



## NANOPARTICULES

Les retombées atmosphériques issues des émissions d'une ICPE, constituées de gaz et/ou de particules, pourront conduire, en fonction des substances et de l'usage des milieux, à une exposition directe (par inhalation) ou indirecte (par ingestion) des populations. L'objectif d'une surveillance environnementale est donc de disposer de résultats de mesure qui vont permettre de déterminer si ces retombées atmosphériques risquent de dégrader l'environnement et le cas échéant si cette dégradation peut provoquer des effets sanitaires sur la population générale. Le Guide sur la surveillance dans l'air autour des installations classées s'attache à expliquer la méthodologie générale pour réaliser correctement une surveillance environnementale.

Le présent document, quant à lui, complète le guide général en présentant les principales caractéristiques physico-chimiques, les valeurs de gestion et niveaux mesurés dans l'air ambiant et/ou dans les dépôts atmosphériques, ainsi que les méthodes de mesures appropriées pour une substance donnée.

*La surveillance dans l'air de nanoparticules autour des installations classées peut s'avérer délicate car les méthodologies de mesures existantes ne permettent pas, à ce jour, de quantifier en masse des nanoparticules dans les retombées atmosphériques sur des durées de prélèvements représentatives d'une exposition chronique de la population générale conformément aux recommandations du guide national de l'Ineris.*

*Cette fiche recense les grands principes de prélèvement et d'analyse des nanoparticules métalliques dans les retombées atmosphériques, et sera amendée au fur et à mesure des avancements méthodologiques.*

**Nom de la Direction en charge du rapport :** Direction Milieux et Impacts sur le Vivant

**Rédaction :** BRESSOT Christophe, CULEUX Orane, DUTOUQUET Christophe

**Vérification :** MIGNE-FOUILLEN Virginie, QUERON Jessica

**Approbation :** MORIN Anne

## 1. Physico-chimie<sup>1</sup>

Selon une récente recommandation de la Commission Européenne, un nanomatériau est défini comme un composé naturel, formé accidentellement ou manufacturé, constitué de particules solides qui sont présentes soit individuellement soit en tant que particules constitutives identifiables dans des agrégats ou des agglomérats. 50 % au moins de ces particules, dans la répartition numérique par taille, doivent répondre à l'une des conditions suivantes :

- une ou plusieurs dimensions externes de la particule se situent dans la fourchette de 1 nm à 100 nm,
- la particule présente une forme allongée, telle que celle d'un bâtonnet, d'une fibre ou d'un tube, deux dimensions externes étant inférieures à 1 nm et l'autre dimension supérieure à 100 nm,
- la particule présente une forme de plaque, une dimension externe étant inférieure à 1 nm et les autres dimensions supérieures à 100 nm.

Cette définition ne prend en considération que les particules solides libres ou liées d'un matériau.

## 2. Valeur de gestion<sup>2</sup>

Actuellement, la seule valeur de gestion disponible pour une nanoparticule porte sur le TiO<sub>2</sub>-NP (P25) pour lequel une VTR chronique par inhalation de 0,12 µg.m<sup>-3</sup> a été fixée par l'ANSES en 2019.

## 3. Etat de l'art sur des campagnes de mesures de nanoparticules autour d'ICPE<sup>3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18</sup>

*A ce jour, les données de mesures de nanoparticules autour d'installations industrielles concernant la France et l'international sont limitées. Il n'existe actuellement aucune méthode ni norme officielle pour effectuer des prélèvements ou analyser les nanoparticules présentes dans les retombées atmosphériques. De plus, aucun niveau de concentration spécifique en nanoparticules n'a été déterminé. Ce chapitre expose les différentes méthodes employées dans le cadre des campagnes de mesures de nanoparticules autour des ICPE.*

Les méthodes de mesures environnementales de nanoparticules dans le compartiment atmosphérique sont peu documentées.

Une recherche bibliographique a été entreprise pour identifier des publications décrivant des campagnes de mesures des nanoparticules dans l'air. Quatorze articles scientifiques ont été identifiés.

La plupart de ces travaux sont relatifs à la collection de PM<sub>0,1</sub> en zone urbaine parfois à proximité de zones industrielles hormis **deux publications ciblant spécifiquement des zones industrielles** et une publication dédiée à la caractérisation d'un panache provenant d'un site industriel. Toutes ces publications mentionnent l'utilisation d'un **impacteur en cascade** comme méthode de prélèvement. L'impaction en cascade vise à prélever des particules sur des filtres ou plaques en série permettant la séparation des particules en fonction de leur taille.

