

NOTE DE SYNTHÈSE
N° DRC-17-156198-00450C

03/10/2017

Estimation des concentrations annuelles moyennes dans l'air autour d'un site industriel producteur de substances à l'état nanoparticulaire

Site de Cristal – Thann, unité de production de dioxyde de Titane

INERIS

maîtriser le risque |
pour un développement durable |

Estimation des concentrations annuelles moyennes dans l'air autour d'un site industriel producteur de substances à l'état nanoparticulaire

Site de Cristal – Thann, unité de production de dioxyde de Titane

Client : MEEM - DGPR

Liste des personnes contributrices : Olivier Aguerre-Chariol et Emeric Frejafon

PRÉAMBULE

La présente note de synthèse est une version amendée d'un document initial (DRC-17-156198-00450A), afin de lever des ambiguïtés en apportant des éléments de précision et afin d'intégrer des éléments nouveaux. Les principaux amendements effectués sont notamment :

- La modification du titre initial afin de lever une ambiguïté et afin d'intégrer l'objectif à savoir, sur la base des émissions annuelles déclarées à la DREAL par l'exploitant et les informations disponibles, estimer les concentrations annuelles moyennes en substances à l'état nanoparticulaire dans l'air autour d'un site industriel producteur de celles-ci ;
- Fournir des éléments techniques relatifs aux campagnes de terrain ayant permis d'étayer certaines hypothèses ;
- Fondée initialement sur les données d'émission déclarées à la DREAL en 2011 par l'exploitant, cette synthèse intègre également les émissions déclarées à la DREAL et décrites par l'exploitant pour les années 2013 et 2016.

Ce document a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

La responsabilité de l'INERIS ne pourra être engagée si les informations qui lui ont été communiquées sont incomplètes ou erronées.

Les avis, recommandations, préconisations ou équivalent qui seraient portés par l'INERIS dans le cadre des missions qui lui sont confiées, peuvent aider à la prise de décision. Etant donné la mission qui incombe à l'INERIS de par son décret de création, l'INERIS n'intervient pas dans la prise de décision proprement dite. La responsabilité de l'INERIS ne peut donc se substituer à celle du décideur.

Le destinataire utilisera les résultats inclus dans la présente note de synthèse intégralement ou sinon de manière objective. Son utilisation sous forme d'extraits sera faite sous la seule et entière responsabilité du destinataire. Il en est de même pour toute modification qui y serait apportée.

L'INERIS dégage toute responsabilité pour chaque utilisation de cette note de synthèse en dehors de sa destination.

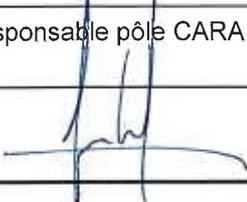
	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Emeric FREJAFON	Marc DURIF	Philippe HUBERT
Qualité	Responsable TaskForce Nano	Responsable pôle CARA	Directeur des Risques Chroniques
Visa			

TABLE DES MATIÈRES

1. RESUME.....	6
2. ELEMENTS DE CONTEXTE, RESULTATS DES CAMPAGNES SUR LE TERRAIN.....	8
2.1 Contexte et Objectifs.....	8
2.2 Description générale de l'activité industrielle.....	8
2.3 Localisation du site industriel	9
2.4 Principales sources d'émissions canalisées a l'atmosphère et flux de substances à l'état nanoparticulaire	10
2.5 Principaux résultats acquis lors de la campagne de mesures 2013.....	11
3. CONSTRUCTION DE PREDICTIONS DE CONCENTRATIONS MOYENNES ANNUELLES EN TIO₂ PARTICULAIRE	14
3.1 Méthode d'estimation des zones majoritairement exposées	14
3.2 Modélisation de la concentration moyenne annuelle en TiO ₂	15
3.3 Modélisation de la concentration moyenne annuelle de TiO ₂ sous forme nanoparticulaire.....	16
4. CONCLUSION : VALEURS APPROPRIÉES POUR LA COMPARAISON AVEC UNE VALEUR GUIDE	19

1. RESUME

L'utilisation de mesures et de tout type de données, notamment par modélisation, est nécessaire pour mettre en relation des données environnementales avec des valeurs relatives à la protection des populations. Ces éléments doivent en effet servir à estimer une exposition moyenne annuelle la plus représentative possible. L'objet de ce document est d'estimer l'exposition moyenne annuelle dans l'air autour du site de Cristal-Thann.

La Direction Générale de la Prévention des Risques (DGPR) a sollicité l'INERIS en 2012 pour mettre en œuvre une méthodologie d'évaluation de l'empreinte sur son environnement, d'une installation industrielle productrice ou utilisatrice de substances à l'état nanoparticulaire. La société CRISTAL, possédant sur Thann un site producteur de TiO₂ pigmentaire et nanoparticulaire, s'est portée volontaire pour cette opération. L'INERIS a déployé sur ce site et dans ses environs immédiats, en 2013 puis en 2016, un ensemble de dispositifs expérimentaux basés sur des mesures en temps réel des concentrations particulaires et de leur nature, et sur des systèmes de prélèvement pour analyses ultérieures. Les résultats de cette étude ont mis en évidence une contribution environnementale de certains émetteurs, notamment sur les points de prélèvement situés sous les vents dominants. D'autres campagnes de terrains sont planifiées en 2017 et 2018, l'enjeu étant d'optimiser une méthodologie et d'identifier les principaux émissaires.

Cependant, afin de comparer une exposition à une valeur guide, il convient d'estimer la concentration moyenne annuelle en TiO₂ nanoparticulaire (agrégé, aggloméré ou sous forme de particules élémentaires) dans l'air environnant le site considéré. **La faible durée des mesures de terrain ne permet pas de déterminer de manière directe cette moyenne annuelle.** Pour y parvenir, différents jeux de données ont été collectés et certaines hypothèses ont dû être faites :

- L'INERIS a utilisé les données d'émission et de production déclarées à la DREAL, et décrites par l'exploitant, pour les années 2011, 2013 et 2016, et ce afin d'estimer la fraction nanoparticulaire émise annuellement ;
- L'INERIS a estimé, d'après les mesures réalisées en zones non directement exposées, que les phénomènes de réenvols de dépôts antérieurs ou historiques sont inférieurs ou égale à 15 % sur la zone considérée ;
- L'INERIS a défini par modélisation (ADMS 4) les zones majoritairement exposées compte-tenu des conditions météorologiques présentes sur le site sur la période de mai 2013 à mai 2016 et a estimé un facteur de décroissance en concentration, en fonction de l'éloignement de l'émetteur.

Sur la base d'une modélisation, nous avons estimé les concentrations annuelles en TiO₂ à l'état nanoparticulaire dans l'air. Elles sont variables d'une année à l'autre compte tenu de la variabilité des flux émis annuellement, des évolutions des procédés et des régimes de production. A partir des données collectées, nous avons estimé que la concentration annuelle dans l'air était :

- De 0,1 µg.m⁻³ en 2016, de 0,5 µg.m⁻³ en 2013 et de 0,4 µg.m⁻³ en 2011 à proximité immédiate du site (trottoir jouxtant le site et la RN66) à environ 150 m de l'émissaire principal,
- De 0,03 µg.m⁻³ en 2016, de 0,2 µg.m⁻³ en 2013 et de 0,17 µg.m⁻³ en 2011 à 500 m du site industriel, dans le centre-ville de Vieux Thann.

Les facteurs d'incertitude associés à chacune de ces estimations sont nombreux (flux émis, fraction émise sous forme nanométrique, conditions météorologiques, phénomènes de sédimentation et de réenvol...) et les conclusions peuvent encore évoluer à la lumière de nouvelles données de terrain ou des développements des outils de modélisation. La variabilité des concentrations annuelles estimées n'illustre donc pas l'incertitude mais la variabilité des émissions et productions annuelles, en supposant par ailleurs constantes les hypothèses et modélisations. Compte tenu des hypothèses et des facteurs d'incertitude associés, l'utilisation de ces estimations pour une comparaison avec une valeur guide doit être faite avec prudence.

