycles. The concentrations reported were average values of several repeated cycles for each driving condition. The PN measurement after CVS and tailpipe were performed under similar total dilution and temperature conditions (Table 2). PN concentrations from CVS were higher than at tailpipe by a factor of 6, 80 and 22 for Artemis urban, road and motorway, respectively. Highest discrepancies were observed under Artemis road cycle. Unfortunately, we did not find an explication, since the tests were repeated 5 and 3 times after CVS and exhaust, respectively, which showed similar result.

Table 3. Average particle number concentration for G-DI Euro 6 vehicle.

Particle concentration ( $\#/cm^3$ ) G-DI Euro 6						
Driving cycle		Start	CVS	Tests Number	Exhaust	Tests Number
Artemis	urban	hot start	$(9 \pm 5) \times 10^4$	7	$(1.4 \pm 0.6) \times 10^4$	3
Artemis	road	hot start	$(2.3 \pm 0.4) \times 10^6$	5	$(3 \pm 2) \times 10^4$	3
Artemis	motorway	hot start	$(2.2 \pm 0.1) \times 10^7$	3	$(1.0 \pm 0.3) \times 10^6$	3

### 3.2.2 Particle size distribution comparison between the tailpipe and the CVS

Figure 3 showed the particle number concentration and size distribution as a function of cycle time for the Euro 6 G-DI vehicle during an Artemis motorway driving cycle after the tailpipe (Figure 3a) and after the CVS (Figure 3b). At the tailpipe, particle emissions were characterised by narrow peaks of about 5s mainly during accelerations (Figure 3a), while after CVS particle emissions were characterised by larger emission peaks of about 30s and were observed for the whole cycle length (Figure 3b). Particle size distribution after tailpipe varied between 2 nm and 70 nm with a main mode at 10 nm. After the CVS the particle size distribution was centred at 50 nm and no particles below 30 nm were detected. This observation indicated that condensation and possibly coagulation happened. We observed an increase in PN after the CVS suggesting that nucleation occurred in the CVS tunnel.

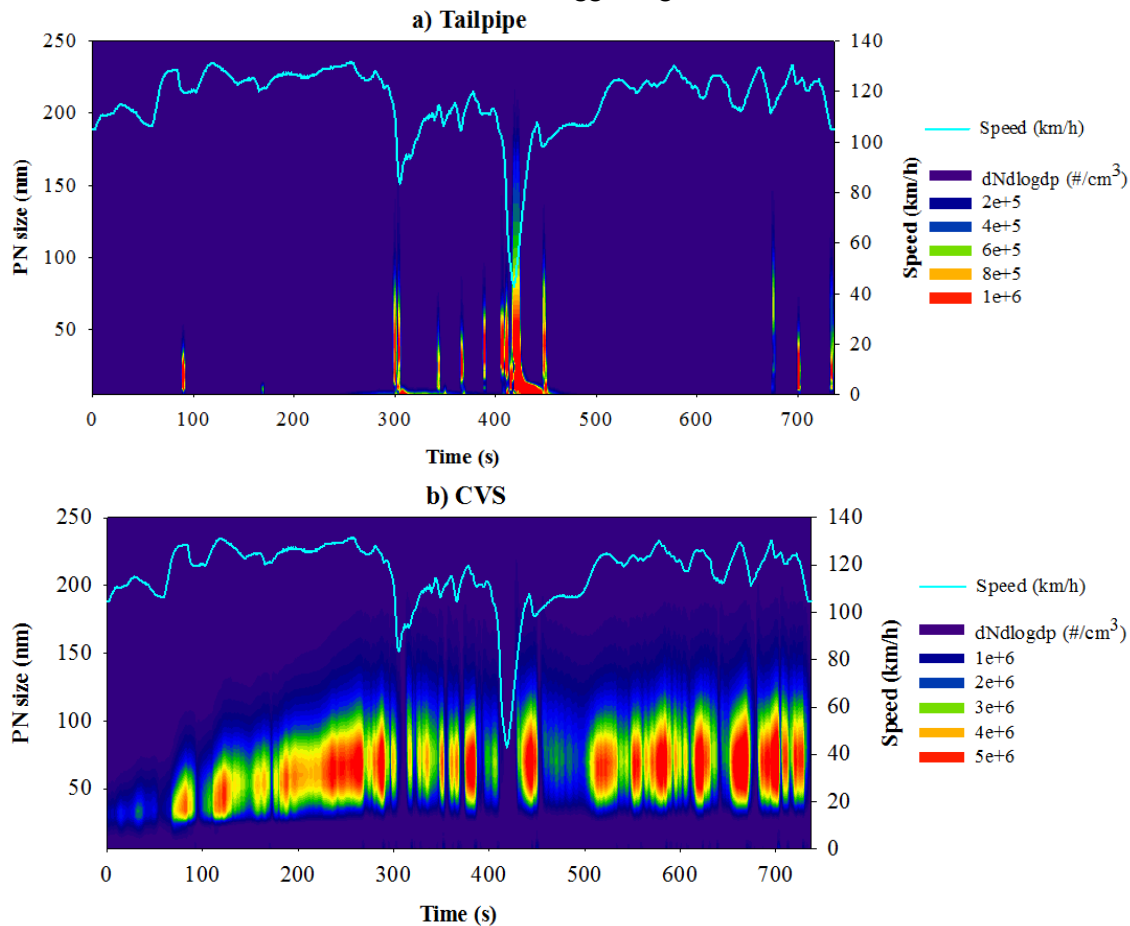


Figure 3. Particle number concentration of the G-DI vehicle during an Artemis motorway driving cycle, sampled: a) after the tailpipe and b) after the CVS. PN size distribution is described on the left Y-axis. The light blue line represents the vehicle speed (km/h) on the right Y-axis.

Vehicle accelerations lead to distinct emission peaks. An average of emissions over the whole cycle did not account for these disparities. In order to compare the CVS and exhaust particle size in an acceleration phase (high emission), we choose the highest emission peak for each cycle. Comparisons were made at 500s, 750s and 430s, respectively, for Artemis urban, road and motorway cycles. Figure 4 showed the PN size distribution for these three driving conditions after the tailpipe (Figure 4a) and after the CVS (Figure 4b). For motorway, both tailpipe and CVS particle size distribution were unimodal. However, the CVS measurement showed a higher PN concentration with the particle diameter centred at 70 nm comparing to the tailpipe, for which the particle diameter was smaller and centred at 10 nm. For urban, particle size distribution after the tailpipe was similar than the motorway cycle, with a unimodal distribution centred at 10 nm. While after the CVS, the PN size distribution was bimodal with a main mode at 50 nm and a second lower mode at 10 nm. For road, the tailpipe particle size distribution was different than motorway and urban. It showed a bimodal distribution with two main modes at 10 nm and 30 nm, and the CVS particle size distribution was unimodal and centred at 50 nm. However, a similar increase in the particle diameter and concentration was observed in the CVS as two other driving conditions. This observation could be explained by the nucleation, condensation and coagulation phenomena as described by Seinfeld (2016). The increase in particle number highlighted that nucleation process happened in the CVS. Moreover, different precursors in vehicle exhaust, such as semi volatile compounds, sulfuric acid, ammonia, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), hopanes and steranes, could cause the nucleation and induce an increase in small particle numbers (Louis et al., 2016; Benson et al., 2011; Casati et al., 2007; Virtanen et al., 2006; Burtscher, 2005; Mathis et al., 2005; Zielinska et al., 2004; Bukowiecki et al., 2003). The nucleation phenomenon has already been observed in other exhaust dilution studies by Vouitsis et al. (2009) and Kittelson et al. (1998 and 2000). On the other hand, the particle growth from 10 nm to 50 nm highlighted the condensation and coagulation phenomena that depended on the SVOCs and particle concentration in the exhaust. The SVOCs condensed to the particle surface as function of the partition coefficient between the gas and the particulate phase, which induced a rapid growth of the particles (Zhang et al., 2004). The work of Albriet et al. (2010), with an aerosol computational fluid dynamics model (CFD), confirmed that SVOCs condensation governed the growth of the nanoparticles in the tailpipe plume of vehicles.



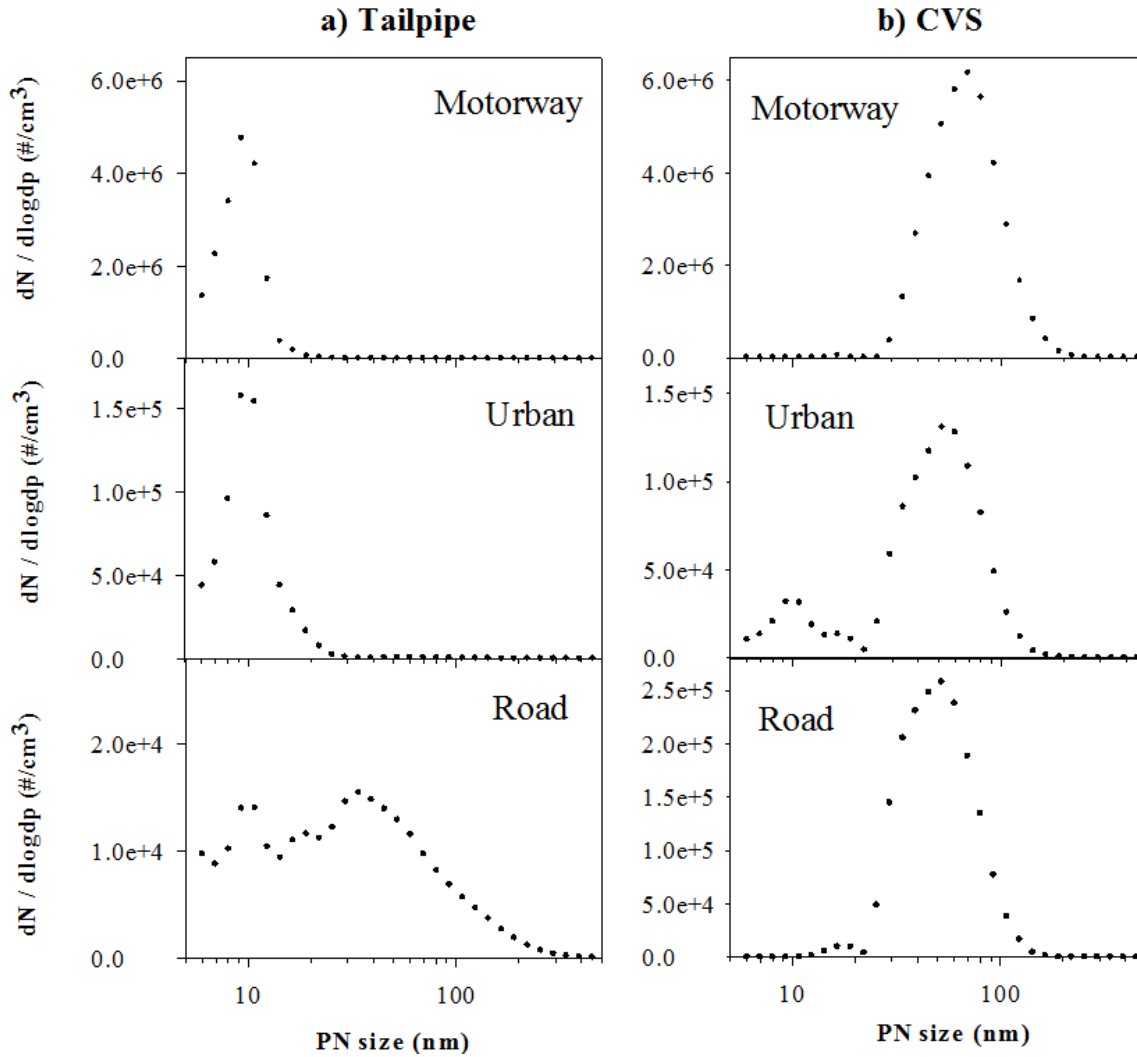


Figure 4. Euro 6 G-DI particle size distribution: a) after tailpipe and b) after CVS for Artemis motorway (at 430s), urban (at 500s) and road (at 750s). Data were measured by a Fast Mobility Particle Sizer Spectrometer (FMPS).

For urban, we also observed a particle mode at 10 nm after CVS that could be explained by the lower PN concentration and flow rate in the CVS than motorway ( $9 \text{ m}^3/\text{min}$  for urban and  $11 \text{ m}^3/\text{min}$  for motorway). According to Albriet et al. (2010), turbulence remains a crucial parameter for particle growth. The CVS sampling system turbulence was calculated by the Reynolds number given by Kulkarni (2011). Reynolds number determines if the gas flow was laminar ( $Re < 3 \times 10^3$ ) or turbulent ( $Re > 3 \times 10^3$ ).

$$Re = \frac{U \times d}{\nu}$$

$U$ : velocity characteristic of the gas ( $m/s$ )

$d$ : diameter of the pipe (m)

$\nu$ : kinematic gas viscosity ( $\nu = \eta/\rho_g$ )

For the CVS sampling system, the Reynolds numbers were  $5 \times 10^4$ ,  $4 \times 10^4$  and  $4 \times 10^4$  for the motorway, urban and road cycles respectively that were greater than the limit value ( $3 \times 10^3$ ). The CVS flow was thus a turbulent flow that promoted the phenomena of condensation and coagulation as well

as the temporal diffusion of the PN concentration peaks. This turbulence was proportional to the average cycle speed. Low turbulence for the urban condition together with low PN concentration induced low coagulation and condensation rates compared to motorway condition, which could explain the bimodal PN distribution in the CVS.

Furthermore, high particle concentration and turbulent flow added to the Brownian motion (random movement of a particle due to collisions with surrounding air particles) could induce turbulent coagulation (Huang et al., 2014; Zhang et al., 2004). Table 4 (Appendix) shows an example of particle coagulation time with different particle sizes and particle concentrations. The coagulation coefficients used in this work were taken from Seinfeld (2016) assuming that the particles were monodisperse taken into account the kinetic corrections and without turbulence. The coagulation half-life time ( $\tau_c$ ) was determined with the following equation:

$$\tau_c = \frac{2}{K \times N_0}$$

K: coagulation coefficient for monodisperse aerosols;

$N_0$ : particle concentration

For particles having mobility diameter at 10 nm, the coagulation times were 3, 100 and 1000 minutes (Table 4, Appendix) for the concentration at  $5.5 \times 10^6 \text{ \#/cm}^3$ ,  $1.6 \times 10^5 \text{ \#/cm}^3$  and  $1.4 \times 10^4 \text{ \#/cm}^3$ , respectively, which represented motorway, urban and road PN emissions (Figure 4). For the particles with diameter at 40 nm, the coagulation times were higher than 1000 minutes for all conditions. According to Albriet et al. (2010) and Grieshop et al. (2009a), coagulation by diffusion is a slow process that takes more than five minutes to occur, which is greater than the CVS residence time (2–10 seconds). The turbulence of gas flow in the sampling system could reduce the coagulation time. However, coagulation is known to have a little impact on particle growth in the first seconds after the exhaust (Albriet et al., 2010). These results indicated that the CVS sampling system could induce nucleation and condensation phenomena influencing the particle characteristic and quantification. Particle sampling at the tailpipe could represent a complementary method to better quantify the particle emissions.

## 4 Conclusion

To investigate the effects of the exhaust dilution on particle emissions, two types of experiments were performed on a chassis dynamometer: 1) dilution and temperature effects on particle emission were investigated with Euro 5 diesel and gasoline vehicles; 2) sampling condition impacts on particle quantification were investigated with Euro 6 diesel and gasoline vehicles. The dilution and temperature effects were studied directly from tailpipe with dilution ratios ranged from 8 to 4000 and dilution temperatures from 50°C to 150°C. Low dilution temperature and low dilution ratios increased the particle number concentration by a factor of 1.4–3. The results highlighted that the low primary dilution ratios induced a significant influence on particle number concentration. At low primary dilution (3–5), the particle emission was 2 times higher than at high primary dilution (12–20). To minimise the bias, the FPS sampling system at tailpipe should be set at high primary dilution and high dilution temperature.

In the second experiment, particle emissions from tailpipe were compared to those after the CVS system under similar dilution conditions with two Euro 6 vehicles (gasoline G-DI and diesel DPFcat). Due to the high efficiency of the diesel particulate filter, PN emissions from the Euro 6 diesel vehicle were near the detection limit. For Euro 6 G-DI vehicle, CVS PN concentrations were higher than those at the tailpipe by a factor of 6, 80 and 22 for Artemis urban, road and motorway, respectively. The main particle size mode after the tailpipe was centred on 10 nm while, particle size after the CVS was centred at 70 nm for motorway and 50 nm for urban and road driving. The increase in PN concentration and the growth of particle size in the CVS were induced by the nucleation and condensation. These processes could be supported by different semi volatile particle precursors observed in our previous studies and by the turbulent flow in the sampling tunnel (Reynolds numbers =  $4\text{--}5 \times 10^4$ ). The coagulation could happen in the CVS because of the high PN concentration and turbulent flow, but it remained a negligible process for the short CVS residence time (2–10s). These results indicated that the CVS sampling system could induce an over-estimation of PN. Particle sampling at tailpipe could represent a complementary method to better quantify the particle emissions.

## Acknowledgements

The authors would like to thank the French Environment and Energy Management Agency (ADEME) for financial support of the CORTEA project CaPVeREA and the Auvergne Rhône-Alpes region.

## References

- Albriet, B., K.N. Sartelet, S. Lacour, B. Carissimo, and C. Seigneur. 'Modelling Aerosol Number Distributions from a Vehicle Exhaust with an Aerosol CFD Model'. *Atmospheric Environment* 44, no. 8 (March 2010): 1126–37. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.11.025.
- André, Michel. 'The ARTEMIS European Driving Cycles for Measuring Car Pollutant Emissions.' *Science of The Total Environment* 334–35 (December 2004): 73–84. doi:10.1016/j.scitotenv.2004.04.070.
- Beckers, J., W. W. Stoffels, and G. M. W. Kroesen. 'Temperature Dependence of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Low Pressure Ar/CH<sub>4</sub> RF Discharges.' *Journal of Physics D: Applied Physics* 42, no. 15 (2009): 155206. doi:10.1088/0022-3727/42/15/155206.
- Benson, D. R., J. H. Yu, A. Markovich, and S.-H. Lee. 'Ternary Homogeneous Nucleation of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, and H<sub>2</sub>O under Conditions Relevant to the Lower Troposphere.' *Atmos. Chem. Phys.* 11, no. 10 (20 May 2011): 4755–66. doi:10.5194/acp-11-4755-2011.
- Bukowiecki, N., J. Dommen, A. S. H. Prévôt, E. Weingartner, and U. Baltensperger. 'Fine and Ultrafine Particles in the Zürich (Switzerland) Area Measured with a Mobile Laboratory: An Assessment of the Seasonal and Regional Variation throughout a Year.' *Atmos. Chem. Phys.* 3, no. 5 (24 September 2003): 1477–94. doi:10.5194/acp-3-1477-2003.
- Burtscher, H. 'Physical Characterization of Particulate Emissions from Diesel Engines: A Review.' *Journal of Aerosol Science* 36, no. 7 (July 2005): 896–932. doi:10.1016/j.jaerosci.2004.12.001.
- Casati, Roberto, Volker Scheer, Rainer Vogt, and Thorsten Benter. 'Measurement of Nucleation and Soot Mode Particle Emission from a Diesel Passenger Car in Real World and Laboratory in Situ Dilution.' *Atmospheric Environment* 41, no. 10 (March 2007): 2125–35. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.10.078.
- Fujitani, Yuji, Katsumi Saitoh, Akihiro Fushimi, Katsuyuki Takahashi, Shuich Hasegawa, Kiyoshi Tanabe, Shinji Kobayashi, Akiko Furuyama, Seishiro Hirano, and Akinori Takami. 'Effect of Isothermal Dilution on Emission Factors of Organic Carbon and N-Alkanes in the Particle and Gas Phases of Diesel Exhaust.' *Atmospheric Environment* 59 (November 2012): 389–97. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.06.010.
- Giechaskiel, Barouch, Matti Maricq, Leonidas Ntziachristos, Christos Dardiotis, Xiaoliang Wang, Harald Axmann, Alexander Bergmann, and Wolfgang Schindler. 'Review of Motor Vehicle Particulate Emissions Sampling and Measurement: From Smoke and Filter Mass to Particle Number'. *Journal of Aerosol Science* 67 (January 2014): 48–86. doi:10.1016/j.jaerosci.2013.09.003.
- Giechaskiel, B., R. Chirico, P.F. DeCarlo, M. Clairotte, T. Adam, G. Martini, M.F. Heringa, R. Richter, A.S.H. Prevot, and U. Baltensperger. 'Evaluation of the Particle Measurement Programme (PMP) Protocol to Remove the Vehicles' Exhaust Aerosol Volatile Phase.' *Science of The Total Environment* 408, no. 21 (1 October 2010): 5106–16. doi:10.1016/j.scitotenv.2010.07.010.
- Giechaskiel, Barouch, Panagiota Dilara, and Jon Andersson. 'Particle Measurement Programme (PMP) Light-Duty Inter-Laboratory Exercise: Repeatability and Reproducibility of the Particle Number Method'. *Aerosol Science and Technology* 42, no. 7 (29 May 2008): 528–43. doi:10.1080/0278682080220241.
- Giechaskiel, B., L. Ntziachristos, Z. Samaras, and R. Casati. 'Effect of Speed and Speed-Transition on the Formation of Nucleation Mode Particles from a Light Duty Diesel Vehicle', 2007, 15. doi:10.4271/2007-01-1110.
- Grieshop, Andrew P., Marissa A. Miracolo, Neil M. Donahue, and Allen L. Robinson. 'Constraining the Volatility Distribution and Gas-Particle Partitioning of Combustion Aerosols Using Isothermal Dilution and Thermodenuder Measurements.' *Environmental Science & Technology* 43, no. 13 (1 July 2009): 4750–56. doi:10.1021/es8032378.
- Grieshop, A. P., J. M. Logue, N. M. Donahue, and A. L. Robinson. 'Laboratory Investigation of Photochemical Oxidation of Organic Aerosol from Wood Fires 1: Measurement and Simulation of Organic Aerosol Evolution.' *Atmos. Chem. Phys.* 9, no. 4 (18 February 2009): 1263–77. doi:10.5194/acp-9-1263-2009.
- Huang, L., S. L. Gong, M. Gordon, J. Liggio, R. Staebler, C. A. Stroud, G. Lu, C. Mihele, J. R. Brook, and C. Q. Jia. 'Aerosol–computational Fluid Dynamics Modeling of Ultrafine and Black Carbon Particle Emission, Dilution, and Growth near Roadways.' *Atmos. Chem. Phys.* 14, no. 23 (2 December 2014): 12631–48. doi:10.5194/acp-14-12631-2014.
- Jamriska, Milan, Lidia Morawska, Steven Thomas, and Congrong He. 'Diesel Bus Emissions Measured in a Tunnel Study.' *Environmental Science & Technology* 38, no. 24 (1 December 2004): 6701–9. doi:10.1021/es030662z.
- Karjalainen, Panu, Liisa Pirjola, Juha Heikkilä, Tero Lähde, Theodoros Tzamkiozis, Leonidas Ntziachristos, Jorma Keskinen, and Topi Rönkkö. 'Exhaust Particles of Modern Gasoline Vehicles: A Laboratory and an on-Road Study.' *Atmospheric Environment* 97 (November 2014): 262–70. doi:10.1016/j.atmosenv.2014.08.025.
- Kim, Youngseob, Karine Sartelet, Christian Seigneur, Aurélie Charron, Jean-Luc Besombes, Jean-Luc Jaffrezo, Nicolas Marchand, and Lucie Polo. 'Effect of Measurement Protocol on Organic Aerosol Measurements

- of Exhaust Emissions from Gasoline and Diesel Vehicles.' *Atmospheric Environment* 140 (September 2016): 176–87. doi:10.1016/j.atmosenv.2016.05.045.
- Kittelson, David B. 'Engines and Nanoparticles : A Review.' *Journal of Aerosol Science* 29, no. 5/6 (1998): 575–88. doi:0021-8502/98.
- Kittelson, David, Jason Johnson, and Winthrop Watts. 'Diesel Aerosol Sampling in the Atmosphere.' San Diego, California, 2000. <http://papers.sae.org/2000-01-2212/>.
- Köhler, Felix. 'Testing of Particulate Emissions from Positive Ignition Vehicles with Direct Fuel Injection System.' Technical Report, 2013-09-26, T/HuV Nord, 2013. [http://www.transportenvironment.org/sites/te/files/publications/TUV-Technical\\_report.pdf](http://www.transportenvironment.org/sites/te/files/publications/TUV-Technical_report.pdf).
- Kozawa, Kathleen H., Arthur M. Winer, and Scott A. Fruin. 'Ultrafine Particle Size Distributions near Freeways: Effects of Differing Wind Directions on Exposure.' *Atmospheric Environment* 63 (December 2012): 250–60. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.09.045.
- Kulkarni, Pramod, Paul A. Baron, and Klaus Willeke. *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*. John Wiley & Sons, 2011.
- Kulmala, Markku, Liisa Pirjola, and Jyrki M. Mäkelä. 'Stable Sulphate Clusters as a Source of New Atmospheric Particles.' *Nature* 404, no. 6773 (2 March 2000): 66–69. doi:10.1038/35003550.
- Liang, Bin, Yunshan Ge, Jianwei Tan, Xiukun Han, Liping Gao, Lijun Hao, Wentao Ye, and Peipei Dai. 'Comparison of PM Emissions from a Gasoline Direct Injected (GDI) Vehicle and a Port Fuel Injected (PFI) Vehicle Measured by Electrical Low Pressure Impactor (ELPI) with Two Fuels: Gasoline and M15 Methanol Gasoline.' *Journal of Aerosol Science* 57 (March 2013): 22–31. doi:10.1016/j.jaerosci.2012.11.008.
- Louis, Cédric, Yao Liu, Patrick Tassel, Pascal Perret, Agnès Chaumond, and Michel André. 'PAH, BTEX, Carbonyl Compound, Black-Carbon, NO<sub>2</sub> and Ultrafine Particle Dynamometer Bench Emissions for Euro 4 and Euro 5 Diesel and Gasoline Passenger Cars.' *Atmospheric Environment* 141 (September 2016): 80–95. doi:10.1016/j.atmosenv.2016.06.055.
- Mamakos, Athanasios, and Giorgio Martini. 'Particle Number Emissions During Regeneration of DPF-Equipped Light Duty Diesel Vehicles', 2011.
- Manoukian, A., D. Buiron, B. Temime-Roussel, H. Wortham, and E. Quivet. 'Measurements of VOC/SVOC Emission Factors from Burning Incenses in an Environmental Test Chamber: Influence of Temperature, Relative Humidity, and Air Exchange Rate.' *Environmental Science and Pollution Research* 23, no. 7 (April 2016): 6300–6311. doi:10.1007/s11356-015-5819-2.
- Mathis, U, M Mohr, and A Forss. 'Comprehensive Particle Characterization of Modern Gasoline and Diesel Passenger Cars at Low Ambient Temperatures.' *Atmospheric Environment* 39, no. 1 (January 2005): 107–17. doi:10.1016/j.atmosenv.2004.09.029.
- Mathis, Urs, Jyrki Ristimäki, Martin Mohr, Jorma Keskinen, Leonidas Ntziachristos, Zissis Samaras, and Pirtta Mikkonen. 'Sampling Conditions for the Measurement of Nucleation Mode Particles in the Exhaust of a Diesel Vehicle.' *Aerosol Science and Technology* 38, no. 12 (January 2004): 1149–60. doi:10.1080/027868290891497.
- May, Andrew A., Albert A. Presto, Christopher J. Hennigan, Ngoc T. Nguyen, Timothy D. Gordon, and Allen L. Robinson. 'Gas-Particle Partitioning of Primary Organic Aerosol Emissions: (1) Gasoline Vehicle Exhaust.' *Atmospheric Environment* 77 (October 2013): 128–39. doi:10.1016/j.atmosenv.2013.04.060.
- Morawska, L., Z. Ristovski, E.R. Jayaratne, D.U. Keogh, and X. Ling. 'Ambient Nano and Ultrafine Particles from Motor Vehicle Emissions: Characteristics, Ambient Processing and Implications on Human Exposure.' *Atmospheric Environment* 42, no. 35 (November 2008): 8113–38. doi:10.1016/j.atmosenv.2008.07.050.
- Ning, Zhi. 'Atmospheric Processes Influencing Aerosols Generated by Combustion and the Inference of Their Impact on Public Exposure: A Review.' *Aerosol and Air Quality Research*, 2010. doi:10.4209/aaqr.2009.05.0036.
- Pope III, C. Arden. 'Review: Epidemiological Basis for Particulate Air Pollution Health Standards.' *Aerosol Science & Technology* 32, no. 1 (2000): 4–14.
- Ranjan, Manish, Albert A. Presto, Andrew A. May, and Allen L. Robinson. 'Temperature Dependence of Gas-Particle Partitioning of Primary Organic Aerosol Emissions from a Small Diesel Engine.' *Aerosol Science and Technology* 46, no. 1 (1 January 2012): 13–21. doi:10.1080/02786826.2011.602761.
- Rönkkö, Annele Virtanen. 'Effect of Dilution Conditions and Driving Parameters on Nucleation Mode Particles in Diesel Exhaust: Laboratory and on-Road Study.' *Atmospheric Environment* 40, no. 16 (2006): 2893–2901. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.01.002.
- Seinfeld, John H., and Spyros N. Pandis. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons, 2016.
- Uhrner, Ulrich, Michael Zallinger, Sibylle von Löwis, Hanna Vehkamäki, Birgit Wehner, Frank Stratmann, and Alfred Wiedensohler. 'Volatile Nanoparticle Formation and Growth within a Diluting Diesel Car

- Exhaust.' *Journal of the Air & Waste Management Association* 61, no. 4 (April 2011): 399–408. doi:10.3155/1047-3289.61.4.399.
- Virtanen, A., T. Rönkkö, J. Kannosto, J. Ristimäki, J. M. Mäkelä, J. Keskinen, T. Pakkanen, R. Hillamo, L. Pirjola, and K. Hämeri. 'Winter and Summer Time Size Distributions and Densities of Traffic-Related Aerosol Particles at a Busy Highway in Helsinki.' *Atmospheric Chemistry and Physics* 6, no. 9 (2006): 2411–21.
- Vouitsis, Elias, Leonidas Ntziachristos, Panayiotis Pistikopoulos, Zissis Samaras, Loukia Chrysikou, Constantini Samara, Chrysi Papadimitriou, Petros Samaras, and George Sakellariopoulos. 'An Investigation on the Physical, Chemical and Ecotoxicological Characteristics of Particulate Matter Emitted from Light-Duty Vehicles.' *Environmental Pollution* 157, no. 8–9 (August 2009): 2320–27. doi:10.1016/j.envpol.2009.03.028.
- Vouitsis, Elias, Leonidas Ntziachristos, and Zissis Samaras. 'Theoretical Investigation of the Nucleation Mode Formation Downstream of Diesel after-Treatment Devices.' *Aerosol and Air Quality Research* 8, no. 1 (2008): 37–53.
- Wang, Yan Jason, and K. Max Zhang. 'Coupled Turbulence and Aerosol Dynamics Modeling of Vehicle Exhaust Plumes Using the CTAG Model.' *Atmospheric Environment* 59 (November 2012): 284–93. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.04.062.
- Wei, Wenjuan, Corinne Mandin, Olivier Blanchard, Fabien Mercier, Maud Pelletier, Barbara Le Bot, Philippe Glorennec, and Olivier Ramalho. 'Temperature Dependence of the Particle/gas Partition Coefficient: An Application to Predict Indoor Gas-Phase Concentrations of Semi-Volatile Organic Compounds.' *Science of The Total Environment* 563–64 (1 September 2016): 506–12. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.04.106.
- Zhang, K. Max, and Anthony S. Wexler. 'Evolution of Particle Number Distribution near roadways—Part I: Analysis of Aerosol Dynamics and Its Implications for Engine Emission Measurement.' *Atmospheric Environment* 38, no. 38 (December 2004): 6643–53. doi:10.1016/j.atmosenv.2004.06.043.
- Zhang, K. Max, Anthony S. Wexler, Yi Fang Zhu, William C. Hinds, and Constantinos Sioutas. 'Evolution of Particle Number Distribution near Roadways. Part II: The "Road-to-Ambient" Process'. *Atmospheric Environment* 38, no. 38 (December 2004): 6655–65. doi:10.1016/j.atmosenv.2004.06.044.
- Zielinska, Barbara, John Sagebiel, Jacob D. McDonald, Kevin Whitney, and Douglas R. Lawson. 'Emission Rates and Comparative Chemical Composition from Selected in-Use Diesel and Gasoline-Fueled Vehicles.' *Journal of the Air & Waste Management Association* 54, no. 9 (2004): 1138–50.