Les durées de prélèvements mentionnés dans ces articles varient entre 20 minutes dans le panache jusqu'à 2 semaines en air ambiant, mais la plupart des campagnes ont cependant une durée de quelques heures. Ensuite, des analyses en laboratoire sont réalisées comme des analyses gravimétriques ou par ICP (Inductively Coupled Plasma ou plasma à couplage inductif) pour déterminer la composition chimique élémentaire des particules prélevées. Les résultats

d'analyse obtenus en concentration ne permettent pas de différencier les particules sous forme nanométrique des autres particules. Les résultats sont donc exprimés par élément inorganique (ex : en titane, en zinc) sans information sur la taille des particules prélevées en dessous des  $PM_{0,1}$ .

Seules deux publications mentionnent l'usage d'un impacteur en cascade couplé à une caractérisation par microscopie électronique ce qui permet d'obtenir une information à la fois sur les tailles de particules sous forme nanométrique et leurs morphologies.

En France, le projet Nanoident, cofinancé par l'ADEME, comprenant plusieurs campagnes de mesure de nanoparticules de  $TiO_2$  à l'émission et autour d'une ICPE, a été piloté par l'Ineris de 2016 à 2018. Celui-ci a mis en œuvre plusieurs techniques de prélèvement :

- des prélèvements sur filtres d'une journée sur 7 à 14 jours,
- des mesures « temps réel » de quelques jours par APS (Aerodynamic Particle Sizer), SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) et CNC (Compteurs de Noyaux de Condensation),
- des prélèvements ponctuels de quelques minutes par préleveur Mini Particle Sample (MPS) et de 1 à 2 heures sur filtre par préleveur Nanobadge,
- des prélèvements de dépôts sur un mois au moyen de jauges.

Parmi ces différents types de prélèvements, seule la métrologie utilisant les préleveurs Nanobadge et MPS ont permis de différencier les composés nanostructurés des autres particules :

- Les systèmes Nanobadge développés par la société PARTICLEVER® permettent de collecter la fraction alvéolaire sur filtre Teflon de 25 mm de diamètre pendant 1 à 2 heures (Figure 1). Les filtres sont ensuite retournés à la société PARTICLEVER qui effectue l'analyse élémentaire par TXRF (analyse en fluorescence X par incidence rasante). Des concentrations élémentaires totales (par exemple en titane) dans l'air sont ainsi obtenues, de façon semi-quantitative. Afin d'identifier la présence ou non de nanoparticules, les prélèvements par Nanobadge peuvent être aussi analysés par MEB (Microscopie Electronique à Balayage) haute résolution ou Field Emission Guns (FEG). Cet équipement a une résolution minimale de l'ordre de 10 nm. Il ne permet donc pas de distinguer des nanoparticules inférieures à cette taille (Figure 2). Les valeurs des concentrations obtenues par les prélèvements Nanobadge sont ainsi fournies en titane sans distinction de tailles. Ils ne suffisent donc pas pour statuer, à eux seuls, sur le dépassement de la VTR existante pour le  $TiO_2$ -NP.



Figure 1 : Préleveur portatif Nanobadge

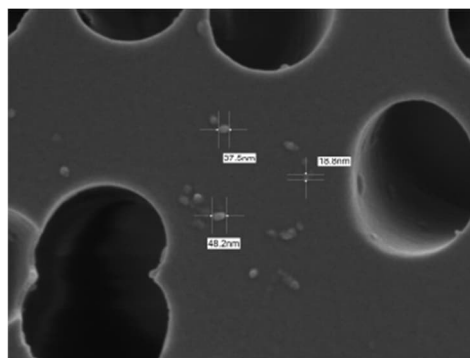


Figure 2 : Particules et agglomérats/agrégats de particules nanométriques obtenu par prélèvement Nanobadge

- Le préleveur MPS (Figure 3), quant à lui, permet de caractériser la taille et la morphologie des objets prélevés dans le cadre de prélèvements ponctuels à l'environnement (Figure 4). Ces observations confirment que les prélèvements MPS permettent d'identifier dans l'environnement des particules de nano-TiO<sub>2</sub> sous forme d'agrégat. Cependant, ces mesures sont réalisées sur des pas de temps de quelques minutes mais sans quantification des dépôts sur grille MET.



