



HAL
open science

Demande d'avis complémentaire (à l'avis du HCSP du 29 avril 2018) en lien avec des mesures de protection des populations potentiellement exposées autour des sites industriels manipulant du dioxyde de titane (TiO₂) - Éléments relatifs à la surveillance métrologique dans l'environnement et à l'examen de la faisabilité

Éric Gaffet, Francelyne Marano, Luc Ferrari, Emmanuel Flahaut, François Gaie-Levrel, François Gensdarmes, Laurent Madec, Laurent Martinon, Martine Ramel, Laure Sabatier

► **To cite this version:**

Éric Gaffet, Francelyne Marano, Luc Ferrari, Emmanuel Flahaut, François Gaie-Levrel, et al.. Demande d'avis complémentaire (à l'avis du HCSP du 29 avril 2018) en lien avec des mesures de protection des populations potentiellement exposées autour des sites industriels manipulant du dioxyde de titane (TiO₂) - Éléments relatifs à la surveillance métrologique dans l'environnement et à l'examen de la faisabilité. [Rapport de recherche] Haut conseil de la santé publique. 2020. hal-02889787

HAL Id: hal-02889787

<https://hal.science/hal-02889787>

Submitted on 28 Sep 2020

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

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



Demande d'avis complémentaire (à l'avis d'avril 2018) en lien avec des mesures de protection des populations potentiellement exposées autour des sites industriels manipulant du dioxyde de titane (TiO₂)

**Remise intermédiaire des éléments relatifs
à la surveillance métrologique dans l'environnement
et à l'examen de la faisabilité
Octobre 2019**

Rapport

Octobre 2019

Remise intermédiaire des éléments relatifs à la surveillance métrologique dans l'environnement et à l'examen de la faisabilité – Octobre 2019

La Commission spécialisée risques liés à l'environnement du HCSP a tenu sa réunion le 25 octobre 2019 : 16 participants, 0 conflit d'intérêt, vote pour : 16, abstention : 0, contre : 0.

Sommaire

1	RAPPEL DES TERMES DE LA SAISINE.....	4
2	MISE EN ŒUVRE DU TRAITEMENT DE LA SAISINE (CALENDRIER DES REUNIONS ET DES AUDITIONS).....	6
3	RAPPEL DES CONCLUSIONS DE L'AVIS DU HCSP DU 29/04/2018 SUR LES MESURES DE GESTION A METTRE EN ŒUVRE VIS-A-VIS DES POPULATIONS RIVERAINES DES SITES PRODUISANT ET MANIPULANT DU DIOXYDE DE TITANE A L'ECHELLE NANOPARTICULAIRE (NP TIO₂) ET DE L'AVIS DE L'ANSES DU 30/01/2019 SUR L'ETABLISSEMENT D'UNE VTR POUR LE TIO₂ NANOPARTICULAIRE PAR INHALATION DU TRAITEMENT DE LA SAISINE.....	7
4	METROLOGIE DES AEROSOLS (METHODES DE DETECTION ET PRINCIPES DES APPAREILS)9	
4.1	MÉTHODE DE DÉTECTION ET DE CARACTÉRISATION DES PARTICULES DISPERSÉES DANS L'AIR.....	9
4.1.1	Mesure de la concentration en nombre de particules.....	9
4.1.2	Mesure de la concentration en surface de particules	10
4.1.3	Mesure de la concentration en masse de particules	12
4.1.4	Mesure de la concentration massique spécifique à un composé chimique	13
4.1.5	Méthodes de caractérisation granulométrique des particules dispersées dans l'air .	15
4.1.5.1	Mesure de la distribution en diamètre aérodynamique	15
4.1.5.2	Mesure de la distribution en diamètre de mobilité électrique.....	16
4.1.5.3	Mesure de la distribution en diamètre diffusif ou thermodynamique.....	17
4.2	APPAREILS DE MESURES (PERFORMANCES ET LIMITES, PRIX, MISE EN ŒUVRE).....	18
4.3	DÉVELOPPEMENTS RÉCENTS	19
4.3.1	Méthodes de caractérisation granulométrique des particules dispersées dans l'air.....	19
4.3.2	Miniaturisation de dispositifs de mesure pour drones.....	19
5	DETERMINATION DES NIVEAUX D'ÉMISSIONS DE SITES INDUSTRIELS.....	21
5.1	PROTOCOLE DE MESURAGE.....	21
5.1.1	Méthodologie INERIS.....	21
5.1.2	Mise en œuvre / Campagnes de Mesure en France	21
5.1.2.1	Campagnes de mesure / Méthodologie appliquée	21
5.1.2.2	Résultats de la campagne de mesure 2013 ⁵⁴	22
5.1.3	Nanoparticules d'origine anthropique versus bruit de fond naturel.....	23
5.2	MODÉLISATION / SIMULATION DE DISPERSION D'UNE ÉMISSION CANALISÉE, ÉMISSION DIFFUSE.....	24
5.2.1	Principe des modèles / simulations	24
5.2.2	Mise en œuvre d'une simulation pour estimer l'émission d'un site industriel ⁵⁴	24
6	CONCLUSIONS DE LA PHASE DE VALIDATION	26
7	BIBLIOGRAPHIE / REFERENCES COMPLÉMENTAIRES	27
8	ANNEXES :	28
8.1	ANNEXE A1 : DESCRIPTIONS DES PRINCIPES PHYSIQUES DES DIFFÉRENTS APPAREILS PERMETTANT DE MESURER LA CONCENTRATION EN MASSE ET/OU EN NOMBRE DES PARTICULES DANS L'AIR (VOIRE DANS L'EAU ET LE SOL).	28
8.1.1	Optical Particle Counters	28
8.1.2	Condensation Particle Counters (CPC)	28
8.1.3	SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer).....	30
8.1.4	DMPS (Differential Mobility Particle Sizer)	30
8.1.5	(Aerodynamic Particle Sizer).....	30
8.1.6	Protocole de prélèvement (MPS) et d'analyse en microscopie électronique à transmission (MET) : application aux campagnes d'évaluation de l'impact environnemental autour de sites industriels.....	31
8.2	ANNEXE A2 : ARRÊTÉ PRÉFECTORAL.....	33

1 Rappel des termes de la saisine



Ministère des Solidarités
et de la Santé

Direction générale de la
santé

N° 114

Ministère de la Transition
écologique et solidaire

Direction générale
de la prévention des risques

Ministère du Travail

Direction générale
du travail

Paris le **2 – AVR. 2019**

Le Directeur général de la prévention
des risques

Le Directeur général de la santé

Le Directeur général du travail

à

Monsieur le Président du Haut Conseil
de la santé publique (HCSP)

Objet : Demande d'avis complémentaire (à l'avis d'avril 2018) en lien avec des mesures de protection des populations potentiellement exposées autour des sites industriels manipulant du dioxyde de titane (TiO₂).

PJ : Avis de l'Anses proposant une Valeur Toxicologique de Référence par inhalation pour le dioxyde de titane à l'échelle nanométrique.

Vous avez été sollicité le 4 juillet 2017 pour l'élaboration de recommandations concernant les sites industriels produisant et manipulant du dioxyde de titane (TiO₂). Vous avez rendu un premier avis le 29 avril 2018 dans lequel vous formulez des premières recommandations en matière de protection des travailleurs et des populations potentiellement exposées. Certaines d'entre elles ont déjà été mises en œuvre et vous serez destinataires d'un tableau faisant état de l'avancement de leur prise en compte.

Dans votre avis du 29 avril 2018, vous recommandez aussi « d'attendre l'issue des travaux confiés à l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES) sur les valeurs toxicologiques de référence (VTR) pour faire une proposition de valeur repère pour l'exposition des populations riveraines, ainsi que des valeurs seuils au-delà desquelles seraient engagées des mesures de gestion ». Aussi, vous trouverez ci-joint l'avis de l'Anses proposant une VTR chronique par inhalation fondée sur la toxicité pulmonaire du TiO₂ sous forme nanométrique (TiO₂-NP), égale à 0,12 µg/m³, et exclusivement applicable à sa forme P25.

