

RAPPORT
INERIS-DRC-13-137709-03375B

05/03/2014

ACCIDENT DE LUBRIZOL DU 21 JANVIER 2013

**COUPLAGE DISPERSION DU NUAGE ODORANT / PLAINTES
ET APPRECIATION DES RISQUES SANITAIRES ASSOCIES**

INERIS

*maîtriser le risque |
pour un développement durable |*

ACCIDENT DE LUBRIZOL DU 21 JANVIER 2013

COUPLAGE DISPERSION DU NUAGE ODORANT / PLAINTES

ET

APPRECIATION DES RISQUES SANITAIRES ASSOCIES

Rapport réalisé pour le Ministère de l'Ecologie du Développement Durable et de l'Energie (MEDDE) en collaboration avec Météo France, l'InVS (Institut de Veille Sanitaire) ainsi que les CAPTV (Centres Anti Poison et de Toxicovigilance) et Air Normand qui ont largement contribué au partage de données.

PRÉAMBULE

Le présent rapport 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 équivalents qui seraient portés par l'INERIS dans le cadre des prestations 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 le présent rapport intégralement ou sinon de manière objective. Son utilisation sous forme d'extraits ou de notes de synthèse 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 du rapport en dehors de la destination de la prestation.

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Muriel ISMERT Marc DURIF	Martine RAMEL	Philippe HUBERT
Qualité	Responsable de l'unité Impact Sanitaire et Expositions Responsable de l'unité Milieux	Responsable du pôle Risque et Technologies Durables	Directeur de la Direction des Risques Chroniques
Visa			

SOMMAIRE

1. CONTEXTE ET OBJECTIF DE L'ETUDE.....	7
2. ESTIMATIONS DE VARIATIONS TEMPORELLES DES EMISSIONS - HYPOTHESES SUR LE TERME SOURCE	9
2.1 Rappels des hypothèses de base.....	9
2.2 Variations temporelles des émissions.....	10
3. COUPLAGE DISPERSION DU NUAGE ODORANT / PLAINTES.....	13
3.1 Modélisations du nuage odorant - Méthodologie	13
3.2 Evolution spatio-temporelle des plaintes.....	14
3.3 Résultats du couplage Dispersion des rejets d'isopropylmercaptan / Plaintes	16
3.4 Bilan du couplage	25
4. EVALUATION DES RISQUES SANITAIRES ASSOCIES.....	26
4.1 Identification des composés potentiellement émis durant les 24 à 48 premières heures	26
4.2 Evaluation des expositions	27
4.3 Informations toxicologiques disponibles pour les composés potentiellement émis	28
4.4 Conclusion	30
5. SYNTHESE	31
6. LISTE DES ANNEXES.....	33

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Proposition d'évolution temporelle de la masse d'isopropylmercaptopan émise sur 38 heures à partir du 21 Janvier 08:00 (heure locale) et du débit volumique pour le scénario 1 associé à une masse de 431kg d'isopropylmercaptopan.....	11
Figure 2 : Proposition d'évolution temporelle de la masse d'isopropylmercaptopan émise sur 38 heures à partir du 21 Janvier 08:00 (heure locale) et du débit volumique pour le scénario 1 associé à une masse de 431kg d'isopropylmercaptopan.....	11
Figure 3 : Localisation des plaintes reçues par Air Normand et les CAPTV	16
Figure 4 : Evolution de l'étendue spatiale du panache et des sources de plaintes entre le 21 Janvier 10:00 et le 22 Janvier 10:00 (TU) à grande échelle. Pas de temps horaire, concentrations en isopropylmercaptopan en ppb.....	17
Figure 5 : Etat de dispersion du panache de rejets issu du site Lubrizol à 00:00 (TU) le 22 janvier 2013_Modèle CHIMERE (INERIS et CNRS).....	20
Figure 6 : Etat de dispersion du panache de rejets issu du site Lubrizol à 00:00 (TU) le 22 janvier 2013_Modèle PERLE (Météo France).....	21
Figure 7 : Evolution de l'étendue spatiale du panache et des sources de plaintes entre le 21 Janvier 10:00 et le 22 Janvier 10:00 (TU) à l'échelle locale. Pas de temps quart-horaire, concentrations d'isopropylmercaptopan en ppb	22
Figure 8 : Mécanisme de décomposition thermique du ZDDP, (Dickert et Rowe, 1967).....	26

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Masses d'isopropylmercaptopan émis retenues par l'INERIS.....	9
Tableau 2 : Synthèse des grandeurs moyennes et maximum horaires résultantes des différents scénarios.....	12
Tableau 3 : Estimation des concentrations d'expositions maximales pour l'isopropylmercaptopan selon les différents scénarios envisagés.....	28
Tableau 4 : Concentrations Létales pour les composés potentiellement émis lors des 24 à 48 premières heures de l'accident Lubrizol en comparaison au méthylmercaptopan	28

1. CONTEXTE ET OBJECTIF DE L'ETUDE

Suite à une instabilité des produits contenus dans le bac d'ajustage final (T216076) de la fabrication du di-alkyl dithiophosphate de zinc (ZDDP) sur le site de Lubrizol de Rouen, des rejets de composés soufrés ont été émis à l'atmosphère dans des proportions entraînant des nuisances olfactives. Les premiers signalements au voisinage du site ont eu lieu le 21 janvier 2013 à 8h du matin [données transmises à l'INERIS par Air Normand].

De nombreuses plaintes de riverains invoquant de mauvaises odeurs, des maux de tête ou des nausées ont pu être recueillies par les Centres Anti Poison et de Toxicovigilance (CAPTV) et Air Normand entre le 21 et le 22 janvier 2013. Le panache odorant a aussi pu être détecté à Paris dans la nuit du 21 au 22 janvier ainsi qu'au sud de Londres le 22 janvier dans la matinée.

L'INERIS, dans le cadre d'un appui technique au Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie (MEDDE), a été chargé par ce dernier de reconstruire l'évolution temporelle du panache issu des installations de Lubrizol durant les 24 à 48 premières heures de l'accident (à compter du 21/01/2013 - 8h). Cette reconstruction a été faite à partir des données disponibles sur les conditions météorologiques et le terme source [Conseils de l'Environnement et des Risques Sanitaires et Technologiques (CODERST) Rouen, Fév. 2013].

Ce travail a fait l'objet d'une première note intitulée « Etude de dispersion des rejets issus de l'accident de Lubrizol » éditée le 6 mars 2013 (ref. INERIS-DRC-137709-02571B) parue sur le site Internet de l'INERIS ainsi que des simulations à « grande échelle » et à « échelle locale ».

Au regard des nouveaux éléments relatifs aux rejets de Lubrizol avérés durant l'évènement [CODERST, Mai 2013], le présent rapport complète les modélisations effectuées dans le cadre de la note préliminaire et a pour objectifs complémentaires de :

1. Décrire et présenter les simulations de dispersion du panache odorant, aux échelles d'intérêt, réalisées à partir d'une hypothèse de variation temporelle des émissions,
2. Présenter, pour les 38 premières heures de l'épisode, une proposition de variation temporelle (selon des hypothèses considérées par l'INERIS pour la reconstruction du panache odorant) de la masse émise de composés soufrés issue de l'usine de Lubrizol. La source d'informations est celle présentée par la Direction Régionale de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement de Haute-Normandie (DREAL HN) lors des CODERST [Rouen, Fév. 2013 et Mai 2013],
3. Confronter les simulations de dispersion du panache à la reconstitution chronologique et géolocalisée des plaintes enregistrées par les CAPTV et Air Normand lors des 24 à 48 premières heures de l'accident, ces dernières étant considérées comme les témoins du passage du nuage odorant,
4. Apporter des éléments d'une évaluation des risques chroniques sanitaires associés pour les populations, liés aux 24 à 48 premières heures de l'accident, en fonction des informations toxicologiques disponibles.

Cette analyse a été réalisée en partenariat avec l'Institut de Veille Sanitaire (InVS), qui dispose des plaintes enregistrées par les CAPTV pendant l'événement, et avec Air Normand qui a également recensé et géo-référencé des appels pour signalement d'odeur, de gêne ou de symptômes.

2. ESTIMATIONS DE VARIATIONS TEMPORELLES DES EMISSIONS - HYPOTHESES SUR LE TERME SOURCE

2.1 RAPPELS DES HYPOTHESES DE BASE

Parmi les substances rejetées identifiées sur la base du schéma de décomposition du ZDDP [CODERST, mai 2013] : propène, propanethiol mercaptan, diisopropylsulfide, méthyl-pentène, diméthyl-pentène, et méthyl-pentane thiol, le choix a été fait de retenir en première hypothèse l'isopropylmercaptan (ou 2-propanethiol, n° CAS 75-33-2), en tant que traceur olfactif de la dispersion du nuage.

L'isopropylmercaptan a été retenu, d'une part car il a été estimé qu'il s'agit du mercaptan le plus émis au cours de l'évènement, et d'autre part, car il est renseigné dans la littérature pour son caractère fortement odorant, en raison de son seuil olfactif particulièrement bas (0,25 ppb Dunod, 2005¹ – $0,8 \times 10^{-3}$ à 6×10^{-3} ppb, Clanton et Schmidt, 2000)².

Les quantités d'isopropylmercaptan retenues sont issues des scénarios de deux bilans masses réalisés par la Société Lubrizol et fournis au CODERST (cf. Tableau 1) :

- 1^{er} bilan massique, associé d'une hypothèse de performance du traitement des émissions atmosphériques de 20% d'efficacité d'abattement sur les mercaptans (RSH) [CODERST, Février 2013],
- 2^{ème} bilan massique, cette efficacité est portée à 50% [CODERST, Mai 2013].

Tableau 1 : Masses d'isopropylmercaptan émis retenues par l'INERIS

Désignation	Hypothèse d'efficacité de la Socrematic	Quantités maximales d'isopropylmercaptan émis
Bilan masse 1 (CODERST, Février 2013)	20% sur les RSH	431 kg
Bilan masse 2 (CODERST, Mai 2013)	50% sur les RSH	214 kg

Socrematic = unité d'abattage à l'eau

A partir d'une analyse des données disponibles, l'INERIS a fait des propositions en termes de répartition temporelle de l'émission de ces quantités. Elles sont construites sur les choix et hypothèses communes suivantes :

1. Une principale fenêtre d'émission dans l'atmosphère entre le 21/01/13 à 8h00 du matin (première augmentation des concentrations de mercaptan mesurées à l'émission de la cheminée par Lubrizol avant la panne de

¹ DUNOD, Pollutions olfactives : Origines, législation, analyse, traitement ; ADEME

² C.J. Clanton, D.R. Schmidt, 2000, Sulfur compounds in Gases from stored manure, American Society of Agricultural Engineers, Vol 43(5):1229-1239.

l'analyseur) et le 22/01/13 à 22h00 (dernières mesures réalisées à l'émission de la cheminée par l'Apave pour Lubrizol). L'hypothèse, formulée par l'INERIS à partir de ces informations, est que 99,95 % de la masse totale a été émise avant le 22/01/13 à 22h00.