Figure 3 : Préleveur portatif MPS

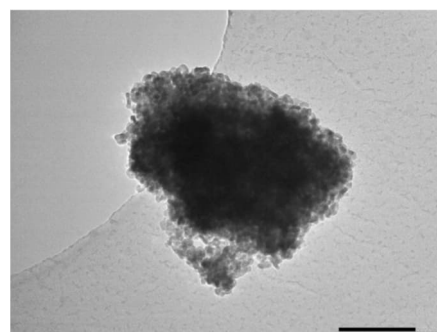


Figure 4 : Agrégat de TiO<sub>2</sub> nanostructurés obtenu par prélèvement MPS. Barre d'échelle en bas à droite : 0,2 μm.

## 4. Méthodes de mesures des concentrations<sup>19,20</sup>

### 4.1. Mesure de concentration dans l'air ambiant

En règle générale, l'objectif d'une stratégie de mesures dans l'environnement est de disposer de concentration dans l'air et/ou dans les dépôts atmosphériques pour un polluant donné afin de déterminer

- si les retombées des émissions atmosphériques dégradent ou non l'environnement en comparant les résultats entre les différents emplacements ;
- et si cette dégradation peut provoquer des effets sanitaires sur le long terme en comparant les résultats aux valeurs de gestion disponibles.

Dans le cas des nanoparticules, la toxicité n'est pas induite uniquement par les caractéristiques chimiques de l'élément élémentaire mais aussi par les caractéristiques morphologiques de la particule (distribution en taille, forme des particules élémentaires et des agrégats, surface spécifique). Pour répondre à ce double objectif, il serait nécessaire de disposer des concentrations de l'élément en ne considérant que les nanoparticules afin notamment de pouvoir réaliser une comparaison à la valeur de gestion associée.

C'est pourquoi la surveillance dans l'air de nanoparticules autour des installations classées peut s'avérer délicate car les méthodologies de mesures existantes ne permettent pas, à ce jour, de quantifier en masse des nanoparticules dans les retombées atmosphériques sur des durées de prélèvements représentatives d'une exposition chronique de la population générale conformément aux recommandations du guide national de l'Ineris.

Toutefois, à partir des recommandations du guide de surveillance de l'air autour d'installations classées et des spécificités de la mesure des nanoparticules dans l'air, la **stratégie de mesures autour d'un site industriel émetteur d'éléments chimiques adaptée à celles-ci** peut permettre de conclure malgré l'absence de leur quantification massique. Cela dépend notamment de l'existence ou non **d'une VTR** spécifique « nanoparticules » pour l'élément chimique émis (**VTR<sub>NP</sub>**) (cf. Figure 5).