2. ELEMENTS DE CONTEXTE, RESULTATS DES CAMPAGNES SUR LE TERRAIN

2.1 CONTEXTE ET OBJECTIFS

La Direction Générale de la Prévention des Risques (DGPR) a sollicité l'INERIS en 2012 pour mettre en œuvre une méthodologie instrumentale d'évaluation de l'empreinte éventuelle, sur son environnement, d'une installation industrielle productrice ou utilisatrice de substances à l'état nanoparticulaire. Une approche méthodologique innovante d'évaluation de la présence de nanomatériaux manufacturés dans les différents milieux environnementaux (air, dépôts, eau, sédiments) a pu être élaborée et testée à plusieurs reprises sur le site de l'exploitant. Elle s'appuie sur les outils « classiques » de la surveillance environnementale (« Guide sur la surveillance dans l'air autour des installations classées » Réf. INERIS-DRC-16-158882-03645A) auxquels sont associés des moyens de mesures propres au domaine des nanomatériaux mais aussi des outils de caractérisation des émissions et de leur suivi dans l'environnement industriel¹.

Pour comparer à des valeurs repères pertinentes pour une exposition chronique par inhalation, il faut que soit estimée **la concentration moyenne annuelle en TiO₂ à l'état nanoparticulaire** dans le milieu aérien environnant le site considéré, notamment dans les zones potentiellement plus exposées. Par « TiO₂ à l'état nanoparticulaire » on entend tous les états de dispersion possibles : particules élémentaires, agrégats et agglomérats.

Bien que ces dernières soient encore peu disponibles, il est nécessaire de comparer les expositions associées à un site aux valeurs d'exposition utilisées quand on pose la question de l'impact sanitaire. Les valeurs repères pour le domaine sanitaire peuvent être « aiguës » ou « chroniques ». Dans ce dernier cas qui est pertinent ici, elles sont associées à une concentration moyenne sur l'année, d'où le travail décrit ci-après.

La faible durée des mesures de terrain ne permet pas d'extrapoler simplement les résultats expérimentaux pour déterminer cette moyenne annuelle. Pour parvenir à estimer la concentration moyenne annuelle en TiO₂ à l'état nanoparticulaire nous avons utilisé une approche de modélisation (ADMS 4, modèle gaussien le plus couramment utilisé en Europe, qui prend en compte les hauteurs et sur-hauteurs des émissions²) prenant en compte les données d'émission communiquées par le fabricant (flux, hauteur, débit, température), les données météorologiques disponibles à proximité du site (station météorologique située à Thann le Vieux) et certaines constatations obtenues sur le terrain (taille, forme et taux d'agglomération des particules émises, observations de réenvols...).

2.2 DESCRIPTION GENERALE DE L'ACTIVITE INDUSTRIELLE

La société CRISTAL, possédant sur Thann un site producteur de TiO₂ pigmentaire et nanoparticulaire, s'est portée volontaire pour cette opération. CRISTAL est producteur :

- De dioxyde de titane (TiO₂) pigmentaire (blanc) utilisé notamment pour blanchir et apporter éclat, opacité et durabilité aux peintures et revêtements plastiques, papiers et élastomères. Il est produit par un procédé chimique par voie humide qui utilise l'acide sulfurique pour extraire et purifier le TiO₂ sous la forme cristalline anatase. Le pigment brut est ensuite transformé en produit dont les caractéristiques de performance sont spécifiques à certaines applications (papier, peinture, plastique et caoutchouc),
- Du tétrachlorure de titane (TiCl₄), produit liquide utilisé dans l'industrie automobile (pigments nacrés pour les peintures automobiles), l'industrie chimique

¹ Cf. plaquette surveillance environnementale en annexe 1 de cette note de synthèse

² <http://www.cerc.co.uk/environmental-software/technical-specifications.html>

(catalyseur), dans l'électronique, la joaillerie ou le verre (renforcement des propriétés mécaniques et optiques des matériaux),

- Du TiO_2 à l'état nanoparticulaire, utilisé notamment pour ses propriétés catalytiques en dépollution mobile (pots d'échappement) ou stationnaire (usines d'incinération) ou bien encore ses propriétés photo-catalytiques pour les verres autonettoyants ou le ciment (dégradation des composés organiques ou des oxydes d'azote en présence de rayonnement UV).
- Du chlorosulfate de fer utilisé pour le traitement des eaux de piscine et du sulfate de fer utilisé pour le traitement des mousses de jardin.

2.3 LOCALISATION DU SITE INDUSTRIEL

CRISTAL partage le site avec la société PPC. Il est implanté sur les communes de Thann et Vieux-Thann, qui comptent 11 000 habitants. Des habitations se trouvent à proximité immédiate du site.

La route nationale RN66 MULHOUSE-THANN-Col de BUSSANG est située en limite sud des terrains de ces deux usines. La voie ferrée MULHOUSE-THANN-KRUTH et du TRAM TRAIN est située en limite Nord des terrains des usines, qui sont reliés à des embranchements particuliers.

Le site est situé à l'embouchure de la vallée de la Thur, à une altitude moyenne de l'ordre de 330 mètres. La Thur coule à environ 100 mètres du site et en direction de l'Est. Cette rivière prend sa source légèrement en amont du barrage de KRUTH-WILDENSTEIN qui permet d'en réguler le débit. Elle n'est pas utilisée pour l'alimentation en eau potable mais sert toutefois pour l'alimentation en eau industrielle dans le secteur de Thann, notamment pour le site PPC-CRISTAL.

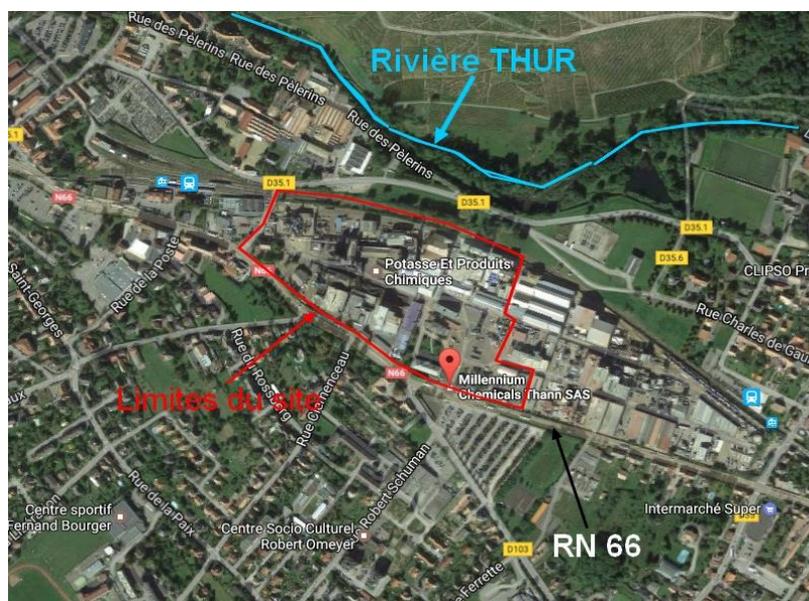


Figure 1 : localisation de l'unité industrielle CRISTAL THANN (données Google).

2.4 PRINCIPALES SOURCES D'EMISSIONS CANALISEES A L'ATMOSPHERE ET FLUX DE SUBSTANCES A L'ETAT NANOPARTICULAIRE

Le tableau ci-dessous recense les émissions annuelles de poussières pour les années 2011, 2013 et 2016, calculées par l'exploitant à partir :

- Des mesures périodiques de concentrations de poussières et débits des émetteurs potentiels de TiO₂ sous forme nanoparticulaire (mesures d'auto surveillance des équipements à raison de 1 à 2 mesures par an, sur 1 heure) ;
- Des caractéristiques des émissaires (diamètres, hauteurs et températures des effluents) ;
- Des temps de marche des équipements.

Le tableau recense d'autre part la proportion de TiO₂ produite intentionnellement sous forme nanoparticulaire, exprimée en pourcentage du temps de marche des équipements (données fournies par l'exploitant).