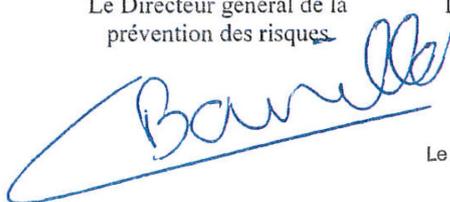
Au regard des résultats de l'expertise de l'ANSES, les directions générales souhaitent que :

1. vous analysiez les données de mesures environnementales disponibles et, le cas échéant, vous en tiriez des recommandations générales pour la surveillance métrologique autour des sites de production et de manipulation du TiO₂ sous forme nanométrique ;
2. vous étudiez la faisabilité, d'une part, d'actualiser vos recommandations vis-à-vis des populations riveraines de sites produisant et manipulant du TiO₂-NP, notamment en termes de surveillance métrologique dans l'environnement, et, d'autre part, d'établir des valeurs de gestion pour la protection de ces populations ;
3. dans l'affirmative, vous proposiez une valeur repère et des valeurs seuils au-delà desquelles des mesures doivent être mises en œuvre ainsi que les mesures de gestion associées pour la protection des populations vis-à-vis du TiO₂-NP, en tenant compte de la VTR construite par l'Anses (cf PJ).

Pour mémoire, l'Anses a porté auprès de l'agence européenne des produits chimiques (ECHA) une demande de classification similaire dans le cadre du règlement européen (CE) n°1272/2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges dit règlement « CLP ». Ce projet de classement devrait être soumis au vote en comité des Etats-Membres au mois d'avril 2019.

Les directions générales souhaitent disposer de ces éléments aussi tôt que possible et au plus tard pour **mars 2020**, incluant une remise intermédiaire des éléments relatifs à la surveillance métrologique dans l'environnement et à l'examen de la faisabilité d'ici **octobre 2019**.

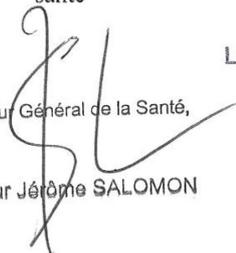
Le Directeur général de la
prévention des risques



Le Directeur général de la
santé

Le Directeur Général de la Santé,

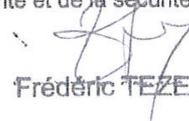
Professeur Jérôme SALOMON



Le Directeur général
du travail

Le sous-directeur des conditions de travail,
de la santé et de la sécurité au travail

Frédéric TEZE



2 Mise en œuvre du traitement de la saisine (calendrier des réunions et des auditions)

Groupe de Travail et Auditionnés

Composition

Ce rapport a été rédigé par un groupe de travail (GT) constitué de membres du Haut Conseil de la santé publique (HCSP) relatif à la Commission spécialisée «Risques liés à l'environnement » (CSRE) et d'experts extérieurs.

Président du GT : GAFFET Eric, CNRS
Vice-Présidente du GT : MARANO Francelyne, HCSP-CSRE
Membres du GT : FERRARI Luc, HCSP-CSRE
FLAHAUT Emmanuel, CNRS
GAIE-LEVREL François, LNE
GENSDARMES François, IRSN
MADEC Laurent, HCSP-CSRE
MARTINON Laurent, HCSP-CSRE
RAMEL Martine, INERIS
SABATIER Laure, CEA Fontenay

Secrétariat général du HCSP: URBAN-BOUDJELAB Soizic, Coordinatrice de la CSRE

Déclarations publiques d'intérêt

Les membres du GT ont rempli une déclaration publique d'intérêt et aucun lien d'intérêt n'a été considéré comme constitutif d'un conflit d'intérêts par le HCSP.

Organisation du travail

Ce travail résulte d'une saisine conjointe de la DGS, du MT et du MTES en date du 2 Avril 2019. Le Groupe de Travail a été constitué en Juin 2019.

Il s'est réuni 4 fois (4 Juin 2019, 10 Septembre 2019, 27 Septembre 2019, 8 Octobre 2019).

Au cours de ces réunions, des auditions ont été conduites.

Auditionnés

GAIE – LEVREL François, (LNE - 10 Septembre 2019)

DURIF Marc, LE-BIHAN Olivier (INERIS - 10 Septembre 2019)

WENDLING Christian, COLIN Jean-Michel, MATHIVAT Cécile, PASQUIER Jean-François, ZING Christophe (TRONOX, ex CRISTAL - 27 Septembre 2019)

SOULHAC Lionel (Laboratoire de Mécanique des Fluides et d'Acoustique, Ecole Centrale de Lyon / INSA Lyon / Univ. Lyon I / CNRS - 8 Octobre 2019)

RICOLLEAU Lydia, SAFFRE Anne-Sophie (ARIA Technologies - 8 Octobre 2019)

3 Rappel des conclusions de l'avis du HCSP du 29/04/2018 sur les mesures de gestion à mettre en œuvre vis-à-vis des populations riveraines des sites produisant et manipulant du dioxyde de titane à l'échelle nanoparticulaire (NP TiO₂) et de l'avis de l'ANSES du 30/01/2019 sur l'établissement d'une VTR pour le TiO₂ nanoparticulaire par inhalation

Les nanoparticules de dioxyde de titane (NPs de TiO₂) sont largement utilisées dans l'agro-alimentaire, les cosmétiques, les matériaux de construction, l'électronique, le traitement de l'eau.... Elles sont fabriquées ou manipulées en France dans de nombreux sites, ce qui pose la question de l'exposition des riverains. Les poudres ultrafines de NPs de TiO₂ peuvent contaminer l'atmosphère ce qui nécessite des mesures de protection spécifiques, d'autant plus que des études récentes ont montré que ces nanoparticules, inhalées ou absorbées, franchissent les barrières biologiques et s'accumulent dans certains organes. Les risques sanitaires restent cependant encore incertains. Ces constats ont conduit les ministères de la santé, du travail et de la transition écologique et solidaire à saisir le Haut Conseil de Santé Publique sur les mesures de gestion à prendre concernant la protection des riverains.

Le HCSP recommandait¹ :

- La protection des riverains et de l'environnement autour des sites de production, de stockage et de manipulation des NPs de TiO₂.
- Le développement de la métrologie et de la surveillance des expositions dans l'environnement comportant un suivi régulier du niveau de contamination à proximité des sites industriels pouvant émettre des NPs de TiO₂ dans l'environnement par :
 - des mesures indirectes dans l'air avec recueil sur filtres et jauges de dépôt sec et humide suivi d'un dosage par spectrométrie d'émission atomique (ICP-MS),
 - une analyse chimique réalisée dans l'eau et dans les sols après prélèvement aux niveaux des effluents de l'usine et sur les terrains avoisinants en privilégiant ceux situés sous les vents dominants. Ces mesures devront prendre en compte le bruit de fond environnemental de la zone d'intérêt.
- L'adoption de valeurs limites d'exposition spécifiques aux NPs de TiO₂.
- Le renforcement de l'obligation de déclaration de la présence de NPs dans les produits et matériaux au sein de la base de données R-Nano, en intégrant les substances dès 10% minimum en nombre de NPs, et l'accessibilité de cette base à tous les organismes amenés à évaluer les risques des nanomatériaux.

S'agissant des valeurs limites environnementales au voisinage de sites manipulant le TiO₂, en raison du manque de données et de l'hétérogénéité des quelques valeurs actuellement proposées au plan international, le HCSP recommandait d'attendre l'issue des travaux confiés à l'ANSES sur les valeurs toxicologiques de référence pour, sur cette base, faire une proposition de valeur repère pour l'exposition des populations riveraines, ainsi que de valeurs seuils au-delà desquelles seraient engagées des mesures de gestion.