**Appendix**

Table 4. CVS coagulation time for monodisperse particles as function of the PN size and concentration. The coagulation coefficient takes into account the kinetic corrections but not the turbulence.

<b>Driving Cycle</b>	<b>PN size (nm)</b>	<b>PN concentration (#/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Coagulation coefficient (cm<sup>3</sup>/s)</b>	<b>Coagulation time (s)</b>
Motorway	4	$1.3 \times 10^6$	$1.3 \times 10^{-9}$	$1.2 \times 10^3$
	10	$5.5 \times 10^6$	$1.9 \times 10^{-9}$	$1.9 \times 10^2$
	20	$1.5 \times 10^6$	$2.4 \times 10^{-9}$	$5.4 \times 10^2$
	40	$4.8 \times 10^3$	$2.3 \times 10^{-9}$	$1.8 \times 10^5$
	100	$1.6 \times 10^3$	$1.5 \times 10^{-9}$	$8.1 \times 10^5$
Urban	4	$4.4 \times 10^4$	$1.3 \times 10^{-9}$	$3.5 \times 10^4$
	10	$1.6 \times 10^5$	$1.9 \times 10^{-9}$	$6.7 \times 10^3$
	20	$1.7 \times 10^4$	$2.4 \times 10^{-9}$	$5.0 \times 10^4$
	40	$5.2 \times 10^2$	$2.3 \times 10^{-9}$	$1.7 \times 10^6$
	100	$2.5 \times 10^2$	$1.5 \times 10^{-9}$	$5.5 \times 10^6$
Road	4	$9.7 \times 10^3$	$1.3 \times 10^{-9}$	$1.6 \times 10^5$
	10	$1.4 \times 10^4$	$1.9 \times 10^{-9}$	$7.5 \times 10^4$
	20	$1.2 \times 10^4$	$2.4 \times 10^{-9}$	$7.2 \times 10^4$
	40	$1.5 \times 10^4$	$2.3 \times 10^{-9}$	$5.9 \times 10^4$
	100	$5.7 \times 10^3$	$1.5 \times 10^{-9}$	$2.4 \times 10^5$

## Table of Contents

### Tables

Table 1. Technical characteristics of the tested vehicles.....	3
Table 2. Detailed driving cycles with repeated tests number and sampling conditions for the FPS and the CVS with Euro 6 G-DI (No.3) and Euro 6 diesel DPF cat (No.4) vehicles. ....	5
Table 3. Average particle number concentration for G-DI Euro 6 vehicle. ....	8
Table 4. CVS coagulation time for monodisperse particles as function of the PN size and concentration. The coagulation coefficient takes into account the kinetic corrections but not the turbulence.....	16

### Figures

Figure 1. Schema of the experimental setup; the green arrows represent the CVS way and the red arrows represent the direct tailpipe way with FPS dilution.....	4
Figure 2. Total dilution and temperature effects (a) and primary dilution and temperature effects (b) for the gasoline Euro 5 vehicle (No. 1) during the motorway driving conditions, at 50°C, 100°C and 150°C. The particle number emissions are corrected taking into account of the dilution factors. For the figure 2b, the black dots show total dilution ratios at 30, 400, 2000 and 4000 with low primary dilution (3–5) and the white dots show total dilution ratios at 100 and 1000 with high primary dilution (12–20). ....	7
Figure 3. Particle number concentration of the G-DI vehicle during an Artemis motorway driving cycle, sampled: a) after the tailpipe and b) after the CVS. PN size distribution is described on the left Y-axis. The light blue line represents the vehicle speed (km/h) on the right Y-axis. ....	8
Figure 4. Euro 6 G-DI particle size distribution: a) after tailpipe and b) after CVS for Artemis motorway (at 430s), urban (at 500s) and road (at 750s). Data were measured by a Fast Mobility Particle Sizer Spectrometer (FMPS). ....	10





# CHAPITRE VI

Mise en œuvre de la chambre  
de simulation : Travaux  
préliminaires sur l'évolution  
physique des aérosols



## VI.1 Introduction

Les processus de transformations physiques des émissions primaires des véhicules, menant à la formation d'AOS dans l'atmosphère, commencent dès leur éjection du pot d'échappement. La dilution des gaz d'échappement entraîne un refroidissement rapide et soudain, qui influence les processus d'équilibre des COSV entre la phase gazeuse et particulaire (cf. CHAPITRE I). Les transferts des composés de la phase gazeuse vers la phase particulaire se poursuivent dans les minutes qui suivent la dilution, et sont généralement décrits par trois processus distincts : la nucléation, la condensation et la coagulation. Ces processus peuvent influencer la formation de particules sur des temps d'évolution de la minute à plusieurs heures, en fonction des concentrations et des conditions atmosphériques.

L'objectif de ce chapitre était d'abord de concrétiser la réalisation de la chambre de simulation et son couplage au banc à rouleau et systèmes d'analyse des polluants. Les premiers tests réalisés permettent ici, par une étude préliminaire, d'analyser l'évolution physique des émissions particulaires des véhicules après leur rejet du pot d'échappement. Pour ce faire, nous avons couplé la chambre de simulation atmosphérique au banc à rouleau, afin d'y injecter les échappements des véhicules, pendant un cycle de conduite. Les tests d'évolution ont été réalisés après l'injection des émissions de véhicules lors de cycles autoroutier et urbain avec démarrage à froid. Ces cycles ont été mis en évidence comme étant les plus émetteurs d'émission (cf. CHAPITRE I).

La campagne de mesure a été réalisée du 01 avril 2018 au 30 juin 2018 et l'évolution des émissions de 3 véhicules de norme Euro 5 ont été étudiées (véhicules N°18, 19 et 20 ; cf. Tableau 10 de la partie II.5). Les gaz d'échappement ont été injectés dans la chambre, en continu, pendant les cycles de conduite. Les évolutions des particules et du carbone suie ont été mesurées par un SMPS et un AE-33 (cf. partie II.3) sur une durée de 10 h, et les facteurs d'émission réglementés ont été mesurés en parallèle par la baie d'analyse du CVS. Nous n'avons pas pris en compte les 20 premières minutes d'évolution qui correspondent au temps d'homogénéisation des gaz dans la chambre (cf. partie III.3.1). Les facteurs de corrections déterminés dans le CHAPITRE I ont été appliqués aux mesures, et les résultats présentés dans ce chapitre tiennent compte des corrections de dilution, de fuite et de dépôts sur les parois de la chambre. L'évolution des particules dans la chambre a été étudiée sans irradiation solaire dans un premier temps (les parois de la chambre ont été occultées), afin d'éviter les phénomènes de réactivité photochimique et se concentrer sur l'évolution physique des particules.

## VI.2 Résultats des mesures d'évolution des particules dans la chambre

### VI.2.1 Évolution des particules émises par un véhicule essence Euro 5

Les expériences d'évolution présentées dans cette partie, ont été réalisées à partir des émissions du véhicule essence Euro 5 N°19 (cf. Tableau 10 de la partie II.5). Le véhicule a été testé avec des cycles autoroutiers et urbains avec démarrage à froid. Pour les cycles autoroutiers, deux injections successives ont été réalisées pour un seul test d'évolution, afin d'accumuler assez de matière particulaire dans la chambre. Le ratio de dilution total était de 20 pour les cycles urbains et 13 pour les cycles autoroutiers.

#### *Évolution après un cycle Artémis urbain avec démarrage à froid*

Le conditionnement des véhicules a été très important pour la répétabilité des émissions, lors du démarrage à froid. Nous avons observé que les émissions des cycles avec démarrage à froid, étaient différentes lorsque le temps d'inactivité du véhicule variait de 12 h à 24 h avant le démarrage. Les deux tests d'évolution que nous présentons ont été réalisés avec 24 h d'inactivité avant le démarrage du cycle urbain (Figure 30). Les deux expériences, réalisées avec des conditionnements du véhicule identiques, présentent des résultats similaires. La concentration initiale des PN est de  $(30\,000 \pm 1\,000 \text{ \#/cm}^3)$ . Les émissions du véhicule essence avaient un mode centré à 50 nm, 20 minutes après leur injection dans la chambre (début de la mesure de l'évolution). Leur taille a augmenté rapidement lors les 100 premières minutes, pour atteindre 100 nm (Figure 30a et Figure 30b). Ensuite l'augmentation de taille des particules continue de façon plus lente pour atteindre 120 nm, après 10 heures d'évolution. Pour une des expériences, nous avons observé la formation de particules de petites tailles (25 nm) dans les 200 premières minutes (Figure 30a). La concentration moyenne en PM était de  $17,0 \pm 1,0 \text{ \mu g/m}^3$  pour les deux évolutions. La masse de particule augmente légèrement dans les 200 premières minutes, puis se stabilise jusqu'à la fin de l'expérience, et le mode principal des particules qui contribuent à la masse augmente de 200 nm à 250 nm au cours de l'évolution.

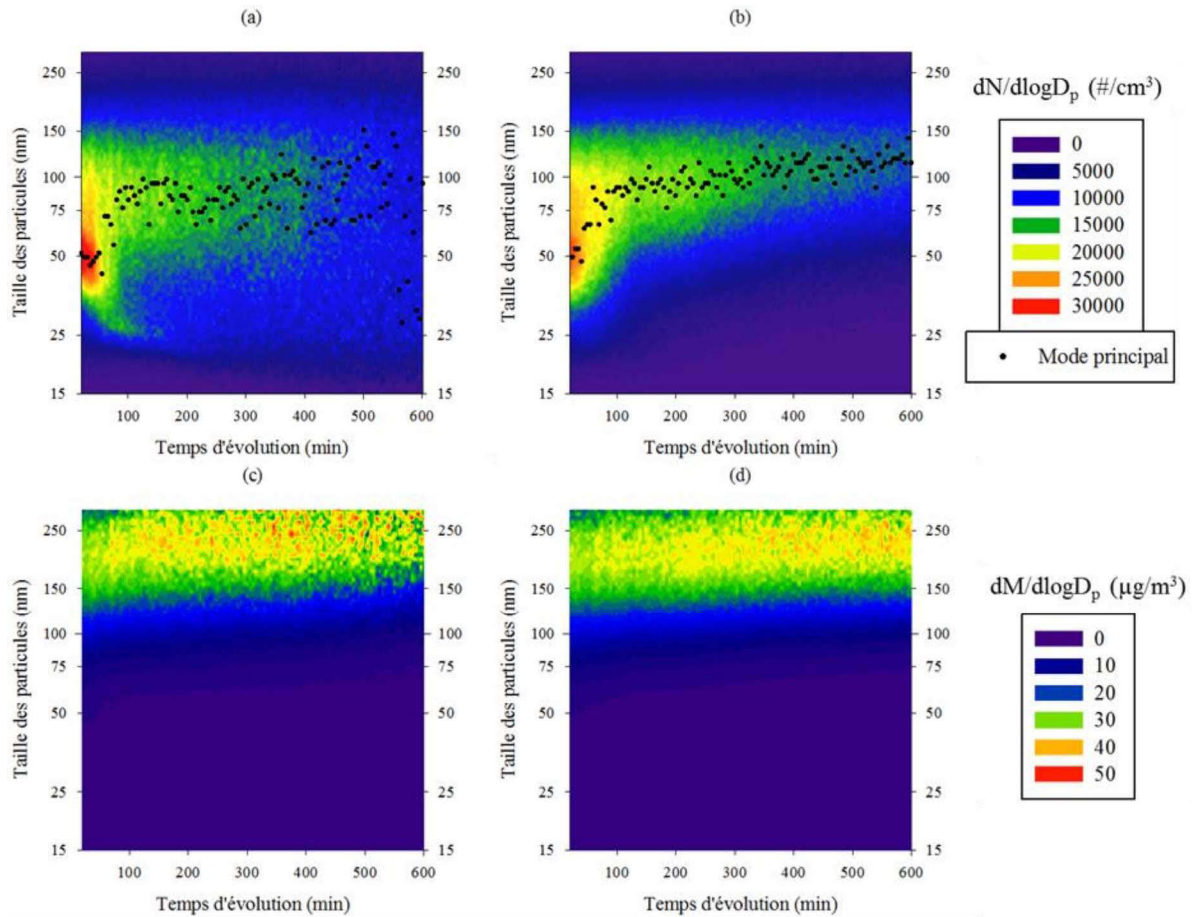


Figure 30. Evolution de la concentration des particules dans la chambre de simulation après l'injection des émissions du véhicule essence Euro 5 (N°19) pendant un cycle Artémis urbain avec démarrage à froid. L'évolution de la concentration des particules est présentée pour deux tests ; les résultats du premier test sur les figures a) pour les PN et c) pour les PM et, les résultats du deuxième test sur les figures b) pour les PN et d) pour les PM.

#### *Évolution après un cycle Artémis autoroutier*

L'évolution des émissions après l'injection des gaz d'échappement pendant les cycles autoroutiers sont répétables sur nos deux essais et sont présentés en Figure 31. La concentration moyenne de PN lors de l'évolution dans la chambre était de  $8\,000 \pm 500 \text{ \#/cm}^3$  et  $5,5 \pm 0,5 \text{ \mu g/m}^3$  pour les PM. Au début de l'évolution, les PN ont un mode centré entre 50 et 75 nm, ce sont des particules de plus grandes tailles par rapport au cycle urbain avec démarrage à froid (50 nm). La taille des PN augmente progressivement tout au long de l'expérience pour atteindre 100 nm après 10 heures d'évolution, avec une diminution du nombre des particules. La masse des particules reste stable au cours de l'évolution. En revanche, leur taille augmente légèrement au cours de l'expérience, avec un mode principal à 150 nm au début, atteignant 170 nm après 10 heures d'évolution (Figure 31c et Figure 31d).

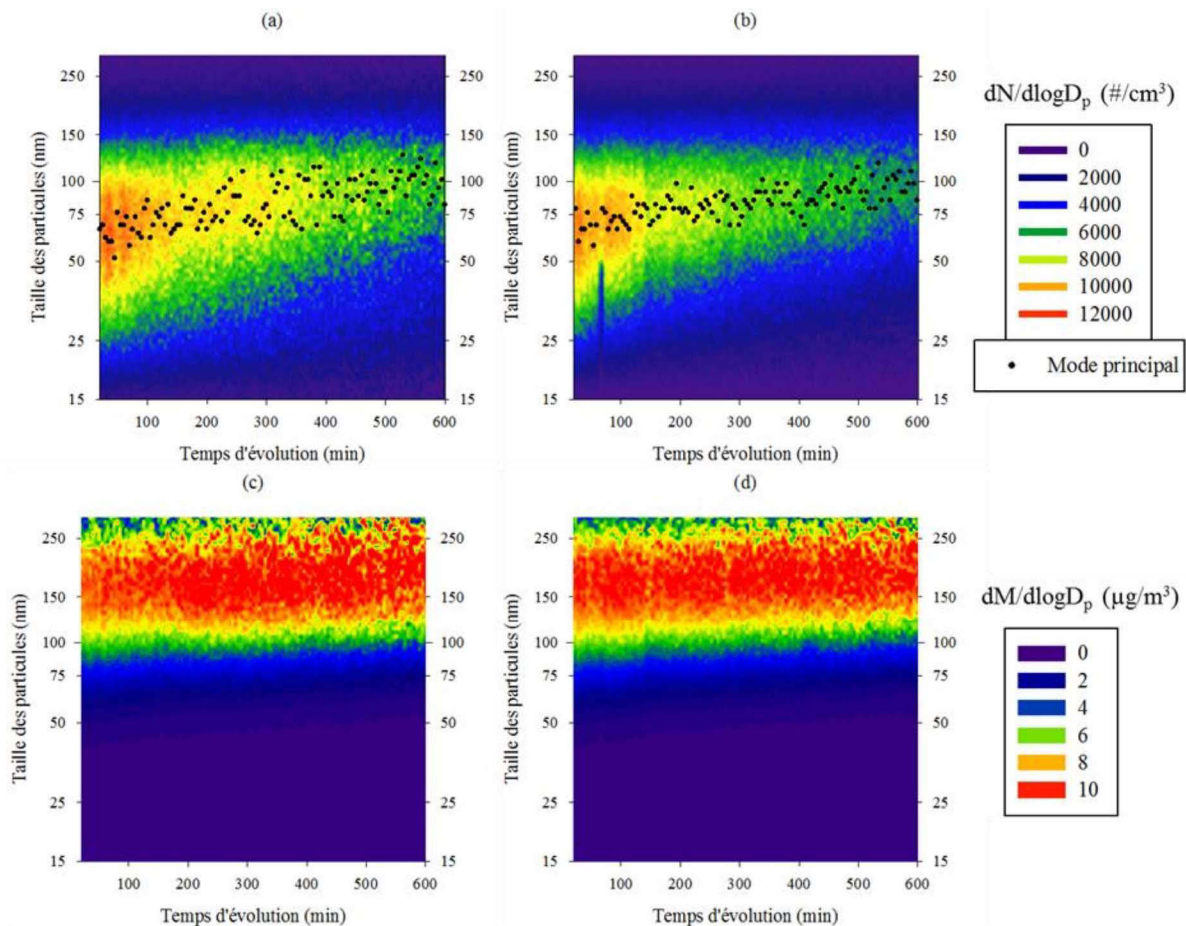


Figure 31. Evolution de la concentration des particules dans la chambre de simulation après l'injection des émissions du véhicule essence Euro 5 (N°19) pendant un cycle Artémis autoroutier. L'évolution de la concentration des particules est présentée pour deux tests ; les résultats du premier test sur les figures a) pour les PN et c) pour les PM et, les résultats du deuxième test sur les figures b) pour les PN et d) pour les PM.

## VI.2.2 Évolution des particules émises par un véhicule Diesel Euro 5

Les expériences d'évolution des polluants présentées dans cette partie ont été réalisées à partir des émissions issues du véhicule Diesel Euro 5 N°20 (cf. Tableau 10 de la partie II.5). Le véhicule a été testé lors de cycles autoroutiers et urbains avec démarrage à froid. Le ratio de dilution était de 100 pour les cycles urbains et 65 pour les cycles autoroutiers.

### *Évolution après un cycle Artémis urbain avec démarrage à froid*

Les concentrations de particules mesurées dans la chambre après l'injection de cycles urbains avec démarrage à froid sont faibles, à la fois en nombre (moins de  $1\,000\ \#/cm^3$  ; Figure 32a) et en masse ( $1,0 \pm 0,2\ \mu g/m^3$  ; Figure 32b). La distribution en taille des PN se situe entre 30 et 100 nm. Pour les PM, elles sont comprises entre 150 et 250 nm. En raison de la concentration de PN et PM proche de la limite de quantification, leur évolution ne peut pas être clairement interprétée.

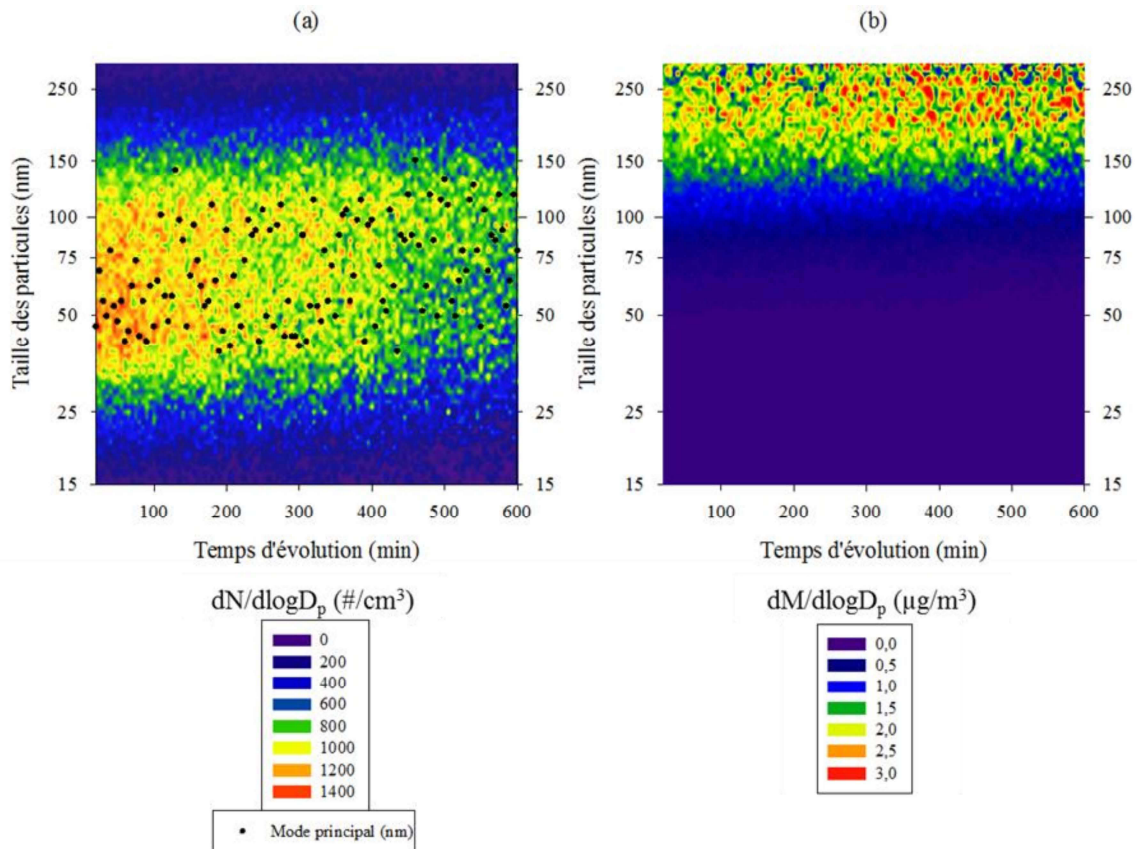


Figure 32. Evolution de la concentration des particules dans la chambre de simulation en nombre a) et en masse b) après l'injection des émissions du véhicule Diesel Euro 5 (N°20) pendant un cycle Artémis urbain avec démarrage à froid.

### Évolution après un cycle Artémis autoroutier

Les particules mesurées dans la chambre après l'injection des cycles autoroutiers étaient très fines, elles étaient inférieures à 20 nm au début de l'expérience, et leur taille a légèrement augmenté dans les 100 premières minutes pour atteindre 25 nm, puis se sont stabilisées autour de cette taille jusqu'à la fin des 10 h d'évolution (Figure 33a). La concentration initiale de particules était élevée, plus de 60 000 #/cm<sup>3</sup>, 20 minutes après l'injection, mais leur nombre a diminué dans les 200 premières minutes, simultanément à leur croissance en taille. Un second mode de PN, de plus grande taille, et centré à 75 nm, était également présent dans la chambre. La concentration des particules de ce second mode (8 000 #/cm<sup>3</sup>) était plus faible que celle du mode à 25 nm (60 000 #/cm<sup>3</sup>). La Figure 33c, qui représente la concentration de PN avec une échelle zoomée de la Figure 33a, permet de visualiser ce second mode. On observe une légère augmentation de leur taille, de 75 nm au début de l'expérience à 85 nm après 10 h d'évolution. Ces deux modes ont également été observés pour les PM (Figure 33b), mais le mode à 25 nm avait une masse négligeable par rapport à celui à 75 nm. La concentration moyenne de particule en masse mesurée sur toute l'expérience était de  $(2 \pm 1) \mu\text{g}/\text{m}^3$ , avec une légère augmentation du mode principal des PM de 130 nm à 150 nm.