Année	Emissaire	Emissions poussières (kg/an)	Pourcentage de l'activité industrielle dédiée à la production de TiO ₂ nanoparticulaire
2011	Sulfacide	2277.0	41%
2011	Broyeur NEUMANN	288.5	
2011	Silo 400 m3 avant broyage +TP	13.6	
2011	TP slag vers prémél.	8.2	
2013	Sulfacide	2483.6	68%
2013	Silo 400m3 avant broyage + TP	10.8	
2013	Broyeur Neumann	9.5	
2013	TP slags vers prémélange	0.9	
2016	Broyeur Neumann	448.8	50%
2016	Silo 400m3 avant broyage + TP	288.5	
2016	Sulfacide	69.1	
2016	TP slags vers prémélange	1.2	

NB : selon les informations transmises par l'exploitant, la baisse très sensible notée entre 2013 et 2016 est due pour partie à des améliorations du procédé de production et pour partie à la baisse des productions, sans que nous soyons à ce stade en mesure de le quantifier en proportions.

La figure 2 ci-après localise ces principaux émetteurs sur le plan de masse du site industriel.

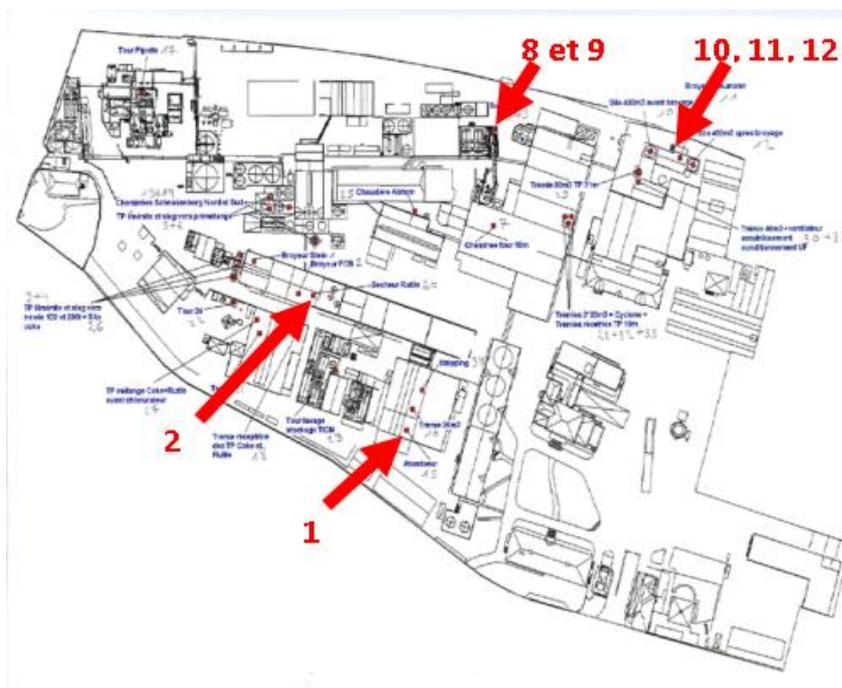


Figure 2 : Plan de masse du site industriel et localisation des principaux émetteurs.

2.5 PRINCIPAUX RESULTATS ACQUIS LORS DE LA CAMPAGNE DE MESURES 2013

En 2013, l'INERIS a expérimenté la faisabilité d'une méthodologie de mesure destinée à évaluer l'empreinte éventuelle d'une installation de fabrication de substances à l'état nanoparticulaire sur son environnement proche³. Pour ce faire, l'INERIS a déployé une stratégie de prélèvements et de mesures basée sur les éléments suivants :

- Une modélisation préalable de dispersion atmosphérique tenant compte de la position des émetteurs canalisés et de la taille des particules émises, qui permet de positionner dans et autour du site les préleveurs et l'instrumentation décrite ci-dessous ;
- Un ensemble de préleveurs intégratifs (jauges de retombées, préleveurs journaliers, figure 3) couramment utilisés pour la surveillance réglementaire des installations classées et suivant une approche telle que décrite dans l'arrêté du 02/02/98. Les jauges de retombées permettent d'estimer un dépôt surfacique d'une ou plusieurs espèces chimiques données par unité de temps. Les préleveurs journaliers mesurent la moyenne journalière de la concentration atmosphérique d'une ou plusieurs espèces chimiques données dans la fraction PM10, sans différenciation entre fractions nanométriques et micrométriques ;
- Un ensemble de mesures temps réel des particules en suspension (compteurs de particules, granulomètres, LIBS) capables de renseigner sur la granulométrie des particules et d'enregistrer les fluctuations de concentrations en fonction des conditions météorologiques, voire d'effectuer la spéciation chimique des particules dans l'air (LIBS – spectroscopie de plasma induit par laser) ;

³ Voir rapport INERIS DRC-14-139979-02438A (2014) pour plus d'information

- Des prélèvements ponctuels d'aérosols sur grille MET (quelques minutes) pour analyse différée (pour identifier la taille, la morphologie et la nature des particules). Ces prélèvements sont sans coupure en taille de particules ;
- Des prélèvements de sédiments et eaux de rivière en amont et aval du point de rejet ont également été effectués. La présente note s'adressant au milieu aérien, ils ne seront pas discutés davantage ici.
- L'enregistrement des conditions météorologiques pendant toute la durée de la campagne, qui permet a posteriori de définir, pour une période donnée, quels sont les points de prélèvement exposés et ceux qui ne le sont pas afin d'obtenir la contribution des émetteurs du site.



Figure 3 : Emplacements de suivi des retombées en 2013

Cette campagne de mesures de terrain a permis de montrer que (sauf précision contraire, ces constatations s'entendent de toutes origines, formes, et tailles confondues) :

- L'analyse chimique par technique ICP-MS des jauges situées sous les vents⁴ et/ou proches des émetteurs (maintenues 30 jours) montre des teneurs en $\mu\text{g}/\text{jauge}$ allant de 2 à 5 fois les valeurs de fond, selon les éléments chimiques considérés (5 fois pour Ti, 2 fois pour Fe) et la distance d'éloignement de la source ;
- Dans les filtres journaliers (filtres Quartz et préleveurs DA80, comparaison de 3 paires de filtres prélevés sur 3 jours différents à 2 emplacements distincts : un proche (parking), et l'autre plus éloigné du site (bassin 4000, voir figure 3), on relève des teneurs atmosphériques en Ti et Fe plus importantes sous le vent du site, par rapport à un point non exposé (jusqu'à 20 fois dans certaines situations météorologiques, de l'ordre de 5 fois en valeurs moyennées sur la durée de la campagne). Les concentrations exprimées en TiO_2 total dans les filtres journaliers atteignent par exemple un maximum de $2,7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ à 30 m à l'extérieur du site, sous le vent des émetteurs (sur l'emplacement « parking », figure 3) ;
- En situation non exposée (en amont du site c.à.d. « au vent » lors d'une situation météorologique établie), on relève par exemple $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dans les filtres journaliers (filtres quartz, préleveur DA80) prélevés près du site (parking) et

⁴ Dans toute cette analyse, les situations « au vent » et « sous le vent » correspondant à la situation pendant la durée des mesures. Ces situations sont définies à partir des roses des vents pour la période considérée (1 jour pour les préleveurs journaliers, 1 mois pour les jauges...)

seulement 0,04 µg/m³ dans ceux prélevés loin du site (bassin 4000). Des réenvols liés à des dépôts antérieurs (récents ou anciens) en sont probablement la cause sans que l'on puisse déterminer plus précisément l'origine de ces dépôts. Par comparaison avec les 2,7 µg/filtre observés en situation exposée, on peut donc considérer que les réenvols comptent pour environ 15% dans les teneurs observées en situation exposée ;