Le 30 Janvier 2019, l'ANSES a rendu un avis sur une valeur toxicologique de référence par inhalation du TiO₂ nanoparticulaire. La saisine de l'ANSES par la DGS, la DGPR et la DGT résultait de l'analyse de la base de données R-Nano indiquant que de nombreux sites industriels utilisent du dioxyde de Titane sous forme nanométrique, ce qui peut entraîner l'exposition des populations à l'extérieur des sites. Par ailleurs, le centre international de recherche sur le cancer (CIRC) a classé le TiO₂ comme cancérigène possible par inhalation et en 2017 le comité d'évaluation des risques (RAC pour Risk Assessment Committee) de l'ECHA a conclu que le TiO₂ sous toutes ses formes devrait être classé comme cancérigène suspecté pour l'homme par inhalation (catégorie 2).

La saisine de l'ANSES avait également pour but de répondre à la demande formulée par le HCSP dans son avis du 29/04/2018 d'une Valeur Toxicologique de Référence (VTR) dans l'air ambiant afin de compléter

¹ **HCSP (2018)** : Bilan des Connaissances relatives aux effets des nanoparticules de dioxyde de titane (TiO₂) sur la santé humaine ; caractérisation de l'exposition des populations et mesures de gestion Rapport HCSP/CSRE/GT TiO₂ (I), Avril 2018 (149 Pages)
Protéger les travailleurs et les personnes au voisinage de sites de production ou de manipulation de nanoparticules de dioxyde de titane - <https://www.hcsp.fr/explore.cgi/avisrapportsdomaine?clefr=663>

des mesures de gestion à mettre en place pour les riverains de sites de production et de manipulation du TiO₂ nanoparticulaire.

Dans son avis², l'ANSES a fourni une synthèse des données toxicologiques et proposé une VTR chronique par inhalation. L'ANSES s'est basée pour l'établir sur l'étude de toxicité subchronique par inhalation chez le rat de Bermudez *et al.* (2004)³. L'ANSES en a déduit une VTR chronique par inhalation de 0,12 µg/m³ d'air en prenant pour référence la forme P25 de NP de TiO₂ et en donnant un niveau de confiance moyen dans le choix de l'étude sélectionnée. Il considérait en effet un manque de données toxicologiques par inhalation sur les NP de TiO₂ mais l'étude de référence choisie comme étant bien détaillée. Il remarquait cependant que les seuls impacts étudiés étaient pulmonaires.

La publication de cet avis de l'ANSES et de la VTR chronique par inhalation a été à l'origine de la saisine du HCSP pour rendre un avis complémentaire sur les mesures de protection des populations potentiellement exposées en proximité de sites de fabrication et de manipulation du TiO₂ sous forme nanoparticulaire.

La question de la métrologie des nanoparticules dans l'environnement dont atmosphérique ayant été soulevée au cours des auditions de la première saisine du HCSP, il a été demandé de répondre à la saisine en deux temps :

- Une première étape concerne les possibilités de métrologie du NP TiO₂ dans l'atmosphère dans le but de proposer une approche technologique réaliste pour les industriels à proximité des sites de production, de stockage et de manipulation du NP TiO₂ sans oublier les émissions éventuelles au cours du transport, c'est l'objectif de ce rapport.
- Dans un second temps, des mesures de protection et d'information des populations seront proposées accompagnées de valeurs de gestion selon la méthodologie mise en place par le HCSP pour la détermination des valeurs de gestion des polluants de l'air intérieur⁴.

² ANSES (2019) : Valeurs toxicologiques de référence : Le dioxyde de titane sous forme nanoparticulaire, Avis de l'Anses, Collective expert appraisal report, <https://www.anses.fr/fr/system/files/VSR2017SA0162Ra.pdf>

³ Bermudez (2004) : Edilberto Bermudez, James B. Mangum, Brian A. Wong, Bahman Asgharian, Paul M. Hext, David B. Warheit, Jeffrey I. Everitt, Pulmonary Responses of Mice, Rats, and Hamsters to Subchronic Inhalation of Ultrafine Titanium Dioxide Particles, *Toxicological Sciences*, 77 : 347-357

⁴ Valeurs repère de l'aide à la gestion dans les espaces clos 13/10/2009 HCSP

4 Métrologie des aérosols (Méthodes de détection et principes des appareils)

4.1 Méthode de détection et de caractérisation des particules dispersées dans l'air⁵

La quantité d'un aérosol peut s'exprimer suivant différentes métriques : en nombre, en masse, en surface, ou encore en activité dans le cas des particules radioactives. Pour les aérosols ultrafins, les quantités les plus utilisées sont les concentrations en nombre et en activité. La concentration en activité est utilisée notamment pour détecter et caractériser l'aérosol radioactif naturel issu de la désintégration du radon. La concentration en masse n'est pas un paramètre usuel pour les nanoparticules du fait qu'elles ne représentent qu'une très faible fraction massique devant des particules microniques. Néanmoins, les mesures de concentration massique d'aérosols ultrafins sont utilisées, par exemple, dans le cadre des études sur l'aérosol atmosphérique ou sur les émissions des moteurs dans un contexte réglementaire.

À l'heure actuelle, il existe un développement et des perspectives importantes pour les instruments et les méthodes permettant de mesurer la surface des aérosols ultrafins. Ce développement est motivé, en partie, par les résultats d'études toxicologiques des particules ultrafines qui montrent, d'une part une corrélation entre des effets inflammatoires et la surface des particules, d'autre part que la masse n'est pas un paramètre déterminant singulier comme dans le cas des particules plus grosses⁶.

Dans le cas où la détection de l'aérosol d'intérêt est gênée par un bruit de fond ambiant, pouvant résulter de la présence de l'aérosol atmosphérique ou d'autres procédés, il faut avoir recours à des techniques d'analyses chimiques. Ces techniques sont également en plein essor car elles permettent d'effectuer une mesure de quantité spécifique à un ou plusieurs composés chimiques prédéfinis.

4.1.1 Mesure de la concentration en nombre de particules

Les compteurs de noyaux de condensation (CNC) sont les instruments les plus utilisés pour mesurer la concentration en nombre d'un aérosol ultra-fin ; ces instruments sont également dénommés CPC, pour "Condensation Particle Counter". Ils permettent de mesurer en continu la concentration en nombre de particules dont le diamètre est supérieur à un diamètre minimum, généralement compris entre 2 nm et 20 nm suivant les appareils. Ce diamètre correspond généralement à une efficacité de détection égale à 50%.

Dans un CNC les particules sont grossies par condensation d'une vapeur, le plus souvent de butanol ou d'eau, afin d'être détectées par diffusion de la lumière dans un système optique. La taille finale des gouttelettes est généralement de quelques micromètres ; elle dépend principalement du fluide et des conditions opératoires (température, pression, débit).

La valeur limite du diamètre minimum détectable est due aux rapports de saturation très élevés nécessaires pour provoquer la condensation de la vapeur sur les plus petites particules (effet Kelvin), qui peut entraîner la formation de parasites par nucléation homogène.

Dans le cas des particules de diamètre inférieur à 10 nm, la taille finale des gouttelettes dépend également de celle du noyau initial. Cette observation est utilisée pour mesurer la granulométrie des particules entre 2 nm et 10 nm^{7, 8}.

⁵ Ce volet du rapport s'appuie sur la traduction de : Gensdarmes F. (2015), *CHAPTER 1.3 Methods of Detection and Characterization*, Nanoengineering – Global Approaches to Health and Safety Issues, Edited by Patricia I. Dolez, Elsevier, pp 55 – 84. ISBN 978-0-444-62747-6, <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-62747-6.00003-8>

⁶ **Oberdörster (2005)** : Oberdörster G, Oberdörster E, Oberdörster J (2005). *Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles*. Environ. Health Perspect., 102, 173-179.