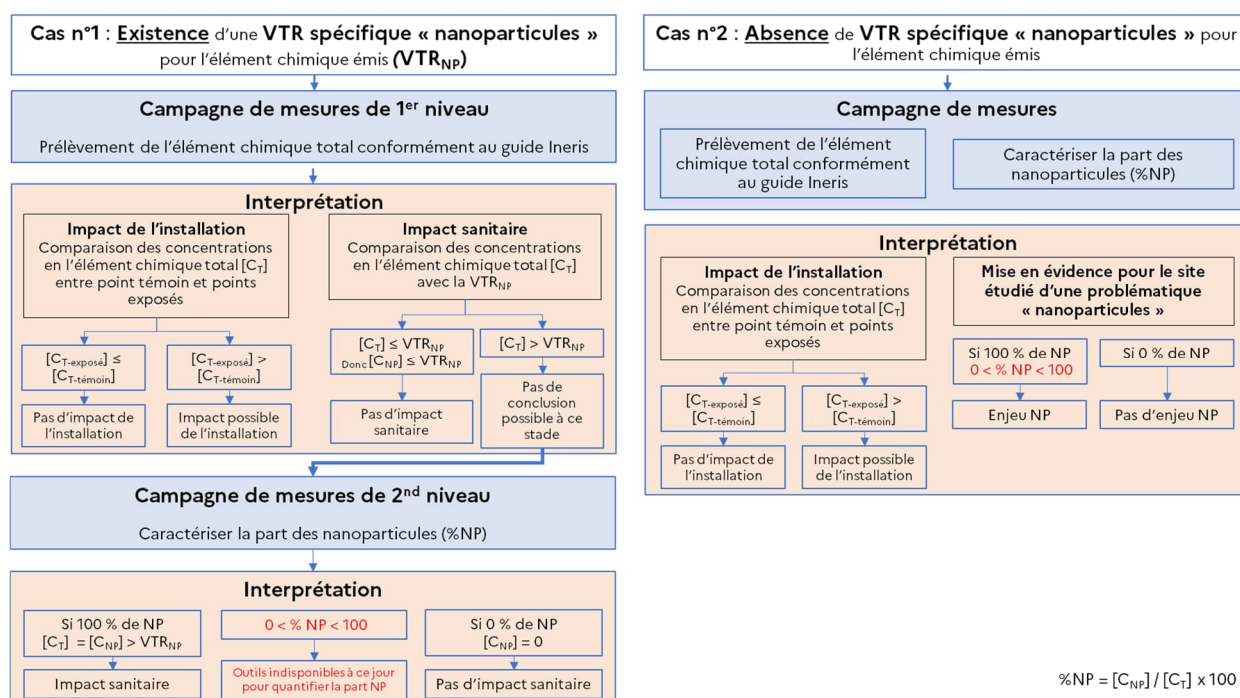


Figure 5 : Surveillance environnementale dans l'air et les dépôts autour d'un site industriel émetteur d'éléments chimiques sous forme de nanoparticules (NP)

Ce logigramme ne s'applique pas aux nanoparticules carbonées qui induisent un effet sanitaire exclusivement du fait de leurs caractéristiques morphologiques. En effet, l'abondance de particules carbonées dans l'air (exemple : suies) ne permet pas une quantification précise du carbone présent dans les nanoparticules carbonées comme les nanotubes de carbone, le graphène ou le fullerène.

#### 4.1.1. Quantification de l'élément chimique de la nanoparticule

[Cas n°1 – Campagne de 1<sup>er</sup> niveau ; Cas n°2 – Impact de l'installation]

Malgré l'absence de métrologie permettant de quantifier les nanoparticules dans les échantillons prélevés, il est possible, dans certains cas, de statuer sur l'impact de l'installation à partir de l'élément chimique constituant les éventuelles nanoparticules émises.

La recherche de l'élément chimique se fait conformément aux méthodes présentées dans les fiches dédiées.

Dans le cas où le principal constituant de la nanoparticule est un métal, les prélèvements des particules (dont les nanoparticules) doivent respecter les normes NF EN 12341 et NF EN 14902. Il est conseillé d'utiliser un dispositif de prélèvement d'air. Pour ces pratiques, le LCSQA recommande un préleveur bas débit (LVS) permettant l'analyse totale du filtre (Ø 47 mm). Si un préleveur grand volume (HVS, Ø 150 mm) et une analyse partielle sont utilisés, l'homogénéité du dépôt sur le filtre doit être démontrée selon les normes en vigueur.

A l'issue du prélèvement, les éléments chimiques caractéristiques des nanoparticules seront recherchés afin de vérifier si l'un des constituants chimiques de la nanoparticule investiguée dépasse la valeur limite de gestion. Par exemple, il s'agit de chercher une concentration de titane excédant la valeur de la VTR lorsqu'on recherche la présence du nano-TiO<sub>2</sub>.



#### 4.1.2. Détermination de la présence de nanoparticules

[Cas n°1 – Campagne de 2<sup>nd</sup> niveau ; Cas n°2 – Problématique nanoparticules]

S'il y a nécessité de quantifier la proportion en nanoparticules (cf. Figure 5), un prélèvement spécifique doit être réalisé. Pour cela, il convient d'utiliser une méthode de prélèvement et d'analyse qui permet de distinguer les objets nanostructurés. Il est possible d'utiliser le Mini-Particles-Sampler (MPS), échantillonneur portable. Une grille poreuse pour microscopie électronique en transmission (MET) doit être employée comme filtre de prélèvement dans le MPS. Cette grille permet de collecter des particules de diamètre allant jusqu'à 100 µm. Le débit de prélèvement d'un MPS peut varier de 0,3 et 1,5 L/min. La durée de prélèvement sera adaptée à la quantité de particules présentes dans l'air afin de rendre possible la lecture des grilles : (exemple éviter les superpositions en cas de grilles trop chargées dû à une durée de prélèvement excessive).