2. Une température d'émission estimée par l'INERIS à environ 30°C.
3. Une hauteur de cheminée de 13 m avec un diamètre de 50 cm et localisée à 1,059379° de longitude Ouest et 49,435727° de latitude Nord
4. Un débit volumique des rejets gazeux estimé par l'INERIS à partir d'un croisement des valeurs horaires des débits volumiques mesurés par Lubrizol [exploitation par l'INERIS d'un fichier de mesures Lubrizol transmis par DREAL HN] et des trois mesures ponctuelles de l'Apave réalisées le 22/01/13 entre 19h et 22h [mesures réalisées par l'Apave pour Lubrizol et transmises à l'INERIS par DREAL HN]. Un facteur multiplicatif proche de 2 (1,95) a été appliqué par l'INERIS aux valeurs de débits mesurées par Lubrizol, pour se situer dans le cas le plus défavorable de débit d'émission.

2.2 VARIATIONS TEMPORELLES DES EMISSIONS

Les mesures indicatives des concentrations de mercaptans (somme des R-SH) réalisées ponctuellement à l'émission par Lubrizol³ ont été utilisées par l'INERIS pour faire converger les flux horaires avec les quantités d'isopropylmercaptan issues des bilans masse.

Deux scénarios d'évolution temporelle des émissions d'isopropylmercaptan ont été proposés :

- **Scénario 1** : On considère que les valeurs maximum détectables (valeurs à saturation des tubes colorimétriques) sont des valeurs vraies. Les concentrations mesurées à l'aide des tubes colorimétriques ont été considérées en relatif.
- **Scénario 2** : On reconstitue des dépassements du seuil de saturation des tubes colorimétriques. Les valeurs absolues des concentrations (hors saturations) ont été utilisées et les valeurs des concentrations à saturation ont été extrapolées afin d'atteindre la masse d'isopropylmercaptan émis. Il a été considéré que 79% des mercaptans mesurés par les tubes Draëger étaient composés d'isopropylmercaptan. Ce pourcentage correspond au ratio des quantités émises d'après le bilan masse.

On notera que le scénario 2 aboutit à des pics plus importants et à des valeurs plus basses le reste du temps.

³ Ces mesures ont été réalisées à l'aide de tubes colorimétriques (Draëger /Mesure indicative/ Gamme 0-100 ppm de R -SH) entre le 21/01/13 à 8h00 et le 22/01/13 à 22h00 (58 valeurs mesurées) [données Lubrizol transmises à l'INERIS par DREAL HN]. Lors de ces mesures, il a été relevé sept pics entre le 21/01/13 à 20h et le mardi 22/01/13 à 7h00 correspondant à la saturation des tubes.

La prise en compte de ces hypothèses donne les valeurs horaires de d'ébits volumique et massique suivants pour une masse initiale de 431kg (cf. Figure 1 et Figure 2 et Annexe).

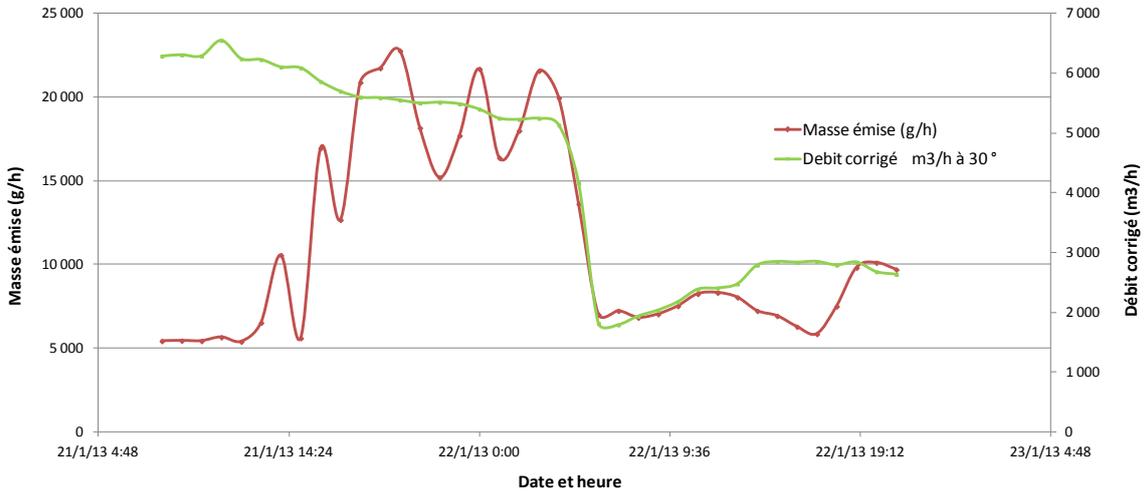


Figure 1 : Proposition d'évolution temporelle de la masse d'isopropylmercaptan émise sur 38 heures à partir du 21 Janvier 08:00 (heure locale) et du débit volumique pour le scénario 1 associé à une masse de 431kg d'isopropylmercaptan

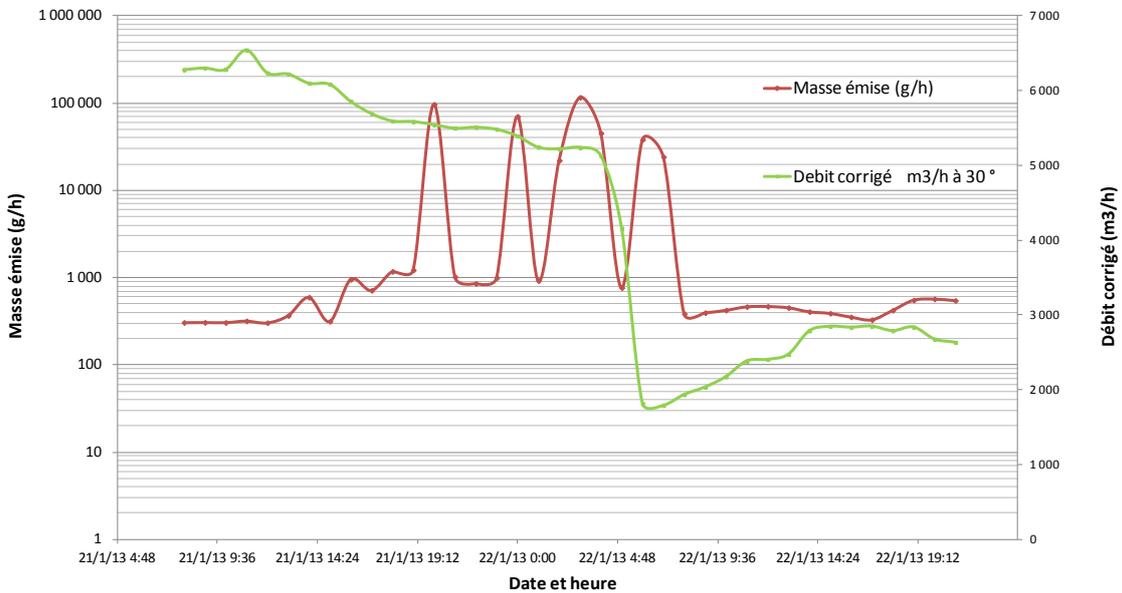


Figure 2 : Proposition d'évolution temporelle de la masse d'isopropylmercaptan émise sur 38 heures à partir du 21 Janvier 08:00 (heure locale) et du débit volumique pour le scénario 1 associé à une masse de 431kg d'isopropylmercaptan

Les évolutions temporelles des émissions obtenues en appliquant ces deux scénarios au deuxième bilan masse retenu sont similaires mais les grandeurs

moyennes et maximales horaires résultantes diffèrent (cf. Annexe). Elles sont présentées dans le tableau de synthèse ci-dessous (cf. Tableau 2) et comparées avec les hypothèses à flux constant.

Tableau 2 : Synthèse des grandeurs moyennes et maximum horaires résultantes des différents scénarios

Scénario	Quantité maximale d'isopropylmercaptan émise sur la période (kg)	Période d'émission (h)	Flux horaire moyen (kg/h)	Débit volumique moyen (m ³ /h) à 25°C	Concentrations à l'émission à 25°C			
					Moyenne		Maximum	
					ppm	g/m ³	ppm	g/m ³
Du CODERST 12/02/13 retenu par Ineris	431	2h30 entre le 21/01 à 20h et le 22/01 à 8h30	34,5	2 700	4 102	12,6	4 102	12,6
Scénario 1 d'évolution temporelle	431	38h entre le 21/01/13 8h00 et le 22/01/13 22h00	11,3	4 256	855	2,6	1 343	4,1
Scénario 2 d'évolution temporelle	431	38h entre le 21/01/13 8h00 et le 22/01/13 22h00	11,3	4 256	855	2,6	7 242	22,2
Du CODERST 14/05/13 retenu par Ineris	214	12h30 entre le 21/01 à 20h et le 22/01 à 8h30	17,1	2 700	2 036	6,3	2 036	6,3
Scénario 1 d'évolution temporelle	214	38h entre le 21/01/13 8h00 et le 22/01/13 22h00	5,6	4 256	424	1,3	667	2,04
Scénario 2 d'évolution temporelle	214	38h entre le 21/01/13 8h00 et le 22/01/13 22h00	5,6	4 256	424	1,3	3 418	10,5

3. COUPLAGE DISPERSION DU NUAGE ODORANT / PLAINTES

3.1 MODELISATIONS DU NUAGE ODORANT - METHODOLOGIE

Le scénario d'émission considéré pour la réalisation de la modélisation du nuage odorant est basé sur le premier bilan masse du CODERST de février 2013 et sur le scénario 1 de répartition temporelle (cf. Tableau 1 et Tableau 2). La masse émise en isopropylmercaptan (75-33-2) considérée s'élève donc à 431 kg, elle est la plus élevée estimée [CODERST, Mai 2013].

3.1.1 DOMAINES D'ETUDE

Des simulations de dispersion du panache ont été réalisées sur deux grands domaines avec des outils distincts mais complémentaires. Ces deux domaines sont :

- un large domaine englobant la France métropolitaine et le sud de l'Angleterre ; dénommé domaine « grande échelle »,
- un domaine local de 20 km par 20 km englobant l'agglomération de Rouen et centré sur l'usine de Lubrizol ; dénommé domaine « échelle locale ».

Domaine « grande échelle »

Le modèle numérique utilisé pour le domaine « grande échelle » est le modèle de chimie transport CHIMERE⁴ développé par l'INERIS et le Centre National de Recherche Scientifique (CNRS).

Cet exercice de modélisation s'appuie sur la procédure qui alimente CHIMERE dans le cadre de PREV'AIR⁵ pour établir à J+0 une prévision de la qualité de l'air à haute résolution sur la France.