⁷ **Rebours (1996)** : Rebours A, Boulaud D, Renoux A (1996) *Recent advances in nanoparticle size measurement with a particle growth system combined with an optical particle counter—A feasibility study*. J. Aerosol Sci. 27, 1227-1241.

⁸ **Weber (1998)** : Weber RJ, Stolzenburg MR, Pandis SN, McMurry PH (1998). *Inversion of ultrafine condensation nucleus counter pulse height distributions to obtain nanoparticle (~3-10 nm). size distributions*. J. Aerosol Sci. 29, 601-615.

Le schéma de principe d'un compteur de noyaux de condensation ainsi que les différents modes de fonctionnement est présenté Annexe A1.

4.1.2 Mesure de la concentration en surface de particules

Il existe plusieurs méthodes permettant de mesurer la surface d'un échantillon de particules. Sur des échantillons de poudre, la mesure de la surface spécifique (exprimée en m^2/g) est couramment effectuée par adsorption physique d'un gaz (méthode BET) et est devenue la référence pour les études de caractérisation des poudres et de toxicologie. Toutefois, cette méthode nécessite de disposer d'une masse relativement importante de matière ; c'est pourquoi elle n'est pas adaptée aux aérosols ultrafins et aux mesures d'exposition⁹.

A ce jour, aucune technique ne permet une mesure directe de la surface géométrique d'un aérosol pour une morphologie de particule quelconque. Toutefois, il existe des méthodes indirectes^{10, 11, 12} qui sont basées sur des mesures intégrales de concentration en nombre, en masse et en charge électrique, puis sur l'utilisation d'hypothèses sur la forme des particules et l'allure de la distribution granulométrique. Par ailleurs, il existe des techniques pour mesurer de façon directe la surface dite active des aérosols, encore appelée surface de Fuchs. Le concept de surface active est issu de la théorie classique de la coagulation des aérosols¹³.

La surface active est définie comme la fraction de la surface géométrique de la particule directement accessible à des composés (ions, molécules, atomes) présents dans le gaz environnant. Les deux principales techniques existantes reposent sur la mesure de l'attachement d'atomes de plomb radioactif ou d'ions sur la surface des particules.

Dans le cas des particules sphériques, la surface active peut s'exprimer en fonction du diamètre par¹⁴ :

$$S = \pi \cdot d_p^2 \cdot Cu^* (d_p) / Cu(d_p),$$

où d_p représente le diamètre, Cu le facteur de correction de Cunningham et Cu^* l'expression simplifiée du facteur de correction pour le régime moléculaire. Rappelons que dans le domaine moléculaire, ce facteur traduit la diminution de la force de frottement du gaz sur une sphère en mouvement par rapport à la force calculée selon la loi du domaine continu, encore appelée loi de Stokes. Cette réduction du frottement est souvent imagée en considérant que les molécules peuvent « glisser » à la surface de la particule.

Dans un cas plus général, pour des particules non sphériques, la surface de Fuchs peut s'exprimer de façon adimensionnelle en fonction du diamètre de mobilité électrique des particules par^{12, 15} :

$$S_{Fuchs} = \pi \cdot \left(\frac{dp}{d_0} \right)^{x(dp)},$$

où dp représente le diamètre de mobilité électrique des particules, $d_0 = 1 \mu m$ et $x(dp)$ est une fonction comprise entre 1 et 2 qui dépend du diamètre de mobilité électrique et de la forme des particules.

⁹ **Bau (2010)** : Bau S, Witschger O, Gensdarmes F, Rastoix O, Thomas D (2010) *A TEM-based method as an alternative to the BET method for measuring off-line the specific surface-area of nanoaerosols*. Powder Technol 200:190–201.

¹⁰ **Woo (2001)** : Woo KS, Chen DR, Pui DYH, Wilson WE (2001). *Use of Continuous Measurements of Integral Aerosol Parameters to Estimate Particle Surface Area*. Aerosol Science and Technology 34, 57-65.

¹¹ **Maynard (2003)** : Maynard A.D. (2003) *Estimating aerosol surface area from number and mass concentration measurements*. Ann. Occup. Hyg. 47, 123-144.

¹² **Bau (2013)** : Bau S, Witschger O, Gensdarmes F, Thomas D (2013) *Determining the count median diameter of nanoaerosols by simultaneously measuring their number and lung-deposited surface area concentrations*. J Nanopart Res (2013) 15:2104

¹³ **Fuchs (1964)** : Fuchs NA (1964). *The mechanics of Aerosols*. Ed. by Pergamond Press, Oxford.

¹⁴ **Jung (2005)** : Jung H, Kittelson DB (2005). *Characterization of aerosol surface instruments in transition regime*. Aerosol Science and Technology 39, 902-911.

¹⁵ **Pandis (1991)** : Pandis SN, Baltensperger U, Wolfenbarger JK, Seinfeld JH (1991). *Inversion of aerosol data from the epiphaniometer*. J. Aerosol Sci 22, 417-428.

Si l'on considère l'évolution de la surface active pour des particules sphériques en fonction du diamètre, ainsi que la surface géométrique $\pi \cdot d_p^2$, il est à noter que, pour $d_p < 50$ nm, la surface active des particules correspond à la surface géométrique. En revanche, pour $d_p > 50$ nm, ces deux grandeurs diffèrent : la surface active ne représente qu'une fraction de la surface géométrique et devient proportionnelle à d_p .

Le premier instrument développé pour mesurer la surface active d'un aérosol est l'épiphaniomètre^{16, 17}, son nom venant du grec *epiphania* désignant la partie visible (externe) d'un corps. Le principe de fonctionnement est basé sur la fixation d'atomes radioactifs de plomb (²¹¹Pb) sur les particules, suivie d'une mesure de la radioactivité portée par les particules collectées sur un filtre. Bien qu'il ait une limite de détection très basse due aux mesures nucléaires, cet instrument est peu utilisé du fait du temps d'intégration nécessaire aux mesures et de l'utilisation d'une source radioactive d'actinium 227 pour produire les atomes de plomb. Toutefois, signalons qu'un développement récent de cette technique a été proposé en combinaison avec un impacteur en cascade pour mesurer la granulométrie en surface active¹⁸. Cet instrument présente l'avantage d'une limite de détection plus faible que les instruments basés sur la fixation d'ions.

Le second type d'instruments permettant de mesurer la surface active repose sur la fixation d'ions produits par un effet couronne et sur la mesure du courant électrique correspondant aux particules chargées. Pour cela, il est généralement nécessaire de collecter l'aérosol électriquement chargé sur un filtre compris dans une cage de Faraday et le courant mesuré correspond au flux des charges induites sur la cage entourant le filtre.

Il existe déjà plusieurs versions commerciales de ce type d'instrument (LQ1-DC, EAD, NSAM, AeroTrak 9000) ; Plusieurs auteurs^{12, 19, 20} ont étudié expérimentalement leurs réponses pour différents diamètres de particules. Les résultats obtenus avec le LQ1-DC sont en relativement bon accord avec la surface active théorique, contrairement à ceux obtenus avec l'EAD et le NSAM. En revanche, les résultats obtenus avec le NSAM sont en bon accord avec les surfaces géométriques théoriques de particules déposées dans les régions trachéobronchique et alvéolaire de l'arbre respiratoire^{18, 21}. Ces surfaces théoriques sont calculées en supposant les particules sphériques et en utilisant le modèle de dépôt dans les voies respiratoires de la CIPR (1994), de plus amples détails sur l'application de ces systèmes sont donnés dans l'Annexe A1.

Signalons que la majorité des données expérimentales existantes sur ces instruments concerne le cas d'aérosols monodispersés^{22, 23}. Pour des aérosols polydispersés, ce type d'instrument peut sous-estimer la concentration en surface de 20 % à 30 % par rapport à celle calculée à partir de mesure de granulométrie en diamètre de mobilité électrique obtenues avec un SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer)²⁴.