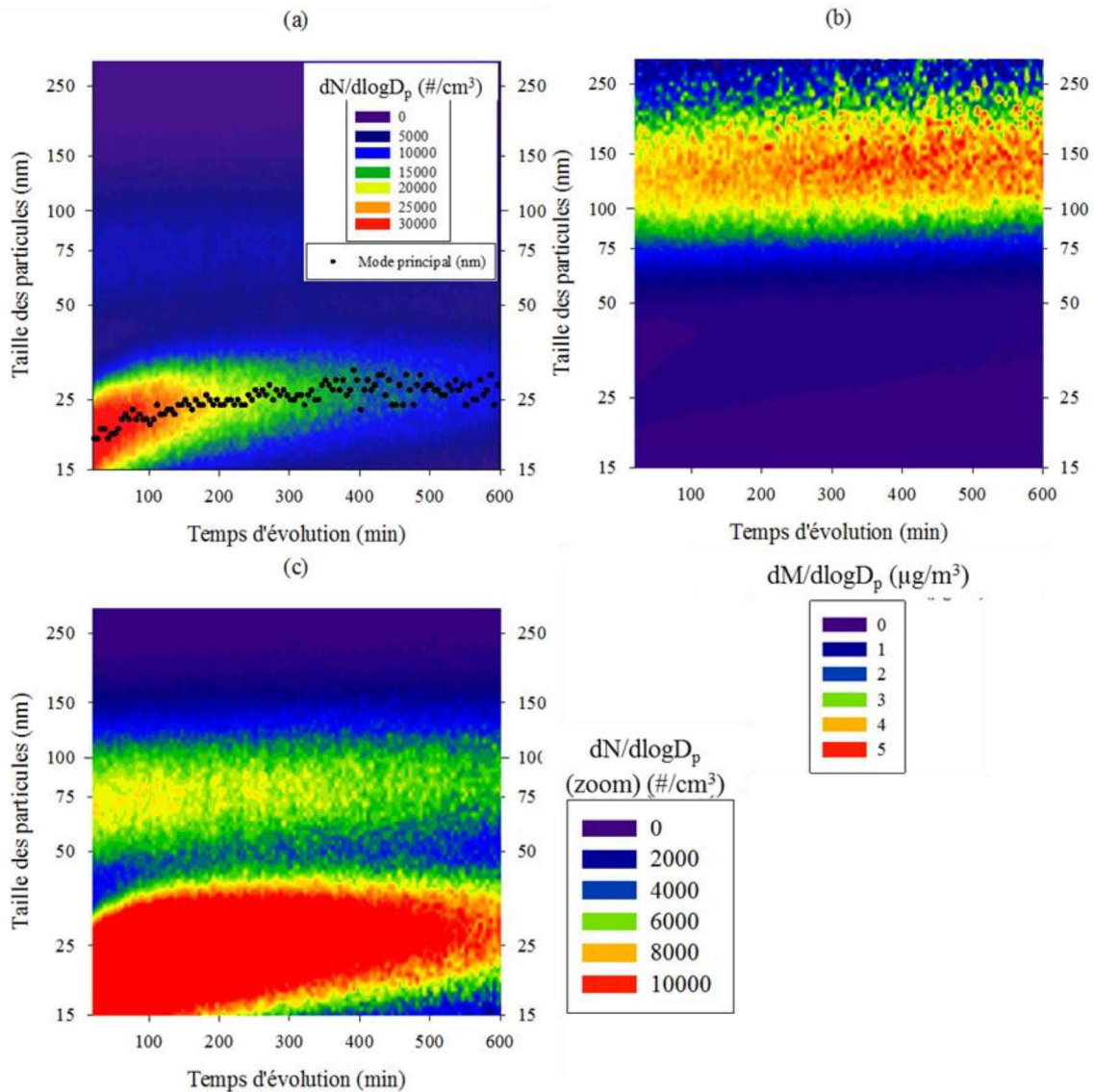


Figure 33. Evolution de la concentration des particules dans la chambre de simulation en nombre a) et en masse b) après l'injection des émissions du véhicule Diesel Euro 5 (N°20) pendant un cycle Artémis autoroutier. Un zoom de l'évolution des PN a été réalisé sur la figure c) pour mettre en évidence le second mode de PN.

#### *Évolution des particules émises par un véhicule Diesel avec FAP défaillant*

Lors de nos mesures d'évolution, nous avons observé que le premier véhicule que nous avons testé, le véhicule Diesel Euro 5 (N°18, cf. Tableau 10 de la partie II.5), avait des émissions de particules très élevées, alors qu'il était équipé d'un FAP. Les résultats de l'évolution des émissions de ce véhicule sont présentés dans cette partie afin de les comparer à celle du véhicule Diesel N°20 pour les cycles urbains avec démarrage à froid (Figure 34a et Figure 34c) et des cycles autoroutiers (Figure 34b et Figure 34d). Le ratio de dilution était de 20 pour les cycles urbains et 26 pour les cycles autoroutiers. Les concentrations mesurées dans la chambre étaient très élevées, avec une moyenne de PN de  $36\,000\ \#/cm^3$  pour un cycle urbain avec démarrage à froid, et  $140\,000\ \#/cm^3$  pour un cycle autoroutier. Les concentrations de PM étaient également élevées :  $37\ \mu g/m^3$  pour le cycle urbain froid et  $240\ \mu g/m^3$  pour l'autoroutier, soit 2 à 50 fois plus élevées que les concentrations mesurées pour le

véhicule essence (N°19). L'hypothèse d'un mauvais entretien du système de FAP a été privilégiée pour expliquer ces fortes émissions.

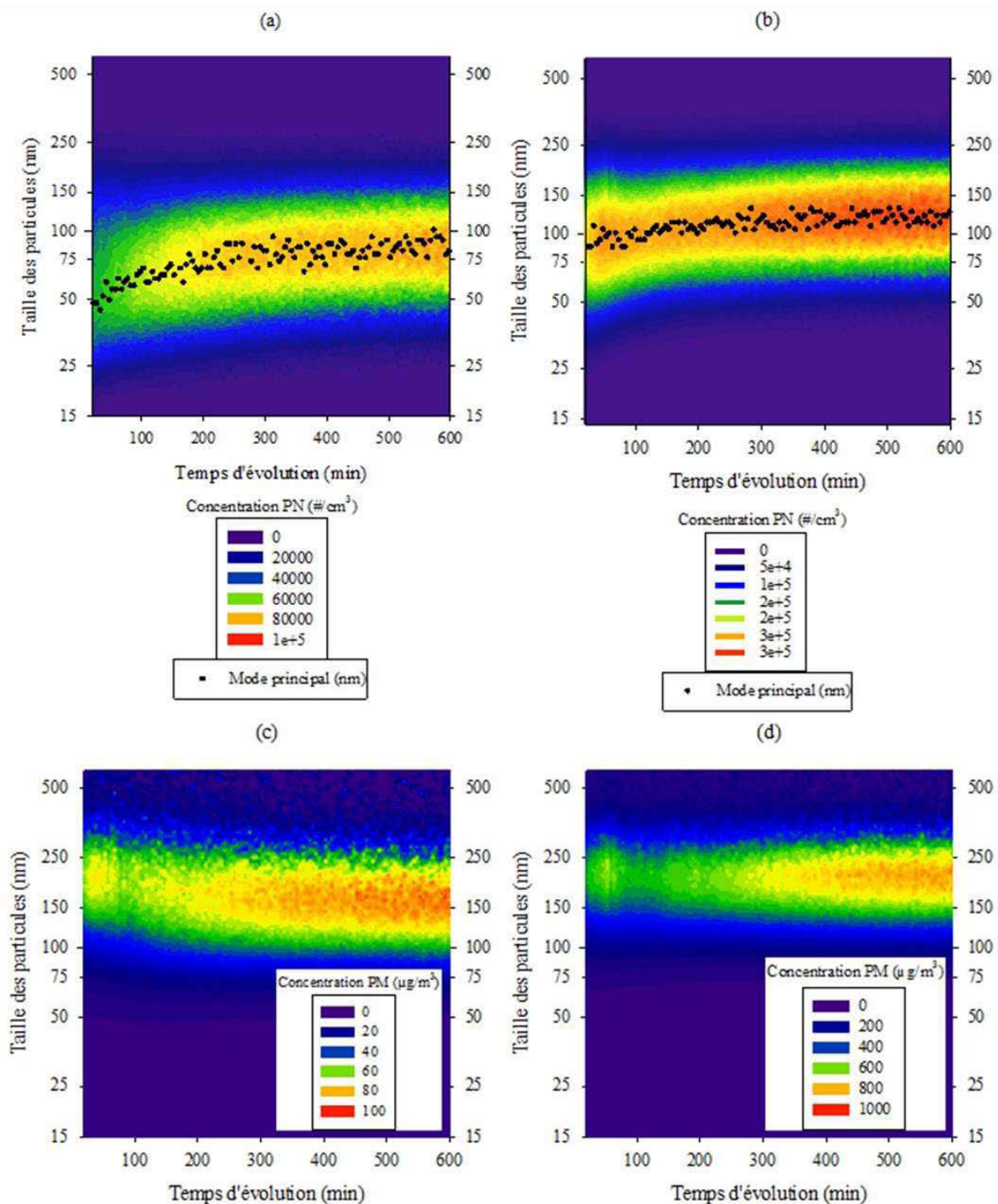


Figure 34. Evolution de la concentration des particules dans la chambre de simulation après l'injection des émissions du véhicule Diesel Euro 5 mal entretenu du FAP (N°18) pendant un cycle Artémis urbain avec démarrage à froid pour les PN a) et PM c) ; et pendant un cycle Artémis autoroutier pour les PN b) et PM d).

Après le cycle urbain avec démarrage à froid, la taille des particules se situe autour de 50 nm, et le mode augmente pour atteindre 100 nm après 10 h d'évolution. La concentration des particules en masse augmente également en passant de 35 µg/m³ après l'injection à 40 µg/m³ à la fin de l'évolution.

Cette augmentation de la masse des particules lors de l'évolution n'a pas été observée pour les autres véhicules. Après l'injection du cycle autoroutier, les particules mesurées sont plus grandes (80 nm) que celles du cycle urbain (50 nm), et leur taille a également augmenté lors de l'expérience pour atteindre 120 nm. Les quantités de particules en masse émises durant le cycle autoroutier sont 10 fois supérieures à celles émises pendant le cycle urbain froid. La concentration des particules en masse augmente également en passant de  $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$  à  $320 \mu\text{g}/\text{m}^3$  à la fin de l'évolution.

### **VI.3 Discussion**

L'ensemble des phénomènes de nucléation, coagulation et condensation se sont produits simultanément dans la chambre de simulation atmosphérique. Cependant, en fonction des conditions initiales dans la chambre, certains processus ont été prédominants.

#### *Coagulation*

Le phénomène de coagulation semble être le processus dominant lors de l'évolution des particules dans la chambre sur une période de 10 h. La coagulation se traduit par l'augmentation de la taille des particules et la diminution de leur nombre, sans influencer la masse totale. Les signes de coagulation ont été observés pour les deux véhicules essence et Diesel (N°19 et 20), pour les deux conditions de conduite (urbaine avec démarrage à froid et autoroutière). D'après les travaux de (D.-H. Kim, Gautam, et Gera 2002), la coagulation est due aux mouvements browniens, ainsi qu'aux mouvements hydrodynamiques, électriques et gravitationnelles. Nous avons commencé à mesurer l'évolution des particules 20 minutes après l'injection, afin que le contenu de la chambre soit suffisamment homogénéisé, et que les variations de concentrations observées ne soient pas dues à la diffusion des zones à fortes concentrations vers les zones moins concentrées. Ce délai entre l'injection et les mesures d'évolution rend les mouvements hydrodynamiques négligeables. De plus, les expériences ont été réalisées sans irradiations solaires, donc aucune convection thermique ne s'est produite dans la chambre. Lors de la phase de caractérisation, nous n'avons pas observé de stratification des particules fines (inférieures à 300 nm) en fonction de la hauteur du prélèvement (20 à 180 cm) sur le temps d'évolution. L'électrostaticité des parois ayant été corrigée par les facteurs de correction du CHAPITRE I, il reste donc majoritairement de la coagulation en régime laminaire, due aux mouvements browniens.

La coagulation dépend de la concentration initiale des particules, ainsi que de leurs tailles. Nous avons effectué une simulation des temps caractéristiques de coagulation dans la chambre, en fonction des conditions expérimentales. Nous avons utilisé la définition du temps caractéristique de coagulation comme étant le temps au bout duquel la moitié des particules initiales ont coagulé, telle qu'énoncée dans (Seinfeld et Pandis 2016) par l'Équation 26.

Équation 26. Temps caractéristique de coagulation.

$$\tau_c = \frac{2}{(K \times N_0)} \quad (26)$$

Avec :  $\tau_c$ , le temps caractéristique de coagulation (s).

K, le coefficient de coagulation ( $\text{cm}^3/\text{s}$ ).

$N_0$ , la concentration initiale de particules ( $\#/\text{cm}^3$ ).

Le mélange de particules, mesuré dans la chambre, couvre un large mode de taille, et afin d'obtenir des temps de coagulation caractéristiques représentatifs de ces conditions, nous avons fait l'hypothèse que notre mélange est composé de particules ayant des tailles comprises entre 10 et 100 nm. Les temps de coagulation ont été calculés pour trois conditions : un mélange mono dispersé avec des particules de 10 nm, un mélange mono dispersé avec des particules de 100 nm et un mélange composé à parts égales de particules de 10 et 100 nm. Les résultats de la simulation des temps de coagulation caractéristiques sont présentés dans le Tableau 24.

Tableau 24. Calcul des temps de coagulation caractéristiques en fonction des conditions initiales, en considérant trois hypothèses de mélange : mélange mono dispersé de particules de 10 nm (Mono 10), mélange mono dispersé de particules de 100 nm (Mono 100) et mélange de particules de 10 et 100 nm (Mix 10/100). Les coefficients de coagulation sont tirés de *Atmospheric chemistry and physics* (Seinfeld et Pandis 2016).

Conditions	Hypothèses	Coefficients de coagulation ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )	Concentration des particules ( $\#/\text{cm}^3$ )	Temps caractéristique de coagulation $\tau_c$ (min)
Essence urbain froid	Mix 10/100	$2,5 \times 10^{-8}$	$3,0 \times 10^4$	45
	Mono 10	$1,9 \times 10^{-9}$		600
	Mono 100	$1,5 \times 10^{-9}$		750
Essence autoroutier	Mix 10/100	$2,5 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^4$	130
	Mono 10	$1,9 \times 10^{-9}$		1750
	Mono 100	$1,5 \times 10^{-9}$		2200
Diesel urbain froid	Mix 10/100	$2,5 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^3$	1300
	Mono 10	$1,9 \times 10^{-9}$		17500
	Mono 100	$1,5 \times 10^{-9}$		20000
Diesel autoroutier	Mix 10/100	$2,5 \times 10^{-8}$	$5,0 \times 10^4$	30
	Mono 10	$1,9 \times 10^{-9}$		350
	Mono 100	$1,5 \times 10^{-9}$		450
Diesel FAP def urbain froid	Mix 10/100	$2,5 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^5$	15
	Mono 10	$1,9 \times 10^{-9}$		175
	Mono 100	$1,5 \times 10^{-9}$		220
Diesel FAP def autoroutier	Mix 10/100	$2,5 \times 10^{-8}$	$3,0 \times 10^5$	5
	Mono 10	$1,9 \times 10^{-9}$		60
	Mono 100	$1,5 \times 10^{-9}$		75

FAP def (Filtre à particules avec défaut d'entretien).

Nous obtenons un intervalle de temps de coagulation possible, en fonction des conditions initiales de concentration de particules. Pour l'évolution des émissions Diesel (N°20), après un cycle autoroutier, les temps caractéristiques de coagulation sont compris entre 30 et 450 min (Figure 33), et entre 45 et 750 min pour les émissions essence (N°19) après un cycle urbain froid (Figure 30). Ces résultats indiquent que les phénomènes observés dans la chambre répondent aux conditions des processus de coagulation. Pour l'évolution des émissions du véhicule essence (N°19), après un cycle autoroutier, l'intervalle de temps caractéristiques de coagulation est compris entre 130 et 2200 min, les phénomènes de coagulation ont été observés, mais moins importants que pour les évolutions précédentes (Figure 31). Enfin pour l'évolution des émissions Diesel après un cycle urbain avec démarrage à froid, les temps de coagulation sont compris entre 1 300 et 20 000 min. Le temps de coagulation est plus long que la durée de notre expérience et qui explique que le phénomène n'a pas été mis en évidence par nos mesures (Figure 32). En revanche, les émissions de particules du véhicule ayant un FAP avec défaut d'entretien, ont induites des concentrations initiales de PN allant de  $1,0$  à  $3,0 \times 10^5 \text{ \#/cm}^3$ , correspondant à des temps caractéristiques de coagulation compris entre 5 et 220 min.

#### *Nucléation et condensation*

Des processus de nucléation et condensation peuvent concurrencer ou s'additionner à la coagulation, notamment lorsque de fortes concentrations de composés organiques semi-volatiles (COSV) sont présentes dans la chambre. Ces phénomènes ont été principalement observés pour le véhicule essence, après un cycle urbain avec démarrage à froid (Figure 30). Durant les 200 premières minutes de l'évolution, nous avons observé la formation de particules de 25 nm, ainsi qu'une augmentation du mode des particules simultanément. La formation de ces particules fines pourrait correspondre à la nucléation de COSV émis par le véhicule. L'augmentation de la taille des particules pourrait être expliquée par la condensation des composés sur des particules préexistantes dans la chambre.

La présence de COSV dans les émissions des véhicules a déjà été mise en évidence dans les travaux de (Kim et al. 2016; Huang et al. 2014). Ils indiquent que le nombre de particules mesuré près d'une autoroute est très sensible à la condensation des COSV, aux dépôts secs de particules et à l'interaction entre ces processus. Les travaux de (Gentner et al. 2012) expliquent que les fractions importantes de carburant non brûlé dans la phase gazeuse des émissions d'échappement sont une source majeure de COSV. L'évolution des particules, issues du véhicule essence après un cycle urbain avec démarrage à froid (Figure 30) pourrait être expliquée par cette fraction importante de COSV.

Des analyses de COSV ont été réalisées dans la chambre par des prélèvements sur cartouches. Les caractérisations complètes des ces composés sont en cours (en collaboration avec Ircelyon) et ne seront pas présentées dans ce travail. Cependant, les premiers résultats confirment la présence de composés semi-volatiles de type alcanes linéaires, ramifiés et aromatiques (C14 à C30) pouvant participer aux phénomènes de nucléation et condensation.

Contrairement au cycle avec démarrage à froid, l'évolution des émissions Diesel après un cycle autoroutier pourrait être moins impactées par les quantités de COSV présentes dans les émissions, et les particules fines à 25 nm mesurées semblent relativement stables et évoluent très peu sur les 10 h d'expérience (Figure 31). La formation de ces particules fines serait plutôt due au fonctionnement du filtre à particules qui, en conditions autoroutières, se trouve dans les conditions favorables pour la régénération passive. Cette régénération pourrait expliquer le double mode, avec des particules très fines (Figure 33), qui sont probablement des particules de carbone suie rebrulées.

#### *Filtre à particule avec défaut d'entretien*

L'évolution des particules issues des émissions du véhicule Diesel avec un FAP ayant un défaut d'entretien, passe par des concentrations initiales de PN très élevées par rapport aux autres véhicules testés. Durant 10 h de réaction, le mode des particules augmente, et leur nombre et leur masse augmentent également (Figure 34). Cette observation pourrait être expliquée par les grandes quantités de COSV émises, induisant des phénomènes de nucléation et condensation. Ce véhicule au FAP défaillant, peut être comparé au véhicule Diesel Euro 4 sans FAP testé par (Kim et al. 2016) qui avait mesuré des concentrations d'émission de COSV de 200 à 1 000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , contre 5 à 40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  pour le Diesel Euro 4 avec FAP.



# Conclusion générale





L'objectif de ce travail était de caractériser les émissions primaires des véhicules récents, et leur évolution dans l'atmosphère, en prenant en compte une large gamme de polluants réglementés et non-réglementés. Au-delà des mesures d'émissions primaires, cette thèse a cherché à faire le lien entre les émissions à l'échappement et leur évolution physique dans l'atmosphère, en explorant les phénomènes affectant les émissions après le rejet des gaz d'échappement. L'évolution des émissions particulaires due à la dilution des gaz d'échappement a été étudiée dans une chambre de simulation atmosphérique.

Les véhicules ont été testés sur un banc à rouleau en suivant les cycles d'homologation (NEDC et WLTC), ainsi que les cycles de conduite Artémis, qui sont représentatifs de conditions de conduites réelles (urbaine, routière et autoroutière). Le banc à rouleau est équipé d'un système de dilution CVS et d'une baie d'analyse de polluants réglementés. Des analyseurs mobiles de gaz et de particules nous ont permis de compléter le panel de polluants mesurés. Au total, 15 polluants ont été mesurés dont les BTEX, certains HAPs et certains composés carbonylés. Nous avons également adapté le montage expérimental en ajoutant un éjecteur, permettant de diluer et mesurer les gaz d'échappement directement après le pot. Cette voie de prélèvement alternative, nous a permis d'étudier l'impact du phénomène de dilution sur les émissions, et de comparer les mesures d'émissions à l'échappement et après le CVS. De plus, une chambre de simulation atmosphérique a été développée et construite durant la thèse, afin d'être couplée au banc à rouleau pour étudier l'évolution des émissions après leur rejet.

**Les facteurs d'émissions à l'échappement** de 15 polluants réglementés et non-réglementés ont été mesurés sur le banc à rouleau pour un échantillon de 14 véhicules. Ces facteurs d'émission ont permis de constituer une base de données, que nous avons analysée par des analyses de variances et des analyses en composantes principales. L'impact des conditions de conduite sur les émissions est indissociable de celui des technologies de véhicules et il est difficile d'attribuer un impact à une variable en particulier. Nos résultats ont mis en évidence des corrélations entre le cycle de conduite urbain avec démarrage à froid et les émissions de BTEX, HC et composés carbonylés. Ce cycle de conduite à la particularité de cumuler de fortes émissions dues à la conduite urbaine et l'émission de composés organiques imbrulés due au démarrage à froid. Les véhicules testés ayant les normes les plus récentes (Euro 6) ont émis moins de composés carbonylés et  $\text{NO}_x$  chez le véhicule essence et moins de particules chez le véhicule Diesel. Cependant, ils entraînent une augmentation des émissions de particules ultrafines (essence) et des  $\text{NO}_x$  (Diesel). Le véhicule Diesel Euro 6 était le plus polluant en  $\text{NO}_x$  bien qu'il soit équipé d'un piège à  $\text{NO}_x$ .

Ces travaux mettent en évidence, la nécessité de prendre en compte une plus large gamme de polluants afin de s'adapter aux évolutions technologiques des systèmes de dépollution des véhicules (injection directe, filtre à particule essence, SCR...). Ces systèmes peuvent induire de nouveaux polluants dans les gaz d'échappement (particules ultrafines, ammoniac, BTEX,...), qui sont à prendre en compte vite afin d'anticiper les problématiques qui vont se poser dans les prochaines années, avec

la part de marché importante que représenteront ces nouvelles technologies. D'autre part, ce travail souligne également la nécessité d'adapter les méthodologies de mesure des émissions à certains composés non-réglés, car à l'heure actuelle, il n'existe aucune méthode unanimement reconnue pour les caractériser.

Nous avons fait le choix de tester des véhicules issus du parc roulant français afin d'obtenir des facteurs d'émissions représentatifs du parc. Cependant, le passé incertain de ces véhicules induit inévitablement de la variabilité dans les émissions. Cette variabilité entraîne une grande incertitude sur les analyses statistiques masquant certains facteurs influençant les émissions. Notre approche est également limitée par le manque d'instrumentation du moteur et des différents systèmes de dépollution du véhicule (température et pression dans le catalyseur et le FAP), instrumentation qui permettrait d'identifier des phases de fonctionnement particulières.

Les essais sur banc à rouleau permettent de conditionner les véhicules de façon identique et de maîtriser un maximum de paramètres favorisant la comparaison des facteurs d'émission. Cependant, la méthodologie de test est lourde et coûteuse, ce qui limite le nombre de véhicules testés. Cet échantillon de 14 véhicules est insuffisant pour en tirer des analyses statistiques robustes, dès lors que l'on veut séparer notre échantillon en sous-groupe de véhicules spécifiques, en fonction de leur système de dépollution par exemple. Néanmoins, la base de données de FE de cet échantillon de véhicules pourra compléter les bases de données européennes des inventaires d'émissions, leur apport principal résident dans les données d'émissions des composés non réglementés (très peu documentés jusqu'à maintenant).

**L'effet de la dilution des gaz d'échappement** a été étudié en diluant les gaz directement à partir du pot d'échappement avec des ratios de dilution allant de 8 à 4 000 et des températures de dilution de 50 à 150°C. Les faibles températures de dilution et les faibles taux de dilution ont augmenté la concentration en nombre de particules. Nos résultats ont démontré que l'influence de la dilution sur les concentrations des particules était prépondérante lors de la dilution primaire, au plus près du pot d'échappement. Ces effets de dilution sur les concentrations de particules sont également reproduits dans le système de dilution CVS. Les émissions de particules mesurées à l'échappement ont été comparées à celles mesurées après le CVS, dans des conditions de dilution similaires pour deux véhicules Euro 6 (essence et Diesel). Nous avons observé une augmentation de la concentration et de la taille des particules dans le CVS, probablement induite par les processus de nucléation et condensation des gaz. Ces processus pourraient être renforcés par la présence de précurseurs de particules secondaires dans les gaz d'échappement et par l'écoulement turbulent dans le tunnel CVS (nombre de Reynolds  $\approx 5 \times 10^4$ ).

Outre l'adaptation méthodologique nécessaire aux mesures de nouveaux composés non réglementés, ces travaux montrent la nécessité de reconsidérer notre approche globale de mesure des facteurs d'émissions, et de prendre en compte les phénomènes de dilution post échappement. Durant leur rejet dans l'atmosphère, les émissions subissent des changements rapides et mesurer les facteurs d'émissions des véhicules en omettant ces phénomènes ne rend pas compte de la contribution réelle des véhicules.

**La chambre de simulation atmosphérique** de l'IFSTTAR, a été conçue afin d'étudier l'évolution des émissions des véhicules testés sur le banc à rouleau. Ses parois en téflon FEP transparent permettent de laisser passer les rayonnements solaires. La chambre présente un taux de fuite de  $0,5 \text{ \%vol.h}^{-1}$  en utilisation standard (+ 2 Pa), et offre plusieurs points et hauteurs de prélèvement. Une caractérisation approfondie des paramètres intrinsèques a été nécessaire, afin de déterminer son taux de fuite, le taux de transmission du rayonnement solaire à travers les parois et les pertes de particules par dépôt sur les parois. La caractérisation a permis d'établir un protocole d'utilisation et de nettoyage minimisant les contaminations et le chargement électrostatique des parois, ainsi que de déterminer les facteurs de corrections (fuite, dilution, dépôts) à apporter aux mesures brutes.

La caractérisation était focalisée, dans un premier temps, sur les pertes de particules aux parois, en se basant sur la perte de la masse de carbone suie. Les méthodes de calcul des pertes de particules pourront être approfondies en tenant compte de la nature des AOS formés dans la chambre, et de la charge des aérosols (Wang et al. 2018 ; Charan et al. 2018). Il sera également intéressant de prendre en compte les dépôts de gaz sur les parois, notamment les  $\text{NO}_x$  et les composés organiques, et leurs conditions d'équilibre adsorption/désorption (La et al. 2016). Une autre voie d'amélioration serait d'établir un modèle de dynamique des fluides dans la chambre, afin de déterminer plus précisément la diffusion des gaz en fonction des conditions d'injection. Ce modèle pourrait être couplé aux modèles de pertes de particules et gaz sur les parois, pour fournir un modèle descriptif complet de la chambre.

**L'évolution des émissions dans la chambre de simulation atmosphérique** a été étudiée en injectant dans la chambre les émissions des véhicules testés sur le banc à rouleau. Après avoir appliquée les corrections pour les phénomènes de dilution, de fuite et de dépôts, déterminées lors de la caractérisation de la chambre, nous avons pu identifier les phénomènes physiques affectant l'évolution des particules dans les heures suivant leur injection. Nous avons étudié les émissions de véhicules Euro 5 sans l'apport des rayonnements solaires, et trois phénomènes principaux ont été observés : la coagulation, la nucléation et la condensation. Ses trois phénomènes coexistent et certains prédominent sur les autres en fonction des conditions initiales d'émissions. En général, le phénomène de coagulation domine l'évolution des particules. S'y ajoutent la nucléation et condensation des COSV, notamment émis par les cycles de conduite urbains avec démarrage à froid. Ces composés organiques

jouent un rôle primordial dans les émissions de particules secondaires issues de l'échappement des véhicules.

L'exploitation de la chambre de simulation atmosphérique n'en est qu'à ses débuts et elle permettra, par la suite, d'étudier l'évolution des émissions et la formation de d'AOS en ajoutant le volet d'évolution chimique qui complétera les études d'évolution physique, pour une compréhension globale des phénomènes intervenant dans la chambre et dans l'atmosphère. Cette analyse complète comprendra également l'influence des rayonnements solaires, en exposant la chambre en extérieur, afin de prendre en compte les phénomènes photochimiques. L'étude de l'évolution des émissions en fonction des variations de conditions atmosphériques, simulées dans la chambre, telles que le taux d'humidité, la température ambiante ou la concentration initiale des composés dans la chambre, pourra également être réalisée. La finalité de cette chambre sera de mesurer, avec des taux de dilution comparables à ceux des rejets réels des véhicules dans l'atmosphère, l'influence des conditions atmosphériques et les phénomènes physico-chimiques sur l'évolution des émissions. L'étude globale de l'ensemble de ces paramètres, permettra d'avoir une représentation relativement complète de l'évolution des émissions des véhicules dans les heures suivant leur rejet.