La modélisation de la dispersion a été effectuée à une résolution de 2,5 km.

Domaine « échelle locale »

Le modèle utilisé est le modèle de type lagrangien SPRAY⁶ développé par ARIA Technologies. Les paramètres météorologiques sont recalculés par le préprocesseur Micro Swift qui permet la reconstruction d'un champ de vent moyen vérifiant la loi de conservation de la masse, lui-même diagnostiqué à l'aide de corrections analytiques induites par la présence d'obstacles (bâtiments).

⁴ CHIMERE est un code informatique qui réunit un ensemble d'équations représentant le transport et la chimie d'espèces chimiques, et qui permet de quantifier l'évolution d'un panache de polluants en fonction du temps sur différents domaines (de l'urbain au continental). À partir de données de météorologie et de flux d'émissions, CHIMERE permet de calculer des champs tridimensionnels de concentrations de polluants dans l'atmosphère. De par les données d'entrée utilisées, le nombre d'équations à résoudre et la physico-chimie qui y est représentée, CHIMERE est un modèle méso-échelle c'est-à-dire simulant la troposphère (de la surface à 20 hPa, 10 km d'altitude) pour une résolution horizontale de 1 à 100 km et sur des domaines d'étude allant de la ville au continent.

⁵ www.prevoir.org

⁶ SPRAY: modèle tridimensionnel lagrangien pour la dispersion de panaches atmosphériques

La modélisation de la dispersion a été effectuée à une résolution de 75 m.

3.1.2 DONNEES METEOROLOGIQUES

Domaine « grande échelle »

Les données météorologiques utilisées en entrée pour la modélisation de dispersion « grande échelle » sont issues du modèle AROME⁷ de Météo France, 2,5 km de résolution, et développé spécifiquement pour capturer des phénomènes météorologiques de petite échelle. AROME est alimenté par les prévisions de plus grande échelle opérées par le modèle ARPEGE⁸ de Météo France et a donc comme objectif de raffiner celles-ci sur la France notamment pour reproduire des phénomènes locaux, complexes et potentiellement dangereux (effets liés au relief, brise, brouillard, îlot de chaleur urbain, etc.).

Les prévisions d'AROME s'appuient sur un large réseau d'observations (stations de surface, radars doppler, radiosondages, satellites, etc.) qui fournit des mesures assimilées dans le modèle afin de mieux représenter son état initial.

Les données AROME au pas de temps horaire et en trois dimensions, sont issues de la prévision de 00:00 TU pour chacun des jours simulés.

Domaine « échelle locale »

La modélisation de dispersion « échelle locale » a été effectuée sur la base de données météorologiques quart-horaires. Pour ce faire, une reconstruction de la météorologie du site a été réalisée en couplant les données quart-horaires de la station météorologique de surface d'Air Normand (située à Grand Quevilly) et les profils verticaux horaires du modèle AROME. En effet, ce couplage permet l'obtention d'une meilleure adéquation entre dispersion du nuage odorant et les plaintes *versus* l'utilisation de données météorologiques horaires.

3.2 EVOLUTION SPATIO-TEMPORELLE DES PLAINTES

3.2.1 RECENSEMENT DES DONNEES DISPONIBLES

De nombreuses plaintes de la part de la population ont été recueillies, en raison de la présence de mauvaises odeurs, de maux de tête, de nausées ou de manifestations irritatives.

Les données de plaintes disponibles et transmises à l'INERIS sont celles d'Air Normand et des CAPTV (par le biais de l'InVS), soit un total de 289 plaintes, réparties comme suit :

- 238 plaintes relevées par Air Normand, entre lundi 21 janvier à 8 h et mardi 22 janvier à 3 h du matin, localisées majoritairement sur la région de Haute-Normandie et quelques unes en Ile-de-France. L'heure de gêne ainsi que l'adresse exacte des plaintes ont été renseignées,

⁷ AROME (Météo France) : modèle de prévision météorologique haute résolution

⁸ ARPEGE (Météo France) : modèle de prévision météorologique pour l'échelle globale.

- 51 appels recensés par les CAPTV (données Sicap⁹), entre lundi 21 janvier à 17h30 et le mardi 22 janvier à 22h30, localisés sur les régions de Haute-Normandie, de Picardie et d'Île-de-France. L'heure d'appel ou bien l'heure de gêne ainsi que l'adresse exacte (ou au moins les communes d'origine des plaintes) ont été renseignées.

Remarques : Lubrizol a reçu 70 appels entre le 21 janvier (10h50) et le mardi 22 janvier, de la part de riverains mais également des mairies et industries avoisinantes. Ces appels ne sont pas pris en compte dans cette étude car il n'est pas possible de distinguer les appels ayant pour origine une gêne ressentie, des appels résultant de la diffusion de l'information sur l'origine des odeurs.

Les pompiers de Paris ont également reçu un nombre important d'appels (plus de 10 000) qui n'ont pas été intégrés dans l'étude.

3.2.2 GEOLOCALISATION A LA COMMUNE ET A L'IRIS

Pour l'ensemble des 238 plaintes recueillies auprès d'Air Normand, une relocalisation des plaintes, recensées initialement à l'échelle de la rue, a été effectuée pour passer à l'échelle de l'IRIS¹⁰. Cette transposition à l'IRIS permet de préserver l'anonymat des plaignants tout en gardant un degré fin d'information. En effet, si les plaintes n'avaient été relocalisées qu'à l'échelle de la commune, cela se serait accompagné d'une perte d'information notamment pour localiser les plaintes dans une commune étendue comme Rouen, par exemple.

Pour les 51 plaintes recueillies par l'InVS/CAPTV, ces dernières n'ont pas pu être relocalisées à l'échelle de l'IRIS car elles ont été, par défaut, enregistrées à l'échelle de la commune.

La Figure 3 représente la distribution des plaintes reçues entre le lundi 21 janvier 8h00 et le mardi 23 janvier 22h30.

⁹ Sicap : Système d'information commun des CAPTV

¹⁰ IRIS : « Ilots Regroupés pour l'Information Statistique ». En 1999, l'INSEE réalise un découpage du territoire en mailles appelées « IRIS » de taille homogène d'environ 2 000 habitants, pour permettre la diffusion de données infra-communales.

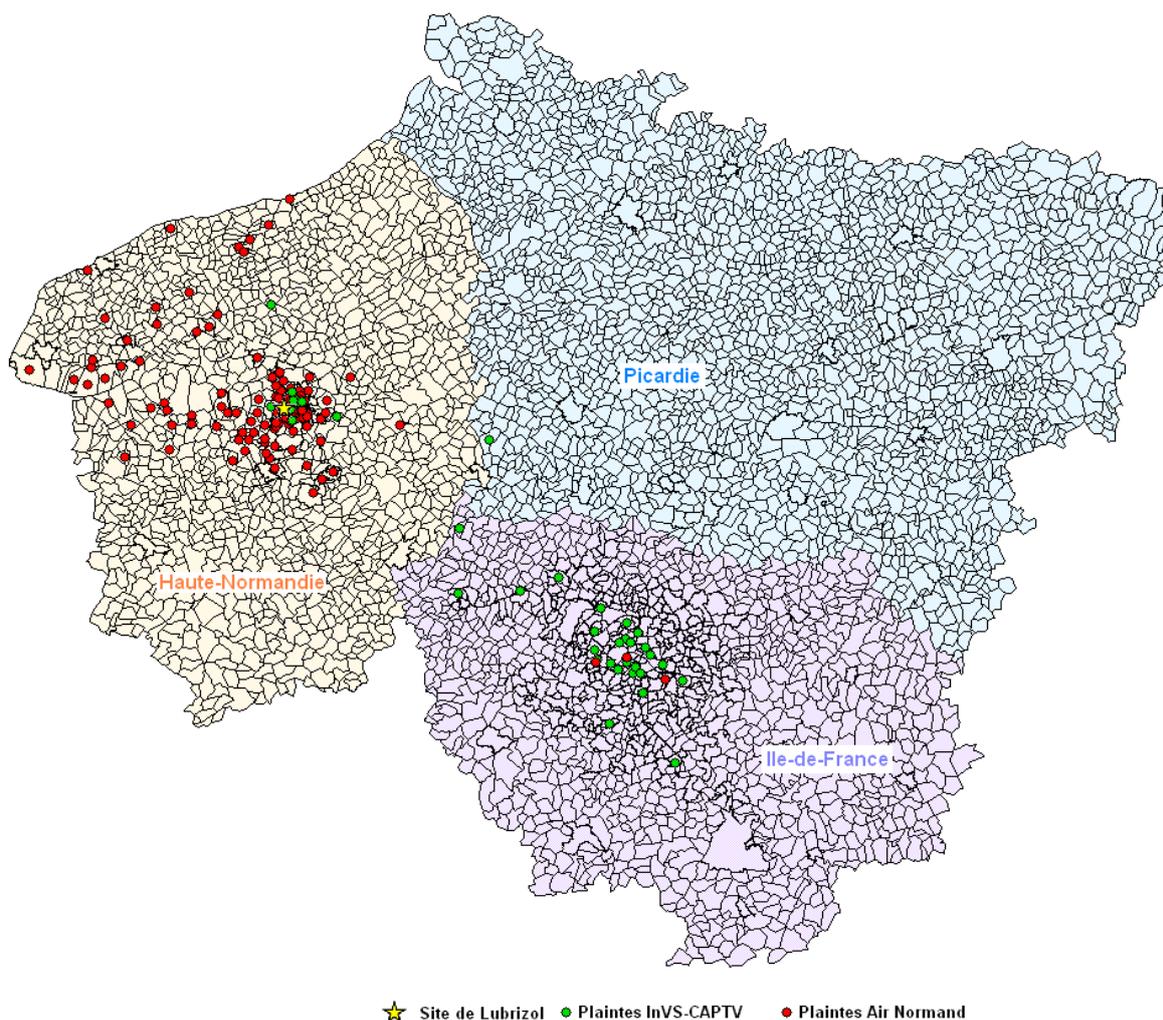


Figure 3 : Localisation des plaintes reçues par Air Normand et les CAPTV du lundi 21 janvier au matin au mardi 22 janvier en soirée (Découpages communal et régional– logiciel *MapInfo 10.0*)

Les plaintes se distribuent majoritairement en Haute-Normandie avec une forte concentration autour de Rouen et des communes voisines, ainsi qu'au niveau de Paris et de sa proche banlieue.

3.3 RESULTATS DU COUPLAGE DISPERSION DES REJETS D'ISOPROPYLMERCAPTAN / PLAINTES

Les modélisations « grande échelle » et « échelle locale » de la dispersion du nuage ont été superposées à la chronologie d'apparition des plaintes entre le lundi 21 janvier 8 h et le mardi 22 janvier 22 h.