Une alternative très intéressante au principe de la collecte des particules chargées sur un filtre consiste à mesurer la charge induite par l'aérosol lors de son passage librement dans une cage de Faraday. Pour que cette méthode fonctionne, il est nécessaire que le système soit conçu pour obtenir une différence de courant portée par l'aérosol entre l'entrée et la sortie de la cage de Faraday. Cette technique a été mise en œuvre

¹⁶ Gäggeler (1989) : Gäggeler HW, Baltensperger U, Emmenegger M, Jost DT, Schmidt-Ott A, Haller P, Hofmann M (1989). *The epiphaniometer, a new device for continuous aerosol monitoring*. J. Aerosol Science 20, 557-564.

¹⁷ Baltensperger (2001) : Baltensperger U, Weingartner E, Burtscher H, Keskinen J (2001). *Dynamic mass and surface area measurements*, In *Aerosol Measurement, Principles Techniques and Applications*. 2^e ed, Baron et Willeke, Wiley & Sons.

¹⁸ Gini (2013) : Gini, M.I., Helmis, C.G., Eleftheriadis, K. (2013) *Cascade Epiphaniometer: An instrument for aerosol "Fuchs" surface area size distribution measurements*. Journal of Aerosol Science 63(2013) 87–102.

¹⁹ Ki Ku (2005) : Ki Ku B, Maynard AD (2005). *Comparing aerosol surface-area measurements of monodisperse ultrafine silver agglomerates by mobility analysis, transmission electron microscopy and diffusion charging*. J. Aerosol Sci. 36, 1108-1124.

²⁰ Shin (2007) : Shin WG, Pui DYH, Fissan H, Neumann S, Trampe A (2007). *Calibration and numerical simulation of Nanoparticle Surface Area Monitor (TSI Model 3550 NSAM)*. J. Nanoparticle Research 9, 61-69.

²¹ Han (2005) : Han HS, Singh M, Osmondson B, Krinke T (2005). *A novel instrument for measuring surface area of particles deposited in different regions of the lung*. 2nd International Symposium on Nanotechnology and Occupational Health, 3-6 October, 2005, Minneapolis, MN. Proceedings, p 68.

²² Bau (2009) : Bau S, Witschger O, Gensdarmes F, Thomas D (2009) *Experimental study of the response functions of direct-reading instruments measuring surface-area concentration of airborne nanostructured particles*. J Phys 170:012006.

²³ Bau (2011) : Bau S, Witschger O, Gensdarmes F, Thomas D (2011) *Response of three instruments devoted to surface-area for monodisperse and polydisperse aerosols in molecular and transition regimes*. J Phys 304:012015.

²⁴ Bau (2012) : Bau S, Witschger O, Gensdarmes F, Thomas D (2012) *Evaluating three direct-reading instruments based on diffusion charging to measure surface area concentrations in polydisperse nanoaerosols in molecular and transition regimes*. J Nanopart Res 14:1217–1233

dans un instrument appelé PPS pour *Pegasor Particle Sensor*²⁵ où la cage de Faraday englobe la décharge permettant de produire les ions, la zone de charge de l'aérosol et le piège d'excès des ions. Plus récemment cette technique a été mise en œuvre avec une cage de Faraday limitée à la zone de passage de l'aérosol chargé. Dans ce cas, pour obtenir un signal, les auteurs utilisent une décharge électrique pulsée²⁶.

L'originalité de ces nouvelles techniques réside dans le fait que la zone de charge électrique et le piège à ions sont placés à l'intérieur de la cage de Faraday qui est reliée à l'électromètre. Cette innovation permet de mesurer directement la quantité d'ions fixée sur les particules, sans procéder à la collecte de l'aérosol sur un filtre. En effet, dans les systèmes classiques (électromètre à aérosol), après l'étape de chargement électrique des particules et de piégeage des ions, la charge portée par l'aérosol est déterminée en collectant les particules sur un filtre Très Haute Efficacité contenu dans une cage de Faraday indépendante.

4.1.3 Mesure de la concentration en masse de particules

- Le prélèvement sur filtre

La méthode la plus simple pour mesurer la concentration massique d'un aérosol consiste à prélever ce dernier sur un filtre avec un débit fixe, bien déterminé. La pesée du filtre avant et après le prélèvement permet de calculer la masse d'aérosol filtré et par la suite la concentration massique, connaissant le débit et le temps de prélèvement. Il faut choisir un média filtrant adéquat en termes d'efficacité de filtration, de perte de charge et de composition. Des précautions particulières sont nécessaires pour déterminer l'incertitude sur la masse des particules collectées et pour tenir compte de la présence d'une phase volatile des particules ou de vapeur d'eau pouvant être adsorbée sur le filtre et les particules.

Cette méthode donne une mesure de concentration moyenne de l'aérosol sur le temps de prélèvement. Dans un contexte réglementaire, la norme NF EN 12341 décrit une méthode normalisée de détermination des concentrations massiques de PM10 ou PM2,5 de la matière particulaire en suspension dans l'air ambiant.

- La jauge béta

La jauge béta mesure l'atténuation d'un faisceau de particules β à travers un filtre chargé de particules. Les particules β sont produites par une source radioactive ; leur flux est mesuré par un compteur d'électrons. Le nombre d'électrons transmis au travers de l'échantillon décroît lorsque sa densité surfacique augmente. L'atténuation du faisceau est fonction de l'énergie des particules β , de la densité surfacique de l'échantillon et du rapport entre le numéro atomique et la masse atomique des espèces de l'échantillon. Ce rapport est sensiblement constant pour la plupart des éléments, sauf pour les plus lourds.

Cette méthode est limitée par certains artefacts pouvant provenir de l'inhomogénéité du support de filtration, de la dépendance par rapport au numéro atomique des espèces collectées et de l'inhomogénéité de la densité surfacique du dépôt. Sous réserve de temps d'intégration suffisants, elle permet des mesures séquentielles de la concentration.

Dans un contexte réglementaire, la norme NF EN 12341 concerne le suivi d'équivalence des analyseurs automatiques de PM avec la méthode gravimétrique (prélèvement sur filtre) pour les PM10 et PM2,5. Cela concerne les mesures effectuées par jauge béta.

- Les microbalances à cristaux piézo-électriques

Certains cristaux, notamment le quartz, vibrent lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique ; la fréquence de vibration dépend en partie de la masse du cristal. La mesure d'une masse d'aérosol est alors possible en collectant les particules sur le cristal et en mesurant sa variation de fréquence. Des sensibilités de 10^3 Hz/ μ g peuvent être obtenues avec des stabilités de quelques Hertz pour une fréquence propre de cristal de 10 MHz²⁷.

²⁵ Lanki (2011) : Lanki T., Tikkanen J., Janka K., Taimisto P., Lehtimäki M. (2011) *An electrical sensor for long-term monitoring of ultrafine particles in workplaces*. Journal of Physics: Conference Series 304.

²⁶ Fierz (2014) : Fierz, M., Meier, D., Steigmeier, P. and Burtscher, H. (2014) *Aerosol Measurement by Induced Currents*. Aerosol Science and Technology, 48:350–357.

²⁷ McMurry (2000) : McMurry PH (2000). *A review of atmospheric aerosol measurements*. Atmosph Environ 34, 1959-1999.

Ceci nécessite de collecter les particules sur le cristal avec une efficacité (et un débit) bien déterminée, par impaction pour les particules de diamètre aérodynamique suffisamment élevé, ou par précipitation électrostatique. Les limites de ces systèmes sont liées à l'efficacité de collecte des particules sur le cristal, à leur adhérence, à la surcharge du cristal, ou aux variations de température et d'humidité.

La sensibilité de la méthode permet des mesures sur un temps d'intégration relativement court, et ainsi d'accéder à des mesures quasiment en temps réel.