- Une augmentation de concentrations particulières (calculées en moyennes établies sur plusieurs heures de mesures) sous le vent des émetteurs, détectée par l'ensemble des mesures temps réel : la concentration en particules était systématiquement plus élevée (de 20% à 100%) lorsque mesurée sous le vent des principaux émetteurs, notamment pour les particules inférieures 100 nm avec un niveau de concentration moyen de 6 000 part/cm³ hors panache et de 12 000 part/cm³ dans le panache (à 200 m de l'émissaire principal) ;
- Les prélèvements sur grille MET ont permis d'identifier en microscopie électronique à très haute résolution (MET-EDX) la nature et la morphologie des particules de l'aérosol de fond (celui qui est prélevé en situation non exposée) et des particules en provenance des émetteurs du site (celui prélevé sous le vent des principaux émetteurs). Toutes les grilles contiennent un fond commun : des agrégats submicroniques de suies et des gouttelettes microniques d'huile, des aluminosilicates (débris cimentaires, peut-être argiles), de la silice et un peu de fer sous forme oxyde ou métal. L'ensemble de ce cortège, à la fois naturel et anthropique, est habituel en milieu urbain et péri-urbain. Sur l'intégralité des grilles prélevées sous le vent des panaches, des particules contenant du titane sont détectées et viennent s'ajouter au fond particulaire détecté en situation non exposée, alors qu'aucune particule contenant du titane n'est détectée sur les grilles prélevées hors panache. Ces particules sont majoritairement des agrégats de TiO₂ sous forme nanoparticulaire associé à du phosphore. On observe également des particules nanométriques sphériques de TiO₂ associé à du silicium, et parfois des particules microniques de minerai d'ilménite, vraisemblablement issus de ré-envol de la zone matière entrante.

In fine nous avons donc pu estimer la concentration en **TiO₂ sous forme nanoparticulaire dans l'air** en un point donné proche du site et sous les vents (le parking réservé aux équipes postées, situé à 30 m au Sud de l'entrée principale du site). Cette concentration doit logiquement varier en fonction des paramètres de production et était par exemple de l'ordre de **2 à 3 µg.m⁻³ lors de la campagne de terrain de 2013**. Elle est calculée à partir de l'analyse d'une paire (exposée/non exposée) de filtres **journaliers**, ce qui intègre donc une durée de prélèvement de 24 heures obtenue sur une seule journée. **Cette courte durée ne permet en aucun cas d'extrapoler cette concentration à une moyenne annuelle.**

Pour faire suite à ces premiers résultats et affiner la méthodologie expérimentale, l'INERIS, CRISTAL, l'université de Strasbourg et le CEREGE sont associés dans le programme ADEME NANOIDENT qui vise à optimiser la méthodologie et implique notamment des campagnes terrain en 2016, 2017 et 2018. Les résultats de la campagne 2016 sont en cours d'analyse et la campagne 2017 vient de débiter.

3. CONSTRUCTION DE PREDICTIONS DE CONCENTRATIONS MOYENNES ANNUELLES EN TiO₂ PARTICULAIRE

L'enjeu est de pouvoir estimer, dans une approche conservative, d'une part la concentration moyenne annuelle dans l'air en TiO₂ particulaire puis d'autre part, de pouvoir estimer la fraction nanostructurée pouvant être présente, en moyenne annuelle. En effet, les mesures de concentration ont été obtenues sur un nombre de points réduit (4 points exposés/non exposés), une durée de campagne limitée (1 semaine) avec des prélèvements ponctuels (24H pour la composition chimique et quelques minutes pour la morphologie) ne permettent pas d'extrapoler cette moyenne annuelle.

Pour ce faire, il faut adopter une autre approche, basée sur la connaissance des flux émis (quantité et forme nanoparticulaire ou non) et la modélisation de leur dispersion. Cela suppose, dans le détail :

- D'estimer les émissions de TiO₂ nanoparticulaires issues du site et leur dispersion atmosphérique et comportement (agglomération) dans l'environnement proche,
- D'estimer autour du site et pour des conditions météorologiques moyennes, l'évolution du gradient de concentration en fonction de l'éloignement à la source.

3.1 METHODE D'ESTIMATION DES ZONES MAJORITAIREMENT EXPOSEES

Afin d'estimer les zones majoritairement exposées, en données annuelles, nous avons utilisé différentes données météorologiques :

- Celles issues de la station météorologique du site CRISTAL,
- Celles collectées par l'association agréée de surveillance de la qualité de l'air pour la région Alsace (l'ASPA) : station de mesure installée à Vieux Thann,
- Celles fournies par Météo-France (station météorologique de Mulhouse).

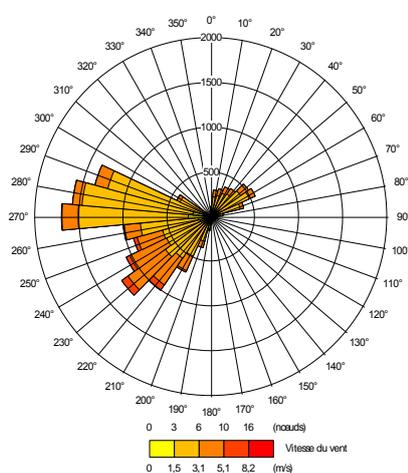


Figure 4 : Rose des vents – station Vieux Thann, période 2013-2016 (source ASPA TD 16122001). Les rayons de la rose indiquent la direction de provenance des vents ; les différentes circonférences indiquent les fréquences d'occurrence et les couleurs indiquent les vitesses.

Une grande part d'incertitude était attachée à ces données, en lien avec la configuration de la vallée ainsi que le peu d'historique et taux de données disponibles. Cependant, ces données convergent avec principalement des vents de secteur sud-ouest à ouest même si les forces sont variables d'une année sur l'autre, et avec périodiquement une légère brise de pente (catabatique) de secteur Nord-Est et de faible intensité.

3.2 MODELISATION DE LA CONCENTRATION MOYENNE ANNUELLE EN TiO_2

Afin d'évaluer les zones majoritairement exposées ainsi que les paramètres de dispersion en fonction de la distance d'éloignement par rapport aux émetteurs canalisés, nous avons utilisé les données météorologiques observées à une fréquence horaire sur une période de trois ans. Nous avons pris en compte la topographie environnante ainsi que les émissions déclarées par le fabricant (émissions déclarées en 2011, 2013 et 2016). Sur la base de ces données d'entrée et avec l'aide du logiciel ADMS 4 de simulation de la dispersion atmosphérique d'émissaires gazeux ou particuliers⁵, nous avons construit des cartes de concentrations moyennes annuelles dans l'air sur une zone 25 km². Compte tenu des granulométries observées dans l'air autour du site lors des différentes campagnes de mesures réalisées (les tailles maximales de particules sont de l'ordre de 2 à 3 micromètres et les substances à l'état nanoparticulaire sont majoritairement sous forme agglomérées), nous avons assimilé le TiO_2 particulaire à une particule de 2,5 μm de diamètre géométrique (ces particules correspondant alors à des agglomérats de particules élémentaires nanométriques).

La modélisation de la dispersion atmosphérique du TiO_2 particulaire a été réalisée à partir des données météorologiques suivantes :

- Données météorologiques horaires (vitesse et direction du vent) issues de la station située à Vieux Thann (données ASPA), pour une période de 3 ans (mai 2013 à mai 2016, figure 4). Il est à noter que le taux de données utilisables est de l'ordre de 60 %. La représentativité de ces données est importante car elles conditionnent les résultats de la modélisation. Pour cette station, les données sont mesurées à proximité immédiate du site, ce qui signifie que les conditions météorologiques sont bien représentatives à proximité du rejet. Cependant, du fait de la topographie complexe du domaine (vallonnée) qui est représentée de manière simplifiée dans le modèle, les conditions météorologiques calculées sont moins représentatives lorsque l'on s'éloigne de la source et l'incertitude des résultats de modélisation y est alors plus importante ;
- Données météorologiques tri-horaires (nébulosité) de la station située à l'aéroport de Mulhouse-Bâle (données Météo France), pour une période de 3 ans (mai 2013 à mai 2016). Cette période de 3 ans a été jugée suffisante pour moyenner d'éventuels effets de variabilité annuelle. Il est à noter que le taux de données utilisables est supérieur à 75 % ;
- Données d'émissions de poussières déclarées à la DREAL et décrites par le fabricant. Il n'y a pas d'autre producteur de TiO_2 sur ou à proximité de la zone considérée. Il est également supposé que durant la production de TiO_2 nanoparticulaire, l'intégralité des poussières émises est sous forme nanostructurée, ce qui a été confirmé par exemple pour l'un des émetteurs lors de la campagne de terrain menée en 2013 ;
- Données topographiques IGN et données de couverture surfacique pour la zone considérée.