Remarque : Un léger décalage entre le passage du nuage de dispersion odorant et l'apparition d'une plainte peut être constaté. Il peut être imputable aux incertitudes de la modélisation ou au décalage du temps passé entre le ressenti de la gêne et la prise de décision pour la plainte.

3.3.1 RESULTATS « GRANDE ECHELLE » ET ANALYSE

Pour cette modélisation, la limite de représentation du nuage de dispersion a été fixée à 10% du seuil olfactif le plus bas de l'isopropylmercaptan, de 0,006 ppb [Clanton et Schmidt, 2000]¹¹. Des extraits¹² de cette modélisation à « grande échelle » sont présentés en Figure 4.

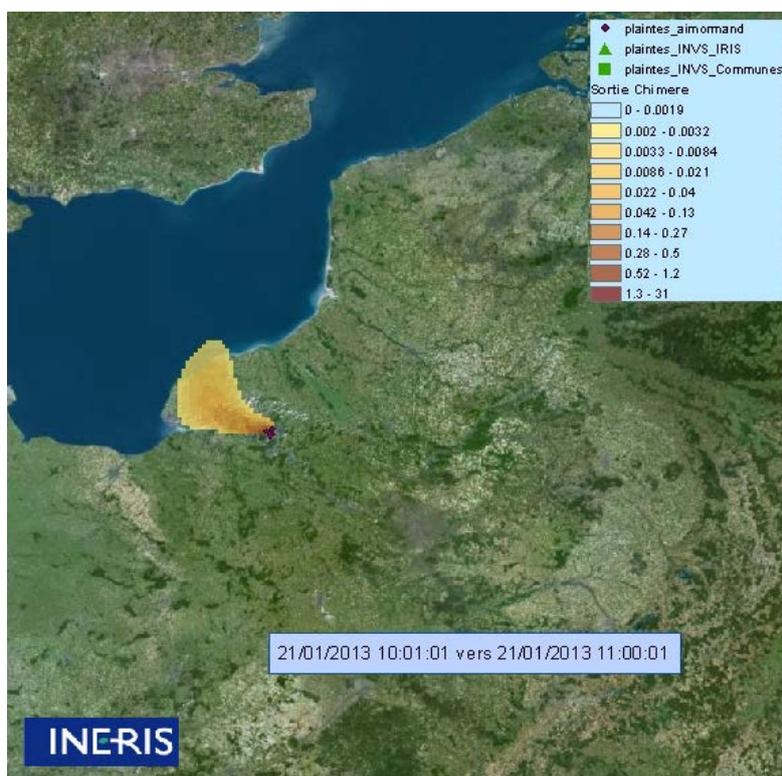
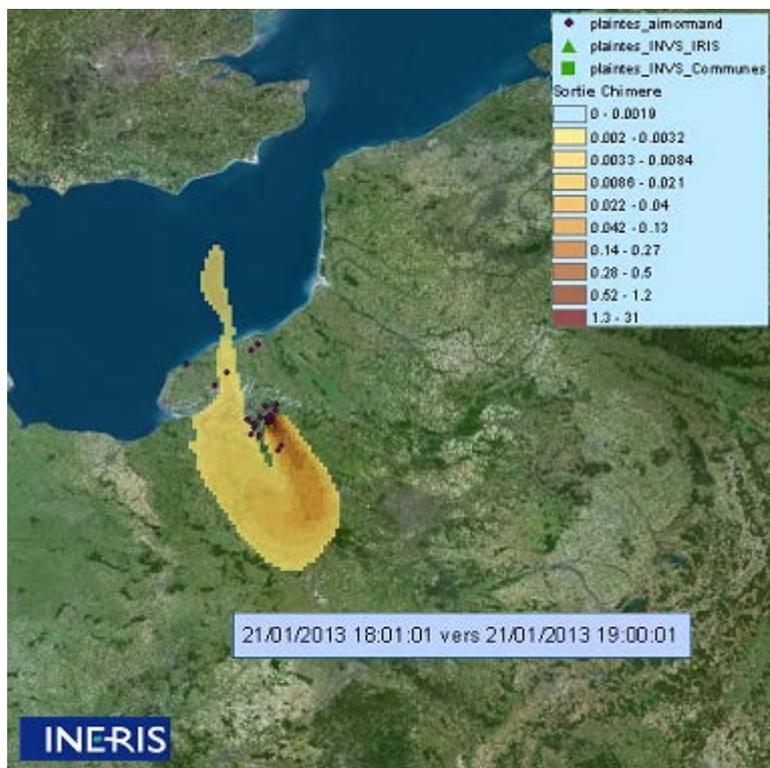
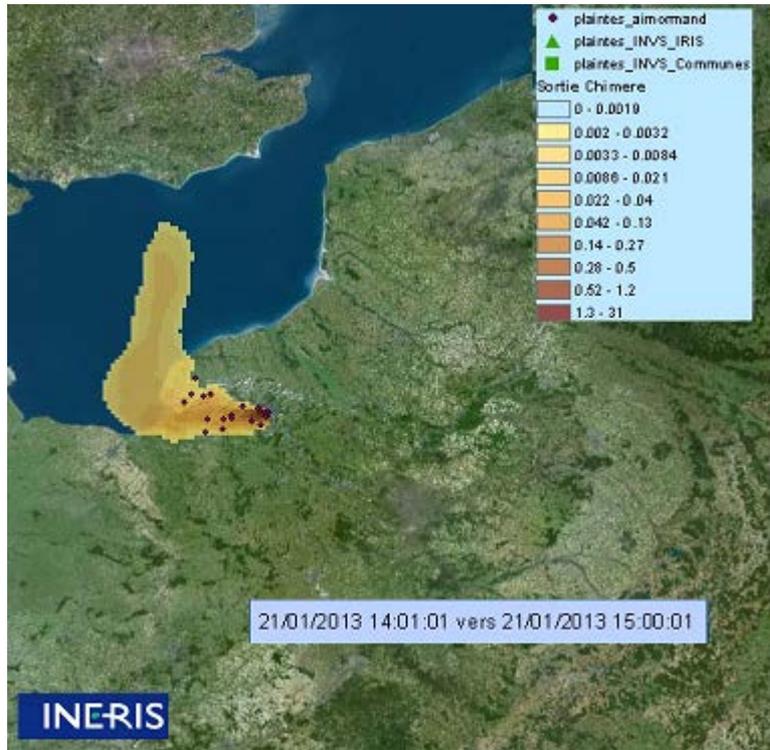
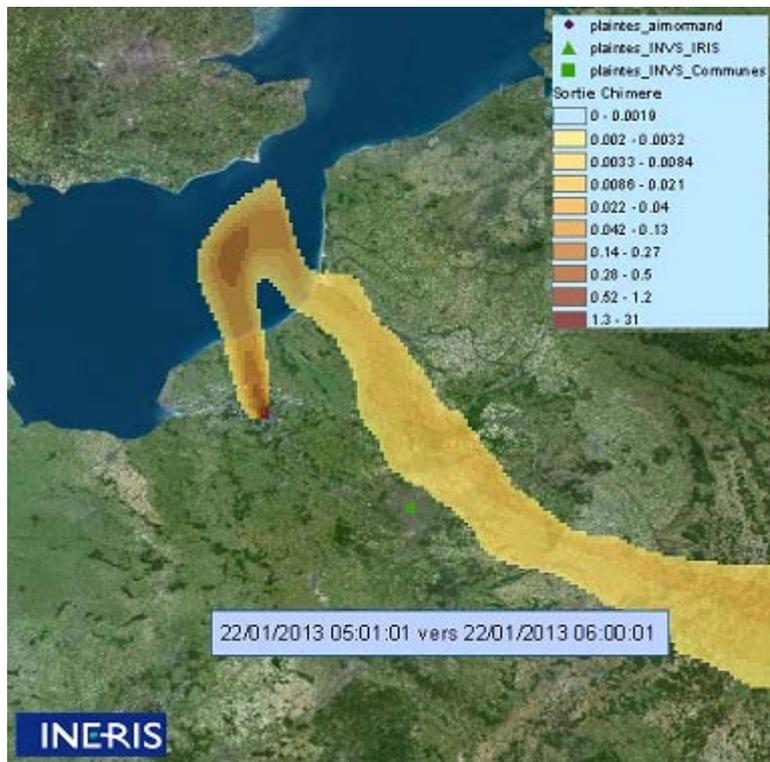
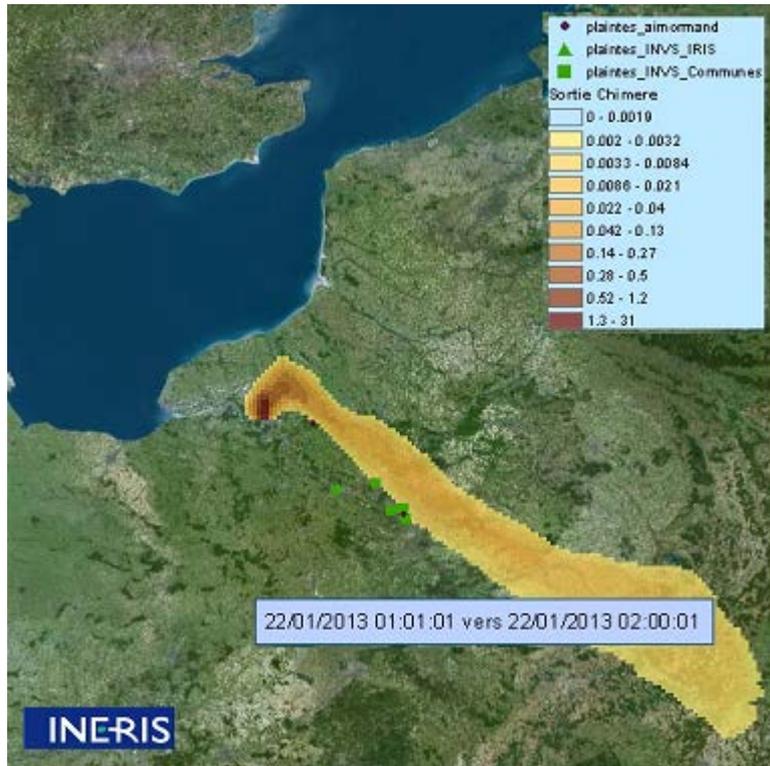