- La microbalance à élément oscillant

La microbalance à élément oscillant est connue sous le nom de TEOM (pour Tapered Element Oscillating Microbalance). Le principe est le même que pour les balances à cristaux piézo-électriques : on mesure la variation de fréquence d'un élément provoquée par un accroissement de masse. Dans le TEOM, l'élément oscillant est un tube de verre de forme conique mis en oscillation harmonique par un champ électrique. Sur l'extrémité la plus fine du tube est monté un petit filtre qui permet de collecter les particules ; le gaz filtré passe ensuite à travers le tube et le débit est mesuré en sortie du système. Lorsque le filtre se charge de particules, la masse de l'ensemble tube plus filtre augmente ; cette variation de masse est liée à la variation de fréquence du système, ici mesurée en temps réel à l'aide d'un système optique. Les données sont ensuite intégrées sur un certain temps pour éliminer les fluctuations statistiques.

Cette technique permet de réaliser des mesures de concentration massique avec une sensibilité d'environ $\pm 5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour un temps d'intégration de 10 min et un débit de prélèvement de 3 L/min.

La limitation de ce système est principalement due à la surcharge et au colmatage du filtre de prélèvement. L'élément oscillant doit être maintenu à température constante.

A l'instar des jauges bêta, le suivi d'équivalence en lien avec la norme NF EN 12341 concerne les mesures effectuées par TEOM.

4.1.4 Mesure de la concentration massique spécifique à un composé chimique

Depuis le milieu des années 90, des études ont été réalisées pour tester la potentialité de la LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) pour analyser la phase particulaire des métaux lourds à l'émission : cette technique d'analyse élémentaire consiste à focaliser un faisceau laser impulsif sur un échantillon dont on veut déterminer la composition. L'éclairement ainsi obtenu (de l'ordre de 1-10 GW/cm²) permet d'initier l'ablation de l'échantillon. L'interaction du faisceau laser avec la matière ablatée induit la création d'un plasma. L'analyse de la signature spectrale du plasma avec un spectromètre permet de déterminer la nature des éléments présents dans l'échantillon (par la position des raies atomiques sur le spectre) ainsi que leur concentration (par l'intensité de ces raies). Cette technique d'analyse ne nécessite ni de préparation d'échantillon, ni de conditions d'analyse spéciales (la mesure est faite à température et pression ambiantes). De plus, elle permet de connaître en quelques secondes la composition élémentaire d'un échantillon quel que soit son état physico-chimique (liquide, solide, gaz).

Pour l'analyse par LIBS des aérosols, deux démarches ont été expérimentées :

- La première consiste à focaliser le laser directement sur un volume d'air où passe l'aérosol à analyser.
- La seconde consiste à prélever les particules sur un filtre ou un autre support puis à analyser celui-ci par LIBS.

Pour la première méthode, dite d'analyse LIBS directe, les nombreux travaux de Hahn²⁸ ont posé les bases de l'analyse LIBS directe des aérosols et ont introduit les notions de volume d'échantillonnage, de taille maximale de vaporisation complète des particules et d'«analyse conditionnelle». De nos jours l'analyse

²⁸ Hahn (2000) : Hahn D.W. Lunden M.M. (2000) *Detection and analysis of aerosol particles by laser-induced breakdown spectroscopy*. *Aerosol Science and Technology* 33, 30-48.

LIBS est opérationnelle pour la détection et la quantification de particules microniques dans l'air et de nanoparticules sur filtres^{29, 30, 31}.

Pour réaliser une analyse quantitative par LIBS, il est nécessaire de procéder à des calibrations avec des échantillons étalons dans les mêmes conditions opératoires.

Dans le cadre^{32, 33} de la surveillance et de la caractérisation de la composition chimique des particules atmosphériques (PM10), les instruments de mesures automatisés présentent un intérêt particulier en cela qu'ils permettent un suivi avec une plus grande résolution temporelle (c'est à dire une mesure horaire) que les méthodes par prélèvement sur filtres (typiquement journalier). De plus, la caractérisation quasi immédiate permet d'obtenir une information directe sur la composition chimique des particules, donc sur les éventuels dépassements de seuils et sur leurs sources d'émissions. Ces instruments sont susceptibles de limiter à la fois le coût des analyses et de la main d'œuvre tout en apportant des informations supplémentaires notamment lorsqu'ils sont couplés à de la modélisation et du traitement statistique. En effet, ces données peuvent être intégrées dans des modèles de type source-récepteurs qui, sans connaissance a priori des sources impactant la qualité de l'air du site de mesure, vont permettre d'identifier et de quantifier la contribution relative des principaux émetteurs. Cela permet d'évaluer à la fois l'exposition des populations mais aussi l'efficacité des politiques de réduction des émissions dans le cas de sources locales.

Ces modèles statistiques se basant sur des grands jeux de données, les instruments de mesures automatiques sont mieux adaptés que des méthodes classiques faisant intervenir une collecte sur filtres puis une analyse a posteriori en laboratoire plusieurs semaines après l'évènement. Ainsi, les ACSM (Aerosol Chemical Speciation Monitor) et Aethalomètres (analyses du Black Carbon), en cours de déploiement sur le territoire français ont été choisis pour la caractérisation en continu, en raison de leur robustesse, leur grande autonomie et leur fréquence d'acquisition.

Cependant, les instruments précités sont essentiellement tournés vers la caractérisation de la fraction organique et des sels inorganiques (nitrate, sulfate, ammonium, chlore, potassium), issus de particules primaires et secondaires. Il manque donc un instrument capable de mesurer les éléments inorganiques tels que les métaux, en continu et de manière automatique. En effet, les éléments métalliques sont connus pour être de bons traceurs conservatifs des émissions de particules primaires anthropiques (industrie, trafic automobile, chauffage, production d'énergie, ...) ou naturelles (sels marins, érosion des sols, volcans, ...).

La technique de fluorescence X est déjà largement employée pour l'analyse des éléments traces dans les PM10 collectées sur filtres (prélèvement à bas débit pendant 24h) dans le cadre de la surveillance de la qualité de l'air dans d'autres pays européens (ex : Belgique). En France, la méthode est décrite dans la norme X43-027 (1993) « Qualité de l'air - Air ambiant - Détermination du plomb dans les aérosols - Spectrométrie de fluorescence X ».

Elle a également été évaluée au niveau européen en termes d'étalonnage et d'incertitude dans le JRC Scientific and Technical Report (Yatkin *et al.*, 2011) pour la surveillance de l'As, Cd, Ni et Pb ainsi que pour le Cu, Cr, Zn, Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Mo, Si, Cl, K, S, Co, Sr, Br, Ti, Sn, Sb.

²⁹ Gallou (2011) : Gallou G, Sirven JB, Dutouquet C., Le bihan O, Frejafon E. (2011) *Aerosols analysis by LIBS for monitoring of air pollution by industrial sources*. *Aerosol Science and Technology* 45, 918-926.

³⁰ Dewalle (2011) : Dewalle P, Sirven JB, Roynette A., Gensdarmes F., Golanski L., Motellier S. (2011) *Airborne nanoparticle detection by sampling on filters and laser-induced breakdown spectroscopy analysis*. *Journal of Physics: conference series* 304, 012012.

³¹ Diwakar (2012) : Prasoon K, Diwakar, Kristofer H, Loper, Anna-Maria Matiaske and David, W. Hahn *Laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of micro and nanoparticles*, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2012, 27, 1110, DOI: 10.1039/c2ja30012e

³² Ce texte est issu du document suivant : Note technique LCSQA « évaluation du potentiel technique et scientifique des analyseurs en continu de métaux dans les PM10 par fluorescence X » - Espace documentaire du site LCSQA (www.lcsqa.org) - https://www.lcsqa.org/system/files/lcsqa2016-note_evaluation_potentiel_analyseurs_en_continu_métaux_par_fluo_x.pdf

³³ LCSQA (2019) : Mesure des particules ultrafines au sein du dispositif national de surveillance de la qualité de l'air <https://www.lcsqa.org/fr/rapport/mesure-des-particules-ultrafines-au-sein-du-dispositif-national-de-surveillance-de-la->

Cette méthode, non destructive et relativement sensible, est également rapide (mesure horaire) (aucune préparation ou extraction de l'échantillon) et ne nécessite aucun réactif ou gaz pour son fonctionnement, ce qui en fait un bon candidat pour des instruments de terrain.