# Annexes



## Annexe A : Références

- Abrantes, Rui de, João V. de Assunção, et Célia R. Pesquero. 2004. « Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from light-duty diesel vehicles exhaust ». *Atmospheric Environment* 38 (11): 1631/40. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.11.012>.
- AECC. 2018. « Association for Emissions Control by Catalyst ». AECC. 2018. <https://www.aecc.eu/>.
- Afsset. 2009. « Emissions de dioxyde d'azote de véhicules diesel : Impact des technologies de post traitement ». Rapport d'expertise collective 2006/009.
- Airparif. 2011. « Origine des particules en Ile de France ».
- Albriet, B., K.N. Sartelet, S. Lacour, B. Carissimo, et C. Seigneur. 2010. « Modelling Aerosol Number Distributions from a Vehicle Exhaust with an Aerosol CFD Model ». *Atmospheric Environment* 44 (8): 1126/37. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.11.025>.
- Alkurdi, Farouk, François Karabet, et Marwan Dimashki. 2013. « Characterization, concentrations and emission rates of polycyclic aromatic hydrocarbons in the exhaust emissions from in-service vehicles in Damascus ». *Atmospheric Research* 120–121 (février): 68/77. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2012.08.003>.
- Alves, Célia A., Diogo J. Lopes, Ana I. Calvo, Margarita Evtuygina, Sónia Rocha, et Teresa Nunes. 2015. « Emissions from Light-Duty Diesel and Gasoline In-Use Vehicles Measured on Chassis Dynamometer Test Cycles ».
- Amato, F., S. Nava, F. Lucarelli, X. Querol, A. Alastuey, J. M. Baldasano, et M. Pandolfi. 2010. « A comprehensive assessment of PM emissions from paved roads: Real-world Emission Factors and intense street cleaning trials ». *Science of The Total Environment* 408 (20): 4309/18. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.06.008>.
- Andersson, Jan T., et Christine Achten. 2015. « Time to Say Goodbye to the 16 EPA PAHs? Toward an Up-to-Date Use of PACs for Environmental Purposes ». *Polycyclic Aromatic Compounds* 35 (2/4): 330/54. <https://doi.org/10.1080/10406638.2014.991042>.
- André, Michel. 1998. « Construction de cycles de conduite représentatifs pour la mesure des émissions de polluants des véhicules: uilding-up of representative driving cycles for the measurement of pollutant emissions from road vehicles ». PhD Thesis.
- André, Michel. 2004. « The ARTEMIS European Driving Cycles for Measuring Car Pollutant Emissions ». *Science of the Total Environment Complete* (334/335): 73/84. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.04.070>.
- André, Michel, Robert Joumard, Robert Vidon, Patrick Tassel, et Pascal Perret. 2006. « Real-world European driving cycles, for measuring pollutant emissions from high- and low-powered cars ». *Atmospheric Environment* 40: 5944/53. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.12.057>.
- André, Michel, Anne-Laure Roche, et Lauréline Bourcier. 2013. « Statistiques de parcs et trafic pour le calcul des émissions de polluants des transports routiers en france ». ADEME Contrat n° 08.66.C0053. Bron: IFSTTAR.
- Andreae, M. O., et A. Gelencsér. 2006. « Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 6 (10): 3131–3148.
- Arnott, W. Patrick, Khadeejah Hamasha, Hans Moosmüller, Patrick J. Sheridan, et John A. Ogren. 2005. « Towards Aerosol Light-Absorption Measurements with a 7-Wavelength Aethalometer: Evaluation with a Photoacoustic Instrument and 3-Wavelength Nephelometer ». *Aerosol Science and Technology* 39 (1): 17/29. <https://doi.org/10.1080/027868290901972>.
- Atkinson, Roger, et Janet Arey. 2003. « Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Biogenic Volatile Organic Compounds: A Review ». *Atmospheric Environment* 37 (janvier): 197/219. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00391-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00391-1).
- Bach C., Schreiber D., Alvarez R., et Lienin S. 2008. « Characterization of Exhaust Gaz and Particle Emissions of Modern Gasoline, Diesel and Natural Gas Vehicles ». In , 11. Geneva, Switzerland.
- Bahreini, R., A. M. Middlebrook, J. A. de Gouw, C. Warneke, M. Trainer, C. A. Brock, H. Stark, et al. 2012. « Gasoline Emissions Dominate over Diesel in Formation of Secondary Organic



- Aerosol Mass ». *Geophysical Research Letters* 39 (6): L06805. <https://doi.org/10.1029/2011GL050718>.
- Baldauf, Rich W., Pete Gabele, William Crews, Richard Snow, et J. Rich Cook. 2005. « Criteria and Air-Toxic Emissions from In-Use Automobiles in the National Low-Emission Vehicle Program ». *Journal of the Air & Waste Management Association* 55 (9): 1263/68. <https://doi.org/10.1080/10473289.2005.10464722>.
- Balmes, John R., Jonathan M. Fine, et Dean Sheppard. 1987. « Symptomatic Bronchoconstriction after Short-Term Inhalation of Sulfur Dioxide ». *American Review of Respiratory Disease* 136 (5): 1117/21. <https://doi.org/10.1164/ajrccm/136.5.1117>.
- Barone, Teresa L., Anshuman A. Lall, John M. E. Storey, George W. Mulholland, Vitaly Y. Prikhodko, Jennifer H. Frankland, James E. Parks, et Michael R. Zachariah. 2011. « Size-Resolved Density Measurements of Particle Emissions from an Advanced Combustion Diesel Engine: Effect of Aggregate Morphology ». *Energy & Fuels* 25 (5): 1978/88. <https://doi.org/10.1021/ef200084k>.
- Beatrice, Carlo, Silvana Di Iorio, Chiara Guido, et Pierpaolo Napolitano. 2012. « Detailed characterization of particulate emissions of an automotive catalyzed DPF using actual regeneration strategies ». *Experimental Thermal and Fluid Science* 39 (mai): 45/53. <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2012.01.005>.
- Becker, K. H., Lörzer, R. Kurtenbach, P. Wiesen, T. E. Jensen, et T. J. Wallington. 1999. « Nitrous Oxide (N<sub>2</sub>O) Emissions from Vehicles ». *Environmental Science & Technology* 33 (22): 4134/39. <https://doi.org/10.1021/es9903330>.
- Becker, Karl H. 1996. *The European Photoreactor EUPHORE: Design and Technical Development of the European Photoreactor and First Experimental Results : Final Report of the EC-Project : Contract EV5V-CT92-0059 : Funding Period, January 1993-December 1995*. Inst. Physical Chemistry.
- Beckers, J., W. W. Stoffels, et G. M. W. Kroesen. 2009. « Temperature Dependence of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Low Pressure Ar/CH<sub>4</sub> RF Discharges ». *Journal of Physics D: Applied Physics* 42 (15): 155206. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/15/155206>.
- Benson, D. R., J. H. Yu, A. Markovich, et S.-H. Lee. 2011. « Ternary homogeneous nucleation of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, and H<sub>2</sub>O under conditions relevant to the lower troposphere ». *Atmos. Chem. Phys.* 11 (10): 4755/66. <https://doi.org/10.5194/acp-11-4755-2011>.
- Besse-Deleaval, Julie. 2013. « Dynamique des micro-polluants semi-volatils: transferts à l'interface sol-air ».
- Bielaczyc, Piotr, Andrzej Szczotka, Antoni Swiatek, et Joseph Woodburn. 2012. « A Comparison of Ammonia Emission Factors from Light-Duty Vehicles Operating on Gasoline, Liquefied Petroleum Gas (LPG) and Compressed Natural Gas (CNG) ». In *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*. Vol. 5. <https://trid.trb.org/view/1432488>.
- Birch, M. E., et R. A. Cary. 1996. « Elemental Carbon-Based Method for Monitoring Occupational Exposures to Particulate Diesel Exhaust ». *Aerosol Science and Technology* 3 (25): 221/41.
- Brewer, J., A. R. Ravishankara, A. Mellouki, E. V. Fischer, A. Kukui, D. Véronique, W. Ait-helal, J. Leglise, et Y. Ren. 2017. « New Measurements of Methyl Ethyl Ketone (MEK) Photolysis Rates and Their Relevance to Global Oxidative Capacity ». *AGU Fall Meeting Abstracts* 13 (décembre). <http://adsabs.harvard.edu/abs/2017AGUFM.A13B2060B>.
- Bukowiecki, N., J. Dommen, A. S. H. Prévôt, E. Weingartner, et U. Baltensperger. 2003. « Fine and ultrafine particles in the Zürich (Switzerland) area measured with a mobile laboratory: an assessment of the seasonal and regional variation throughout a year ». *Atmos. Chem. Phys.* 3 (5): 1477/94. <https://doi.org/10.5194/acp-3-1477-2003>.
- Burgard, Gary A. Bishop. 2006. « Remote Sensing of Ammonia and Sulfur Dioxide from On-Road Light Duty Vehicles ». *Environmental science & technology* 40 (22): 7018/22. <https://doi.org/10.1021/es061161r>.
- Burtscher, H. 2005. « Physical Characterization of Particulate Emissions from Diesel Engines: A Review ». *Journal of Aerosol Science* 36 (7): 896/932. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2004.12.001>.
- Caplain, Isabelle, Fabrice Cazier, Habiba Nouali, Agnès Mercier, Jean-Claude Déchaux, Valérie Nollet, Robert Joumard, Jean-Marc André, et Robert Vidon. 2006. « Emissions of

- Unregulated Pollutants from European Gasoline and Diesel Passenger Cars ». *Atmospheric Environment* 40 (31): 5954/66. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.12.049>.
- Carslaw, David C. 2005. « Evidence of an increasing NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> emissions ratio from road traffic emissions ». *Atmospheric Environment* 39 (26): 4793/4802. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.06.023>.
- Carslaw, David C., et Nicola Carslaw. 2007. « Detecting and Characterising Small Changes in Urban Nitrogen Dioxide Concentrations ». *Atmospheric Environment* 22 (41): 4723/33. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.03.034>.
- Carter, W. P. L. 1999. « Measurement and modeling of NO<sub>x</sub> offgasing from FEP Teflon chambers ». In *Proceedings of Sixth US/Germany Workshop on Ozone/Fine Particle*, 4–6. <http://www.engr.ucr.edu/~carter/epacham/carter2.pdf>.
- Carter, W. P. L., D. R. Cocker, D. R. Fitz, I. L. Malkina, K. Bumiller, C. G. Sauer, J. T. Pisano, C. Bufalino, et C. Song. 2005. « A New Environmental Chamber for Evaluation of Gas-Phase Chemical Mechanisms and Secondary Aerosol Formation ». *Atmospheric Environment* 39 (40): 7768/88. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.08.040>.
- Carter, W. P. L., Dongmin Luo, Irina L. Malkina, et John A. Pierce. 1995. « Environmental chamber studies of atmospheric reactivities of volatile organic compounds. Effects of varying ROG surrogate and NO<sub>x</sub> ». *Final report to Coordinating Research Council, Inc., Project ME-9, California Air Resources Board, Contract A032-0692, and South Coast Air Quality Management District, Contract C 91323*. <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.220.8637&rep=rep1&type=pdf>.
- Casati, Roberto, Volker Scheer, Rainer Vogt, et Thorsten Benter. 2007. « Measurement of Nucleation and Soot Mode Particle Emission from a Diesel Passenger Car in Real World and Laboratory in Situ Dilution ». *Atmospheric Environment* 41 (10): 2125/35. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.10.078>.
- Cavalli, F, M Viana, K E Yttri, et J Genberg. 2010. « Toward a Standardised Thermal-Optical Protocol for Measuring Atmospheric Organic and Elemental Carbon: The EUSAAR Protocol ». *Atmos. Meas. Tech.*, 11.
- CCFA. 2017. « L'industrie automobile française Analyse & statistiques 2017 ».
- Charron, Aurelie, et Roy M Harrison. 2003. « Primary particle formation from vehicle emissions during exhaust dilution in the roadside atmosphere ». *Atmospheric Environment* 37 (29): 4109/19. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00510-7](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00510-7).
- Charron, Aurelie, et Roy M. Harrison. 2005. « Fine (PM<sub>2.5</sub>) and Coarse (PM<sub>2.5-10</sub>) Particulate Matter on A Heavily Trafficked London Highway: Sources and Processes ». *Environmental Science & Technology* 39 (20): 7768/76. <https://doi.org/10.1021/es050462i>.
- Chen, Longfei, Zhirong Liang, Xin Zhang, et Shijin Shuai. 2017. « Characterizing Particulate Matter Emissions from GDI and PFI Vehicles under Transient and Cold Start Conditions ». *Fuel* 189 (février): 131/40. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.055>.
- Chirico, R., M. Clairotte, T. W. Adam, B. Giechaskiel, M. F. Heringa, M. Elsasser, G. Martini, et al. 2014. « Emissions of Organic Aerosol Mass, Black Carbon, Particle Number, and Regulated and Unregulated Gases from Scooters and Light and Heavy Duty Vehicles with Different Fuels ». *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 14 (11): 16591/639. <https://doi.org/10.5194/acpd-14-16591-2014>.
- CITEPA. 2015. « Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France – Séries sectorielles et analyses étendues ». Rapport n°1242sec / 2015 | Secten\_avril2015.docx. <http://www.citepa.org/fr/activites/inventaires-des-emissions/secten>.
- Clairotte, M., T. W. Adam, A. A. Zardini, U. Manfredi, G. Martini, A. Krasenbrink, A. Vicet, E. Tournié, et C. Astorga. 2013. « Effects of Low Temperature on the Cold Start Gaseous Emissions from Light Duty Vehicles Fuelled by Ethanol-Blended Gasoline ». *Applied Energy Complete* (102): 44/54. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.08.010>.
- Clairotte, M., T.W. Adam, R. Chirico, B. Giechaskiel, U. Manfredi, M. Elsasser, M. Sklorz, et al. 2012. « Online Characterization of Regulated and Unregulated Gaseous and Particulate Exhaust Emissions from Two-Stroke Mopeds: A Chemometric Approach ». *Analytica Chimica Acta* 717 (mars): 28/38. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.12.029>.

- Commissariat général au développement durable. 2014. « Bilan de la qualité de l'air en France en 2013 ».
- CONCAWE. 1998. « Polycyclic aromatic hydrocarbons in automotive exhaust emissions and fuels ». [https://www.concawe.eu/wp-content/uploads/2017/01/rpt\\_98-55-2004-01306-01-e.pdf](https://www.concawe.eu/wp-content/uploads/2017/01/rpt_98-55-2004-01306-01-e.pdf).
- Dayma, G, et L Le Moyne. 2010. « La pollution liée à la combustion ». ISAT.
- Delfino, Ralph J., Constantinos Sioutas, et Shaista Malik. 2005. « Potential Role of Ultrafine Particles in Associations between Airborne Particle Mass and Cardiovascular Health ». *Environmental Health Perspectives* 113 (8): 934/46. <https://doi.org/10.1289/ehp.7938>.
- Delmas, Robert, Gérard Mégie, et Vincent-Henri Peuch. 2005. *Physique et chimie de l'atmosphère*. Échelles. BELIN. [http://www.editions-belin.com/ewb\\_pages/f/fiche-article-physique-et-chimie-de-l-atmosphere-6713.php?lst\\_ref=1](http://www.editions-belin.com/ewb_pages/f/fiche-article-physique-et-chimie-de-l-atmosphere-6713.php?lst_ref=1).
- Devos, O., E. Combet, P. Tassel, et L. Paturel. 2006. « EXHAUST EMISSIONS OF PAHs OF PASSENGER CARS ». *Polycyclic Aromatic Compounds* 26 (1): 69/78. <https://doi.org/10.1080/10406630500519346>.
- Directive 98/70/CE, UE. 1998. *DIRECTIVE 98/70/CE Qualite des carburants*.
- Directive 1999/13/CE, UE. 1999. *Directive n° 1999/13/CE du 11/03/99 relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations*.
- Directive 2004/107/CE. 2004. *Directive 2004/107/CE du Parlement européen et du Conseil du 15 décembre 2004 concernant l'arsenic, le cadmium, le mercure, le nickel et les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'air ambiant*.
- ECE. 2016. « WLTP ». ECE/TRANS/WP.29/2016/69.
- EEA. 2017. « Air Quality in Europe 2017 ». Publication. <https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2017>.
- Fino, Debora. 2007. « Diesel Emission Control: Catalytic Filters for Particulate Removal ». *Science and Technology of Advanced Materials* 8 (1/2): 93. <https://doi.org/10.1016/j.stam.2006.11.012>.
- Fraser, Matthew P., Glen R. Cass, et Bernd R. T. Simoneit. 1998. « Gas-Phase and Particle-Phase Organic Compounds Emitted from Motor Vehicle Traffic in a Los Angeles Roadway Tunnel ». *Environmental Science and Technology* 32 (14): 2051/60. <https://doi.org/10.1021/es970916e>.
- Frenklach, M., et E. D. Feigelson. 1989. « Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Circumstellar Envelopes ». *Astrophysical Journal* 341 p. 372/384. [http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig\\_q=RN:21004436](http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:21004436).
- Fujitani, Yuji, Katsumi Saitoh, Akihiro Fushimi, Katsuyuki Takahashi, Shuichi Hasegawa, Kiyoshi Tanabe, Shinji Kobayashi, Akiko Furuyama, Seishiro Hirano, et Akinori Takami. 2012. « Effect of isothermal dilution on emission factors of organic carbon and n-alkanes in the particle and gas phases of diesel exhaust ». *Atmospheric Environment* 59 (novembre): 389/97. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.06.010>.
- Fushimi, Akihiro, Shuichi Hasegawa, Katsuyuki Takahashi, Yuji Fujitani, Kiyoshi Tanabe, et Shinji Kobayashi. 2008. « Atmospheric fate of nuclei-mode particles estimated from the number concentrations and chemical composition of particles measured at roadside and background sites ». *Atmospheric Environment* 42 (5): 949/59. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.10.019>.
- Geller, Michael D., Leonidas Ntziachristos, Athanasios Mamakos, Zissis Samaras, Debra A. Schmitz, John R. Froines, et Constantinos Sioutas. 2006. « Physicochemical and Redox Characteristics of Particulate Matter (PM) Emitted from Gasoline and Diesel Passenger Cars ». *Atmospheric Environment* 40 (36): 6988/7004. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.06.018>.
- Gentner, D. R., G. Isaacman, D. R. Worton, A. W. H. Chan, T. R. Dallmann, L. Davis, S. Liu, et al. 2012. « Elucidating Secondary Organic Aerosol from Diesel and Gasoline Vehicles through Detailed Characterization of Organic Carbon Emissions ». *Proceedings of the National Academy of Sciences* 109 (45): 18318/23. <https://doi.org/10.1073/pnas.1212272109>.
- Gentner, Drew R., Shantanu H. Jathar, Timothy D. Gordon, Roya Bahreini, Douglas A. Day, Imad El Haddad, Patrick L. Hayes, et al. 2017. « Review of Urban Secondary Organic Aerosol

- Formation from Gasoline and Diesel Motor Vehicle Emissions ». *Environmental Science & Technology* 51 (3): 1074/93. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04509>.
- Gentner, Drew R., David R. Worton, Gabriel Isaacman, Laura C. Davis, Timothy R. Dallmann, Ezra C. Wood, Scott C. Herndon, Allen H. Goldstein, et Robert A. Harley. 2013. « Chemical Composition of Gas-Phase Organic Carbon Emissions from Motor Vehicles and Implications for Ozone Production ». *Environmental Science & Technology* 47 (20): 11837/48. <https://doi.org/10.1021/es401470e>.
- Ghazikhani, Mohsen, Mohammad Hatami, Behrouz Safari, et Davood Domiri Ganji. 2014. « Experimental Investigation of Exhaust Temperature and Delivery Ratio Effect on Emissions and Performance of a Gasoline–Ethanol Two-Stroke Engine ». *Case Studies in Thermal Engineering Complete* (2): 82/90. <https://doi.org/10.1016/j.csite.2014.01.001>.
- GIEC. 2013. *Changements climatiques 2013 les éléments scientifiques: résumé à l'intention des décideurs : rapport du groupe de travail I du GIEC : résumé technique : rapport accepté par le Groupe de travail I du GIEC mais non approuvé dans le détail et foire aux questions : extraits de la contribution du groupe de travail I au cinquième rapport d'évaluation du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat*. Geneva, Switzerland: Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat.
- GIEC. 2015. *Changements climatiques 2014: cinquième Rapport d'évaluation du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat*. Genève (Suisse): GIEC.
- Giechaskiel, B. 2005. « Formation potential of vehicle exhaust nucleation mode particles on-road and in the laboratory ». *Atmospheric Environment*, n° 18: 3191/98. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.02.019>.
- Giechaskiel, B., R. Chirico, P.F. DeCarlo, M. Clairotte, T. Adam, G. Martini, M.F. Heringa, R. Richter, A.S.H. Prevot, et U. Baltensperger. 2010. « Evaluation of the Particle Measurement Programme (PMP) Protocol to Remove the Vehicles' Exhaust Aerosol Volatile Phase ». *Science of The Total Environment* 408 (21): 5106/16. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.07.010>.
- Giechaskiel, B., L. Ntziachristos, Z. Samaras, et R. Casati. 2007. « Effect of Speed and Speed-Transition on the Formation of Nucleation Mode Particles from a Light Duty Diesel Vehicle », 15. <https://doi.org/10.4271/2007-01-1110>.
- Giechaskiel, B., J. Vanhanen, M. Väkevä, et G. Martini. 2017. « Investigation of vehicle exhaust sub-23 nm particle emissions ». *Aerosol Science and Technology* 51 (5): 626/41. <https://doi.org/10.1080/02786826.2017.1286291>.
- Giechaskiel, Barouch, Matti Maricq, Leonidas Ntziachristos, Christos Dardiotis, Xiaoliang Wang, Harald Axmann, Alexander Bergmann, et Wolfgang Schindler. 2014. « Review of Motor Vehicle Particulate Emissions Sampling and Measurement: From Smoke and Filter Mass to Particle Number ». *Journal of Aerosol Science* 67 (janvier): 48/86. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2013.09.003>.
- Giechaskiel, Panagiota Dilara, et Jon Andersson. 2008. « Particle Measurement Programme (PMP) Light-Duty Inter-Laboratory Exercise: Repeatability and Reproducibility of the Particle Number Method ». *Aerosol Science and Technology* 42 (7): 528/43. <https://doi.org/10.1080/02786820802220241>.
- Glen, Crystal Chanea. 2010. « Observations of Secondary Organic Aerosol Production and Soot Aging under Atmospheric Conditions Using a Novel Environmental Aerosol Chamber ». Texas A&M University. <http://oaktrust.library.tamu.edu/bitstream/handle/1969.1/ETD-TAMU-2010-12-8837/GLEN-DISSERTATION.pdf?sequence=2&isAllowed=y>.
- Glowacki, D R, A Goddard, K Hemavibool, T L Malkin, R Commane, F Anderson, W J Bloss, et al. 2007. « Design of and Initial Results from a Highly Instrumented Reactor for Atmospheric Chemistry (HIRAC) ». *Atmos. Chem. Phys.*, 20.
- Gordon, T. D., A. A. Presto, A. A. May, N. T. Nguyen, E. M. Lipsky, N. M. Donahue, A. Gutierrez, et al. 2014. « Secondary Organic Aerosol Formation Exceeds Primary Particulate Matter Emissions for Light-Duty Gasoline Vehicles ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 14 (9): 4661/78. <https://doi.org/10.5194/acp-14-4661-2014>.
- Gordon, T. D., A. A. Presto, N. T. Nguyen, W. H. Robertson, K. Na, K. N. Sahay, M. Zhang, et al. 2014. « Secondary Organic Aerosol Production from Diesel Vehicle Exhaust: Impact of

- Aftertreatment, Fuel Chemistry and Driving Cycle ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 14 (9): 4643/59. <https://doi.org/10.5194/acp-14-4643-2014>.
- Goriaux, Mathieu. 2006. « Etude des artefacts de prélèvement et de la distribution gaz-particules des HAP ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 14 (9): 4643/59. <https://doi.org/10.5194/acp-14-4643-2014>.
- Gorokhovski, Mikhael. 2001. « THE STOCHASTIC LAGRANGIAN MODEL OF DROP BREAKUP IN THE COMPUTATION OF LIQUID SPRAYS ». *Atomization and Sprays* 11 (5). <https://doi.org/10.1615/AtomizSpr.v11.i5.20>.
- Gorokhovski, Mikhael. 2017. *Thermodynamique appliquée à la combustion; calcul simplifié associé aux machines thermiques*. Ecole Centrale de Lyon, DMFAE.
- Grieshop, A. P., J. M. Logue, N. M. Donahue, et A. L. Robinson. 2009. « Laboratory investigation of photochemical oxidation of organic aerosol from wood fires 1: measurement and simulation of organic aerosol evolution ». *Atmos. Chem. Phys.* 9 (4): 1263/77. <https://doi.org/10.5194/acp-9-1263-2009>.
- Grieshop, Andrew P., Marissa A. Miracolo, Neil M. Donahue, et Allen L. Robinson. 2009. « Constraining the Volatility Distribution and Gas-Particle Partitioning of Combustion Aerosols Using Isothermal Dilution and Thermodynamic Measurements ». *Environmental Science & Technology* 43 (13): 4750/56. <https://doi.org/10.1021/es8032378>.
- Hallquist, M., J. C. Wenger, U. Baltensperger, Y. Rudich, D. Simpson, M. Claeys, J. Dommen, et al. 2009. « The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues ». *Atmos. Chem. Phys.* 9 (14): 5155/5236. <https://doi.org/10.5194/acp-9-5155-2009>.
- Haynes, William M. 2014. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th Edition*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b17118>.
- Held, A., A. Zerrath, U. Mckee, T. Fehrenbach, R. Niessner, C. Plassdülmer, U. Kaminski, H. Berresheim, et U. Poschl. 2008. « Aerosol Size Distributions Measured in Urban, Rural and High-Alpine Air with an Electrical Low Pressure Impactor (ELPI) ». *Atmospheric Environment* 42 (36): 8502/12. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.06.015>.
- Hu, Jianlin, Peng Wang, Qi Ying, Hongliang Zhang, Jianjun Chen, Xinlei Ge, Xinghua Li, et al. 2017. « Modeling Biogenic and Anthropogenic Secondary Organic Aerosol in China ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 17 (1): 77/92. <https://doi.org/10.5194/acp-17-77-2017>.
- Huang, Cheng, Diming Lou, Zhiyuan Hu, Qian Feng, Yiran Chen, Changhong Chen, Piqiang Tan, et Di Yao. 2013. « A PEMS study of the emissions of gaseous pollutants and ultrafine particles from gasoline- and diesel-fueled vehicles ». *Atmospheric Environment* 77 (octobre): 703/10. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.05.059>.
- Huang, L., S. L. Gong, M. Gordon, J. Liggió, R. Staebler, C. A. Stroud, G. Lu, C. Mihele, J. R. Brook, et C. Q. Jia. 2014. « Aerosol-computational fluid dynamics modeling of ultrafine and black carbon particle emission, dilution, and growth near roadways ». *Atmos. Chem. Phys.* 14 (23): 12631/48. <https://doi.org/10.5194/acp-14-12631-2014>.
- Hussain, Jaffar, K. Palaniradja, N. Alagumurthi, et R. Manimaran. 2012. « RETRACTED: Effect of Exhaust Gas Recirculation (EGR) on Performance and Emission characteristics of a Three Cylinder Direct Injection Compression Ignition Engine ». *Alexandria Engineering Journal* 51 (4): 241/47. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2012.09.004>.
- Jamriska, Milan, Lidia Morawska, Steven Thomas, et Congrong He. 2004. « Diesel Bus Emissions Measured in a Tunnel Study ». *Environmental Science & Technology* 38 (24): 6701/9. <https://doi.org/10.1021/es030662z>.
- Jedrychowski, Wieslaw, Ivona Bendkowska, Elzbieta Flak, Agnieszka Penar, Ryszard Jacek, Irena Kaim, John D. Spengler, David Camann, et Frederica P. Perera. 2004. « Estimated Risk for Altered Fetal Growth Resulting from Exposure to Fine Particles during Pregnancy: An Epidemiologic Prospective Cohort Study in Poland ». *Environmental Health Perspectives* 112 (14): 1398/1402. <https://doi.org/10.1289/ehp.7065>.
- Jeong, Cheol-Heon, et Greg J. Evans. 2009. « Inter-Comparison of a Fast Mobility Particle Sizer and a Scanning Mobility Particle Sizer Incorporating an Ultrafine Water-Based Condensation Particle Counter ». *Aerosol Science and Technology* 43 (4): 364/73. <https://doi.org/10.1080/02786820802662939>.