La figure 5 ci-dessous, à titre d'exemple, montre la cartographie des concentrations annuelles estimées en TiO_2 particulaire, dans le compartiment aérien, suivant l'approche décrite ci-avant (TiO_2 assimilé à une particule de 2.5 μm de diamètre). Cette cartographie montre la décroissance des concentrations prédites en fonction de l'éloignement aux émetteurs. Les valeurs de concentrations indiquées doivent être affinées car on suppose ici que 100% des flux émis correspondent à des formes nanostructurées et on ne tient pas compte des phénomènes de réenvols. L'affinement de ces concentrations est l'objet du paragraphe suivant.

⁵ <http://www.cerc.co.uk/environmental-software/publications.html>

prélèvements dans l'environnement avaient révélé que le TiO₂ nanoparticulaire était présent majoritairement sous une forme agglomérée et dans des dimensions de l'ordre de 2 à 3 microns.

Sur la zone nous avons conduit les modélisations suivant ces deux hypothèses et nous avons pu évaluer que considérer le TiO₂ comme un gaz conduit à une surestimation de la concentration estimée dans l'air (c.à.d. sans effet gravitationnel ni remise en suspension) dans une proportion de 10% par rapport à la même estimation faite en considérant le TiO₂ comme une particule de 2,5 µm (c.à.d. avec effet gravitationnel mais sans remise en suspension).

Nous avons choisi d'assimiler le TiO₂ nanométrique à une particule de 2,5 µm pour les raisons suivantes :

- Nous avons constaté qu'il s'agit majoritairement de formes agglomérées même si, du TiO₂ de dimension externe nanométrique est présent dans l'air,
- Nous avons constaté sur le terrain et introduit un effet de remise en suspension, imposant de fait un effet de sédimentation gravitationnel.

Cette approche est majorante car l'hypothèse de remise en suspension de 15% qui a été introduite fait plus que compenser l'introduction de l'effet gravitationnel (10%).

Il s'agit cependant d'une approximation faite compte-tenu des outils numériques disponibles actuellement. Cependant l'INERIS mène actuellement des travaux dans le cadre du projet européen NANOFASE visant à adapter les outils de modélisation de la dispersion atmosphérique en champ proche pour prendre en compte la forme nanoparticulaire et donc s'affranchir de cette approximation. Les fruits de ces travaux pourront donner lieu à une mise à jour des hypothèses et approximations faites dans cette synthèse.

Les cartographies représentant les concentrations en TiO₂ à l'état nanoparticulaire (en moyenne annuelle) sont donc pour l'instant construites à partir des résultats de modélisations du TiO₂ considéré sous une forme particulaire (PM2.5) donc agglomérée et en prenant en compte les données et hypothèses suivantes :

- Le pourcentage du flux émis annuel de TiO₂ se trouvant sous forme nanoparticulaire (càd lors des périodes de production de TiO₂ nanoparticulaire (soit 68% en 2013 mais 41% en 2011 et 50% en 2016) ;
- Le pourcentage de fraction nanoparticulaire émise lors de la production de TiO₂ pigmentaire (soit 10% des flux annuel correspondant aux phases de production de TiO₂ pigmentaire) ;
- Le pourcentage dispersé dans l'atmosphère puis déposé au sol et qui va subir un phénomène de ré-envol (ou à défaut les 15% de phénomènes de réenvols constatés lors de la campagne de mesures estivale de 2013), phénomène non pris en compte de manière directe dans les outils numériques utilisés ;
- Les dépôts humides sont négligés ici compte tenu de leur très faible incidence (<1%) sur les estimations de concentrations dans l'air ;

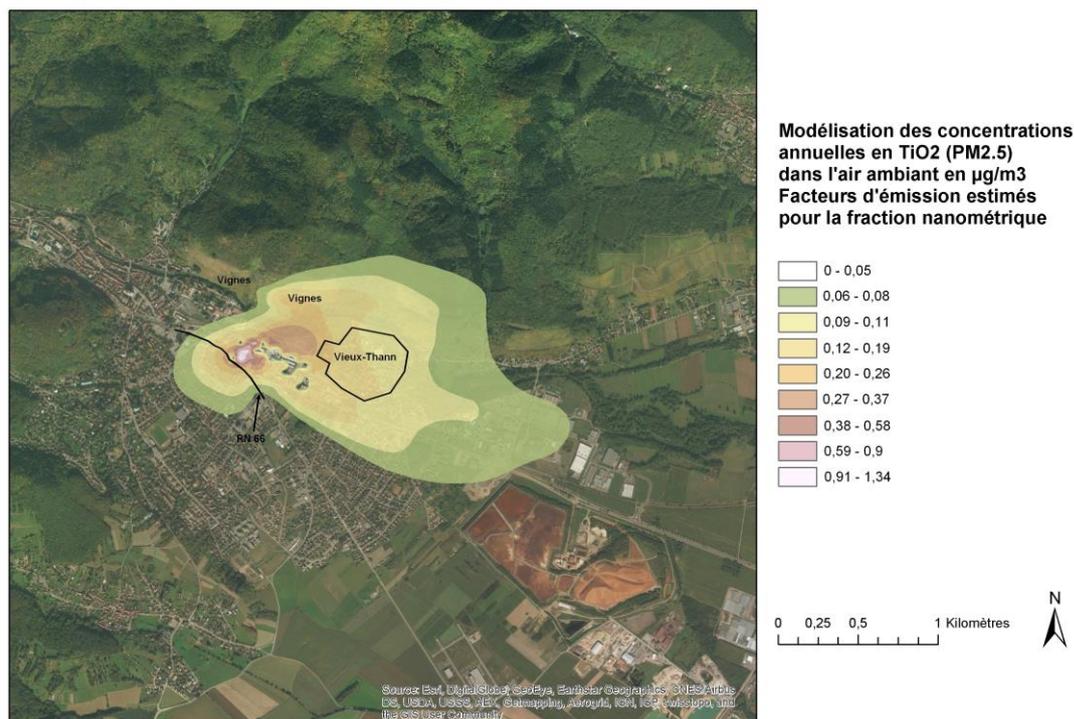


Figure 6 : Modélisation des concentrations moyennes annuelles en TiO₂ nanoparticulaire (assimilé à une particule de 2.5 µm), données d'émission et de production déclarées à la DREAL et décrites par l'exploitant, exemple pour l'année 2011

Les différentes cartes de prédiction des concentrations annuelles moyennes en TiO₂ à l'état nanoparticulaire sont naturellement variables d'une année à l'autre du fait de la variabilité des flux émis annuellement, des évolutions des procédés, et des régimes de production. A partir des données collectées et des estimations réalisées, la concentration annuelle moyenne en TiO₂ sous forme nanoparticulaire dans l'air serait :

- De 0,1 µg.m⁻³ en 2016, de 0,5 µg.m⁻³ en 2013 et de 0,4 µg.m⁻³ en 2011 à proximité immédiate du site (trottoir jouxtant le site et la RN66) à environ 150 m de l'émissaire principal,
- De 0,03 µg.m⁻³ en 2016, de 0,2 µg.m⁻³ en 2013 et de 0,17 µg.m⁻³ en 2011 à 500 m dans le centre-ville de Vieux Thann ainsi que dans une partie des vignes située au nord du site.