4.1.5 Méthodes de caractérisation granulométrique des particules dispersées dans l'air

Pour mesurer la distribution granulométrique d'un aérosol ultrafin, les méthodes les plus couramment employées reposent sur le principe de la sélection des particules suivant une propriété (mobilité électrique, diffusion brownienne, inertie), puis de la détection de ces particules. En procédant par étapes de sélections successives ou parallèles, on mesure la distribution de l'aérosol, par exemple en termes de mobilité électrique, de coefficient de diffusion ou de temps de relaxation.

Dans la plupart des cas, on utilise des méthodes d'inversion des données pour calculer la distribution en diamètre équivalent afin de prendre en compte les efficacités des étapes de sélection et de détection.

4.1.5.1 Mesure de la distribution en diamètre aérodynamique

Le diamètre aérodynamique d'une particule permet de caractériser simplement sa vitesse de sédimentation et son inertie, ou temps de relaxation. Le temps de relaxation caractérise le temps nécessaire à une particule pour ajuster sa vitesse à un nouveau champ de force ou à une accélération du fluide porteur.

La vitesse de sédimentation d'une particule V_s s'exprime en fonction de son temps de relaxation τ_p par la relation :

$$V_s = \tau_p \cdot g ,$$

où g représente l'accélération de la pesanteur.

Pour mesurer le diamètre aérodynamique des particules, on les soumet généralement à une variation de vitesse du gaz porteur, accélération linéaire ou variation brutale de direction.

Dans les systèmes à accélération linéaire, c'est une petite buse qui permet l'accélération de l'écoulement. La vitesse des particules est mesurée à la sortie de la buse en mesurant soit le temps de vol entre deux faisceaux laser, soit le temps de résidence dans un faisceau. Plus les particules ont de l'inertie, plus l'écart des vitesses entre le gaz et les particules est important ; cet écart est principalement relié au diamètre aérodynamique des particules. La forme et la densité des particules peuvent jouer un rôle non négligeable suivant le régime d'écoulement induit lors de l'accélération. Il existe plusieurs systèmes commerciaux (Aerodynamic Particle Sizer, Aerosizer) permettant de réaliser des mesures de diamètres aérodynamiques entre 0,5 μm et 100 μm .

Les impacteurs en cascade utilisent une brusque variation de direction du fluide pour mesurer le diamètre aérodynamique. On force l'aérosol à passer dans des ajutages de diamètre d_j afin d'imposer une vitesse U aux particules. En regard de l'ajutage est positionnée une plaque imposant une déviation de 90°. Les particules ayant une inertie suffisante sont impactées sur la plaque, tandis que les autres suivent le flux gazeux. Le nombre de Stokes permet de prédire l'impaction ; ce nombre est fonction du temps de relaxation, de la vitesse des particules et du diamètre de l'ajutage :

$$\text{Stk} = \frac{2 \cdot \tau_p \cdot U}{d_j} .$$

Si ce nombre est supérieur à une valeur définie par la géométrie de l'impacteur, la particule sera impactée. En plaçant plusieurs étages d'impaction en série, avec des diamètres d'ajutages de plus en plus petits, on peut collecter successivement des particules de diamètres aérodynamiques de plus en plus faibles. Néanmoins, le temps de relaxation des particules de diamètre inférieur à 0,3 μm est trop faible pour qu'elles puissent s'impacter. Dans ce cas, une diminution de la pression permet d'augmenter le coefficient de correction de Cunningham et ainsi le temps de relaxation des particules ; les impacteurs à basse pression travaillent à des pressions absolues allant jusqu'à 100 hPa, ce qui permet d'impacter des particules ayant des diamètres aérodynamiques d'environ 30 nm.

La masse des particules collectées sur chaque étage est obtenue par pesée différentielle des plateaux d'impaction, ce qui implique qu'une masse suffisante d'aérosol soit échantillonnée en fonction de la balance utilisée. La mesure donne une valeur moyenne sur le temps de prélèvement. Les impacteurs travaillant à pression atmosphérique permettent de mesurer des granulométries pour des diamètres aérodynamiques compris entre 20 µm et 0,3 µm. Les impacteurs à basse pression mesurent des granulométries pour des diamètres aérodynamiques compris généralement entre 10 µm et 0,03 µm.

Pour effectuer des mesures en continu, un impacteur basse pression à détection électrique a été proposé³⁴. Un chargeur à effet couronne à l'entrée de l'impacteur permet d'imposer une charge électrique aux particules, ensuite détectées par des électromètres. La charge des particules étant fonction de leur diamètre géométrique et leur collecte sur un étage d'impaction fonction de leur diamètre aérodynamique, l'analyse des données nécessite d'établir des relations entre ces deux diamètres, notamment en utilisant la densité des particules (il faut pour cela connaître la nature chimique des dites particules).

Les mesures peuvent être réalisées quasiment en temps réel (1 s) avec une bonne sensibilité. Un schéma de principe de cet instrument ainsi que son application pour les mesures d'exposition sont présentés en Annexe A1

4.1.5.2 Mesure de la distribution en diamètre de mobilité électrique

La mesure de la granulométrie d'un aérosol ultra-fin est le plus souvent basée sur l'analyse de la mobilité électrique des particules. On charge électriquement l'aérosol à l'aide d'ions artificiellement créés dans le gaz, par des chargeurs bipolaires (appelés également neutraliseurs) utilisant une source radioactive, un générateur de rayons X ou par des chargeurs unipolaires utilisant un effet couronne.

La mobilité électrique d'une particule chargée correspond au rapport entre sa vitesse de dérive et la valeur du champ électrique qui la met en mouvement.

Les analyseurs de mobilité électrique permettent de sélectionner les particules de mobilité électrique bien déterminée, ensuite détectées par un compteur de noyaux de condensation ou par un électromètre. En faisant varier le champ électrique dans l'analyseur, on sélectionne successivement des particules de mobilités électriques différentes, ensuite détectées par exemple par un compteur de noyaux de condensation. On peut ainsi déterminer la distribution en mobilité électrique des particules. En connaissant la loi de charge électrique des particules et en utilisant la relation définissant la mobilité électrique d'une particule sphérique, on peut calculer la distribution granulométrique de l'aérosol en diamètre équivalent en mobilité électrique. Lorsque le détecteur utilisé est un compteur de noyaux de condensation, la distribution obtenue est une distribution en nombre de particules.

Ces analyseurs permettent de sélectionner des particules de diamètre compris entre quelques nanomètres et 1 micromètre. Plusieurs types d'analyseurs présentent des géométries et des écoulements adaptés à la sélection des particules ultra-fines (minimisation de la diffusion brownienne).

Le système actuellement le plus utilisé pour mesurer la granulométrie des aérosols ultra-fins est le SMPS, pour "Scanning Mobility Particle Sizer". Ce système charge les particules avec des ions bipolaires créés par une source radioactive ou un générateur de rayons X. Les particules sont sélectionnées dans l'analyseur par un champ électrique qui varie de façon monotone et sont détectées par un compteur de noyaux de condensation. Ce système a une excellente résolution ; il peut comporter jusqu'à 256 canaux de mesure sur 3 décades de diamètre. Cependant, comme il ne comporte qu'un détecteur, l'analyse requiert au minimum un temps d'acquisition de 30 s ; il est nécessaire que l'aérosol soit stable pendant ce temps. Par ailleurs, ce système n'est pas adapté à la mesure d'aérosols faiblement concentrés, notamment pour les particules ultra-fines. En effet, les particules détectées sont celles qui ont acquis une charge électrique positive, et elles ne représentent qu'une faible fraction de la population ; par exemple, pour des particules de 10 nm, la proportion de particules comportant une charge électrique positive est d'environ 5 %.