- Ježek, I., L. Drinovec, L. Ferrero, M. Carriero, et G. Močnik. 2015. « Determination of Car On-Road Black Carbon and Particle Number Emission Factors and Comparison between Mobile and Stationary Measurements ». *Atmospheric Measurement Techniques* 8 (1): 43/55. <https://doi.org/10.5194/amt-8-43-2015>.
- Ježek, I., T. Kutrašnik, D. Westerdaahl, et G. Močnik. 2015. « Black Carbon, Particle Number Concentration and Nitrogen Oxide Emission Factors of Random in-Use Vehicles Measured with the on-Road Chasing Method ». *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 15 (11): 15355/96. <https://doi.org/10.5194/acpd-15-15355-2015>.
- Jiang, M., L. C. Marr, E. J. Dunlea, S. C. Herndon, J. T. Jayne, C. E. Kolb, W. B. Knighton, et al. 2005. « Vehicle fleet emissions of black carbon, polycyclic aromatic hydrocarbons, and other pollutants measured by a mobile laboratory in Mexico City ». *Atmos. Chem. Phys.* 5 (12): 3377/87. <https://doi.org/10.5194/acp-5-3377-2005>.
- Joumard, R., M. André, R. Vidon, P. Tassel, et C. Pruvost. 2000. « Influence of Driving Cycles on Unit Emissions from Passenger Cars ». *Atmospheric Environment* 27 (34): 4621/28.
- Jun-lin, An, Wang Yue-si, Wu Fang-kun, et Zhu Bin. 2012. « Characterizations of Volatile Organic Compounds during High Ozone Episodes in Beijing, China ». *Environmental Monitoring and Assessment* 184 (4): 1879/89. <https://doi.org/10.1007/s10661-011-2086-7>.
- Kampa, Marilena, et Elias Castanas. 2008. « Human Health Effects of Air Pollution ». *Environmental Pollution* 151 (2): 362/67. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.012>.
- Karavalakis, George, George Deves, Georgios Fontaras, Stamoulis Stournas, Zissis Samaras, et Evangelos Bakeas. 2010. « The Impact of Soy-Based Biodiesel on PAH, Nitro-PAH and Oxy-PAH Emissions from a Passenger Car Operated over Regulated and Nonregulated Driving Cycles ». *Fuel* 12 (89): 3876/83. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.07.002>.
- Karjalainen, Panu, Liisa Pirjola, Juha Heikkilä, Tero Lähde, Theodoros Tzamkiozis, Leonidas Ntziachristos, Jorma Keskinen, et Topi Rönkkö. 2014. « Exhaust Particles of Modern Gasoline Vehicles: A Laboratory and an on-Road Study ». *Atmospheric Environment* 97 (novembre): 262/70. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.08.025>.
- Katsoyiannis, Athanasios, Paolo Leva, et Dinitrios Kotzias. 2008. « VOC and Carbonyl Emissions from Carpets: A Comparative Study Using Four Types of Environmental Chambers ». *Journal of Hazardous Materials* 152 (2): 669/76. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.058>.
- Keith, Lawrence H. 2015. « The Source of U.S. EPA's Sixteen PAH Priority Pollutants ». *Polycyclic Aromatic Compounds* 35 (2/4): 147/60. <https://doi.org/10.1080/10406638.2014.892886>.
- Kim, Dong-Hee, Mridul Gautam, et Dinesh Gera. 2002. « Modeling Nucleation and Coagulation Modes in the Formation of Particulate Matter inside a Turbulent Exhaust Plume of a Diesel Engine ». *Journal of Colloid and Interface Science* 249 (1): 96/103. <https://doi.org/10.1006/jcis.2002.8264>.
- Kim, Youngseob, Karine Sartelet, Christian Seigneur, Aurélie Charron, Jean-Luc Besombes, Jean-Luc Jaffrezo, Nicolas Marchand, et Lucie Polo. 2016. « Effect of Measurement Protocol on Organic Aerosol Measurements of Exhaust Emissions from Gasoline and Diesel Vehicles ». *Atmospheric Environment* 140 (septembre): 176/87. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.05.045>.
- Kittelson, David B. 1998. « Engines and nanoparticles : A review ». *Journal of Aerosol Science* 29 (5/6): 575/88. <https://doi.org/0021-8502/98>.
- Kittelson, David, Jason Johnson, et Winthrop Watts. 2000. « Diesel Aerosol Sampling in the Atmosphere ». In . San Diego, California. <http://papers.sae.org/2000-01-2212/>.
- Köhler, Felix. 2013. « Testing of particulate emissions from positive ignition vehicles with direct fuel injection system ». Technical Report, 2013-09-26, T/HuV Nord. [http://www.transportenvironment.org/sites/te/files/publications/TUV-Technical\\_report.pdf](http://www.transportenvironment.org/sites/te/files/publications/TUV-Technical_report.pdf).
- Kozawa, Kathleen H., Arthur M. Winer, et Scott A. Fruin. 2012. « Ultrafine particle size distributions near freeways: Effects of differing wind directions on exposure ». *Atmospheric Environment* 63 (décembre): 250/60. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.09.045>.
- Kristensson, Christer Johansson. 2004. « Real-world traffic emission factors of gases and particles measured in a road tunnel in Stockholm, Sweden ». *Atmospheric Environment* 38 (5): 657/73. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.10.030>.

- Kulkarni, Pramod, Paul A. Baron, et Klaus Willeke. 2011. *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*. John Wiley & Sons.
- Kulmala, Markku, Liisa Pirjola, et Jyrki M. Mäkelä. 2000. « Stable Sulphate Clusters as a Source of New Atmospheric Particles ». *Nature* 404 (6773): 66/69. <https://doi.org/10.1038/35003550>.
- Lebart, L., A. Morineau, et Marie Piron. 2006. *Statistique exploratoire multidimensionnelle*. Sciences Sup : Mathématiques. Paris: Dunod. <http://www.documentation.ird.fr/hor/fdi:010029478>.
- Leblanc, M., L. Noël, B. R'mili, B. D'Anna, et S. Raux. 2016. « Impact of engine warm-up and DPF active regeneration on regulated and unregulated emissions of a euro6 diesel vehicle equipped with urea SCR catalyst ». In *21st International Transport and Air Pollution Conference*. Lyon, France. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01383101>.
- Lewtas, Joellen. 2007. « Air pollution combustion emissions: Characterization of causative agents and mechanisms associated with cancer, reproductive, and cardiovascular effects ». *Mutation Research/Reviews in Mutation Research, The Sources and Potential Hazards of Mutagens in Complex Environmental Matrices - Part II*, 636 (1): 95/133. <https://doi.org/10.1016/j.mrrev.2007.08.003>.
- Liang, Bin, Yunshan Ge, Jianwei Tan, Xiukun Han, Liping Gao, Lijun Hao, Wentao Ye, et Peipei Dai. 2013. « Comparison of PM emissions from a gasoline direct injected (GDI) vehicle and a port fuel injected (PFI) vehicle measured by electrical low pressure impactor (ELPI) with two fuels: Gasoline and M15 methanol gasoline ». *Journal of Aerosol Science* 57 (mars): 22/31. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2012.11.008>.
- Lim, Youn-Hee, Ho Kim, Jin Hee Kim, Sanghyuk Bae, Hye Yin Park, et Yun-Chul Hong. 2012. « Air Pollution and Symptoms of Depression in Elderly Adults ». *Environmental Health Perspectives* 120 (7): 1023/28. <https://doi.org/10.1289/ehp.1104100>.
- Lipman, Mark A. Delucchi. 2002. « Emissions of Nitrous Oxide and Methane from Conventional and Alternative Fuel Motor Vehicles ». *Climatic Change* 53 (4): 477/516. <https://doi.org/10.1023/A:1015235211266>.
- Lipsky, Eric M., et Allen L. Robinson. 2006. « Effects of Dilution on Fine Particle Mass and Partitioning of Semivolatile Organics in Diesel Exhaust and Wood Smoke ». *Environmental Science & Technology* 40 (1): 155/62.
- Liu. 2011. « Etudes des impacts de la réactivité en phase aqueuse atmosphérique sur la formation et le vieillissement des Aérosols Organiques Secondaires sous conditions simulées ». Aix Marseille 1. <http://www.theses.fr/2011AIX10030>.
- Liu, Yao. 2015. « Rapport FEVER ». 1366C0051. Bron: IFSTTAR.
- Liu, Ying, Yi Gao, Na Yu, Chenkai Zhang, Siyao Wang, Limin Ma, Jianfu Zhao, et Rainer Lohmann. 2015. « Particulate matter, gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an urban traffic tunnel of China: Emission from on-road vehicles and gas-particle partitioning ». *Chemosphere* 134 (septembre): 52/59. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.03.065>.
- Louis, Cédric, Mathieu Goriaux, Patrick Tassel, Pascal Perret, Michel André, et Yao Liu. 2016. « Impact of Aftertreatment Device and Driving Conditions on Black Carbon, Ultrafine Particle and NOx Emissions for Euro 5 Diesel and Gasoline Vehicles ». *Transportation Research Procedia* 14: 3079/88. <https://doi.org/10.1016/j.trpro.2016.05.454>.
- Louis, Cédric, Yao Liu, Simon Martinet, Barbara D'Anna, Alvaro Martinez Valiente, Antoinette Boreave, Badr R'Mili, Patrick Tassel, Pascal Perret, et Michel André. 2017. « Dilution Effects on Ultrafine Particle Emissions from Euro 5 and Euro 6 Diesel and Gasoline Vehicles ». *Atmospheric Environment* 169 (novembre): 80/88. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.09.007>.
- Louis, Cédric, Yao Liu, Patrick Tassel, Pascal Perret, Agnès Chaumont, et Michel André. 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 (septembre): 80/95. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.06.055>.
- Maiboom, Alain, Xavier Tauzia, et Jean-François Hétet. 2008. « Experimental study of various effects of exhaust gas recirculation (EGR) on combustion and emissions of an automotive direct injection diesel engine ». *Energy* 33 (1): 22/34. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2007.08.010>.

- Mamakos, Athanasios, et Giorgio Martini. 2011. « Particle Number Emissions During Regeneration of DPF-equipped Light Duty Diesel Vehicles ». EUR 24853 EN.
- Mamakos, Athanasios, Giorgio Martini, et Urbano Manfredi. 2013. « Assessment of the Legislated Particle Number Measurement Procedure for a Euro 5 and a Euro 6 Compliant Diesel Passenger Cars under Regulated and Unregulated Conditions ». *Journal of Aerosol Science Complete* (55): 31/47. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2012.07.012>.
- Manoukian, A., D. Buiron, B. Temime-Roussel, H. Wortham, et E. Quivet. 2016. « Measurements of VOC/SVOC Emission Factors from Burning Incenses in an Environmental Test Chamber: Influence of Temperature, Relative Humidity, and Air Exchange Rate ». *Environmental Science and Pollution Research* 23 (7): 6300/6311. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5819-2>.
- Maricq, M. Matti, Richard E. Chase, Ning Xu, et Paul M. Laing. 2002. « The Effects of the Catalytic Converter and Fuel Sulfur Level on Motor Vehicle Particulate Matter Emissions: Light Duty Diesel Vehicles ». *Environmental Science & Technology* 36 (2): 283/89. <https://doi.org/10.1021/es010962l>.
- Martinet, Simon, Yao Liu, Liliane Jean-Soro, Mathieu Goriaux, et Michel Andre. 2018. « In-Situ Estimation of Non-Regulated Pollutant Emission Factors in Urban Area with Fleet Composition Characterization ». In . Saint-Louis, Missouri, USA.
- Mathis, U, M Mohr, et A Forss. 2005. « Comprehensive Particle Characterization of Modern Gasoline and Diesel Passenger Cars at Low Ambient Temperatures ». *Atmospheric Environment* 39 (1): 107/17. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.09.029>.
- Mathis, Urs, Jyrki Ristimäki, Martin Mohr, Jorma Keskinen, Leonidas Ntziachristos, Zissis Samaras, et Pirita Mikkanen. 2004. « Sampling Conditions for the Measurement of Nucleation Mode Particles in the Exhaust of a Diesel Vehicle ». *Aerosol Science and Technology* 38 (12): 1149/60. <https://doi.org/10.1080/027868290891497>.
- May, Andrew A., Albert A. Presto, Christopher J. Hennigan, Ngoc T. Nguyen, Timothy D. Gordon, et Allen L. Robinson. 2013. « Gas-particle partitioning of primary organic aerosol emissions: (1) Gasoline vehicle exhaust ». *Atmospheric Environment* 77 (octobre): 128/39. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.04.060>.
- Mellouki, A., D. Véronique, B. Grosselin, F. Peyroux, R. Benoit, Y. Ren, et M. Idir. 2016. « The Outdoor Atmospheric Simulation Chamber of Orleans-France (HELIOS) ». *AGU Fall Meeting Abstracts* 33 (décembre): A33E-0290.
- Miguel, Antonio H., Thomas W. Kirchstetter, Robert A. Harley, et Susanne V. Hering. 1998. « On-Road Emissions of Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Black Carbon from Gasoline and Diesel Vehicles ». *Environmental Science & Technology* 32 (4): 450/55. <https://doi.org/10.1021/es970566w>.
- Mills, Nicholas L, Ken Donaldson, Paddy W Hadoke, Nicholas A Boon, William MacNee, Flemming R Cassee, Thomas Sandström, Anders Blomberg, et David E Newby. 2009. « Adverse Cardiovascular Effects of Air Pollution ». *Nature Clinical Practice Cardiovascular Medicine* 6 (1): 36/44. <https://doi.org/10.1038/ncpcardio1399>.
- Miyoshi, Naoto, Shin'ichi Matsumoto, Kenji Katoh, Toshiaki Tanaka, Jun Harada, Naoki Takahashi, Koji Yokota, Masahiro Sugiura, et Kouichi Kasahara. 1995. « Development of New Concept Three-Way Catalyst for Automotive Lean-Burn Engines ». *SAE Transactions* 104: 1361/70.
- Mohr, Martin, Anna-Maria Forss, et Urs Lehmann. 2006. « Particle Emissions from Diesel Passenger Cars Equipped with a Particle Trap in Comparison to Other Technologies ». *Environmental Science & Technology* 40 (7): 2375/83. <https://doi.org/10.1021/es051440z>.
- Morawska, L., Z. Ristovski, E.R. Jayaratne, D.U. Keogh, et X. Ling. 2008. « Ambient Nano and Ultrafine Particles from Motor Vehicle Emissions: Characteristics, Ambient Processing and Implications on Human Exposure ». *Atmospheric Environment* 42 (35): 8113/38. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.07.050>.
- Nah, T., R. C. McVay, X. Zhang, C. M. Boyd, J. H. Seinfeld, et N. L. Ng. 2016. « Influence of seed aerosol surface area and oxidation rate on vapor wall deposition and SOA mass yields: a case study with  $\alpha$ -pinene ozonolysis ». *Atmos. Chem. Phys.* 16 (14): 9361/79. <https://doi.org/10.5194/acp-16-9361-2016>.



- Ng, N. L., J. H. Kroll, A. W. H. Chan, P. S. Chhabra, R. C. Flagan, et J. H. Seinfeld. 2007. « Secondary organic aerosol formation from m-xylene, toluene, and benzene ». *Atmos. Chem. Phys.* 7 (14): 3909/22. <https://doi.org/10.5194/acp-7-3909-2007>.
- Ning, Zhi. 2010. « Atmospheric Processes Influencing Aerosols Generated by Combustion and the Inference of Their Impact on Public Exposure: A Review ». *Aerosol and Air Quality Research*. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2009.05.0036>.
- Ning, Zhi, Maimaitireyimu Wubulihairan, et Fenhuan Yang. 2012. « PM, NO<sub>x</sub> and butane emissions from on-road vehicle fleets in Hong Kong and their implications on emission control policy ». *Atmospheric Environment* 61 (décembre): 265/74. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.07.047>.
- Ntziachristos, Leonidas, John R Froines, Arthur K Cho, et Constantinos Sioutas. 2007. « Relationship between redox activity and chemical speciation of size-fractionated particulate matter ». *Particle and Fibre Toxicology* 4 (juin): 5. <https://doi.org/10.1186/1743-8977-4-5>.
- Ntziachristos, Leonidas, Giannis Papadimitriou, Norbert Ligterink, et Stefan Hausberger. 2016. « Implications of Diesel Emissions Control Failures to Emission Factors and Road Transport NO<sub>x</sub> Evolution ». *Atmospheric Environment Complete* (141): 542/51. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.07.036>.
- OCDE. 2016. « Les conséquences économiques de la pollution de l'air extérieur | READ online ». [https://read.oecd-ilibrary.org/environment/les-consequences-economiques-de-la-pollution-de-l-air-exterieur\\_9789264262294-fr#page1](https://read.oecd-ilibrary.org/environment/les-consequences-economiques-de-la-pollution-de-l-air-exterieur_9789264262294-fr#page1).
- OMS. 2006. « Air Quality Guidelines for Europe ».
- OMS. 2013. « OMS | La recherche pour la couverture sanitaire universelle ». <http://www.who.int/whr/2013/report/fr/>.
- OMS. 2016. « OMS | Rapport mondial sur le diabète ». <http://www.who.int/diabetes/global-report/fr/>.
- Pandis, Spyros N., Robert A. Harley, Glen R. Cass, et John H. Seinfeld. 1992. « Secondary organic aerosol formation and transport ». *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 26 (13): 2269/82. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(92\)90358-R](https://doi.org/10.1016/0960-1686(92)90358-R).
- Pang, Yanbo, Mark Fuentes, et Paul Rieger. 2014. « Trends in the emissions of Volatile Organic Compounds (VOCs) from light-duty gasoline vehicles tested on chassis dynamometers in Southern California ». *Atmospheric Environment* 83 (février): 127/35. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.11.002>.
- Papapostolou, Vasileios, Joy E. Lawrence, Edgar A. Diaz, Jack M. Wolfson, Stephen T. Ferguson, Mark S. Long, John J. Godleski, et Petros Koutrakis. 2011. « Laboratory Evaluation of a Prototype Photochemical Chamber Designed to Investigate the Health Effects of Fresh and Aged Vehicular Exhaust Emissions ». *Inhalation Toxicology* 23 (8): 495/505. <https://doi.org/10.3109/08958378.2011.587034>.
- Paulsen, Dwane, Josef Dommen, Markus Kalberer, André S. H. Prévôt, René Richter, Mirjam Sax, Martin Steinbacher, Ernest Weingartner, et Urs Baltensperger. 2005. « Secondary Organic Aerosol Formation by Irradiation of 1, 3, 5-Trimethylbenzene-NO<sub>x</sub>-H<sub>2</sub>O in a New Reaction Chamber for Atmospheric Chemistry and Physics ». *Environmental Science & Technology* 39 (8): 2668/78. <https://doi.org/10.1021/es0489137>.
- Pillot, Didier, Hervé Guegan, Laurent Patrel, Fabrice Cazier, Jean-Claude Déchaux, Evelyne Combet, J.-M. André, et al. 2006. « Émissions unitaires de métaux et de polluants non réglementés des voitures particulières équipées ou non de filtre à particules ». <https://hal-sde.archives-ouvertes.fr/hal-00545906/>.
- Platt, S. M., I. El Haddad, A. A. Zardini, M. Clairotte, C. Astorga, R. Wolf, J. G. Slowik, et al. 2013. « Secondary Organic Aerosol Formation from Gasoline Vehicle Emissions in a New Mobile Environmental Reaction Chamber ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 13 (18): 9141/58. <https://doi.org/10.5194/acp-13-9141-2013>.
- Polo Rehn, Lucie. 2013. « Caractérisation et impacts des émissions de polluants du transport routier : Apports méthodologiques et cas d'études en Rhône Alpes. » Grenoble. <http://www.theses.fr/2013GRENU013>.
- Pope III, C. Arden. 2000. « Review: epidemiological basis for particulate air pollution health standards ». *Aerosol Science & Technology* 32 (1): 4–14.

- Pope III. 2002. « Lung Cancer, Cardiopulmonary Mortality, and Long-Term Exposure to Fine Particulate Air Pollution ». *JAMA* 287 (9): 1132. <https://doi.org/10.1001/jama.287.9.1132>.
- Pope III, C. Arden, D. G. Renlund, A. G. Kfoury, H. T. May, et B. D. Horne. 2008. « Relation of Heart Failure Hospitalization to Exposure to Fine Particulate Air Pollution. » *The American Journal of Cardiology* 102 (9): 1230/34. <https://doi.org/10.1016/j.amjcard.2008.06.044>.
- Prasad, R., et V. R. Bella. 2010. « A Review on Diesel Soot Emission, Its Effect and Control. » *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis* 5 (2): 69/86.
- Prouvost, Hélène, et Christophe Declerc. 2012. « Effets des particules en suspension sur la santé respiratoire des enfants ». <http://www.orsnpdc.org/wp-content/uploads/2015/02/07-4.pdf>.
- Ranjan, Manish, Albert A. Presto, Andrew A. May, et Allen L. Robinson. 2012. « Temperature Dependence of Gas-Particle Partitioning of Primary Organic Aerosol Emissions from a Small Diesel Engine ». *Aerosol Science and Technology* 46 (1): 13/21. <https://doi.org/10.1080/02786826.2011.602761>.
- Ravindra, Khaiwal, Ranjeet Sokhi, et René Van Grieken. 2008. « Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Source Attribution, Emission Factors and Regulation ». *Atmospheric Environment* 42 (42): 2895/2921. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.12.010>.
- Règlement 2016/646 UE. 2016. « Règlement 2016/646 DE LA COMMISSION - Les  missions des véhicules particuliers et utilitaires légers (Euro 6) ». 20 avril 2016, 22.
- Re itođlu, İbrahim Aslan, Kemal Altini ik, et Ali Keskin. 2015. « The Pollutant Emissions from Diesel-Engine Vehicles and Exhaust Aftertreatment Systems ». *Clean Technologies and Environmental Policy* 17 (1): 15/27. <https://doi.org/10.1007/s10098-014-0793-9>.
- R'Mili, Badr, Antoinette Bor ave, Aurelie Meme, Philippe Vernoux, Mickael Leblanc, Ludovic No l, Stephane Raux, et Barbara D'Anna. 2018. « Physico-Chemical Characterization of Fine and Ultrafine Particles Emitted during Diesel Particulate Filter Active Regeneration of Euro5 Diesel Vehicles ». *Environmental Science & Technology* 52 (5): 3312/19. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b06644>.
- Rohrer, F., B. Bohn, T. Brauers, D. Br uning, F.-J. Johnen, A. Wahner, et J. Kleffmann. 2005. « Characterisation of the Photolytic HONO-Source in the Atmosphere Simulation Chamber SAPHIR ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 5 (8): 2189/2201. <https://doi.org/10.5194/acp-5-2189-2005>.
- Rönkkö, Annele Virtanen. 2006. « Effect of dilution conditions and driving parameters on nucleation mode particles in diesel exhaust: Laboratory and on-road study ». *Atmospheric Environment* 40 (16): 2893/2901. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.01.002>.
- Schauer, James J., Michael J. Kleeman, Glen R. Cass, et Bernd R. T. Simoneit. 1999. « Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 2. C1 through C30 Organic Compounds from Medium Duty Diesel Trucks ». *Environmental Science & Technology* 33 (10): 1578/87. <https://doi.org/10.1021/es980081n>.
- Schmitz, Thomas, Dieter Hassel, et Franz-Josef Weber. 2000. « Determination of VOC-components in the exhaust of gasoline and diesel passenger cars ». *Atmospheric Environment* 34 (27): 4639/47. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00303-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00303-4).
- Seinfeld, John H., et Spyros N. Pandis. 2016. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons.
- Seto, Takafumi, Seyoung Kim, Yoshio Otani, Akinori Takami, Naoki Kaneyasu, Toshiyuki Fujimoto, Kikuo Okuyama, Tamio Takamura, et Shiro Hatakeyama. 2013. « New particle formation and growth associated with East-Asian long range transportation observed at Fukue Island, Japan in March 2012 ». *Atmospheric Environment* 74 (ao t): 29/36. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.03.033>.
- Shakya, Kabindra M., et Robert J. Griffin. 2010. « Secondary Organic Aerosol from Photooxidation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons ». *Environmental Science & Technology* 44 (21): 8134/39. <https://doi.org/10.1021/es1019417>.
- Shi, J. P., R. M. Harrison, D. E. Evans, A. Alam, C. Barnes, et G. Carter. 2002. « A Method for Measuring Particle Number Emissions from Vehicles Driving on the Road ». *Environmental Technology* 23 (1): 1/14. <https://doi.org/10.1080/09593332508618430>.
- Silverman, Debra T., Claudine M. Samanic, Jay H. Lubin, Aaron E. Blair, Patricia A. Stewart, Roel Vermeulen, Joseph B. Coble, et al. 2012. « The Diesel Exhaust in Miners Study: A Nested

- Case-Control Study of Lung Cancer and Diesel Exhaust ». *JNCI: Journal of the National Cancer Institute* 104 (11): 855/68. <https://doi.org/10.1093/jnci/djs034>.
- Sluder, C. Scott, et Brian H. West. 2000. « Catalyzed Diesel Particulate Filter Performance in A Light-Duty Vehicle ». SAE Technical Paper 2000-01/2848. Warrendale, PA: SAE Technical Paper. <https://doi.org/10.4271/2000-01-2848>.
- Stackelberg, Katherine von, Jonathan Buonocore, Prakash V. Bhave, et Joel A. Schwartz. 2013. « Public Health Impacts of Secondary Particulate Formation from Aromatic Hydrocarbons in Gasoline ». *Environmental Health* 12 (1): 19. <https://doi.org/10.1186/1476-069X-12-19>.
- Steinmaus, Craig, Allan H. Smith, Rachael M. Jones, et Martyn T. Smith. 2008. « Meta-Analysis of Benzene Exposure and Non-Hodgkin Lymphoma: Biases Could Mask an Important Association ». *Occupational and Environmental Medicine*, avril. <https://doi.org/10.1136/oem.2007.036913>.
- Sun Earth Tools. 2018. « Calcul de la position du soleil dans le ciel pour chaque localisation à importe quel moment ». 2018. [https://www.sunearthtools.com/dp/tools/pos\\_sun.php?lang=fr](https://www.sunearthtools.com/dp/tools/pos_sun.php?lang=fr).
- Sydbom, A., Anders Blomberg, S. Parnia, Nikolai Stenfors, Thomas Sandström, et S. E. Dahlen. 2001. « Health effects of diesel exhaust emissions ». *European Respiratory Journal* 17 (4): 733–746.
- Totton, Tim S., Dwaipayyan Chakrabarti, Alston J. Misquitta, Markus Sander, David J. Wales, et Markus Kraft. 2010. « Modelling the Internal Structure of Nascent Soot Particles ». *Combustion and Flame* 157 (5): 909/14. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2009.11.013>.
- Tsigaridis, K., N. Daskalakis, M. Kanakidou, P. J. Adams, P. Artaxo, R. Bahadur, Y. Balkanski, et al. 2014. « The AeroCom Evaluation and Intercomparison of Organic Aerosol in Global Models ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 14 (19): 10845/95. <https://doi.org/10.5194/acp-14-10845-2014>.
- Uhrner, Ulrich, Michael Zallinger, Sibylle von Löwis, Hanna Vehkamäki, Birgit Wehner, Frank Stratmann, et Alfred Wiedensohler. 2011. « Volatile Nanoparticle Formation and Growth within a Diluting Diesel Car Exhaust ». *Journal of the Air & Waste Management Association* 61 (4): 399/408. <https://doi.org/10.3155/1047-3289.61.4.399>.
- Vésine, E., V. Bossoutrot, A. Mellouki, G. Le Bras, J. Wenger, et H. Sidebottom. 2000. « Kinetic and Mechanistic Study of OH- and Cl-Initiated Oxidation of Two Unsaturated HFCs: C4F9CHCH2 and C6F13CHCH2 ». *The Journal of Physical Chemistry A* 104 (37): 8512/20. <https://doi.org/10.1021/jp0013199>.
- Virtanen, A., T. Rönkkö, J. Kannosto, J. Ristimäki, J. M. Mäkelä, J. Keskinen, T. Pakkanen, R. Hillamo, L. Pirjola, et K. Hämeri. 2006. « Winter and summer time size distributions and densities of traffic-related aerosol particles at a busy highway in Helsinki ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 6 (9): 2411–2421.
- Vlachokostas, Ch., E. Chourdakis, A. V. Michalidou, N. Moussiopoulos, A. Kelessis, et M. Petrakakis. 2012. « Establishing relationships between chemical health stressors in urban traffic environments: Prediction of toluene concentration levels in European cities ». *Atmospheric Environment* 55 (août): 299/310. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.03.012>.
- Vouitsis, Elias, Leonidas Ntziachristos, Panayiotis Pistikopoulos, Zissis Samaras, Loukia Chrysikou, Constantini Samara, Chrysi Papadimitriou, Petros Samaras, et George Sakellaropoulos. 2009. « An Investigation on the Physical, Chemical and Ecotoxicological Characteristics of Particulate Matter Emitted from Light-Duty Vehicles ». *Environmental Pollution* 157 (8/9): 2320/27. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.03.028>.
- Vouitsis, Elias, Leonidas Ntziachristos, et Zissis Samaras. 2008. « Theoretical investigation of the nucleation mode formation downstream of diesel after-treatment devices ». *Aerosol and Air Quality Research* 8 (1): 37–53.
- Wagner, R., S. Benz, O. Möhler, H. Saathoff, et U. Schurath. 2006. « Probing Ice Clouds by Broadband Mid-Infrared Extinction Spectroscopy: Case Studies from Ice Nucleation Experiments in the AIDA Aerosol and Cloud Chamber ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 6 (12): 4775/4800. <https://doi.org/10.5194/acp-6-4775-2006>.