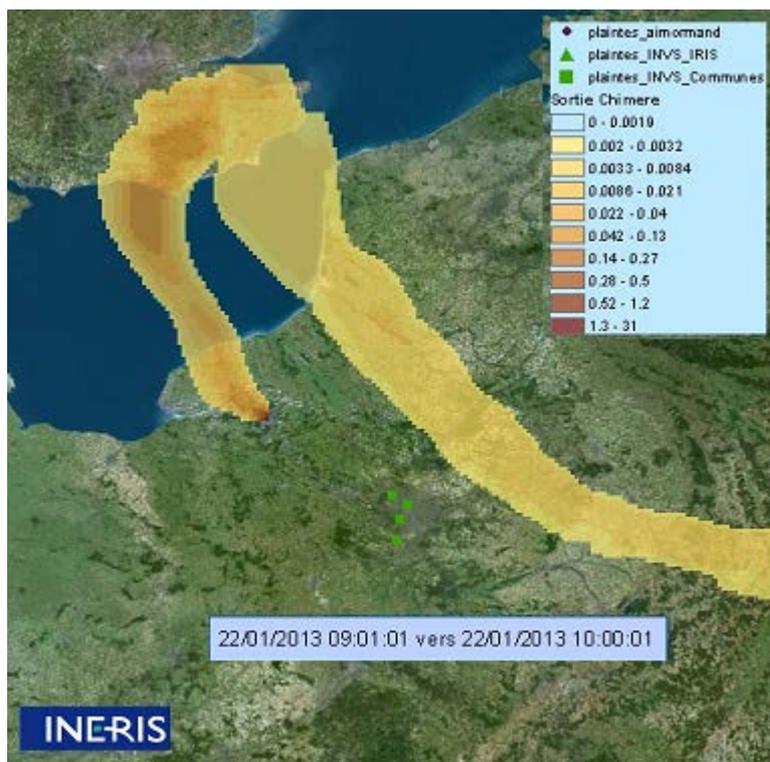
Figure 4 : Evolution de l'étendue spatiale du panache et des sources de plaintes entre le 21 Janvier 10:00 et le 22 Janvier 10:00 (TU) à grande échelle. Pas de temps horaire, concentrations en isopropylmercaptan en ppb

¹¹ C.J. Clanton, D.R. Schmidt, 2000, Sulfur compounds in Gases from stored manure, American Society of Agricultural Engineers, Vol 43(5):1229-1239.

¹² Ces extraits sont issus d'une animation réalisée par l'INERIS et visible sur le site : <http://www.ineris.fr/dossiers-thematiques-ineris/node/1652/1652>







Les résultats des simulations avec le modèle de dispersion à grande échelle CHIMERE, développé par l'INERIS et le CNRS sont en accord avec ceux du modèle de PERLE mis en œuvre par Météo France. Les Figure 5 et Figure 6 illustrent le comportement du panache à 0h T U le 22 janvier pour les deux modèles.

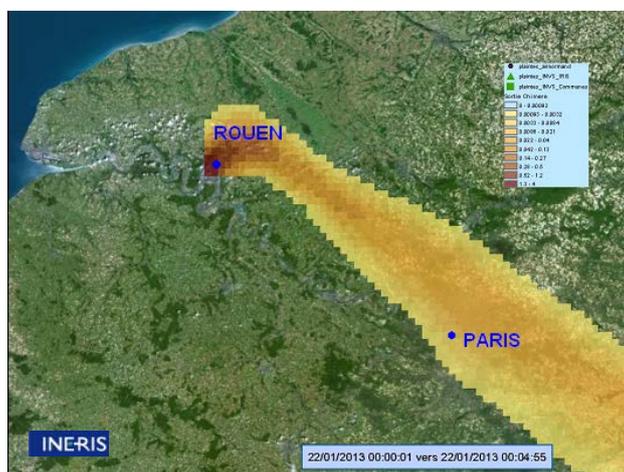


Figure 5 : Etat de dispersion du panache de rejets issu du site Lubrizol à 00:00 (TU) le 22 janvier 2013_Modèle CHIMERE (INERIS et CNRS)

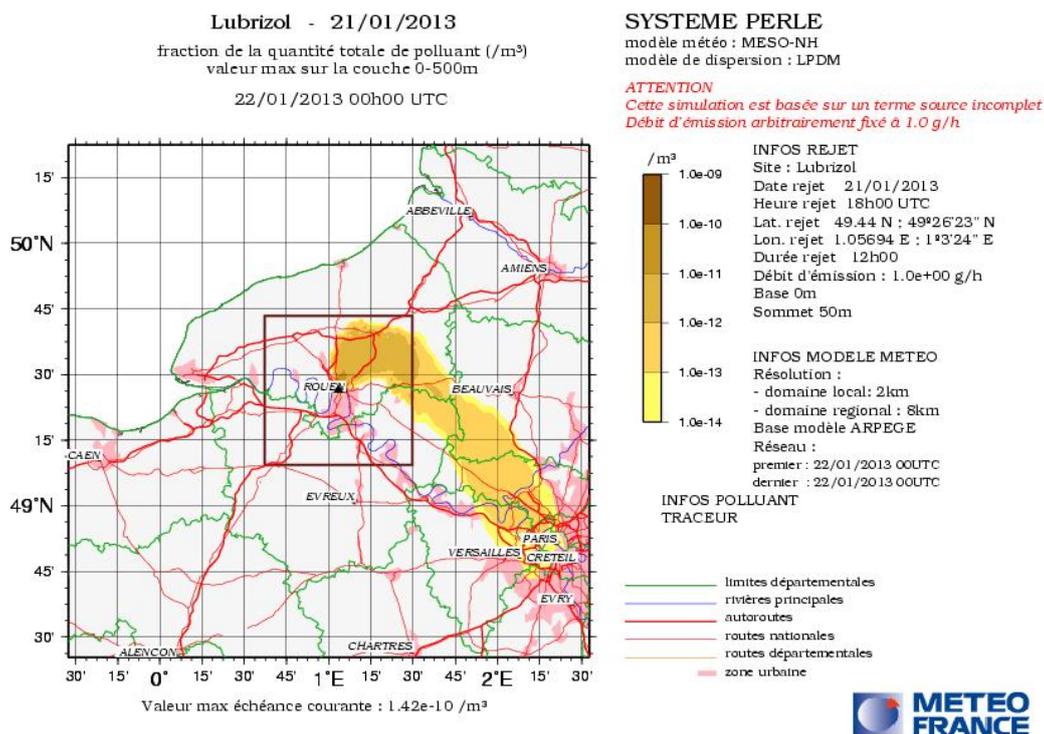


Figure 6 : Etat de dispersion du panache de rejets issu du site Lubrizon à 00:00 (TU) le 22 janvier 2013_Modèle PERLE (Météo France)

Remarque : le terme source utilisé par Météo France est unitaire, les niveaux de concentrations ne peuvent donc pas être comparés avec ceux issus des simulations avec le modèle CHIMERE de l'INERIS et du CNRS.

En fixant la valeur basse de l'échelle des concentrations visualisées à 10% de la valeur du seuil de perception retenu soit $6 \cdot 10^{-4}$ ppb, la comparaison des cartographies obtenues avec la géolocalisation des plaintes est cohérente : arrivée du panache odorant sur Paris vers minuit heure locale puis dans la matinée du 22 janvier pour le sud de l'Angleterre. Les appels et le passage du panache concordent jusqu'à 6h du matin le 22 janvier 2013, heure à laquelle le débit massique émis par Lubrizon a déjà fortement chuté (cf. Figure 1). Après 6h du matin, des plaintes sur Paris sont constatées alors que le nuage se dirige plus au nord de la France. Ces appels sont sans doute dus à la concomitance entre les heures de réveil de la population sur Paris et la rémanence des odeurs dans les logements.

La confrontation des résultats de simulations avec la répartition spatiale et temporelle des plaintes permet donc de conforter les hypothèses retenues pour la reconstruction du panache odorant, quelles que soient les hypothèses de bilan massique de mercaptans retenues.

3.3.2 RESULTATS « ECHELLE LOCALE » ET ANALYSE

Des extraits¹³ de cette modélisation à « échelle locale » sont présentés en Figure 7.