A l'issue du prélèvement, les grilles seront analysées directement au MET. Les bonnes pratiques consistent à analyser à minima 200 objets présents sur la grille et d'identifier si ces objets sont nanostructurés. Dans l'affirmative, il sera alors considéré que l'échantillon contient exclusivement d'objets nanostructurés. A l'inverse, l'absence d'objets nanostructurés permettra de conclure à une absence de nanoparticules dans le prélèvement. Il n'existe pas, à ce jour, de méthode pour traiter les cas intermédiaires dans lesquels des nanoparticules se retrouvent mêlées à des éléments chimiques présents dans l'objet mais qui ne sont pas eux-mêmes nanostructurés (identifiées en rouge dans ce logigramme). Ces situations feront l'objet de travaux d'adaptation de techniques de mesures.

#### 4.2. Mesures des dépôts atmosphériques

En dehors des substances carbonées comme les nanotubes de carbone, le graphène ou le fullerène, il est possible de faire des mesures intégratives d'une durée d'un mois par la récupération et l'analyse ICP des dépôts atmosphériques collectés dans des jauges. Cette méthode permet d'obtenir des concentrations massiques par unité de temps et de surface pour une espèce chimique donnée. La distinction de la fraction nanométrique n'a jamais été réalisée à ce jour.

Les mesures intégratives mentionnées ci-dessus pourraient être couplées à une analyse par microscopie des dépôts prélevés autour ICPE ce qui permettrait d'obtenir des informations supplémentaires comme les tailles, morphologies et les états d'agglomération des dépôts atmosphériques. Une telle approche donnerait ultérieurement le moyen d'accéder à une concentration massique des espèces nanoparticulaires sur des dépôts atmosphériques. Des tests portant sur des dépôts contenant des nanoparticules pourraient être entrepris afin de vérifier le bien-fondé de l'approche. Cependant, la limite principale des mesures intégratives des dépôts réside dans l'absence de valeurs de gestion dédiées à ce compartiment.