- Wang, Haikun, Changhong Chen, Cheng Huang, et Lixin Fu. 2008. « On-Road Vehicle Emission Inventory and Its Uncertainty Analysis for Shanghai, China ». *The Science of the Total Environment* 398 (1/3): 60/67. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.01.038>.
- Wang, Junnan. 2010. « Caractérisation et mise en oeuvre d'une nouvelle Chambre Expérimentale de Simulation Atmosphérique Multiphasique (Projet CESAM) ». Paris 7. <http://www.theses.fr/2010PA077079>.
- Wang, Peng, Qi Ying, Hongliang Zhang, Jianlin Hu, Yingchao Lin, et Hongjun Mao. 2018. « Source Apportionment of Secondary Organic Aerosol in China Using a Regional Source-Oriented Chemical Transport Model and Two Emission Inventories ». *Environmental Pollution* 237 (juin): 756/66. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.10.122>.
- Wang, X., T. Liu, F. Bernard, X. Ding, S. Wen, Y. Zhang, Z. Zhang, et al. 2014. « Design and Characterization of a Smog Chamber for Studying Gas-Phase Chemical Mechanisms and Aerosol Formation ». *Atmospheric Measurement Techniques* 7 (1): 301/13. <https://doi.org/10.5194/amt-7-301-2014>.
- Wang, Xing, Dane Westerdahl, Jingnan Hu, Ye Wu, Hang Yin, Xiaochuan Pan, et K. Max Zhang. 2012. « On-road diesel vehicle emission factors for nitrogen oxides and black carbon in two Chinese cities ». *Atmospheric Environment* 46 (janvier): 45/55. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.10.033>.
- Wang, Yan Jason, et K. Max Zhang. 2012. « Coupled turbulence and aerosol dynamics modeling of vehicle exhaust plumes using the CTAG model ». *Atmospheric Environment* 59 (novembre): 284/93. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.04.062>.
- Wei, Wenjuan, Corinne Mandin, Olivier Blanchard, Fabien Mercier, Maud Pelletier, Barbara Le Bot, Philippe Glorennec, et Olivier Ramalho. 2016. « Temperature dependence of the particle/gas partition coefficient: An application to predict indoor gas-phase concentrations of semi-volatile organic compounds ». *Science of The Total Environment* 563–564 (septembre): 506/12. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.106>.
- Weilenmann, Martin, Jean-Yves Favez, et Robert Alvarez. 2009. « Cold-start emissions of modern passenger cars at different low ambient temperatures and their evolution over vehicle legislation categories ». *Atmospheric Environment* 43 (15): 2419/29. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.02.005>.
- Westerdahl, Dane, Xing Wang, Xiaochuan Pan, et K. Max Zhang. 2009. « Characterization of on-road vehicle emission factors and microenvironmental air quality in Beijing, China ». *Atmospheric Environment* 43: 697/705. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.09.042>.
- Westerholm, Roger, Anders Christensen, et Åke Rosén. 1996. « Regulated and Unregulated Exhaust Emissions from Two Three-Way Catalyst Equipped Gasoline Fuelled Vehicles ». *Atmospheric Environment* 20 (30): 3529/36.
- Whitlow, Thomas H., Andrew Hall, K. Max Zhang, et Juan Anguita. 2011. « Impact of local traffic exclusion on near-road air quality: Findings from the New York City “Summer Streets” campaign ». *Environmental Pollution, Selected papers from the conference Urban Environmental Pollution: Overcoming Obstacles to Sustainability and Quality of Life (UEP2010)*, 20-23 June 2010, Boston, USA, 159 (8): 2016/27. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.02.033>.
- Yamada, Hiroyuki, Kentaro Misawa, Daisuke Suzuki, Koichi Tanaka, Jun Matsumoto, Masaaki Fujii, et Kotaro Tanaka. 2011. « Detailed analysis of diesel vehicle exhaust emissions: Nitrogen oxides, hydrocarbons and particulate size distributions ». *Proceedings of the Combustion Institute* 33 (2): 2895/2902. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2010.07.001>.
- Yi, Hongming, Tao Wu, Amélie Lauraguais, Vladimir Semenov, Cecile Coeur, Andy Cassez, Eric Fertein, Xiaoming Gao, et Weidong Chen. 2017. « High-Accuracy and High-Sensitivity Spectroscopic Measurement of Dinitrogen Pentoxide (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) in an Atmospheric Simulation Chamber Using a Quantum Cascade Laser ». *Analyst* 142 (24): 4638/46. <https://doi.org/10.1039/C7AN01167A>.
- Zavala, M., S. C. Herndon, R. S. Slott, E. J. Dunlea, L. C. Marr, J. H. Shorter, M. Zahniser, et al. 2006. « Characterization of on-road vehicle emissions in the Mexico City Metropolitan Area using a mobile laboratory in chase and fleet average measurement modes during the MCMA-

- 2003 field campaign ». *Atmos. Chem. Phys.* 6 (12): 5129/42. <https://doi.org/10.5194/acp-6-5129-2006>.
- Zhang, K. Max, et Anthony S. Wexler. 2004. « Evolution of Particle Number Distribution near Roadways—Part I: Analysis of Aerosol Dynamics and Its Implications for Engine Emission Measurement ». *Atmospheric Environment* 38 (38): 6643/53. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.06.043>.
- Zhang, K. Max, Anthony S. Wexler, Yi Fang Zhu, William C. Hinds, et Constantinos Sioutas. 2004. « Evolution of Particle Number Distribution near Roadways. Part II: The ‘Road-to-Ambient’ Process ». *Atmospheric Environment* 38 (38): 6655/65. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.06.044>.
- Zhao, Yunliang, Ngoc T. Nguyen, Albert A. Presto, Christopher J. Hennigan, Andrew A. May, et Allen L. Robinson. 2015. « Intermediate Volatility Organic Compound Emissions from On-Road Diesel Vehicles: Chemical Composition, Emission Factors, and Estimated Secondary Organic Aerosol Production ». *Environmental Science & Technology* 49 (19): 11516/26. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02841>.
- Zhao, Yunliang, Ngoc T. Nguyen, Albert A. Presto, Christopher J. Hennigan, Andrew A. May, et Allen L. Robinson. 2016. « Intermediate Volatility Organic Compound Emissions from On-Road Gasoline Vehicles and Small Off-Road Gasoline Engines ». *Environmental Science & Technology* 50 (8): 4554/63. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b06247>.
- Zielinska, Barbara, John Sagebiel, Jacob D. McDonald, Kevin Whitney, et Douglas R. Lawson. 2004. « Emission Rates and Comparative Chemical Composition from Selected In-Use Diesel and Gasoline-Fueled Vehicles ». *Journal of the Air & Waste Management Association* 54 (9): 1138/50. <https://doi.org/10.1080/10473289.2004.10470973>.

## Annexe B : Caractéristiques du charbon actif extrudé

# ENVIROCARB® AP3-60 ET AP4-60

## Charbon Actif Extrudé à base de Houille Bitumineuse

### DESCRIPTION DU PRODUIT

ENVIROCARB® AP3-60 et AP4-60 sont des charbons activés extrudés de 3 et 4 mm de diamètre, conçus pour des applications de purification d'air et de gaz. Ils sont fabriqués par activation du charbon à la vapeur à haute température, ce qui crée un matériau poreux dont la surface importante permet l'adsorption d'une large gamme de composés organiques. Le choix de la matière première permet également d'obtenir un produit à densité élevée avec une bonne résistance mécanique et une faible teneur en poussières. Cette densité élevée génère une activité volumique importante permettant de réduire la taille de l'ensemble du système.

### AVANTAGES

Les charbons actifs extrudés à base de houille bitumineuse ont plusieurs propriétés qui expliquent leurs bonnes performances dans un grand nombre d'applications :

- Taux de charge élevé pour un grand nombre de composés organiques.
- Des concentrations en sortie basses assurent que les normes d'émissions les plus strictes peuvent être respectées.
- La grande dureté assure une excellente résistance aux chocs thermiques et mécaniques.
- De faibles pertes de charges réduisent la taille des ventilateurs et la consommation d'énergie.
- Un faible ratio vapeur/solvant diminue les coûts en énergie, facilite la récupération du produit et réduit la quantité d'effluents à traiter.

### SELECTION

ENVIROCARB® AP3-60 et AP4-60 sont utilisés pour différentes applications telles que :

- Abatement de Composés Organiques Volatiles (COV).
- Retrait siloxane à partir de biogaz
- Systèmes de Ventilation et d'air conditionné.
- Remédiation de sols.
- Cabines de peinture.
- Unités de récupération de solvants régénérables à la vapeur pour des solvants à point d'ébullition moyens tel que le benzène.
- Abatement d'odeurs industrielles.
- Hottes aspirantes.

ENVIROCARB® AP4-60 est le produit de référence. Des pellets de 4 mm offrent généralement les meilleures performances et génèrent peu de pertes de charge. ENVIROCARB® AP3-60 est utilisé lorsque la concentration requise après traitement est très basse ou pour de petites unités comme des cartouches à faible hauteur de lit.

### DESCRIPTION TECHNIQUE

SPECIFICATIONS	AP3-60	AP4-60
Activité de CCl <sub>4</sub> , min., % poids	60	60
Activité de Butane, min., % poids	23.5	23.5
Indice de dureté, min.	90	90
Humidité à l'emballage, max., % poids	5	5
Granulométrie en U.S. mesh, max., % poids		
> 6 Mesh (3.35 mm), min.	-	95
> 8 Mesh (2.36 mm), min.	95	-

(Veuillez vous référer aux spécifications de vente, qui indiquent les méthodes de tests utilisées par Chemviron Carbon afin de définir les spécifications ci-dessus. Des copies sont disponibles sur demande.)

CARACTERISTIQUES TYPIQUES	AP3-60	AP4-60
Densité du lit <sup>1</sup> , kg/m <sup>3</sup>	450	450
Charge en benzène, air sec à 20°C, % poids		
288 g/m <sup>3</sup> (90 % de saturation)	39	39
32 g/m <sup>3</sup> (10 % de saturation)	34	34
3.2 g/m <sup>3</sup> (1 % de saturation)	22	22
0.32 g/m <sup>3</sup> (0.1 % de saturation)	13	13
Indice d'Iode, mg/g	1000	1000
Surface spécifique (N <sub>2</sub> , méthode BET <sup>2</sup> ), m <sup>2</sup> /g	1000	1000
Chaleur spécifique à 100°C - kJ/kg.K	1.0	1.0
Température d'ignition, °C (ASTM D3466 <sup>3</sup> )	410	410

<sup>1</sup> La densité du lit est utilisée pour le dimensionnement

<sup>2</sup> Brunauer, Emmet et Teller, J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938)

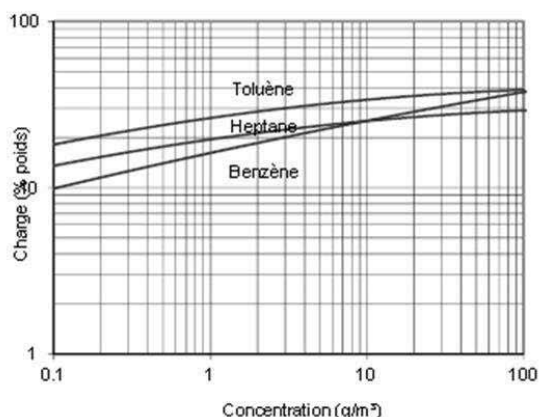
<sup>3</sup> La température d'ignition, au sens de l'ASTM D3466 peut varier en fonction des conditions spécifiques d'utilisation du charbon actif.

### VALORISATION PAR REACTIVATION THERMIQUE

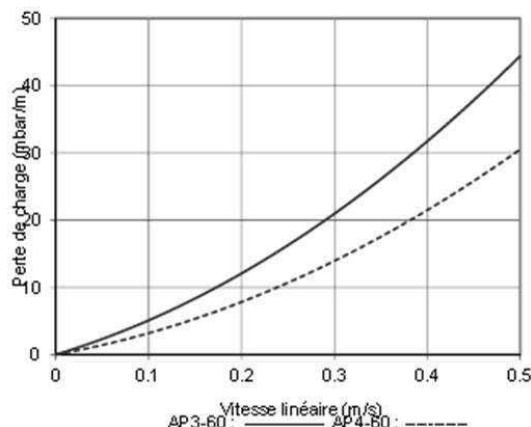
Une fois que le charbon actif en pellets est saturé ou l'objectif de traitement atteint, il est possible de le recycler par réactivation thermique. Le charbon usagé passe alors dans des fours de réactivation à de très hautes températures supérieures à 800°C. Au cours de ce processus, les composés organiques adsorbés sont détruits. La valorisation par réactivation thermique assure au charbon usagé de retrouver ses propriétés lui permettant d'être réutilisé. Chemviron Carbon dispose des plus grands centres de réactivation d'Europe et valorise au quotidien le charbon usagé de nombreux types de clients. La valorisation du charbon actif usagé par réactivation thermique permet de minimiser le volume de déchets, de réduire les émissions de CO<sub>2</sub> et contribue ainsi à la réduction de l'utilisation des ressources naturelles.

Chemviron Carbon propose le recyclage de l'AP3-60 et de l'AP4-60 afin d'éviter la mise en décharge de charbon usagé.

**Isothermes pour  
l'ENVIROCARB® AP3-60 et AP4-60  
air sec à 20°C**



**Pertes de charge de  
l'ENVIROCARB® AP3-60 & AP4-60  
Densité tassée, air sec à 20°C et 1,013 bar**



**DIMENSIONNEMENT**

Le dimensionnement d'un système mettant en œuvre du charbon actif dépend de la nature du fluide à traiter. Les critères de dimensionnement typiques de l'ENVIROCARB® AP3-60 et de l'AP4-60 pour l'abattement des molécules organiques de l'air sont:

- Temps de contact 0.5 - 5 s.
- Hauteur du lit 0.2 - 2 m
- Vitesse linéaire 0.05 - 0.5 m/s

**EMBALLAGE**

- Sacs de 20 kg
- Big bags

**MESSAGE CONCERNANT LA SECURITE**

Le charbon actif mouillé fixe l'oxygène de l'air. Dans des équipements fermés ou partiellement fermés, l'appauvrissement en oxygène peut atteindre des niveaux dangereux. L'intervention à l'intérieur de cuves contenant du charbon doit suivre les procédures de travail en espaces confinés, pauvres en oxygène.

**QUALITE**

Toutes nos usines dans le monde ont obtenu la certification **ISO 9001:2008** pour leur système de contrôle de la qualité liée au charbon actif. **Chemviron Carbon** garantit les spécifications sur échantillons représentatifs.

**CHEMIRON CARBON**

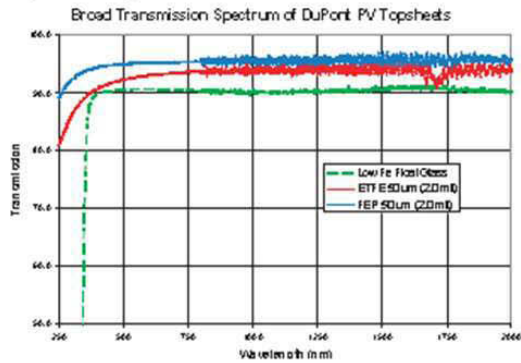
Calgon Carbon Corporation et sa succursale européenne, **Chemviron Carbon**, fabriquent, fournissent et développent des charbons actifs, des systèmes de traitement innovants et des services de manière à optimiser les procédés de production et de purifier notre environnement et ce, en toute sécurité.

Avec l'expérience développée depuis le début du vingtième siècle, des sites dans le monde entier, la compétence de plus de 1.100 employés, Calgon Carbon Corporation peut fournir des solutions à tous vos problèmes de purification les plus difficiles.

*N.B. Chemviron Carbon se réserve le droit de modifier ses spécifications sans avis préalable. Toute reproduction partielle ou totale est interdite sans un accord préalable de Chemviron Carbon.*

## Annexe C : Caractéristiques du Téflon FEP

Figure 1. Light transmission of DuPont® Teflon® Films



### Increased Power

Due to their lower refractive indices, Teflon® films transmit light better than glass used in PV modules. Higher light transmittance means increased photons are absorbed by the solar cells and more power is produced. Teflon® FEP is the highest transmissive frontsheet used in PV today.

In **Figure 1**, comparison data is shown on the light transmission of glass versus two different types of DuPont® Teflon® fluoropolymer films, Teflon® ETFE and Teflon® FEP. Low Fe float glass, which is commonly used in solar modules, has less transmission than Teflon® ETFE, and Teflon® FEP is 2% more transmissive than ETFE.

In **Figure 2**, comparison data is shown on the power output of solar modules using the two different types of Teflon® fluoropolymer film as frontsheets. The modules covered using Teflon® FEP film show on average 5% more power output than those covered with Teflon® ETFE, which is commonly used in flexible solar modules.

### Long Lasting

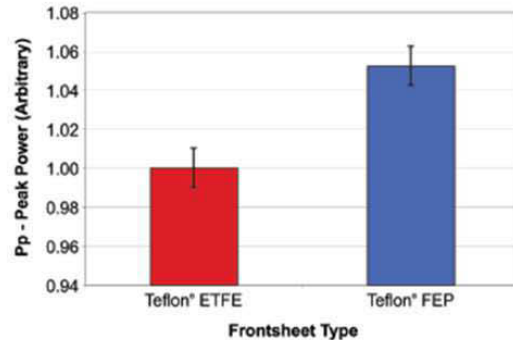
Teflon® fluoropolymer films will last for years without degradation. In **Figure 3**, a study by the Institut für Solartechnik SPF shows the solar transmission of DuPont® Teflon® FEP compared with low Fe float glass over 20 years of outdoor exposure. Not only does the DuPont film perform better with a higher transmittance, it also performs better over an extended period of time to deliver increased power output vs. glass, hence improving long term cost efficiency. **Table 1** shows retention of tensile and elongation properties after various Florida, USA exposure times. Both Teflon® FEP and ETFE 50 µm films show satisfactory performance after 15 years.

### Available Products

Films are supplied in roll form, and continuous lengths allow for easy roll-to-roll processing. Widths are available up to 1524 mm (63 inches) to fit a wide variety of module sizes, and thicknesses are available from 13µm to 127µm (0.5 to 5.0 mils).

Code	Polymer	Thickness
PV3121	FEP	2 mil
PV3131	FEP	3 mil
PV3151	FEP	5 mil
PV3221	ETFE	2 mil
PV3251	ETFE	5 mil

Figure 2. Power output of DuPont® Teflon® Films

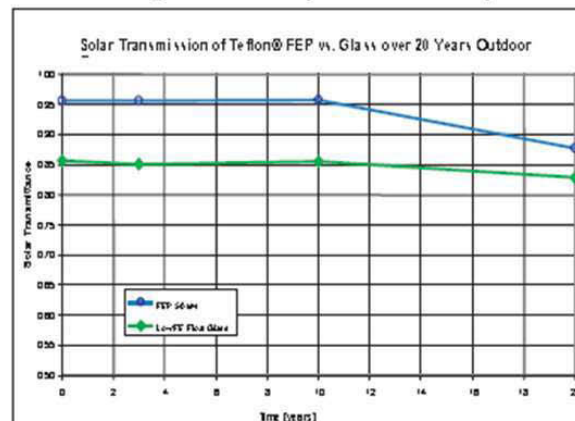


### Other Key Properties

- **Adhesion to EVA Encapsulants:** Teflon® ETFE fluoropolymer films are surface treated using a proprietary treatment process, leading to superior adhesion to EVA.
- **Dielectric Properties:** Excellent dielectric strength helps make these films effective insulators.
- **Mechanical Properties:** Good mechanical strength and dimensional stability have proven to last even after 20 years of Florida exposure.
- **Moisture Permeability:** Both Teflon® ETFE and FEP provide effective protection against moisture. Teflon® FEP provides 5 times more moisture barrier than Teflon® ETFE.
- **Cleanability:** The lower surface energy of Teflon® films also means they are harder to soil, and easier to clean.

See **Table 2** for a comparison of these and other important physical properties of DuPont® Teflon® FEP and ETFE fluoropolymer films.

Figure 3. Solar transmission of DuPont® Teflon® FEP vs float glass over 20 year outdoor exposure



data courtesy of the Institut für Solartechnik SPF, Rapperswil, Switzerland



**Table 1: Florida Outdoor Exposures**

Polymer	Film Thickness (µm)	Years of Exposure	Tensile Strength (MPa)		Break Elongation (%)		Tensile Strength Retention (%)		Break Elongation Retention (%)	
			MD	TD	MD	TD	MD	TD	MD	TD
FEP	50	0	21.4	18.6	270	290	100%	100%	100%	100%
FEP	50	5	20	13.8	365	310	93%	74%	135%	107%
FEP	50	7	20	16.6	290	300	93%	89%	107%	103%
FEP	50	10	18.6	16.6	145	221	87%	89%	54%	76%
FEP	50	15	19.4	15.4	200	190	91%	83%	74%	66%
ETFE	50	0	61	63.5	418	440	100%	100%	100%	100%
ETFE	50	15	57.6	59.5	364	370	94%	94%	87%	84%

**Table 2: Product Attributes of Teflon® ETFE and FEP Film**

Product Attribute	Test Method	Test Item	ETFE	FEP
Refractive Index			1.40	1.34
Moisture Permeability	ASTM F372 at 100°F 90% RH in g/m <sup>2</sup> /day	50 micron (2 mil)	7.8	1.5
Flammability		UL 94 (resin)	V-0	V-0
	ASTM D-2863	Limiting Oxygen Index	30%	95%
	ASTM D-635	Horizontal rate of burning	10 mm; >5 sec	5 mm; >5 sec
	ASTM D-2015	Heat of combustion Btu/lb K cal/kg	6200 3441	2200 1221
Adhesion to EVA	Instron	Mode of failure	No EVA adhesion failure; film breaks	No EVA adhesion failure; film breaks
Continuous Operating Temperature	°C	Resin	150 °C	205 °C
Dielectric Strength		0.25 mm	64 kV/mm	71-79 kV/mm
		3.18 mm	15 kV/mm	20-21 kV/mm

## Annexe D : Analyses de variance

Tableau 25. Analyses de variance pour les variables « Motorisation » et « Cycle » sur l'échantillon total.

Polluants	Groupes	Somme des carrés	Fisher	Valeur-Test	p-value
PN	Moto * Cycle	1,43E+28	2,787	1,644	0,050*
	Motorisation	1,67E+27	0,974	0,977	0,329
	Cycle	1,43E+28	2,784	1,642	0,050*
BC	Moto * Cycle	3,51E+12	0,036	-2,356	0,991
	Motorisation	9,56E+13	2,949	1,683	0,092
	Cycle	5,80E+12	0,060	-2,070	0,981
CO <sub>2</sub>	Moto * Cycle	8,85E+02	0,607	-0,287	0,613
	Motorisation	3,53E+03	7,256	2,586	0,010*
	Cycle	7,84E+04	53,697	7,843	0,001*
CO	Moto * Cycle	6,48E+07	1,732	0,946	0,172
	Motorisation	3,22E+07	2,586	1,578	0,114
	Cycle	5,39E+07	1,442	0,703	0,241
NO <sub>x</sub>	Moto * Cycle	1,50E+05	2,189	1,278	0,101
	Motorisation	2,87E+06	125,147	7,811	0,001*
	Cycle	2,59E+05	3,763	2,135	0,016*
HC	Moto * Cycle	3,13E+03	0,533	-0,416	0,661
	Motorisation	7,11E+02	0,363	-0,598	0,550
	Cycle	3,50E+04	5,967	2,969	0,001*
Benzène	Moto * Cycle	0,185	1,502	0,713	0,238
	Motorisation	0,001	0,016	-0,125	0,901
	Cycle	0,474	3,841	2,015	0,022*
Toluène	Moto * Cycle	9,791	1,714	0,879	0,190
	Motorisation	4,592	2,411	1,500	0,134
	Cycle	12,061	2,111	1,154	0,124
Éthylbenzène	Moto * Cycle	0,479	0,251	-1,080	0,860
	Motorisation	0,212	0,333	-0,569	0,569
	Cycle	4,703	2,463	1,366	0,086
m+pXylène	Moto * Cycle	40,678	2,067	1,126	0,130
	Motorisation	16,211	2,472	1,518	0,129
	Cycle	44,367	2,255	1,244	0,107
oXylène	Moto * Cycle	3,744	2,133	1,168	0,121
	Motorisation	1,535	2,623	1,562	0,118
	Cycle	4,242	2,417	1,339	0,090
Formaldéhyde	Moto * Cycle	0,192	1,689	0,861	0,195
	Motorisation	0,137	3,629	1,820	0,069
	Cycle	0,189	1,661	0,839	0,201
Acétaldéhyde	Moto * Cycle	0,046	2,030	1,102	0,135
	Motorisation	0,040	5,348	2,175	0,030*
	Cycle	0,073	3,254	1,766	0,039*

\* Résultats significatif ( $p \leq 0,05$ ).

Tableau 26. Analyses de variance pour les variables « Dépollution » et « Cycle » sur l'échantillon total.

Polluants	Groupes	Somme des carrés	Fisher	Valeur-Test	p-value
PN	Dépo * Cycle	1,89E+28	1,334	0,661	0,254
	Dépollution	6,97E+27	1,473	0,716	0,237
	Cycle	3,03E+27	0,641	-0,235	0,593
BC	Dépo * Cycle	9,24E+11	0,196	-2,466	0,993
	Dépollution	1,93E+12	1,223	0,484	0,314
	Cycle	1,78E+12	1,133	0,392	0,348
CO <sub>2</sub>	Dépo * Cycle	3,27E+03	0,818	-0,263	0,604
	Dépollution	8,23E+03	6,179	2,938	0,002*
	Cycle	5,47E+04	41,104	6,707	0,001*
CO	Dépo * Cycle	8,83E+07	0,624	-0,734	0,768
	Dépollution	3,72E+07	0,788	-0,019	0,508
	Cycle	1,27E+07	0,268	-1,027	0,848
NO <sub>x</sub>	Dépo * Cycle	3,10E+05	1,389	0,741	0,229
	Dépollution	2,70E+06	36,284	6,455	0,001*
	Cycle	1,69E+05	2,266	1,302	0,096
HC	Dépo * Cycle	3,59E+04	3,060	2,412	0,008*
	Dépollution	1,47E+04	3,750	2,076	0,019*
	Cycle	5,10E+04	13,037	4,370	0,001*
Benzène	Dépo * Cycle	0,906	10,109	3,916	0,001*
	Dépollution	0,108	3,603	1,797	0,036*
	Cycle	0,639	21,384	4,328	0,001*
Toluène	Dépo * Cycle	45,321	513,447	8,507	0,001*
	Dépollution	14,608	496,482	7,975	0,001*
	Cycle	23,879	811,589	8,432	0,001*
Éthylbenzène	Dépo * Cycle	7,156	1,974	1,213	0,113
	Dépollution	2,365	1,958	0,996	0,160
	Cycle	6,752	5,588	2,412	0,008*
m+pXylène	Dépo * Cycle	159,712	776,835	8,874	0,001*
	Dépollution	54,226	791,262	8,409	0,001*
	Cycle	85,934	1253,940	8,818	0,001*
oXylène	Dépo * Cycle	14,385	523,080	8,524	0,001*
	Dépollution	4,885	532,867	8,042	0,001*
	Cycle	8,029	875,835	8,501	0,001*
Formaldéhyde	Dépo * Cycle	0,458	1,498	0,738	0,230
	Dépollution	0,237	2,324	1,213	0,113
	Cycle	0,128	1,260	0,468	0,320
Acétaldéhyde	Dépo * Cycle	0,120	3,142	2,012	0,022*
	Dépollution	0,078	6,142	2,547	0,005*
	Cycle	0,056	4,409	2,077	0,019*

\* Résultats significatif ( $p \leq 0,05$ ).