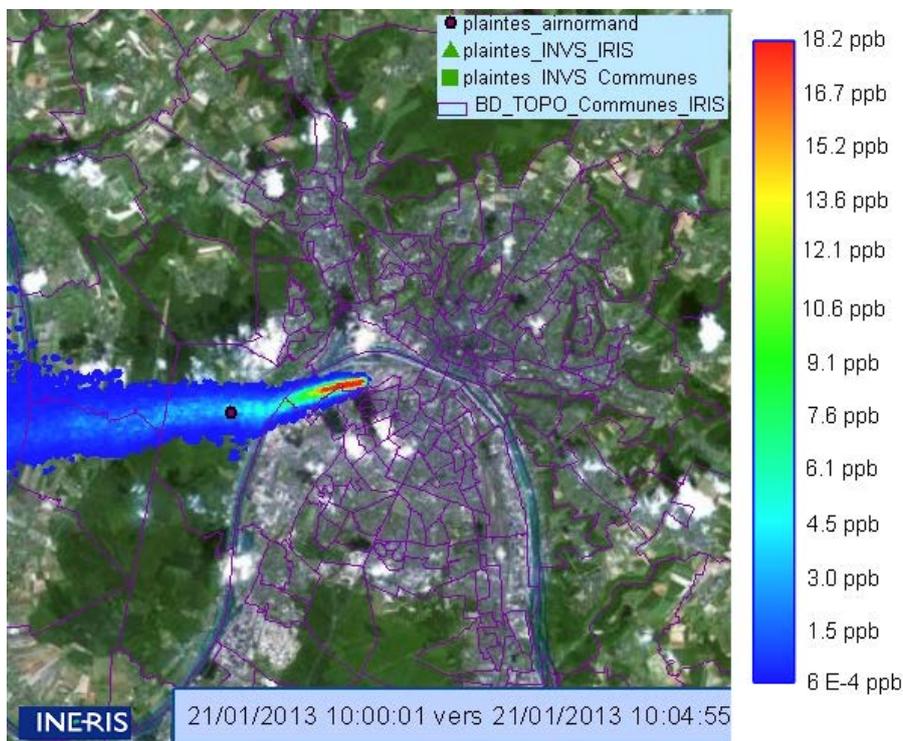
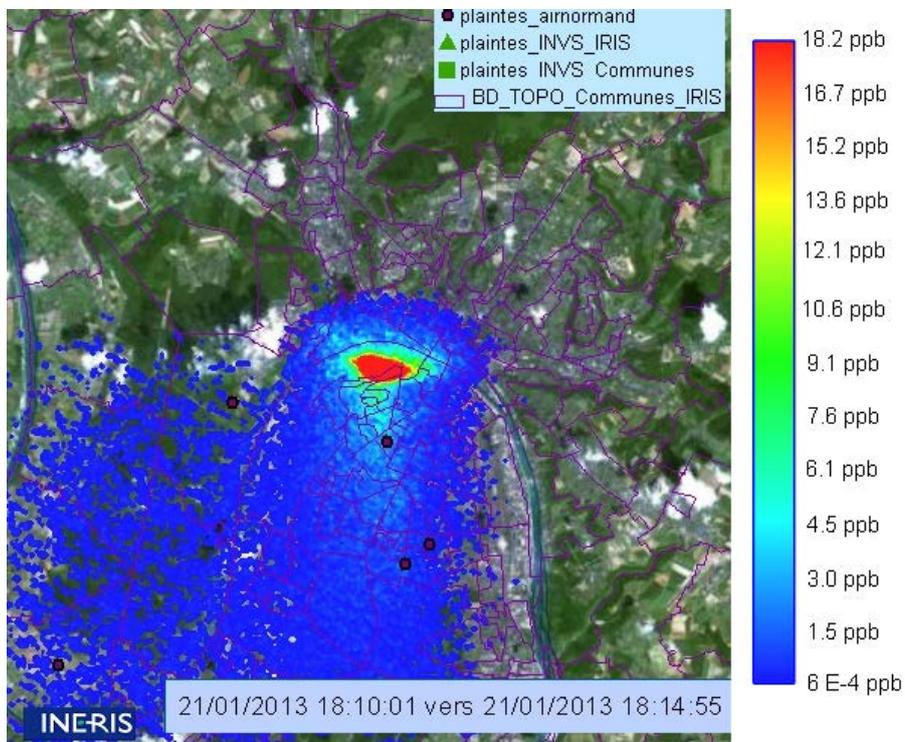
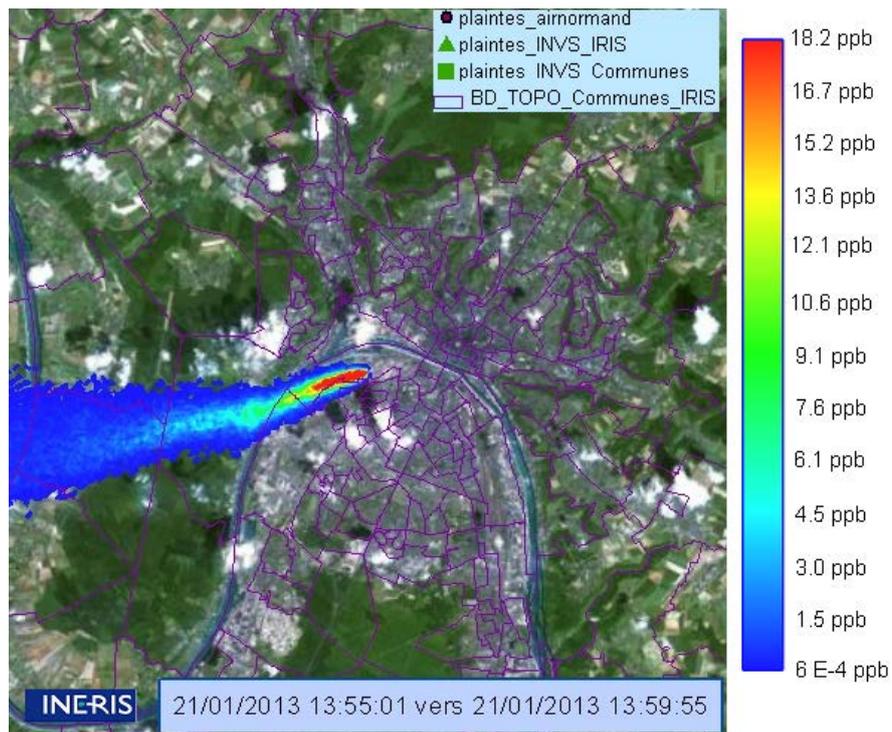
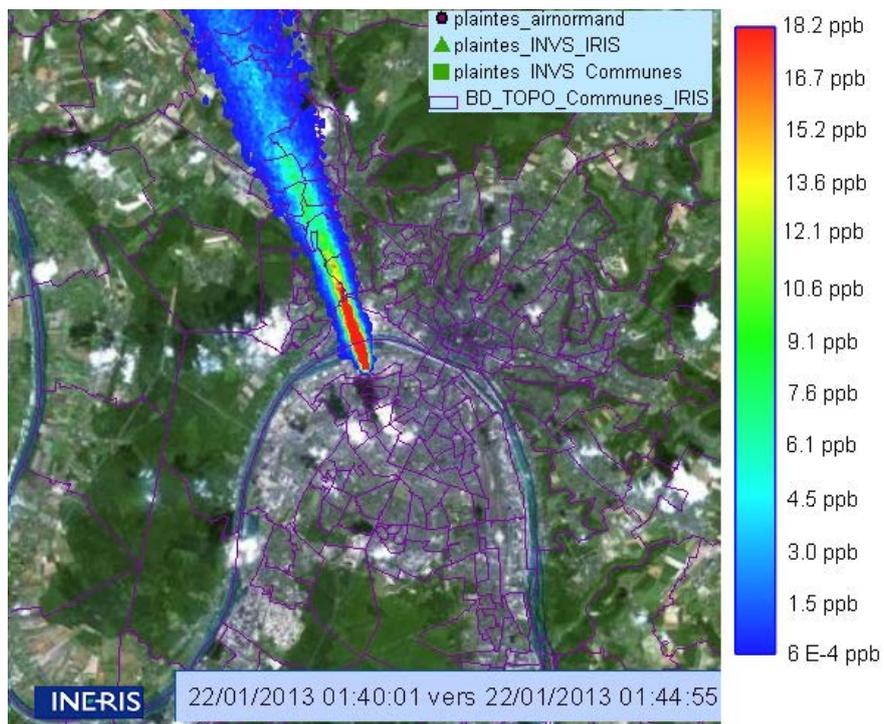
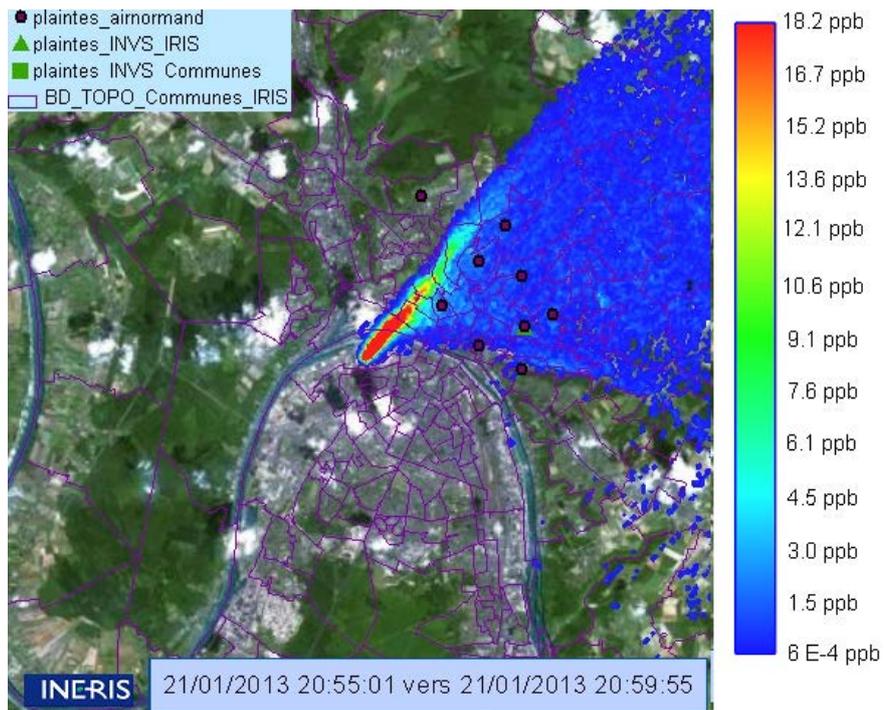
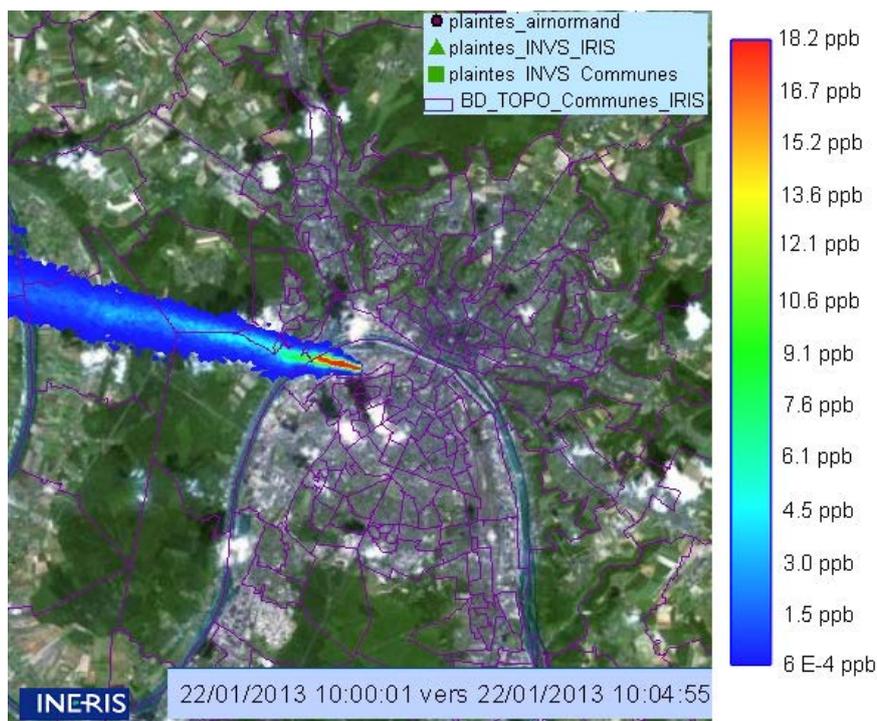


Figure 7 : Evolution de l'étendue spatiale du panache et des sources de plaintes entre le 21 Janvier 10:00 et le 22 Janvier 10:00 (TU) à l'échelle locale. Pas de temps quart-horaire, concentrations d'isopropylmercaptan en ppb

¹³ Ces extraits sont issus d'une animation réalisée par l'INERIS et visible sur le site : <http://www.ineris.fr/dossiers-thematiques-ineris/node/1652/1652>







Il convient de noter que les fluctuations de la météorologie à l'échelle locale influencent de manière significative la dispersion du panache. La reconstruction du panache sur la totalité de la période est donc particulièrement difficile pour cette échelle en raison du changement important de la direction du vent (360°).

Aussi, une bonne corrélation entre le nuage odorant et les plaintes est observée pour la soirée du 21 janvier 2013, à l'inverse de l'après-midi. L'étalement du nuage de dispersion entre 18h et 19h sur la commune de Rouen peut alors expliquer le pic d'appels lors de ce créneau horaire.

3.4 BILAN DU COUPLAGE

Les modélisations à « grande échelle » et à « échelle locale » reflètent une situation de rotation du vent de 360 degrés en 24 h qui montrent que toutes les directions autour du site ont été impactées entre le 21 et le 22 janvier, expliquant la dispersion du nuage vers Paris et jusqu'au sud l'Angleterre.

L'exercice de superposition des plaintes à la dispersion du nuage odorant a permis :

- de confirmer l'origine des nuisances ressenties au regard de l'évènement accidentel,
- de conforter la fiabilité de la modélisation et des hypothèses adoptées,
- d'affiner les données d'entrée de la modélisation à l'échelle locale en augmentant la résolution temporelle des données météorologiques d'un pas de temps horaire à un pas de temps quart-horaire.