Ces résultats sont à mettre en perspective avec les incertitudes inhérentes à toute approche de modélisation. Dans le cas présent, les sources d'incertitude les plus importantes concernent les données d'entrée du modèle c'est à dire principalement :

- La représentativité des données d'émission pour les années 2011, 2013 et 2016 et la fluctuation dans le temps des flux émis ;
- La représentativité temporelle et géographique des données météorologiques ;
- L'incertitude liée au modèle utilisé (gaussien) en zone topographique complexe et en régime de vent faible ;
- Les différentes hypothèses considérées dont notamment le pourcentage des flux émis à l'état nanoparticulaire, la forme (agglomérée ou non), la distribution de taille, le comportement dans l'air (effet gravitationnel) et les phénomènes de réenvols sous forme nanoparticulaire.

4. CONCLUSION : VALEURS APPROPRIÉES POUR LA COMPARAISON AVEC UNE VALEUR GUIDE

Sur la base d'une modélisation exploratoire, nous pouvons estimer que les concentrations annuelles en TiO_2 sous forme nanoparticulaire dans l'air sont variables d'une année à l'autre du fait de la variabilité des flux émis annuellement, des évolutions des procédés et des régimes de production. A partir des données collectées, la concentration annuelle moyenne en TiO_2 sous forme nanoparticulaire serait dans l'air :

- De $0,1 \mu\text{g.m}^{-3}$ en 2016, de $0,5 \mu\text{g.m}^{-3}$ en 2013 et de $0,4 \mu\text{g.m}^{-3}$ en 2011 à proximité immédiate du site (trottoir jouxtant le site et la RN66) à environ 150 m de l'émissaire principal,
- De $0,03 \mu\text{g.m}^{-3}$ en 2016, de $0,2 \mu\text{g.m}^{-3}$ en 2013 et de $0,17 \mu\text{g.m}^{-3}$ en 2011 à 500 m dans le centre-ville de Vieux Thann ainsi que dans une partie des vignes située au nord du site.

Il convient de rappeler ici que ces constats issus de la modélisation restent assortis de facteurs d'incertitude importants et difficiles, voire impossibles à évaluer pour certains :

- La représentativité des données d'émission pour les années 2011, 2013 et 2016 et la fluctuation dans le temps des flux émis ;
- La représentativité temporelle et géographique des données météorologiques ;
- L'incertitude liée au modèle utilisé (gaussien) en zone topographique complexe et en régime de vent faible ;
- Les différentes hypothèses considérées dont notamment le pourcentage des flux émis à l'état nanoparticulaire, la forme (agglomérée ou non), la distribution de taille, le comportement dans l'air (effet gravitationnel) et les phénomènes de réenvols sous forme nanoparticulaire.

Pour mémoire, la campagne de mesure réalisée en 2013 n'a fourni que des valeurs ponctuelles dans le temps et dans l'espace, et les concentrations les plus élevées en TiO_2 nanoparticulaire étaient entre 2 et $3 \mu\text{g.m}^{-3}$ et dans une forme majoritairement agglomérée, sur le point de prélèvement dit « parking » quand celui-ci était « sous le vent » à environ 150 m des émissaires.

Par ailleurs, ces estimations annuelles n'illustrent pas ces facteurs d'incertitude mais la variabilité des émissions annuelles, en supposant constantes les hypothèses et modélisations. Ces estimations annuelles ne correspondent également pas aux différentes observations ponctuelles faites lors des campagnes de 2013 ou bien encore de 2016 bien que ces observations aient permis d'ajuster certaines hypothèses (pourcentage émis sous forme nanoparticulaire, pourcentage de réenvols).

Compte tenu des hypothèses et des facteurs d'incertitude associés, l'utilisation de ces estimations pour une comparaison avec une valeur guide doit être faite avec prudence.

Les résultats présentés ici sont donc susceptibles d'évoluer à la lumière de nouvelles données qui pourront provenir de nouvelles campagnes de mesures de terrain (dont celles menées actuellement dans le cadre du projet ADEME NANOIDENT) ou de développements méthodologiques en modélisation de la dispersion atmosphérique pour le cas de substances à l'état nanoparticulaire où des actions sont menées dans ce sens dans le cadre du projet Européen NANOFASE.

ANNEXE 1

PLAQUETTE SURVEILLANCE ENVIRONNEMENTALE NANO

Industriels producteurs ou utilisateurs de substances à l'état nanoparticulaire,
comment mieux connaître votre signature environnementale

Industriels producteurs ou utilisateurs de substances à l'état nanoparticulaire, comment mieux connaître votre signature environnementale

En 2014 en France, plus de 1500 entreprises ou laboratoires ont déclaré produire ou importer près de 416 000 tonnes de substances à l'état nanoparticulaire.

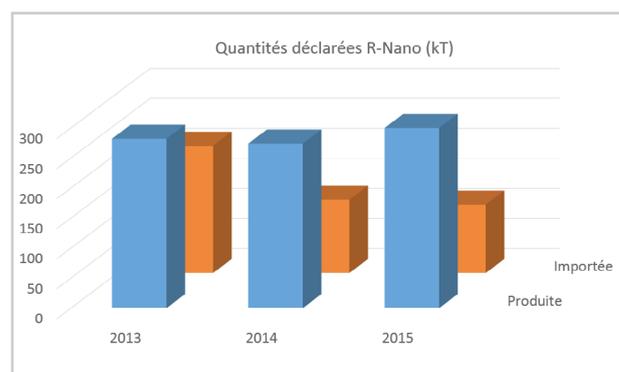
Au travers du troisième Programme national santé environnement (PNSE3), la France a réaffirmé son soutien aux initiatives visant à mieux connaître la signature environnementale des sites industriels producteurs ou utilisateurs de nanomatériaux manufacturés. C'est d'ailleurs l'une des 10 actions immédiates du PNSE3 et la conférence environnementale de 2016 a souligné l'intérêt de cette initiative visant à accompagner les industriels dans leur démarche d'innovation permanente.

Des campagnes de mesures dédiées

La mise en œuvre de campagnes de caractérisation de la présence de nanomatériaux manufacturés dans les émissions industrielles, ainsi que leur suivi éventuel à l'extérieur du site industriel, doit permettre de mieux connaître leur devenir (eg. agglomération, dissolution) et leur contribution à un niveau de fond environnemental contenant des nanoparticules ayant des origines naturelles ou anthropiques.

Cette démarche doit également permettre d'identifier les principales sources d'émissions ainsi que leur contribution respective.

Dans une phase ultérieure, ces informations pourraient permettre d'identifier des recommandations pour réduire la signature environnementale.



Source : www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/Rapport_public_R-nano_2015.pdf

Industriels producteurs ou utilisateurs de substances à l'état nanoparticulaire, comment mieux connaître votre signature environnementale

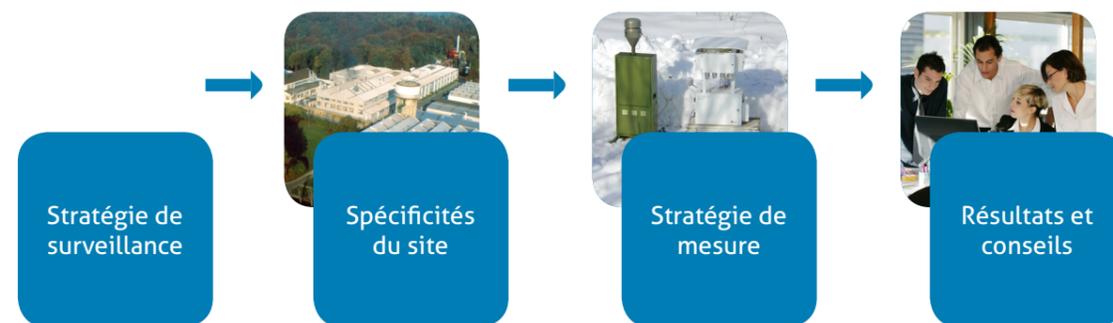
Des méthodologies spécifiquement adaptées aux nanomatériaux

Les méthodologies génériques de mesurage des poussières utilisées aujourd'hui pour le suivi autour des Installations classées ne sont pas adaptées à la spécificité de l'état nanoparticulaire. Elles ne permettent pas de conclure sur la présence ou non de nanomatériaux manufacturés dans l'environnement des sites, ni d'en identifier l'origine ou de différencier du bruit de fond environnemental.