## 5. Références

---

- <sup>1</sup> Commission Européenne, Recommandation de la Commission du 10 juin 2022 relative à la définition des nanomatériaux. 2022/C 229/01, [https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32022H0614\(01\)](https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32022H0614(01)), in: CE (Ed.) 2022/C 229/01, 2022.
- <sup>2</sup> ANSES (2019). Valeurs toxicologiques de référence, Le dioxyde de titane sous forme nanoparticulaire (Avis téléchargeable sur ce [lien](#)), 2019.
- <sup>3</sup> Ineris (2023). Institut national de l'environnement industriel et des risques, Etat des lieux des connaissances des méthodes de mesures de nanoparticules dans l'air autour d'installations classées **Error! Unknown document property name.**, Verneuil-en-Halatte : Ineris - 230678 - 2836411- v1.0 **Error! Unknown document property name.**.
- <sup>4</sup> L.S. Hughes, G.R. Cass, J. Gone, M. Ames, I. Olmez, Physical and Chemical Characterization of Atmospheric Ultrafine Particles in the Los Angeles Area, *Environmental Science & Technology*, 32 (1998) 1153-1161.
- <sup>5</sup> B. Gugamsetty, H. Wei, C.-N. Liu, A. Awasthi, S.-C. Hsu, C.-J. Tsai, G.-D. Roam, Y.-C. Wu, C.-F. Chen, Source Characterization and Apportionment of PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>0.1</sub> by Using Positive Matrix Factorization, *Aerosol and Air Quality Research*, 12 (2012) 476-491.
- <sup>6</sup> Z. Ning, M.D. Geller, K.F. Moore, R. Sheesley, J.J. Schauer, C. Sioutas, Daily Variation in Chemical Characteristics of Urban Ultrafine Aerosols and Inference of Their Sources, *Environmental Science & Technology*, 41 (2007) 6000-6006.
- <sup>7</sup> S.B. Sardar, P.M. Fine, P.R. Mayo, C. Sioutas, Size-Fractionated Measurements of Ambient Ultrafine Particle Chemical Composition in Los Angeles Using the NanoMOUDI, *Environmental Science & Technology*, 39 (2005) 932-944.
- <sup>8</sup> G.R. Cass, L.M. Brown, N. Collings, R.M. Harrison, A.D. Maynard, R.L. Maynard, L.A. Hughes, P. Bhawe, M.J. Kleeman, J.O. Allen, L.G. Salmon, The chemical composition of atmospheric ultrafine particles, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 358 (2000) 2581-2592.
- <sup>9</sup> T.A. Pakkanen, V.-M. Kerminen, C.H. Korhonen, R.E. Hillamo, P. Aarnio, T. Koskentalo, W. Maenhaut, Urban and rural ultrafine (PM<sub>0.1</sub>) particles in the Helsinki area, *Atmospheric Environment*, 35 (2001) 4593-4607.
- <sup>10</sup> L. Ntziachristos, Z. Ning, M.D. Geller, R.J. Sheesley, J.J. Schauer, C. Sioutas, Fine, ultrafine and nanoparticle trace element compositions near a major freeway with a high heavy-duty diesel fraction, *Atmospheric Environment*, 41 (2007) 5684-5696.
- <sup>11</sup> K. Park, Y. Heo, H.E. Putra, Ultrafine Metal Concentration in Atmospheric Aerosols in Urban Gwangju, Korea, *Aerosol and Air Quality Research*, 8 (2008) 411-422.
- <sup>12</sup> H.-C. Chuang, C.-W. Fan, K.-Y. Chen, G.-P. Chang-Chien, C.-C. Chan, Vasoactive alteration and inflammation induced by polycyclic aromatic hydrocarbons and trace metals of vehicle exhaust particles, *Toxicology Letters*, 214 (2012) 131-136.
- <sup>13</sup> H. Marris, K. Deboudt, P. Augustin, P. Flament, F. Blond, E. Fiani, M. Fourmentin, H. Delbarre, Fast changes in chemical composition and size distribution of fine particles during the near-field transport of industrial plumes, *Science of The Total Environment*, 427-428 (2012) 126-138.
- <sup>14</sup> A. Saffari, N. Daher, M.M. Shafer, J.J. Schauer, C. Sioutas, Seasonal and spatial variation of trace elements and metals in quasi-ultrafine (PM<sub>0.25</sub>) particles in the Los Angeles metropolitan area and characterization of their sources, *Environmental Pollution*, 181 (2013) 14-23.
- <sup>15</sup> S. Mbengue, L.Y. Alleman, P. Flament, Size-distributed metallic elements in submicronic and ultrafine atmospheric particles from urban and industrial areas in northern France, *Atmospheric Research*, 135-136 (2014) 35-47.
- <sup>16</sup> Y. Fujitani, K. Takahashi, K. Saitoh, A. Fushimi, S. Hasegawa, Y. Kondo, K. Tanabe, A. Takami, S. Kobayashi, Contribution of industrial and traffic emissions to ultrafine, fine, coarse particles in the vicinity of industrial areas in Japan, *Environmental Advances*, 5 (2021) 100101.



---

<sup>17</sup> S. Lü, R. Zhang, Z. Yao, F. Yi, J. Ren, M. Wu, M. Feng, Q. Wang, Size distribution of chemical elements and their source apportionment in ambient coarse, fine, and ultrafine particles in Shanghai urban summer atmosphere, *Journal of Environmental Sciences*, 24 (2012) 882-890.

<sup>18</sup> O. Aguerre-Chariol, J. Rose, M. Auffan, S. Loyaux-Lawniczak, G. Quaranta, Z. C., J.M. Colin, NANOIDENT méthodologie d'évaluation de l'empreinte environnementale autour de sites producteurs ou utilisateurs de nanomatériaux., [www.ademe.fr/mediatheque](http://www.ademe.fr/mediatheque), in, 2018.

<sup>19</sup> ISO/TR 18196 (2017). Nanoparticules – Matrice de méthodes de mesure pour les nano-objets manufacturés, 2017.

<sup>20</sup> INERIS (2021). Surveillance dans l'air autour des installations classées Retombées des émissions atmosphériques Impact des activités humaines sur les milieux, <https://www.ineris.fr/fr/ineris/actualites/surveillance-air-autour-installations-classees-nouveau-guide-disponible>, 2021.