4. EVALUATION DES RISQUES SANITAIRES ASSOCIES

Le site de Lubrizol se situe dans la zone industrialo-portuaire de Rouen, au sud-Ouest de la ville, près des zones résidentielles. Au regard de la dispersion du nuage odorant et des plaintes enregistrées, les populations impactées par ce nuage sont nombreuses.

Ce chapitre a donc pour objectif d'évaluer les risques sanitaires associés à la dispersion du nuage gazeux suite à l'accident de Lubrizol, si toutefois les informations toxicologiques disponibles le permettent.

Rappel : l'étude porte sur les événements ayant eu lieu entre le lundi 21 janvier 8h00 et le mardi 22 janvier vers 22h00, et ne traite aucunement de l'étape de la neutralisation de la réaction.

4.1 IDENTIFICATION DES COMPOSES POTENTIELLEMENT EMIS DURANT LES 24 A 48 PREMIERES HEURES

Pour rappel, l'accident ayant eu lieu à Lubrizol le lundi 21/01/2013 au matin résulte d'une décomposition thermique du ZDDP (di-alkyl dithiophosphate de zinc) dont le mécanisme est illustré à la Figure 8. [CODERST, Mai 2013, citation de la thèse de C. Minfrey, 2004].

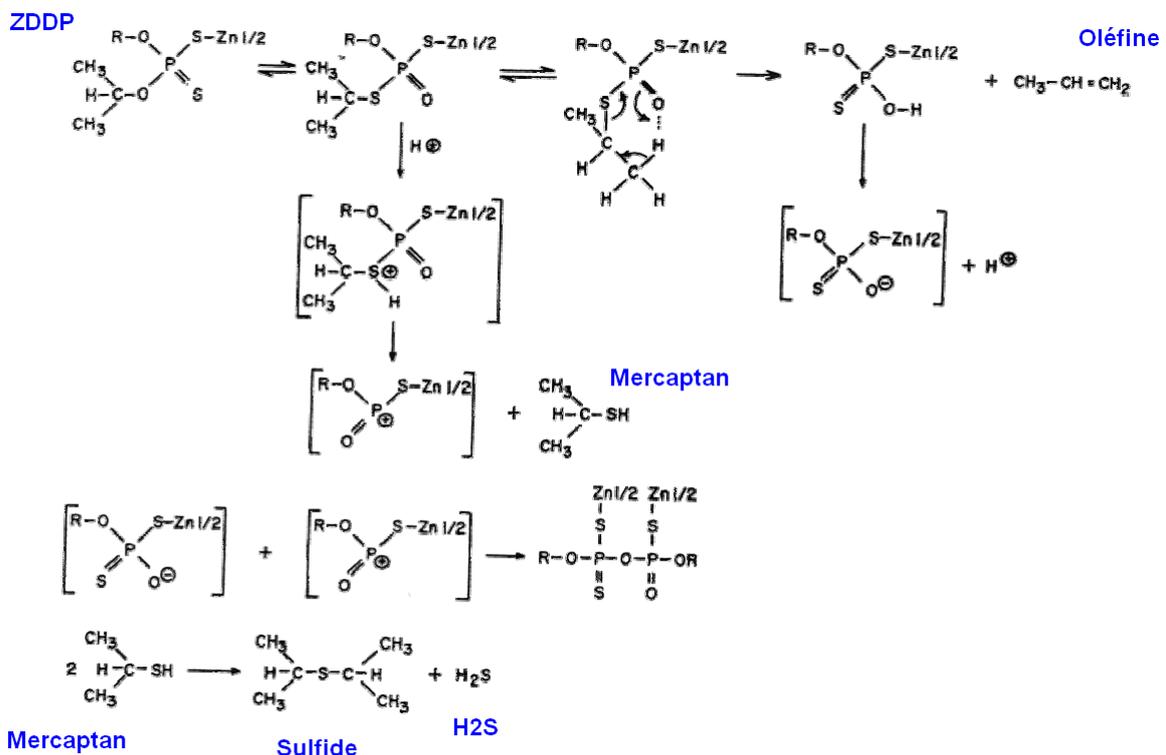


Figure 8 : Mécanisme de décomposition thermique du ZDDP, (Dickert et Rowe, 1967)

Au regard du schéma de décomposition du ZDDP, les composés ou familles de composés en découlant comprennent [CODERST, Mai 2013] :

- des composés individualisés : propène (115-07-1), diisopropyl sulfide (625-80-9), sulfure d'hydrogène (7783-06-4),
- des familles de composés : propanethiol mercaptan, méthyl-pentène, diméthyl-butène, méthyl-pentane thiol.

Dans le cadre d'une évaluation des risques sanitaires il n'est pas possible, en pratique, de considérer des familles de composés, dans leur complexité, aussi pour chaque famille identifiée les composés individualisés ont été considérés. Il s'agit pour la famille des :

- propanethiol mercaptan : 1-propanethiol (107-03-9) et 2-propanethiol également nommé isopropylmercaptan (75-33-2),
- méthyl-pentène : 2-méthyl-1-pentène (763-29-1), 4-méthyl-1-pentène (691-37-2),
- diméthyl-butène : 3,3-diméthyl-1-butène (558-37-2), 2,3-diméthyl-1-butène (563-78-0),
- méthyl-pentane thiol : 2-méthylpentane-2-thiol (1633-97-2), 4-méthylpentane-2-thiol (1639-05-0), 3-méthylpentane-3-thiol (1639-03-8).

Il convient de préciser que l'H₂S n'a pas été retenu pour l'évaluation des risques sanitaires, considérant les informations apportées par la société Lubrizol [CODERST, Mai 2013] :

- l'utilisation des tubes colorimétriques comme indicateurs de présence d'H₂S sur le site de Lubrizol n'a pas mis en évidence de rejets de ce type, à l'exception d'une valeur à 4 ppm le lundi 21 janvier à 10h25 (confirmée à 11h par des analyses chromatographiques ; valeur inférieure à la valeur limite d'émission imposée par l'arrêté préfectoral du 20/08/2006)
- aucun des détecteurs fixes présents sur les unités de production de l'usine n'a atteint son seuil de déclenchement (1^{er} seuil : 5 ppm d' H₂S – 2^{ème} seuil : 10 ppm d'H₂S).
- l'efficacité d'abattement de l'H₂S par l'installation Socrématic (unité de traitement à l'eau) a été documentée.

4.2 EVALUATION DES EXPOSITIONS

Au regard de la modélisation et des différents scénarios envisagés pour le terme-source, les concentrations d'expositions maximales pour l'isopropylmercaptan, estimées par l'INERIS (à proximité du point d'émission, soit à 100 m de Lubrizol) sont recensées dans le Tableau 3 ci-dessous :

Tableau 3 : Estimation des concentrations d'expositions maximales pour l'isopropylmercaptan selon les différents scénarios envisagés

Nom	Quantité d'isopropylmercaptan (kg)	Scenario 1	Scenario 2
Bilan massique 1 (CODERST, Février 2013)	431	3,9 mg/m ³ soit 1,2 ppm	21,1 mg/m ³ soit 6,5 ppm
Bilan massique 2 (CODERST, mai 2013)	214	1,9 mg/m ³ soit 0,6 ppm	10,1 mg/m ³ soit 3,1 ppm

4.3 INFORMATIONS TOXICOLOGIQUES DISPONIBLES POUR LES COMPOSES POTENTIELLEMENT EMIS

Outre des données de Concentrations Létales (CL₅₀, CL₀; cf. Tableau 4), peu de données toxicologiques sont disponibles pour les substances potentiellement émises lors de l'accident. Ces valeurs, non directement exploitables dans le cas de la présente étude, peuvent néanmoins servir de base de comparaisons entre les différentes substances d'intérêt.

Tableau 4 : Concentrations Létales pour les composés potentiellement émis lors des 24 à 48 premières heures de l'accident Lubrizol en comparaison au méthylmercaptan

Substance	Espèce	Durée d'exposition	Forme physique	Dose létale	Source
Méthylmercaptan (74-93-1)	rat	4 heures	ND	CL50 = 675 ppm (1,35 g/m ³)	OCDE SIDS ¹⁴
Propène (115-07-1)	rat	4 heures	ND	CL50 = 65 000 ppm	OCDE SIDS ¹⁵
1-propanethiol (107-03-9)	rat	4 heures	vapeur	CL50 = 7 300 ppm (22,8 g/m ³)	OCDE SIDS ¹⁶
2-propanethiol (75-33-2)	souris	1 heures	ND	CL50 = 41 500 ppm (130 g/m ³)	ECHA ¹⁷
	rat	4 heures	vapeur	CL0 > 10 368 ppm (32,24 g/m ³)	ECHA ¹⁷
2-méthyl-1-pentène (763-29-1)	rat	4 heures	ND	CL50 = 115 g/m ³	US EPA ¹⁸
3,3-diméthyl-1-butène (558-37-2)	ND	ND	ND	CL50 > 176 g/m ³	US EPA ¹⁸

ND : non disponible

¹⁴ OCDE SIDS (2008) - SIDS Dossier, Methanethiol. Organisation for Economic Co-operation and Development - Screening Information Dataset

¹⁵ OCDE SIDS (2003) - SIDS Initial Assessment Report For SIAM 16. Organisation for Economic Co-operation and Development - Screening Information Dataset.

¹⁶ OCDE SIDS (2010) - OECD HPV Chemical Programme, SIDS Dossier approved at SIAM 30. Organisation for Economic Co-operation and Development - Screening Information Dataset.

¹⁷ ECHA (2013) - Registered substances. European Chemicals Agency. <http://echa.europa.eu/web/guest/information-on-chemicals/registered-substances>.

¹⁸ US EPA (2013) - Aggregated Computational Toxicology Resource. United States Environmental Protection Agency. <http://actor.epa.gov/>.

Les seules données disponibles, par ailleurs, concernent les substances suivantes : propène (115-07-1), 1-propanethiol (107-03-9) et isopropylmercaptan (75-33-2).

Ces données sont relatives à des valeurs guides américaines nommées TLV (Threshold Limit Value) et correspondent à des valeurs limites d'exposition déterminées par l'ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) qui définissent les concentrations ne devant pas être dépassées en cas d'exposition en milieu professionnel. Il existe deux types de valeurs :

- les TLV-TWA (Time-Weighted Average) qui représentent la concentration moyenne pondérée dans le temps pour une journée de travail normale de huit heures, cinq jours par semaine. Il est estimé que presque tous les travailleurs peuvent être exposés, à cette concentration, de façon répétée, pendant toute une vie professionnelle, sans subir d'effets nocifs. La notion de TLV-TWA est assez semblable à la notion VLEP 8 h (Valeur Limite d'exposition Professionnelle) en France ;
- les TLV-STEL (Short-Term Exposure Limits) qui représentent la concentration pour une exposition de 15 minutes ne devant jamais être dépassée au cours d'une journée de travail, et ne pouvant se produire que quatre fois maximum par jour et à des intervalles d'au moins une heure pour ce niveau de concentration. La notion de TLV-STEL est assez semblable à la notion VLEP court terme en France

4.3.1 PROPENE (115-07-1)

Sur la base des CL₅₀, le propène présente une faible toxicité aiguë par inhalation¹⁹. Chez l'homme, des expositions de 1 minute à des concentrations de 220 g/m³ de propène induit des paresthésies, une incapacité à se concentrer, et pour des concentrations de 413 g/m³ et 568 g/m³, une perte de conscience¹⁹.