Des travaux ont été engagés depuis plusieurs années sur le développement de méthodes de mesure spécifiques aux nanomatériaux. Appliquées initialement à la caractérisation physico-chimique des produits

et la surveillance des ambiances de travail, elles ont acquis un niveau de confiance permettant leur mise en œuvre dans l'environnement industriel de site producteurs ou utilisateurs de nanomatériaux.

Une approche méthodologique innovante d'évaluation de la présence de nanomatériaux manufacturés dans les différents milieux environnementaux (air, dépôts, eau, sédiments) a pu être élaborée et testée sur des sites industriels. Elle s'appuie sur les outils « classiques » de la surveillance environnementale (« Guide sur la surveillance dans l'air autour des installations classées » réf. INERIS-DRC-16-158882-12366A) auxquels sont associés des moyens de mesures propres au domaine des nanomatériaux mais aussi des outils de caractérisation des émissions et de leur suivi dans l'environnement industriel.



Pourquoi améliorer les connaissances ?

Pour vous directeurs de sites industriels ou pour vos responsables HSE, la mise en œuvre d'une campagne de mesures dédiées aux nanomatériaux manufacturés est un moyen efficace pour mieux connaître les émissions de vos procédés de production et l'efficacité de vos équipements de maîtrise des émissions.

C'est aussi l'occasion pour vous de disposer d'informa-

tions concrètes sur la présence et le devenir (dissolution, agglomération) des nanomatériaux dans et autour de vos sites, pour anticiper les questions de vos partenaires sociaux ou de vos riverains.

C'est aussi l'occasion d'identifier à quelles étapes de votre procédé de production une amélioration des techniques de réduction d'émissions est nécessaire.

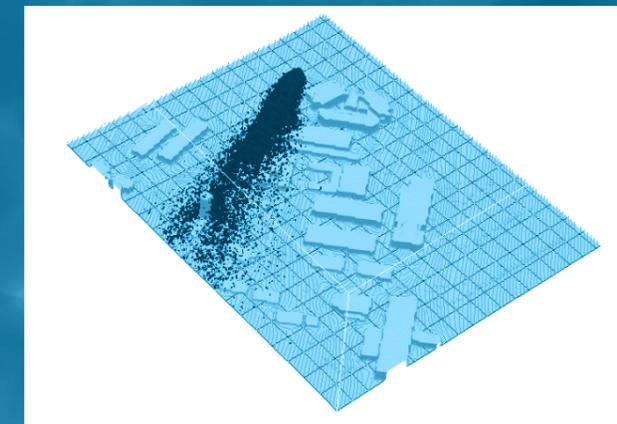
C'est enfin l'opportunité de chercher les options qui vous permettront de réduire votre signature environnementale.

La mesure, en détails : Quelle durée ? Quelles techniques ? Quelle expertise ?

La détection, l'identification et la mesure de nanomatériaux dans les différents milieux environnementaux (air, eau, sédiments, sols, dépôts) requiert la mise en œuvre de stratégies spécifiques. L'INERIS a proposé une méthodologie qui s'appuie sur les outils « classiques » de la surveillance environnementale (eg. « Guide sur la surveillance dans l'air autour des installations classées » réf. INERIS-DRC-16-158882-12366A) auxquels sont associés d'une part des moyens de mesures propres au domaine des nanomatériaux et, d'autre part, des outils de caractérisation des émissions et de leur suivi dans l'environnement industriel. Elle a été testée lors de campagnes de mesures qui ont permis d'identifier la présence - ou de certifier la non-présence - de nanomatériaux manufacturés dans un bruit de fond ambiant pouvant être complexe. La méthodologie proposée s'articule en quatre phases.

• Phase 1 : collecte des informations spécifiques au site industriel

Des informations indispensables à la mise en œuvre de la campagne de mesure, devront être collectées. Il s'agit notamment de celles relatives aux modes de gestion des effluents (gazeux, aqueux), à la localisation et quantification des flux des émetteurs potentiels et à l'historique des contrôles à l'émission déjà effectués. Il s'agit également de celles relatives à la topographie du site, mais aussi les historiques météorologiques ou bien encore l'accessibilité du site et de son voisinage.



• Phase 2 : localisation des points de prélèvement, choix et préparation des moyens de prélèvement et de mesure

A partir des informations collectées il s'agira d'établir une stratégie de prélèvements afin d'atteindre l'objectif recherché. Pour cela, il sera nécessaire d'avoir une carte de répartition des concentrations afin de définir la meilleure localisation pour l'installation des moyens de prélèvement et des instruments de mesures. Cela doit également permettre de prédire



les distances de retombées pour les conditions atmosphériques moyennes qui prévalent pour la période considérée. Cette phase permet de définir les points de prélèvement qui devraient être très exposés, et ceux qui devraient être peu ou non exposés (le caractère exposé ou non étant vérifié a posteriori). Deux types de points de prélèvement sont usuellement définis :

- ceux pour des échantillonnages intégratifs : jauges de retombées et filtres permettant de collecter la fraction aérosols mais également de localiser les points d'échantillonnages dans les milieux eaux, sédiments et sols. Ces points sont disposés de façon à répondre à l'objectif recherché.
- ceux pour des échantillonnages et des mesures en temps réel : préleveurs pour microscopie électronique, granulomètres et compteurs de particules, préleveurs sur filtres. Ils sont regroupés dans un ou plusieurs laboratoires mobiles, pouvant être déployés à la demande sur des points précis (pour « suivre » un panache ou un point de référence).

Les outils de prélèvement et d'analyse qui sont mis en œuvre sont largement éprouvés. Ils sont par exemple utilisés en routine par de nombreux organismes lors de campagnes en hygiène professionnelle ou d'études d'impact. Le choix des moyens de mesure dépend de la capacité des outils mis en œuvre à identifier qualitativement et estimer semi-quantitativement les nanomatériaux manufacturés dans l'environnement industriel (milieux air, eaux et sédiments). L'enjeu est de rechercher des nanomatériaux manufacturés dans des configurations présentant un bruit de fond ambiant nanoparticulaire déjà conséquent (émetteurs voisins, suies de combustion, imbrulés, débris liés aux activités bâtementaires, mécaniques ou agricoles pour l'air ; nanoparticules en suspension dans les eaux ou présents dans les sédiments...). Il s'agira d'identifier un traceur spécifique permettant de différencier les nanomatériaux manufacturés émis par le site du fond ambiant. Ce traceur peut être chimique (présence dans le matériau émis d'un élément caractéristique peu ou pas pré-

sent dans le fond continu), morphologique (le matériau émis est reconnaissable par sa forme : exemple des nanotubes), structural (une structure cristallographique bien précise), ou encore une combinaison de plusieurs de ces critères.

Cela permettra d'identifier les moyens de prélèvement et de mesures les plus adaptés à la situation industrielle considérée et à la stratégie recherchée. Par ailleurs, un corpus d'instruments de prélèvements et de mesures est systématiquement déployé afin de localiser, de manière non spécifique, les nanomatériaux manufacturés dans l'environnement industriel.