Tableau 27. Analyses de variance pour les variables « Véhicule » et « Cycle » sur l'échantillon total.

Polluants	Groupes	Somme des carrés	Fisher	Valeur-Test	p-value
PN	Véhicule	3,78E+28	1,873	1,512	0,065
	Cycle	1,07E+28	2,308	1,336	0,091
BC	Véhicule	1,57E+15	56,777	9,363	0,001*
	Cycle	7,03E+12	1,100	0,360	0,359
CO <sub>2</sub>	Véhicule	2,09E+04	9,096	5,389	0,001*
	Cycle	7,79E+04	147,111	9,398	0,001*
CO	Véhicule	1,65E+08	0,931	-0,080	0,532
	Cycle	3,95E+07	0,963	0,205	0,419
NO <sub>x</sub>	Véhicule	3,20E+06	10,497	5,731	0,001*
	Cycle	3,16E+05	4,494	2,398	0,008*
HC	Véhicule	3,61E+04	1,752	1,354	0,088
	Cycle	3,52E+04	7,414	3,309	0,001*
Benzène	Véhicule	0,156	0,459	-1,048	0,853
	Cycle	0,518	3,564	1,866	0,031*
Toluène	Véhicule	14,682	0,970	0,056	0,478
	Cycle	7,724	1,191	0,424	0,336
Éthylbenzène	Véhicule	4,198	1,070	0,213	0,416
	Cycle	4,257	2,533	1,381	0,084
m+pXylène	Véhicule	54,444	1,022	0,139	0,445
	Cycle	27,380	1,199	0,431	0,333
oXylène	Véhicule	4,911	1,023	0,140	0,444
	Cycle	2,649	1,287	0,515	0,303
Formaldéhyde	Véhicule	0,437	1,636	0,916	0,180
	Cycle	0,315	2,749	1,494	0,068
Acétaldéhyde	Véhicule	0,105	1,975	1,241	0,107
	Cycle	0,112	4,890	2,339	0,010*

\* Résultats significatif ( $p \leq 0,05$ ).



## Annexe E : Facteurs d'émission des analyses en composante principale

Tableau 28. Tableau des facteurs d'émission pour les polluants réglementés (partie 1)

Driving cycle	Artemis urban hot start	Artemis urban cold start	Artemis road hot start	Artemis motorway hot start	NEDC	WLTC
vehicle N° 1		Euro 5 Diesel DPF added				
CO <sub>2</sub> (g/km)	150 ± 1	172 ± 2	89 ± 1	131 ± 1	114 ± 2	---
CO (mg/km)	42 ± 14	570 ± 30	37 ± 20	14 ± 2	450 ± 90	---
NO <sub>x</sub> (mg/km)	760 ± 200	410 ± 25	425 ± 15	495 ± 20	212 ± 40	---
NO (mg/km)	580 ± 160	332 ± 5	297 ± 8	385 ± 10	170 ± 35	---
NO <sub>2</sub> (mg/km)	185 ± 30	80 ± 20	127 ± 6	110 ± 20	23 ± 5	---
HC (mg/km)	12 ± 2	27 ± 6	2 ± 0,3	2 ± 0,3	35 ± 7	---
CH <sub>4</sub> (mg/km)	2 ± 0,4	6 ± 0,6	1 ± 0,05	0,3 ± 0,07	7 ± 1	---
vehicle N° 2		Euro 5 Diesel DPF added				
CO <sub>2</sub> (g/km)	142 ± 3	169 ± 2	87 ± 1	130 ± 1	114 ± 2	---
CO (mg/km)	17 ± 8	150 ± 50	24 ± 20	24 ± 4	185 ± 40	---
NO <sub>x</sub> (mg/km)	600 ± 140	332 ± 7	380 ± 40	910 ± 40	160 ± 30	---
NO (mg/km)	420 ± 80	283 ± 2	285 ± 20	640 ± 14	144 ± 30	---
NO <sub>2</sub> (mg/km)	170 ± 60	49 ± 6	100 ± 20	270 ± 50	19 ± 4	---
HC (mg/km)	13 ± 5	28 ± 4	4 ± 0,5	0,3 ± 0,04	18 ± 4	---
CH <sub>4</sub> (mg/km)	3 ± 1	8 ± 0,6	2 ± 0,4	0,2 ± 0,1	5 ± 1	---
vehicle N° 3		Euro 4 Diesel DPF catalysed				
CO <sub>2</sub> (g/km)	198 ± 3	226 ± 5	108 ± 2	135 ± 1	147 ± 3	---
CO (mg/km)	370 ± 75	1600 ± 650	280 ± 70	58 ± 10	580 ± 120	---
NO <sub>x</sub> (mg/km)	500 ± 50	500 ± 120	305 ± 12	290 ± 20	230 ± 50	---
NO (mg/km)	400 ± 30	440 ± 110	232 ± 13	250 ± 15	210 ± 40	---
NO <sub>2</sub> (mg/km)	100 ± 20	50 ± 20	74 ± 12	48 ± 6	22 ± 4	---
HC (mg/km)	21 ± 3	60 ± 9	8 ± 3	3 ± 1,5	60 ± 12	---
CH <sub>4</sub> (mg/km)	4 ± 0,8	10 ± 3	2 ± 0,1	1 ± 0,3	6 ± 1	---
vehicle N° 4		Euro 5 Diesel DPF catalysed				
CO <sub>2</sub> (g/km)	145 ± 5	167 ± 3	92 ± 2	135 ± 2	114 ± 2	---
CO (mg/km)	50 ± 10	870 ± 330	29 ± 25	3 ± 0,3	780 ± 160	---
NO <sub>x</sub> (mg/km)	590 ± 20	720 ± 170	480 ± 120	750 ± 30	320 ± 60	---
NO (mg/km)	500 ± 20	650 ± 150	360 ± 100	390 ± 35	262 ± 50	---
NO <sub>2</sub> (mg/km)	80 ± 15	70 ± 20	120 ± 35	360 ± 10	50 ± 10	---
HC (mg/km)	37 ± 3	125 ± 14	25 ± 25	2,3 ± 1,7	90 ± 20	---
CH <sub>4</sub> (mg/km)	8 ± 1	12 ± 1	2 ± 0,6	---	6 ± 1	---

--- (pas de mesure); < LQ (inférieur à ma limite de quantification).

Tableau 29. Tableau des facteurs d'émission pour les polluants réglementés (partie 2)

vehicule N° 5		Euro 4 Gasoline				
CO <sub>2</sub> (g/km)	186 ± 2	205 ± 1	113 ± 1	154 ± 1	138 ± 3	---
CO (mg/km)	21 ± 4	39 ± 1	83 ± 6	950 ± 160	490 ± 100	---
NO <sub>x</sub> (mg/km)	120 ± 20	112 ± 70	30 ± 6	11 ± 2	26 ± 5	---
NO (mg/km)	117 ± 20	110 ± 65	29 ± 6	11 ± 2	25 ± 5	---
NO <sub>2</sub> (mg/km)	5 ± 2	4 ± 2,5	1 ± 0,2	0,3 ± 0,1	0,5 ± 0,1	---
HC (mg/km)	6 ± 1	20 ± 5	6 ± 0,5	32 ± 2	69 ± 14	---
CH <sub>4</sub> (mg/km)	4 ± 0,4	6 ± 1	4 ± 0,3	23 ± 1	14 ± 3	---
vehicule N° 6		Euro 5 Gasoline DI				
CO <sub>2</sub> (g/km)	233 ± 3	256 ± 1	120 ± 1	137 ± 1	144 ± 3	---
CO (mg/km)	32 ± 13	1900 ± 450	30 ± 1	84 ± 12	950 ± 200	---
NO <sub>x</sub> (mg/km)	130 ± 30	115 ± 20	23 ± 7	5 ± 1	210 ± 40	---
NO (mg/km)	120 ± 30	110 ± 20	22 ± 7	5 ± 1	200 ± 40	---
NO <sub>2</sub> (mg/km)	5 ± 3	5 ± 1	1 ± 0,4	0,2 ± 0,05	15 ± 3	---
HC (mg/km)	4 ± 1	250 ± 50	2 ± 0,7	3,3 ± 1,8	250 ± 50	---
CH <sub>4</sub> (mg/km)	2 ± 0,5	24 ± 4	0,4 ± 0,2	1,4 ± 0,8	14 ± 3	---
vehicule N° 9		Euro 6b Gasoline DI				
CO <sub>2</sub> (g/km)	155 ± 6	174	91 ± 2	129 ± 0,3	111	115
CO (mg/km)	32 ± 13	105	130 ± 70	27000 ± 6000	420	1200
NO <sub>x</sub> (mg/km)	14 ± 2	10	4 ± 0,5	3 ± 1	6	15
NO (mg/km)	13 ± 2	10	4 ± 0,5	3 ± 1	6	14
NO <sub>2</sub> (mg/km)	0,4 ± 0,2	0,3	0,1 ± 0,1	0,04 ± 0,01	0,07	0,3
HC (mg/km)	3 ± 5	11	2 ± 1	80 ± 40	50	34
CH <sub>4</sub> (mg/km)	0,3 ± 0,1	0,5	0,5 ± 0,4	8 ± 1	3	4
vehicule N° 10		Euro 6b Diesel DPF cat NO <sub>x</sub> trap				
CO <sub>2</sub> (g/km)	133 ± 3	143	78 ± 2	109 ± 1	106	100
CO (mg/km)	34 ± 12	263	30 ± 9	16 ± 4	380	100
NO <sub>x</sub> (mg/km)	1100 ± 150	610	610 ± 160	200 ± 150	560	320
NO (mg/km)	850 ± 100	540	410 ± 100	160 ± 100	480	260
NO <sub>2</sub> (mg/km)	210 ± 70	70	230 ± 60	50 ± 50	69	82
HC (mg/km)	35 ± 9	67	12 ± 1	16 ± 4	64	25
CH <sub>4</sub> (mg/km)	1,6 ± 0,4	5	6 ± 1	16 ± 4	7	5

--- (pas de mesure); < LQ (inférieur à ma limite de quantification).

Tableau 30. Facteurs d'émission des polluants non-réglementés particulaires.

Driving cycle	Artemis urban hot start	Artemis urban cold start	Artemis road hot start	Artemis motorway hot start	NEDC	WLTC
vehicle N° 1	Euro 5 Diesel DPF additived					
BC (µg/km)	1,5 ± 0,7	110 ± 60	1,2 ± 0,4	1 ± 0,6	13 ± 3	---
PN (#/km)	< LQ	(12 ± 8) x10 <sup>10</sup>	< LQ	(25 ± 10) x10 <sup>10</sup>	(2 ± 0,4) 10 <sup>10</sup>	---
vehicle N° 2	Euro 5 Diesel DPF additived					
BC (µg/km)	< LQ	50 ± 25	1,2 ± 0,2	3 ± 2	24 ± 5	---
PN (#/km)	< LQ	(6 ± 5) x10 <sup>10</sup>	< LQ	(6 ± 3) x10 <sup>11</sup>	(5 ± 1) x10 <sup>10</sup>	---
vehicle N° 3	Euro 4 Diesel DPF catalysed					
BC (µg/km)	55 ± 25	280 ± 70	38 ± 15	110 ± 20	95 ± 20	---
PN (#/km)	(4 ± 1) x10 <sup>11</sup>	(10 ± 1) x10 <sup>11</sup>	(14 ± 1) x10 <sup>10</sup>	(30 ± 4) x10 <sup>10</sup>	(45 ± 10) x10 <sup>10</sup>	---
vehicle N° 4	Euro 5 Diesel DPF catalysed					
BC (µg/km)	8 ± 4	500 ± 400	2 ± 0,6	< LQ	5 ± 1	---
PN (#/km)	(9 ± 2) x10 <sup>9</sup>	(15 ± 15) x10 <sup>11</sup>	< LQ	(3 ± 2) x10 <sup>11</sup>	(6 ± 1) x10 <sup>9</sup>	---
vehicle N° 5	Euro 4 Gasoline					
BC (µg/km)	630 ± 300	1000 ± 300	100 ± 50	100 ± 50	2 ± 0,5	---
PN (#/km)	(24 ± 7) x10 <sup>11</sup>	(35 ± 10) x10 <sup>11</sup>	(6 ± 3) x10 <sup>11</sup>	(25 ± 6) x10 <sup>13</sup>	(13 ± 3) x10 <sup>11</sup>	---
vehicle N° 6	Euro 5 Gasoline DI					
BC (µg/km)	500 ± 250	1500 ± 200	140 ± 25	220 ± 20	---	---
PN (#/km)	(20 ± 6) x10 <sup>11</sup>	(56 ± 3) x10 <sup>11</sup>	(65 ± 8) x10 <sup>10</sup>	(10 ± 3) x10 <sup>11</sup>	(33 ± 7) x10 <sup>11</sup>	---
vehicle N° 9	Euro 6b Gasoline DI					
BC (µg/km)	50 ± 30	550	40 ± 8	1000 ± 300	370	400
PN (#/km)	(30 ± 15) x10 <sup>11</sup>	3 x10 <sup>12</sup>	(22 ± 7) x10 <sup>12</sup>	(16 ± 2) x10 <sup>13</sup>	6 x10 <sup>12</sup>	6 x10 <sup>13</sup>
vehicle N° 10	Euro 6b Diesel DPF NO <sub>x</sub> trap					
BC (µg/km)	3 ± 1	22	3 ± 2	4	80	4
PN (#/km)	(9 ± 3) x10 <sup>9</sup>	3 x10 <sup>11</sup>	(68 ± 5) x10 <sup>8</sup>	(5 ± 1) x10 <sup>9</sup>	9 x10 <sup>11</sup>	2 x10 <sup>10</sup>

--- (pas de mesure); < LQ (inférieur à ma limite de quantification).



Tableau 31. Facteurs d'émission des polluants non-réglementés BTEX (partie 1).

Driving cycle	Artemis urban hot start	Artemis urban cold start	Artemis road	Artemis motorway	NEDC	WLTC
Vehicle N° 1		Euro 5 Diesel DPF additived				
Benzene (µg/km)	80 ± 25	180 ± 16	31 ± 4	28 ± 1	---	---
Toluene (µg/km)	15 ± 5	60 ± 15	8 ± 3	17 ± 2	---	---
Ethylbenzene (µg/km)	4 ± 1	9 ± 4	2 ± 0,5	6 ± 0,3	---	---
m+p_Xylene (µg/km)	12 ± 4	30 ± 15	< LQ	9 ± 1	---	---
o_Xylene (µg/km)	5 ± 2	12 ± 5	< LQ	4 ± 1	---	---
BTEX total mass (µg/km)	115 ± 40	300 ± 50	41 ± 8	64 ± 5	---	---
Vehicle N° 2		Euro 5 Diesel DPF additived				
Benzene (µg/km)	120 ± 25	230 ± 110	38 ± 4	27 ± 7	---	---
Toluene (µg/km)	44 ± 8	130 ± 50	16 ± 3	18 ± 1	---	---
Ethylbenzene (µg/km)	12 ± 0,1	38 ± 7	6 ± 0,6	9 ± 1	---	---
m+p_Xylene (µg/km)	35 ± 4	112 ± 24	13 ± 1	12 ± 1	---	---
o_Xylene (µg/km)	14 ± 3	36 ± 1	5 ± 0,3	5 ± 0,4	---	---
BTEX total mass (µg/km)	230 ± 40	550 ± 190	78 ± 9	71 ± 7	---	---
Vehicle N° 3		Euro 4 Diesel DPF catalysed				
Benzene (µg/km)	190 ± 40	460 ± 90	50 ± 25	17 ± 4	---	---
Toluene (µg/km)	24 ± 5	82 ± 16	14 ± 5	6 ± 1	---	---
Ethylbenzene (µg/km)	2,7 ± 0,5	3 ± 0,6	2 ± 0,4	0,7 ± 0,3	---	---
m+p_Xylene (µg/km)	7 ± 1	12 ± 2	6 ± 0,1	2 ± 1	---	---
o_Xylene (µg/km)	4 ± 0,7	7 ± 1	3 ± 0,1	0,8 ± 0,3	---	---
BTEX total mass (µg/km)	220 ± 45	570 ± 110	80 ± 32	27 ± 7	---	---
Vehicle N° 4		Euro 5 Diesel DPF catalysed				
Benzene (µg/km)	260 ± 40	700 ± 250	72 ± 14	18 ± 3	---	---
Toluene (µg/km)	65 ± 11	360 ± 4	79 ± 16	3 ± 1	---	---
Ethylbenzene (µg/km)	11 ± 2	57 ± 5	23 ± 5	< LQ	---	---
m+p_Xylene (µg/km)	44 ± 9	260 ± 40	69 ± 14	< LQ	---	---
o_Xylene (µg/km)	< LQ	120 ± 17	27 ± 5	< LQ	---	---
BTEX total mass (µg/km)	380 ± 60	1500 ± 300	270 ± 50	21 ± 4	---	---
Vehicle N° 5		Euro 4 Gasoline				
Benzene (µg/km)	31 ± 7	50 ± 10	26 ± 9	700 ± 450	---	---
Toluene (µg/km)	38 ± 7	270 ± 150	61 ± 12	760 ± 400	---	---
Ethylbenzene (µg/km)	25 ± 2	200 ± 100	39 ± 3	180 ± 60	---	---
m+p_Xylene (µg/km)	104 ± 16	850 ± 400	121 ± 11	600 ± 200	---	---
o_Xylene (µg/km)	32 ± 4	330 ± 140	42 ± 6	210 ± 90	---	---
BTEX total mass (µg/km)	230 ± 36	1700 ± 800	290 ± 40	2500 ± 900	---	---
Vehicle N° 6		Euro 5 Gasoline DI				
Benzene (µg/km)	38 ± 18	940 ± 50	6 ± 3	23 ± 9	---	---
Toluene (µg/km)	29 ± 6	8400 ± 400	37 ± 3	63 ± 15	---	---
Ethylbenzene (µg/km)	20 ± 8	3500 ± 400	25 ± 2	31 ± 4	---	---
m+p_Xylene (µg/km)	90 ± 30	16000 ± 800	87 ± 9	101 ± 7	---	---
o_Xylene (µg/km)	23 ± 10	4800 ± 400	32 ± 3	35 ± 3	---	---
BTEX total mass (µg/km)	200 ± 70	34000 ± 2000	187 ± 20	250 ± 40	---	---

--- (pas de mesure); < LQ (inférieur à ma limite de quantification).

Tableau 32. Facteurs d'émission des polluants non-réglés BTEX (partie 2).

Vehicule N° 9		Euro 6b Gasoline DI				
Benzene (µg/km)	3	12	53 ± 8	220 ± 20	---	400
Toluene (µg/km)	7 ± 0,2	63	64 ± 20	330 ± 20	---	1600
Ethylbenzene (µg/km)	3 ± 2	48	16 ± 10	62 ± 2	---	500
m+p_Xylene (µg/km)	8 ± 2	200	44 ± 27	160 ± 10	---	1800
o_Xylene (µg/km)	4 ± 0,5	87	20 ± 10	69 ± 5	---	600
BTEX total mass (µg/km)	25 ± 5	410	180 ± 75	840 ± 60	---	4900
Vehicule N° 10		Euro 6b Diesel DPF NO <sub>x</sub> trap				
Benzene (µg/km)	130 ± 10	470	95 ± 1	90 ± 50	---	300
Toluene (µg/km)	40 ± 1	240	26 ± 1	11 ± 2	---	150
Ethylbenzene (µg/km)	210 ± 3	3000	5 ± 2	7 ± 3	---	200
m+p_Xylene (µg/km)	64 ± 20	300	15 ± 3	3 ± 1	---	200
o_Xylene (µg/km)	24 ± 9	10	56 ± 1	1 ± 1	---	700
BTEX total mass (µg/km)	470 ± 40	4000	192 ± 7	110 ± 60	---	1550

--- (pas de mesure); < LQ (inférieur à ma limite de quantification).

Tableau 33. Facteurs d'émission des polluants non-réglementés composés carbonylés.

Driving cycle	Artemis urban hot start	Artemis urban cold start	Artemis road hot start	Artemis motorway hot start	NEDC	WLTC
<b>vehicle N° 1</b>						
Euro 5 Diesel DPF additived						
Formaldehyde ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	50 $\pm$ 10	90 $\pm$ 30	38 $\pm$ 7	73 $\pm$ 1	---	---
Acetaldehyde ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	26 $\pm$ 7	50 $\pm$ 30	18 $\pm$ 0,4	27 $\pm$ 7	---	---
Methacrolein ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	< LQ	< LQ	9 $\pm$ 5	< LQ	---	---
<b>vehicle N° 2</b>						
Euro 5 Diesel DPF additived						
Formaldehyde ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	44 $\pm$ 5	100 $\pm$ 20	33 $\pm$ 4	70 $\pm$ 20	---	---
Acetaldehyde ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	36 $\pm$ 2	65 $\pm$ 10	24 $\pm$ 3	16 $\pm$ 4	---	---
Acetone ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	25 $\pm$ 3	43 $\pm$ 5	10 $\pm$ 0,3	2 $\pm$ 0,6	---	---
Methacrolein ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	< LQ	< LQ	2 $\pm$ 0,4	4 $\pm$ 2	---	---
<b>vehicle N° 3</b>						
Euro 4 Diesel DPF catalysed						
Formaldehyde ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	175 $\pm$ 12	1002 $\pm$ 1	59 $\pm$ 7	15 $\pm$ 8	---	---
Acetaldehyde ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	140 $\pm$ 10	473 $\pm$ 1	28 $\pm$ 4	2 $\pm$ 0,5	---	---
Acetone ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	96 $\pm$ 6	235 $\pm$ 1	26 $\pm$ 2	< LQ	---	---
Propionaldehyde ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	< LQ	6 $\pm$ 0,1	< LQ	< LQ	---	---
<b>vehicle N° 4</b>						
Euro 5 Diesel DPF catalysed						
Formaldehyde ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	250 $\pm$ 30	850 $\pm$ 500	16 $\pm$ 1	12 $\pm$ 3	---	---
Acetaldehyde ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	170 $\pm$ 10	420 $\pm$ 220	10 $\pm$ 1	1 $\pm$ 0,4	---	---
Acetone ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	130 $\pm$ 16	270 $\pm$ 150	7 $\pm$ 4	2 $\pm$ 0,8	---	---
Propionaldehyde ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	< LQ	32 $\pm$ 13	< LQ	< LQ	---	---
<b>vehicle N° 5</b>						
Euro 4 Gasoline						
Formaldehyde ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	< LQ	< LQ	2 $\pm$ 0,1	2 $\pm$ 0,2	---	---
Acetaldehyde ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	18 $\pm$ 3	17 $\pm$ 5	10 $\pm$ 0,4	< LQ	---	---
Acetone ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	< LQ	< LQ	< LQ	5 $\pm$ 1	---	---
<b>vehicle N° 6</b>						
Euro 5 Gasoline DI						
Formaldehyde ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	7 $\pm$ 1	16 $\pm$ 2	3 $\pm$ 1	< LQ	---	---
Acetaldehyde ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	20 $\pm$ 2	64 $\pm$ 3	< LQ	< LQ	---	---
Acetone ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	4 $\pm$ 1	21 $\pm$ 9	< LQ	< LQ	---	---
<b>Vehicle N° 9</b>						
Euro 6b Gasoline DI						
Formaldehyde ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	(14 $\pm$ 3) $\times 10^{-3}$	24 $\times 10^{-3}$	(6 $\pm$ 4) $\times 10^{-3}$	(86 $\pm$ 2) $\times 10^{-3}$	---	35 $\times 10^{-3}$
Acetaldehyde ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	(7 $\pm$ 0,5) $\times 10^{-3}$	5 $\times 10^{-3}$	(4 $\pm$ 3), $10^{-3}$	(6 $\pm$ 1), $10^{-3}$	---	16 $\times 10^{-3}$
Acetone ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	< LQ	10 $\times 10^{-3}$	1 $\times 10^{-3}$	(7 $\pm$ 1), $10^{-3}$	---	< LQ
<b>Vehicle N° 10</b>						
Euro 6b Diesel DPF NO <sub>x</sub> trap						
Formaldehyde ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	(26 $\pm$ 3) $\times 10^{-3}$	57 $\times 10^{-3}$	(11 $\pm$ 1) $\times 10^{-3}$	(8 $\pm$ 2) $\times 10^{-3}$	---	47 $\times 10^{-3}$
Acetaldehyde ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	(50 $\pm$ 15) $\times 10^{-3}$	150 $\times 10^{-3}$	(13 $\pm$ 7) $\times 10^{-3}$	(5 $\pm$ 2) $\times 10^{-3}$	---	120 $\times 10^{-3}$
Acetone ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	(110 $\pm$ 40) $\times 10^{-3}$	260 $\times 10^{-3}$	(20 $\pm$ 10) $\times 10^{-3}$	(1 $\pm$ 1) $\times 10^{-3}$	---	100 $\times 10^{-3}$

--- (pas de mesure); &lt; LQ (inférieur à ma limite de quantification).

Tableau 34. Facteurs d'émission des polluants non-réglés HAP.

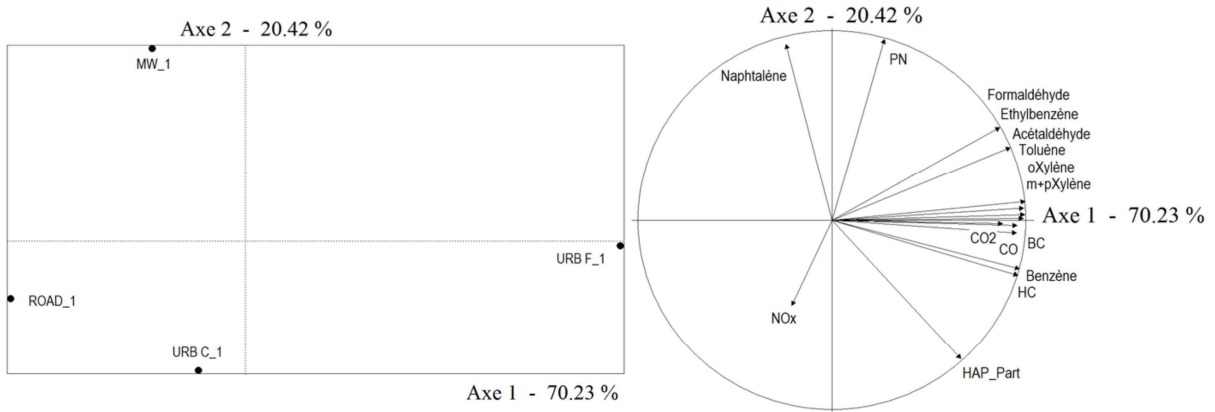
Driving cycle	Artemis urban hot start	Artemis urban cold start	Artemis road hot start	Artemis motorway hot start	NEDC	WLTC
<b>vehicle N° 1</b>						
Euro 5 Diesel DPF additived						
Naphtalene (gaz) ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	< LQ	< LQ	< LQ	2 $\pm$ 0,3	---	---
Anthracene (ng/km)	15 $\pm$ 0,2	15 $\pm$ 0,4	30 $\pm$ 3	8 $\pm$ 2	---	---
Pyrene (ng/km)	110 $\pm$ 20	129 $\pm$ 2	40 $\pm$ 3	23 $\pm$ 2	---	---
Benzo[a]anthracene (ng/km)	100 $\pm$ 20	90 $\pm$ 30	40 $\pm$ 10	12 $\pm$ 1	---	---
<b>vehicle N° 2</b>						
Euro 5 Diesel DPF additived						
Naphtalene (gaz) ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	21 $\pm$ 6	30 $\pm$ 10	< LQ	7 $\pm$ 3	---	---
Anthracene (ng/km)	50 $\pm$ 20	150 $\pm$ 15	60 $\pm$ 4	25 $\pm$ 10	---	---
Pyrene (ng/km)	55 $\pm$ 30	147 $\pm$ 6	22 $\pm$ 12	8 $\pm$ 5	---	---
Benzo[a]anthracene (ng/km)	120 $\pm$ 20	112 $\pm$ 2	41 $\pm$ 3	23 $\pm$ 6	---	---
<b>vehicle N° 3</b>						
Euro 4 Diesel DPF catalysed						
Phenanthrene (ng/km)	700 $\pm$ 300	150 $\pm$ 40	120 $\pm$ 50	85 $\pm$ 20	---	---
<b>vehicle N° 4</b>						
Euro 5 Diesel DPF catalysed						
Naphtalene (gaz) ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	< LQ	36 $\pm$ 3	20 $\pm$ 15	1 $\pm$ 0,7	---	---
Phenanthrene (ng/km)	< LQ	< LQ	63 $\pm$ 10	50 $\pm$ 25	---	---
<b>vehicle N° 5</b>						
Euro 4 Gasoline						
Naphtalene (gaz) ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	35 $\pm$ 7	140 $\pm$ 30	7 $\pm$ 2	5 $\pm$ 1	---	---
Naphtalene (ng/km)	< LQ	< LQ	< LQ	151 $\pm$ 5	---	---
Phenanthrene (ng/km)	2 $\pm$ 0,2	950 $\pm$ 100	< LQ	22 $\pm$ 2	---	---
Anthracene (ng/km)	< LQ	137 $\pm$ 14	< LQ	9 $\pm$ 5	---	---
Pyrene (ng/km)	2 $\pm$ 0,2	63 $\pm$ 6	< LQ	14 $\pm$ 0,1	---	---
Benzo[a]anthracene (ng/km)	< LQ	80 $\pm$ 8	< LQ	9 $\pm$ 6	---	---
Benzo[b+j]fluoranthene (ng/km)	< LQ	< LQ	< LQ	53 $\pm$ 5	---	---
<b>vehicle N° 6</b>						
Euro 5 Gasoline DI						
Naphtalene (gaz) ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	38 $\pm$ 4	50 $\pm$ 25	30 $\pm$ 15	20 $\pm$ 10	---	---
Phenanthrene (ng/km)	< LQ	< LQ	< LQ	70 $\pm$ 30	---	---
<b>Vehicle N° 9</b>						
Euro 6b Gasoline DI						
Naphtalene (gaz) ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	3	51	6 $\pm$ 2	3	---	11
Pyrene (ng/km)	< LQ	< LQ	< LQ	100	---	< LQ
Benzo[a]anthracene (ng/km)	< LQ	6,8	< LQ	43	---	< LQ
Chrysène (ng/km)	< LQ	< LQ	< LQ	37	---	< LQ
Benzo[b+j]fluoranthene (ng/km)	< LQ	< LQ	< LQ	34	---	< LQ
<b>Vehicle N° 10</b>						
Euro 6b Diesel DPF NO <sub>x</sub> trap						
Naphtalene (gaz) ( $\mu\text{g}/\text{km}$ )	25	8	1	< LQ	---	1

--- (pas de mesure); < LQ (inférieur à ma limite de quantification).