L'ACGIH a déterminé une TLV-TWA de 500 ppm (860 mg/m³) pour des expositions chroniques chez les travailleurs²⁰ et l'Europe a également déterminé une OEL (Occupational Exposure Limit) de 500 ppm¹⁹

4.3.2 1-PROPANETHIOL (107-03-9) ET ISOPROPYLMERCAPTAN (75-33-2)

Ces deux substances présentent une toxicité aiguë similaire. Des expositions aiguës par inhalation sont susceptibles d'induire des nausées, des maux de tête, et une irritation de la peau, des yeux et des muqueuses des voies respiratoires²¹ ; symptômes ressentis suite à l'accident de Lubrizol.

De fortes concentrations peuvent entraîner une sensation de froid aux extrémités, une tachycardie, une cyanose, une paralysie respiratoire, une perte de conscience et un œdème pulmonaire²¹.

¹⁹ OCDE SIDS (2003) - SIDS Initial Assessment Report For SIAM 16. Organisation for Economic Co-operation and Development - Screening Information Dataset.

²⁰ ACGIH (2012) - Threshold Limit Values (TLV) and Biological Exposure Indices (BEI). American Conference of Governmental Industrial Hygienists.

²¹ HSDB (2006) - Hazardous Substances Data Bank - Propyl mercaptan and Isopropyl mercaptan. United States National Library of Medicine.

La base de données HSDB (Hazardous Substances Data Bank) comporte une TLV-TWA de 0,5 ppm (1,56 mg/m³) pour l'isopropylmercaptop (75-33-2). Les TLV-TWA étant établies par l'ACGIH, une recherche a été réalisée afin de vérifier la valeur citée par l'HSDB. Parmi l'ensemble des TLV établies par l'ACGIH, aucune valeur n'a été déterminée pour l'isopropylmercaptop (75-33-2). Il semblerait donc que la TLV-TWA indiquée pour l'isopropylmercaptop correspond, en fait, à la TLV-TWA du n-butylmercaptop (109-79-5) et du méthylmercaptop (74-93-1).

4.4 CONCLUSION

En l'absence de données toxicologiques (de type Valeurs Toxicologiques de Référence) il n'est pas possible de réaliser une évaluation des risques sanitaires, au sens réglementaire, liés à l'accident de Lubrizol. De plus, les informations disponibles concernant les flux d'émissions et leurs évolutions temporelles, n'ont pas permis d'estimer, par modélisation, des concentrations d'expositions pour les substances autres que l'isopropylmercaptop, toutes, cependant, en concentrations nettement plus faibles. De plus, il convient de noter que sur la base des hypothèses considérées dans le cadre de la présente étude, les concentrations d'exposition maximales pour l'isopropylmercaptop (cf. Tableau 3) à 100 m de Lubrizol, sur la base des informations disponibles à ce jour, sont comprises entre 6,5 et 0,6 ppm. Ces concentrations sont inférieures au seuil de 20 ppm défini par le centre anti-poison de Paris comme seuil des premiers effets avec gravité pour une exposition de 8 h, pour le méthylmercaptop, plus pénalisant que les composés réellement identifiés (cf. tableau 4) [CODERST, mai 2013].

Néanmoins, l'identification des substances émises permet d'expliquer les symptômes ressentis pendant la période d'émission intense.

5. SYNTHÈSE

Suite à une instabilité des produits contenus dans le bac d'ajustage final (T216076) de la fabrication du di-alkyl dithiophosphate de zinc (ZDDP) sur le site de Lubrizol de Rouen, des rejets de composés soufrés ont été émis à l'atmosphère dans des proportions entraînant des nuisances olfactives dont les premiers signalements au voisinage du site ont eu lieu le 21 janvier 2013 à 8h du matin [données transmises à l'INERIS par Air Normand].

Au regard des éléments relatifs aux rejets de Lubrizol durant l'évènement [CODERST, Février 2013 et Mai 2013], plusieurs scénarios d'évolution temporelle des émissions d'isopropylmercaptan (sélectionné comme traceur olfactif compte tenu des quantités émises et de son seuil olfactif) ont été étudiés. Sur la base de ces éléments des couplages dispersion du nuage odorant avec les plaintes ont été menés en considérant la quantité maximale d'isopropylmercaptan émise, à savoir 431 kg et ceci sur deux domaines d'étude :

- domaine « grande échelle » englobant la France métropolitaine et le sud de l'Angleterre,
- domaine « échelle locale » englobant l'agglomération de Rouen et centré sur l'usine de Lubrizol.

Le couplage de la modélisation du nuage odorant avec les plaintes montre pour le domaine :

- « grande échelle » que la comparaison des cartographies obtenues avec la géolocalisation des plaintes est cohérente. Aussi, la confrontation des résultats de simulations avec la répartition spatiale et temporelle des plaintes permet donc de conforter les hypothèses retenues pour la reconstruction du panache odorant.
- « échelle locale », une bonne corrélation entre le nuage odorant et les plaintes pour la soirée du 21 janvier 2013, à l'inverse de l'après-midi. L'étalement du nuage de dispersion entre 18h et 19h sur la commune de Rouen peut alors expliquer le pic d'appels lors de ce créneau horaire. Cette simulation montre des concentrations maximales en isopropylmercaptan de 6,5 ppm à 100 m de Lubrizol.

Ces modélisations à « grande échelle » et à « échelle locale » montrent la large zone impactée tout autour du site dans les 24 h, entre le 21 et le 22 janvier 2013, expliquant la dispersion du nuage odorant vers Paris et jusqu'au sud l'Angleterre.

L'exercice de superposition des plaintes à la dispersion du nuage a permis :

- de confirmer l'origine des nuisances ressenties au regard de l'évènement accidentel,
- de conforter la fiabilité de la modélisation et des hypothèses adoptées,
- d'affiner les données d'entrée de la modélisation à l'échelle locale en augmentant la résolution temporelle des données météorologiques d'un pas de temps horaire à un pas de temps quart-horaire.

Pour ce qui est de la toxicité des substances émises, peu de données voire aucune donnée (selon le composé) sont disponibles. Aussi, il n'est pas pertinent de réaliser une évaluation des risques sanitaires, au sens réglementaire, liés à l'accident de Lubrizol.

De plus, il convient de noter que sur la base des hypothèses considérées dans le cadre de la présente étude, les concentrations d'exposition maximales pour l'isopropylmercaptan à 100 m de Lubrizol (comprises entre 6,5 et 0,6 ppm) sont inférieures au seuil de 20 ppm défini par le centre anti-poisson de Paris comme seuil des premiers effets avec gravité pour une exposition de 8 h, pour le méthylmercaptan, plus pénalisant que les composés réellement identifiés [CODERST, mai 2013].

Néanmoins, l'identification des substances émises permet d'expliquer les symptômes ressentis pendant la période d'émission intense.

6. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation	Nb/Format pages
Annexe 1	Propositions d'évolution temporelle du flux horaire d'isopropylmercaptan et du débit volumique associé sur 38 heures à partir du 21 Janvier 08:00 (heure locale)	1 page (A4)

ANNEXE I

Propositions d'évolution temporelle du flux horaire d'isopropylmercaptan et du débit volumique associé sur 38 heures à partir du 21 Janvier 08:00 (heure locale)

ANNEXE I

Propositions d'évolution temporelle du flux horaire d'isopropylmercaptan et du débit volumique associé sur 38 heures à partir du 21 Janvier 08:00 (heure locale)

Date/heure	Debit corrigé en Nm ³ /h à 25°	Flux horaire (g/h)			
		431 kg / Ineris 1	431 kg / Ineris 2	214 kg / Ineris 1	214 kg / Ineris 2
21/1/13 8:00	6 176	5 426	305	2 694	305
21/1/13 9:00	6 199	5 445	307	2 704	307
21/1/13 10:00	6 180	5 429	306	2 695	306
21/1/13 11:00	6 436	5 654	318	2 807	318
21/1/13 12:00	6 134	5 389	303	2 676	303
21/1/13 13:00	6 120	6 520	367	3 237	367
21/1/13 14:00	5 998	10 549	594	5 237	594
21/1/13 15:00	5 983	5 600	315	2 781	315
21/1/13 16:00	5 759	16 942	954	8 411	954
21/1/13 17:00	5 599	12 661	713	6 286	713
21/1/13 18:00	5 502	20 870	1 175	10 362	1 175
21/1/13 19:00	5 494	21 718	1 223	10 783	1 223
21/1/13 20:00	5 452	22 753	96 686	11 296	45 781
21/1/13 21:00	5 406	18 154	1 022	9 013	1 022
21/1/13 22:00	5 418	15 185	855	7 539	855
21/1/13 23:00	5 392	17 694	996	8 785	996
22/1/13 0:00	5 304	21 672	70 398	10 760	33 487
22/1/13 1:00	5 155	16 366	921	8 126	921
22/1/13 2:00	5 136	17 981	22 082	8 927	10 840
22/1/13 3:00	5 154	21 559	116 256	10 704	54 873
22/1/13 4:00	5 045	19 943	45 248	9 902	21 704
22/1/13 5:00	4 091	13 613	766	6 758	766
22/1/13 6:00	1 784	7 005	38 277	3 478	18 064
22/1/13 7:00	1 760	7 225	24 198	3 587	11 504
22/1/13 8:00	1 902	6 823	384	3 388	384
22/1/13 9:00	2 001	7 031	396	3 491	396
22/1/13 10:00	2 138	7 512	423	3 729	423
22/1/13 11:00	2 344	8 238	464	4 090	464
22/1/13 12:00	2 365	8 310	468	4 126	468
22/1/13 13:00	2 432	8 032	452	3 988	452
22/1/13 14:00	2 741	7 223	407	3 586	407
22/1/13 15:00	2 800	6 924	390	3 438	390
22/1/13 16:00	2 788	6 280	354	3 118	354
22/1/13 17:00	2 802	5 847	329	2 903	329
22/1/13 18:00	2 742	7 498	422	3 723	422
22/1/13 19:00	2 791	9 808	552	4 869	552
22/1/13 20:00	2 633	10 102	569	5 015	569
22/1/13 21:00	2 590	9 697	546	4 814	546