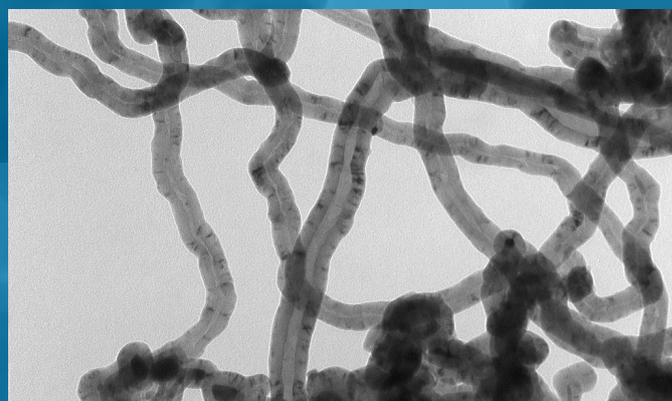
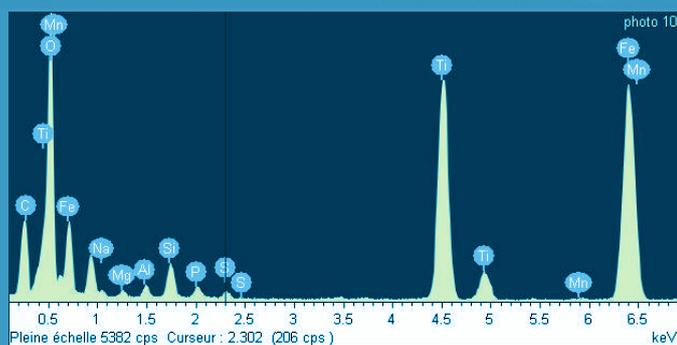
Afin de corréliser ce qui est émis et ce qui est mesuré dans l'environnement industriel, des prélèvements sont effectués aux niveaux des émetteurs gazeux et en amont/aval des points de rejets aqueux. Si le marqueur identifié est de nature chimique, un instrument permettant la détection élémentaire en temps réel (eg. LIBS, XRF) est utilisé.

• Phase 3 : réalisation de la campagne de mesures

La campagne doit permettre d'acquérir un jeu de données suffisant en fonction de la stratégie définie : des moyens météo-



rologiques et des moyens de prélèvement intégratifs sont ainsi déployés sur des durées de 2 à 4 semaines ; des moyens de prélèvement et de mesures en temps réel sont déployés sur une durée minimale d'une semaine, extensible à 2 semaines selon les aléas météorologiques. Des servitudes (électriques, accès) seront nécessaires et devront être anticipées.



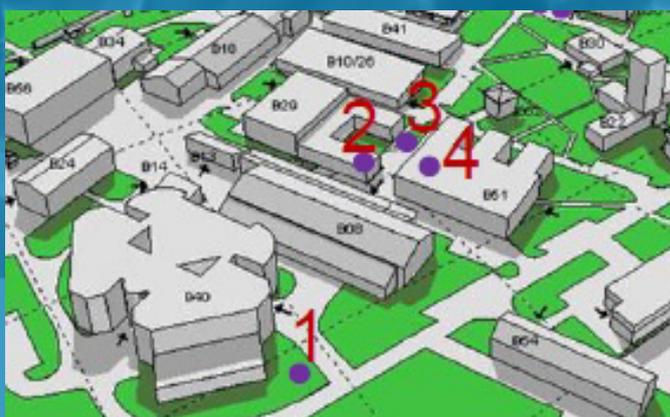
• Phase 4 : exploitation des résultats, conseils

A l'issue de la campagne de mesure, une analyse de l'ensemble des informations collectées est effectuée suivant 3 étapes :

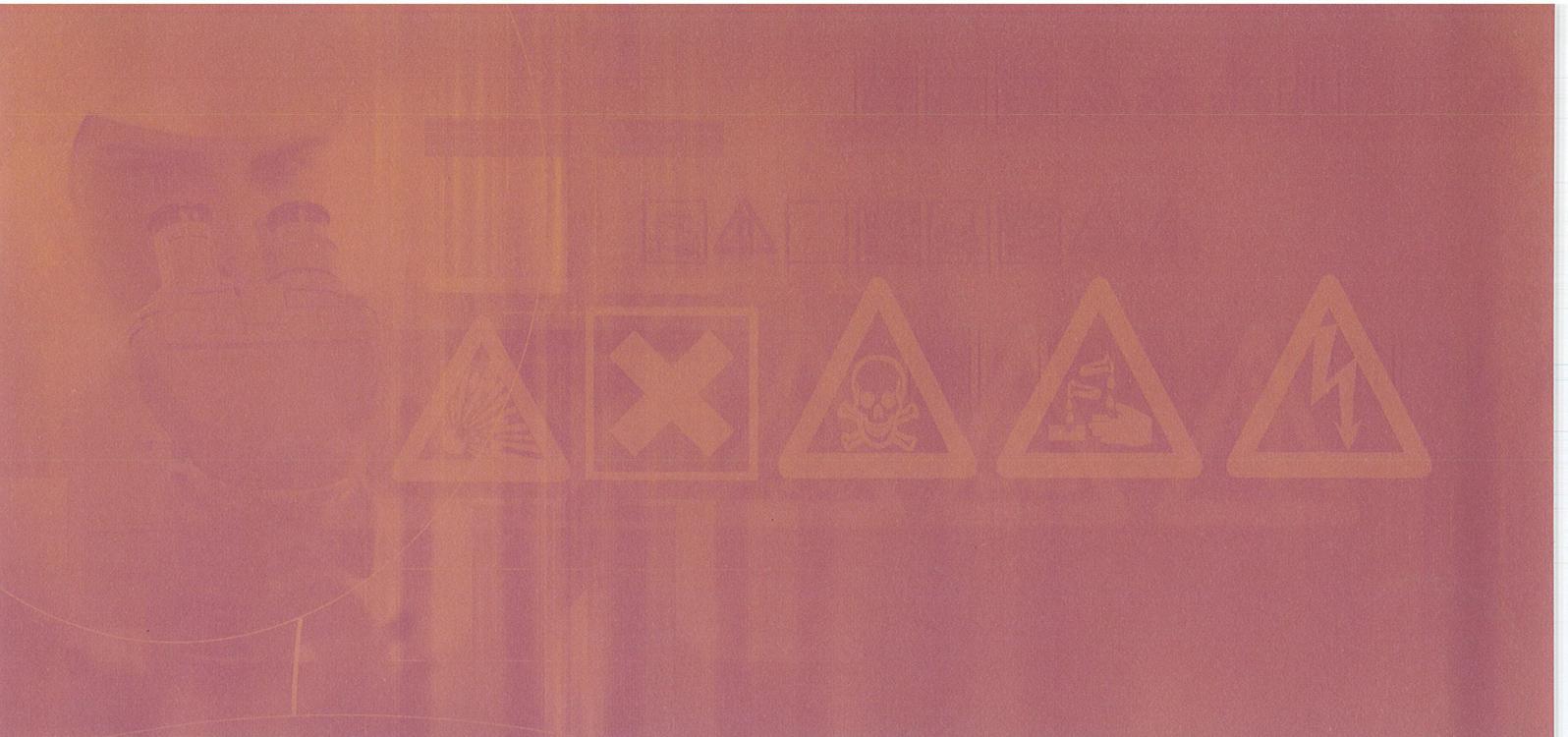
– **Étape 1** : une analyse différentielle des points de prélèvement et de mesures en temps réel afin d'évaluer l'apport du site en termes de concentrations particulières suivant différentes métriques (nombre, surface spécifique, masse...), et de renseigner sur d'éventuels effets d'agglomération ou de dissolution ;

– **Étape 2** : une analyse temporelle des données météorologiques qui permet, pour chaque point de prélèvement, de déterminer les périodes où il a été exposé aux émissions du site ;

– **Étape 3** : une analyse des traceurs spécifiques chimiques, morphologiques et/ou structuraux dans les prélèvements afin de fournir, par analyse différentielle, la concentration élémentaire massique de nanomatériaux manufacturés présents dans les différents milieux (air, eau, sol, sédiments).



La finalité est ainsi d'obtenir une estimation de la fraction nanostructurée issue du site et présente dans les différents milieux environnementaux, d'identifier les principales sources d'émissions qui en sont à l'origine et de fournir le cas échéant des conseils visant à réduire cette signature environnementale mesurée.



INERIS

*maîtriser le risque |
pour un développement durable*

Institut national de l'environnement industriel et des risques

Parc Technologique Alata
BP 2 - 60550 Verneuil-en-Halatte

Tél. : +33 (0)3 44 55 66 77 - Fax : +33 (0)3 44 55 66 99

E-mail : ineris@ineris.fr - **Internet** : <http://www.ineris.fr>