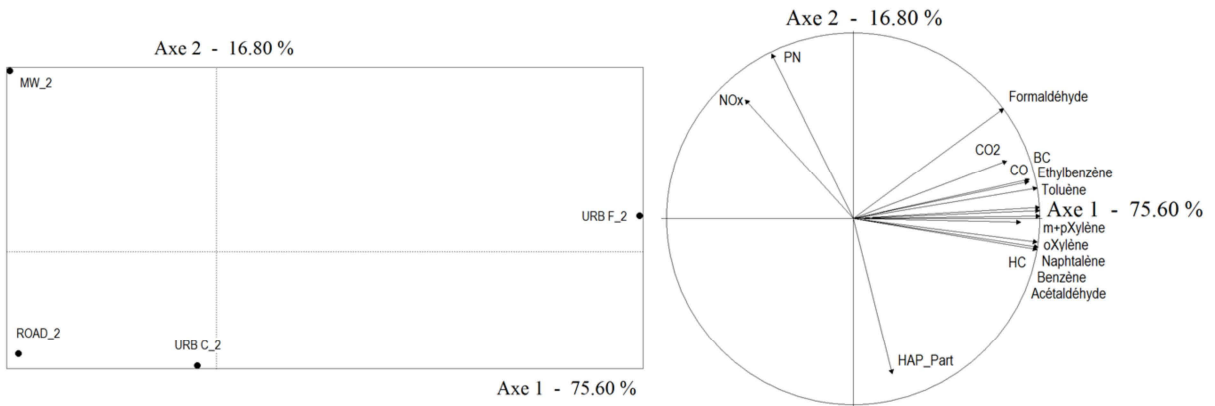


## Annexe F : Analyses en composantes principales

### ACP véhicule N°1



### ACP véhicule N°2



### ACP véhicule N°3

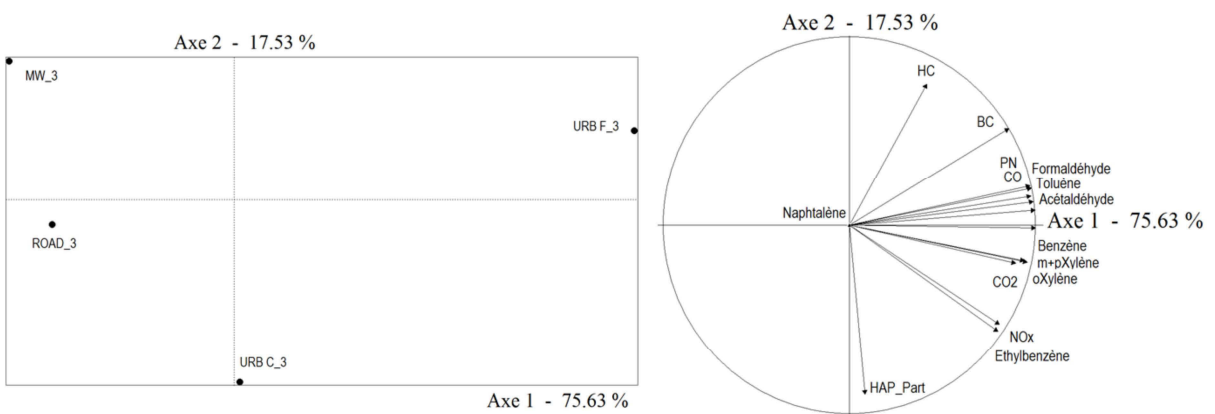
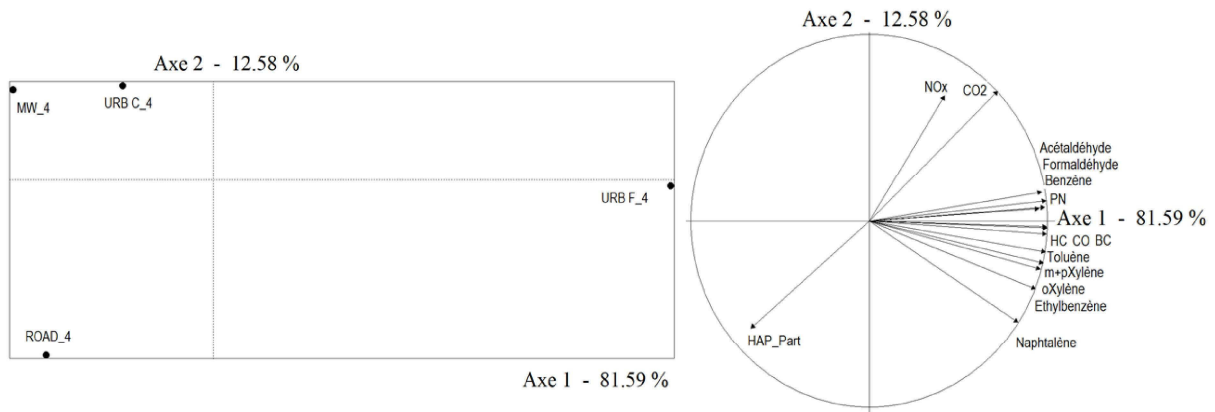
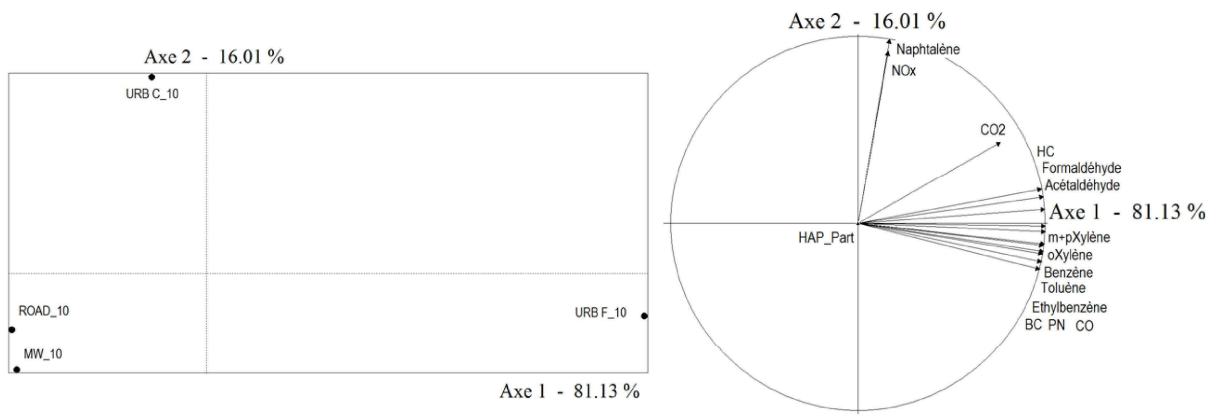


Figure 35. Analyse en composante principales pour chaque véhicule (partie 1).

### ACP véhicule N°4



### ACP véhicule N°10



### ACP véhicule N°11

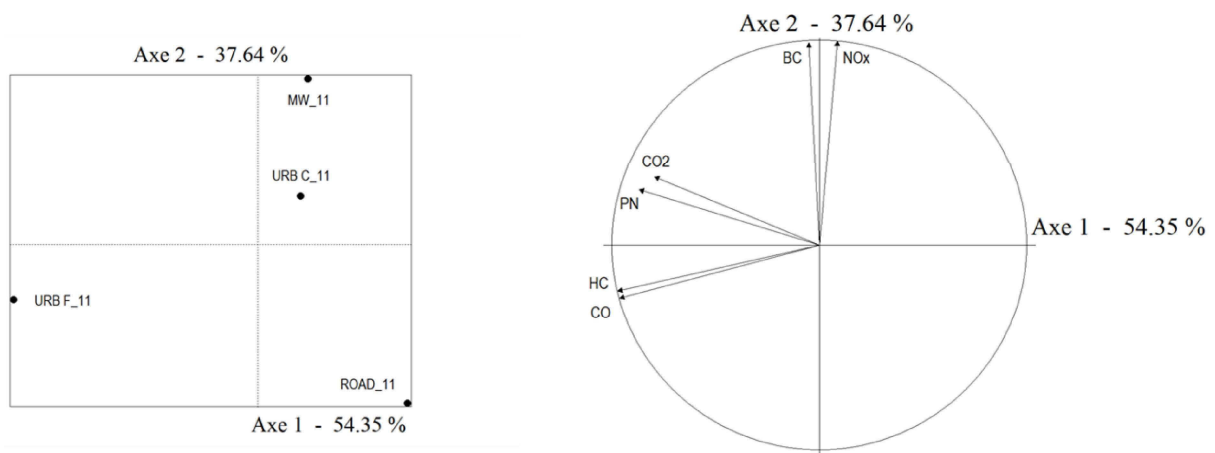
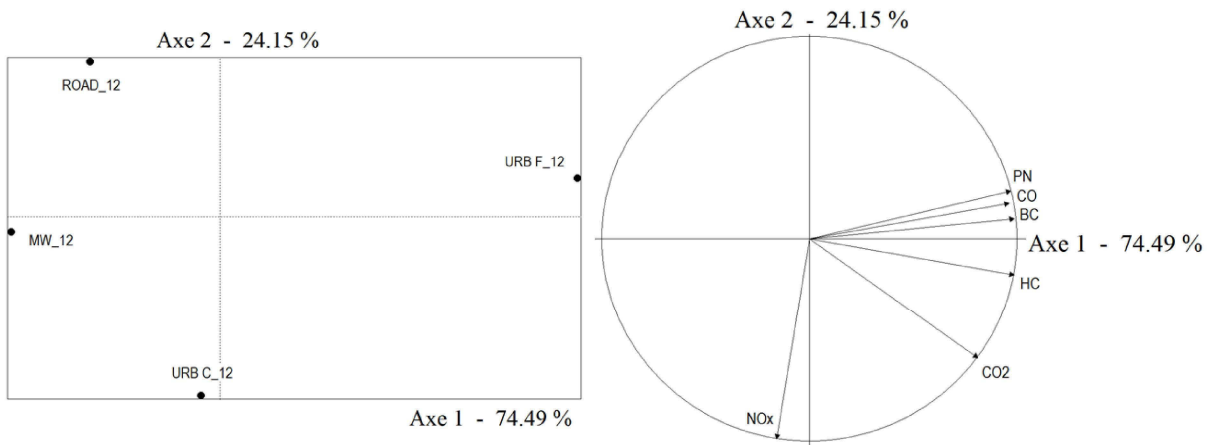
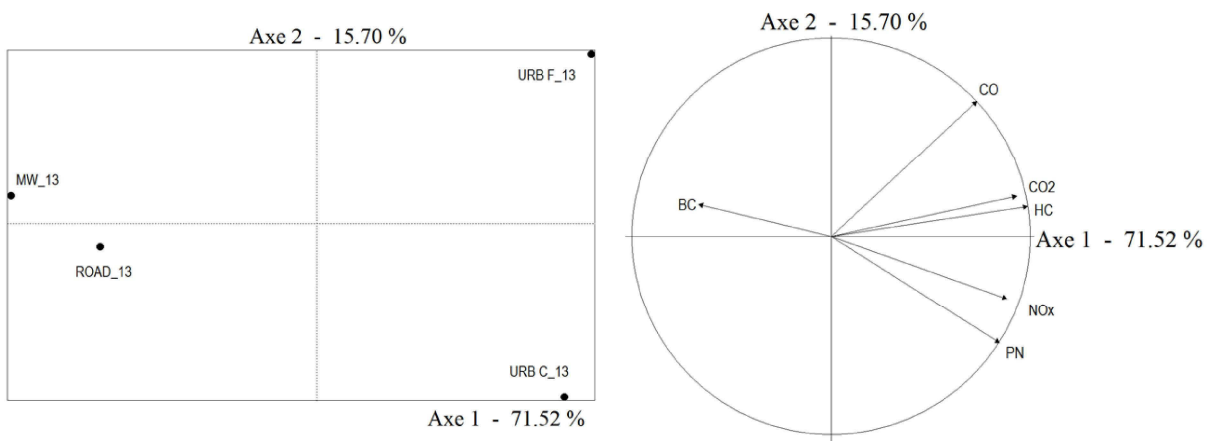


Figure 36. Analyse en composante principale pour chaque véhicule (partie 2).

### ACP véhicule N°12



### ACP véhicule N°13



### ACP véhicule N°5

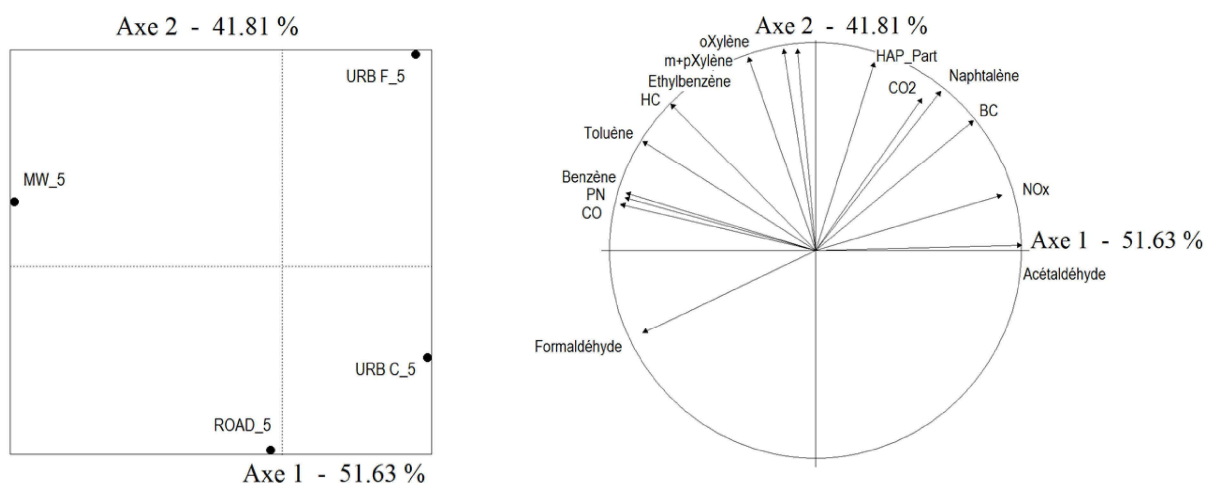
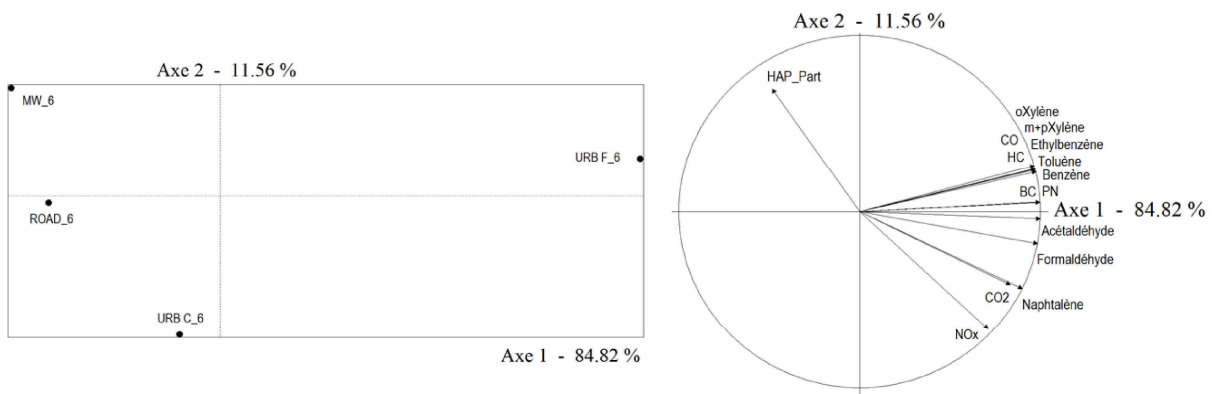


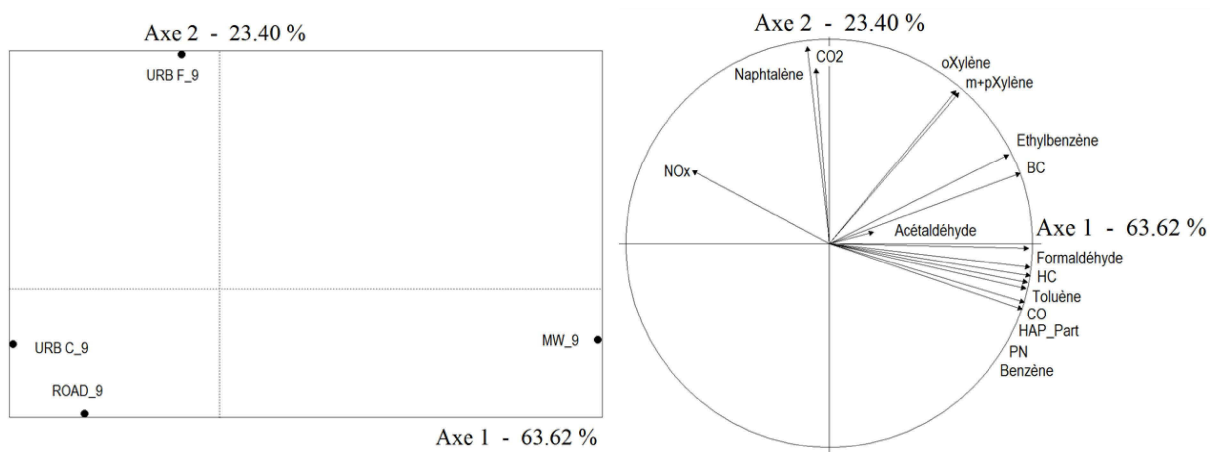
Figure 37. Analyse en composante principale pour chaque véhicule (partie 3).



### ACP véhicule N°6



### ACP véhicule N°9



### ACP véhicule N°14

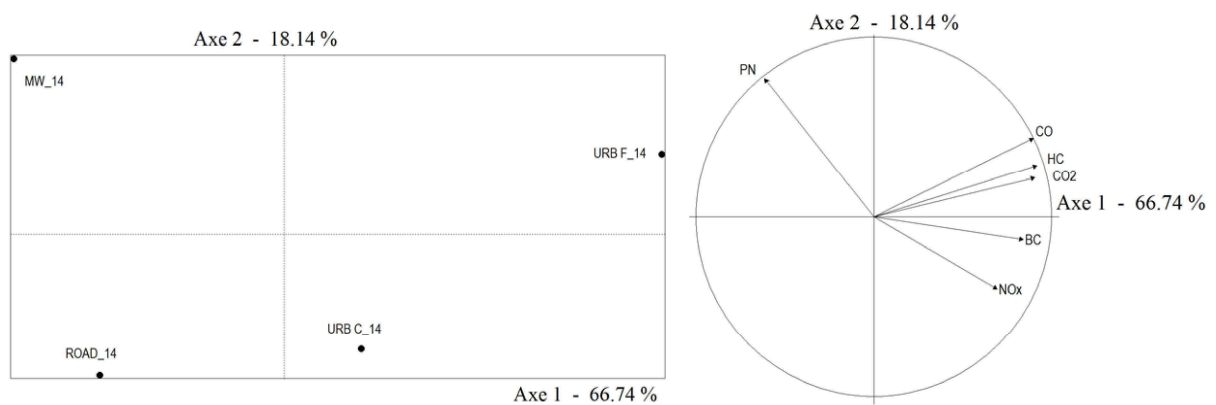
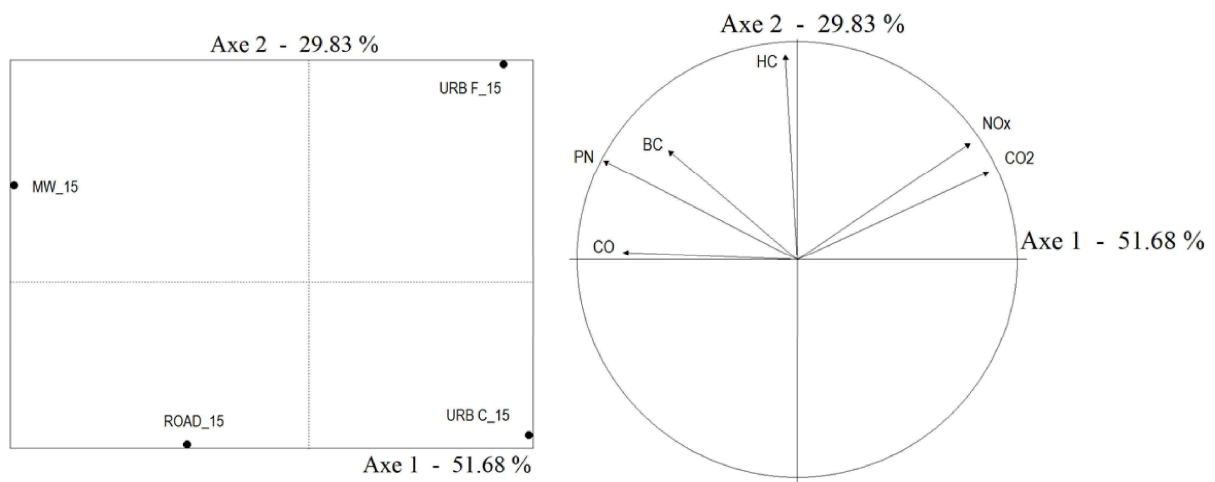


Figure 38. Analyse en composante principales pour chaque véhicule (partie 4).

### ACP véhicule N°15



### ACP véhicule N°16

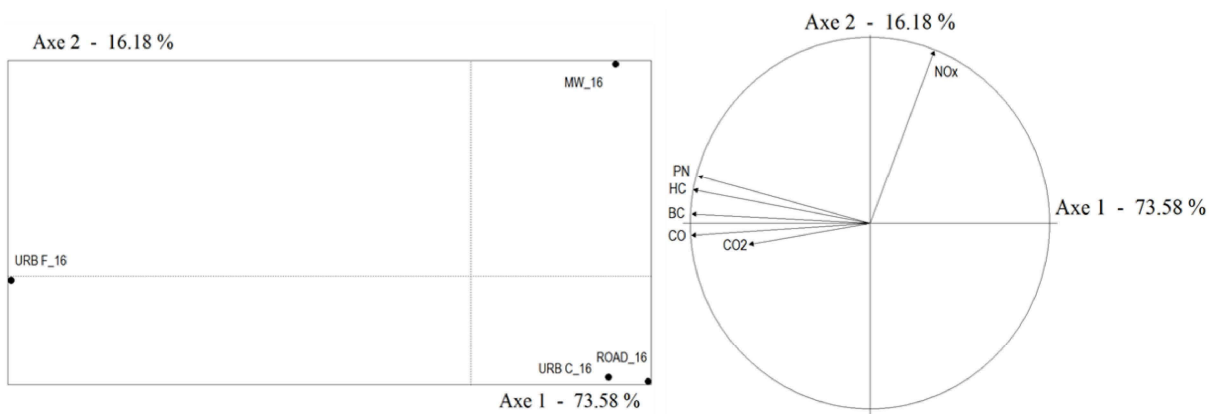


Figure 39. Analyse en composante principales pour chaque véhicule (partie 5).





## Résumé

La pollution atmosphérique est une problématique urbaine majeure, avec des concentrations de polluants dépassant fréquemment les seuils de recommandations pour la santé. Les véhicules participent fortement à la pollution atmosphérique malgré l'intégration de systèmes de dépollution dans leur ligne d'échappement. L'objectif de ce travail de recherche était de caractériser les émissions primaires à l'échappement des véhicules ainsi que leur évolution physique en champ proche pour mieux comprendre la contribution des émissions primaires liées au trafic à la pollution atmosphérique urbaine. L'évolution des émissions a été étudiée dans une chambre de simulation atmosphérique qui a permis de simuler des conditions atmosphériques contrôlées.

La première partie de ce travail était centrée sur les mesures d'émissions à l'échappement des véhicules récents qui sont ou seront majoritaires dans le parc automobile français dans les prochaines années. Pour cela, un échantillon de véhicules regroupant les principales technologies de dépollution commercialisées a été testé. Les gaz d'échappement émis par les véhicules ont été analysés lors de tests sur un banc à rouleau suivant différentes conditions de conduites. Les polluants soumis aux réglementations Européennes ont été mesurés, ainsi que certains composés non-réglés, dont la dangerosité a été mise en évidence par la communauté scientifique.

La deuxième partie de ce travail se concentre sur l'évolution en champ proche des polluants particulaires dans les heures qui suivent leur rejet dans l'atmosphère. L'effet de la dilution soudaine des gaz en sortie de pot d'échappement a été étudié en utilisant une méthodologie innovante de prélèvement à l'échappement. Ensuite l'évolution des particules dans les premières heures après leur rejet a été étudiée dans une chambre de simulation atmosphérique de 8 m<sup>3</sup>, construite spécifiquement dans le cadre de cette thèse pour être couplée au banc à rouleau.

**Mots clés :** banc à rouleau, cycle de conduite, Constant Volume Sampler, dilution, facteurs d'émission, polluants non-réglés, particules ultrafines, chambre de simulation atmosphérique

## Abstract

Air pollution is a major urban issue, with pollutant concentrations frequently exceeding health recommendations. Vehicles are highly involved in air pollution despite the integration of pollution control systems. The objective of this research is to characterise the primary exhaust emissions of vehicles and their physical evolution in the near field to better understand the impact of primary emissions related to traffic on urban air pollution. Emissions evolution was studied in an atmospheric simulation chamber with controlled atmospheric conditions.

The first part of this work aims to determine the exhaust emissions of recent vehicles that are or will be major in the French car fleet in the coming years. A sample of vehicles grouping the main commercialised depollution technologies was tested on a chassis dynamometer according to different driving conditions and the emissions from their exhaust gas were analysed. The pollutants subject to European regulations were taken into account, as well as compounds not regulated by European standards but whose toxicity has been highlighted by the scientific community.

The second part of this work focuses on the near-field evolution of particulate pollutants in the hours following their release into the atmosphere. The effect of the abrupt gas dilution at the end of the exhaust has been studied using an innovative sampling methodology directly at the exhaust of the vehicles. Then the evolution of the particles in the first hours after their rejection was studied in an atmospheric simulation chamber of 8 m<sup>3</sup>, built specifically within the framework of this thesis to be coupled with the dynamometer.

**Keywords :** dynamometer bench, driving cycle, Constant Volume Sampler, dilution, emission factors, non-regulated pollutants, ultra-fine particles, atmospheric simulation chamber