³⁴ Keskinen (1992) : Keskinen J, Pietarinen K, Lehtimäki M (1992). *Electrical low pressure impactor*. J. Aerosol Sci. 23, 353-360.

Des systèmes permettant de réaliser des mesures quasiment en temps réel ont été commercialisés. Ils reposent d'une part sur l'utilisation d'une batterie d'analyseurs et de détecteurs disposés en parallèle³⁵. d'autre part sur un analyseur unique équipé de plusieurs détecteurs fonctionnant en parallèle³⁶. Ces instruments sont présentés dans l'Annexe A1.

4.1.5.3 Mesure de la distribution en diamètre diffusionnel ou thermodynamique

La mesure du diamètre thermodynamique d'une particule repose sur la détermination de son coefficient de diffusion et le recours à la relation de Stokes-Einstein.

Les particules entrant en contact avec une surface y adhèrent. En conséquence, il existe un gradient de concentration, lequel induit un flux de particules (première loi de Fick), fonction du coefficient de diffusion brownienne. Plus le diamètre des particules est petit, plus leur coefficient de diffusion est élevé, et plus le flux vers la surface et le dépôt sont importants. Cette propriété est mise à profit dans les batteries de diffusion pour déterminer le diamètre thermodynamique des particules à partir de la mesure de leur fraction pénétrante ; cette dernière peut être déduite de l'équation de convection-diffusion qui décrit les profils de concentration dans différentes géométries et pour différents écoulements.

Par exemple, pour un tube cylindrique, la fraction pénétrante (rapport entre la concentration aval et la concentration amont) s'exprime en fonction d'un paramètre ϕ défini par :

$$\phi = \frac{\pi \cdot D \cdot L}{Q},$$

où L représente la longueur du tube (m), D le coefficient de diffusion ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et Q le débit volumique dans le tube ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

Les particules sortant du tube ont un coefficient de diffusion inférieur à un coefficient critique défini par l'équation de la fraction pénétrante. Ainsi, en faisant passer un aérosol à travers des tubes de longueurs distinctes disposés en parallèle, et en mesurant les fractions pénétrantes à travers chaque tube, on peut déterminer une distribution cumulée de coefficients de diffusion. Les fractions pénétrantes sont généralement mesurées à l'aide d'un compteur de noyaux de condensation. On peut ensuite calculer une distribution en diamètre thermodynamique en utilisant les relations 5 et 6.

De façon plus rigoureuse, il faut en fait considérer la probabilité de pénétration des particules à travers chaque tube plutôt qu'un diamètre critique de pénétration et procéder à une inversion des données pour restituer la distribution granulométrique de l'aérosol. Dans le cas des batteries de diffusion, cette étape est délicate du fait du recoupement des probabilités de pénétration de particules d'un même diamètre sur les différents canaux d'une batterie³⁷.

Il existe différentes géométries de batteries de diffusion ; elles sont basées sur des tubes cylindriques ou rectangulaires, des canaux annulaires, des lits granulaires³⁸ ou des grilles. Les systèmes les plus répandus sont des batteries à grilles³⁹. Dans ce système, la concentration de l'aérosol est mesurée avec un compteur de noyaux de condensation de façon successive après des étages constitués d'un nombre croissant de grilles métalliques. Ceci permet de mesurer la granulométrie pour des diamètres thermodynamiques compris entre 3 nm et 150 nm. Les mesures étant effectuées de façon successive sur les différents canaux, il faut que l'aérosol soit stable pendant la période de mesure (typiquement l'heure) pour obtenir une information représentative.

³⁵ Gerhardt (2004) : Gerhart C, Reischl GP (2004). *Concept and experiences of a fast measuring aerosol spectrometer for the range from 5 to 600 nm – GRIMM TR-DMPS 5.600*. Actes du Congrès Français sur les Aérosols, Paris décembre 2004. 75-80.

³⁶ Tammet (1998) : Tammet H, Mirme A, Tamm E (1998). *Electrical Aerosol Spectrometer of Tartu University*. J. Aerosol Sci. 29-S1, S427-S428.

³⁷ Mercer (1974) : Mercer TT, Greene TD (1974). *Interpretation of diffusion battery data*. J. Aerosol Sci 5, 251-255.

³⁸ Boulaud (1988) : Boulaud D, Diouri M (1988). *A new inertial and diffusional device (SDI 2000)*. J. Aerosol Sci. 19, 927-931.

³⁹ Cheng (1980) : Cheng YS, Yeh HC (1980). *Theory of a screen-type diffusion battery*. J. Aerosol Science 11, 313-320.

Une batterie de diffusion à grilles permettant d'obtenir une granulométrie en temps réel à même été proposée³⁵. Pour cela, l'aérosol est préalablement chargé par des ions unipolaires créés par un effet couronne, et les particules chargées collectées sur les différents assemblages de grilles sont détectées en temps réel à l'aide d'électromètres.

4.2 Appareils de mesures (performances et limites, prix, mise en œuvre)

Les deux tableaux suivants présentent les différents appareils permettant de mesurer différents paramètres associés aux particules dans l'air.

Type de mesurage	Temps réel					
Mesure en taille	Intégrée				Résolue	
Paramètre	Concentration en nombre (#/cm ³)	Concentration en masse (µg/m ³)	Concentration en surface (µg ² /m ³)	Composition chimique élémentaire	Distribution en nombre	Distribution en masse
Instrument	- Compteur à noyaux de condensation (CNC), - Compteur optique de particules (OPC)	- Prélèvement sur filtre (gravimétrie), - Microbalance à élément oscillant (TEOM)	- Nanoparticle Surface Area Monitor (NSAM)	- EHM-X100 - Xact 625 - PX 375 - AMMS-100	- SMPS - FMPS - ELPI - APS - spectromètre optique	- Compteur optique de particules (OPC) - Photomètre laser portable
Prix à l'achat (k€)	~30	~50			Entre 80 et 100	
Gamme de taille	De quelques nm à ~1µm	---	---	---	De quelques nm à ~1µm	
Normalisation CEN air ambiant	1 norme publiée pour CNC (ISO 27891)				1 norme publiée pour SMPS(ISO 15900)	
Fournisseurs	TSI, PALAS, GRIMM ...	Thermo Scientific		- SKYRAY Instrument - Cooper Environmental - Horiba - Focused Photonics Inc.	TSI, PALAS, GRIMM ...	

Type de mesurage	Intégré					
Mesure en taille	Intégrée			Résolue		
Paramètre	Morphologie	Composition chimique élémentaire		Distribution en masse	Morphologie	Composition chimique élémentaire
Instrument	Prélèvement sur substrat (filtre, grille, ...) + Mesures par microscopie électronique (MES, MET).	Analyse EDX des substrats	Analyse LIBS	Impacteur en cascade (DLPI)	Analyse MEB et/ou MET des étages DLPI	Analyse ICP/MS des étages DLPI
Prix à l'achat (k€)	-Système de prélèvement : ~1k€ - MEB/MET : plusieurs centaines de k€					
Gamme de taille	Qqes nm à 10µm ---	---		~10nm à 10µm	~1nm à 10µm	~10nm à 10µm
Normalisation CEN	1 norme en cours					

Fournisseurs	- Ecomesure (système de prélèvement MPS)	Zeiss, ...		Dekati, TSI, Tisch environmental	Zeiss, ...	Thermo scientific...
---------------------	--	------------	--	----------------------------------	------------	----------------------

Tableau 1 : Présentation des différentes techniques et instruments pour la mesure de différents paramètres associés aux particules dans l'air

4.3 Développements récents

4.3.1 Méthodes de caractérisation granulométrique des particules dispersées dans l'air^{40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48}

Le LIDAR⁴⁹ est une méthode d'analyse optique dite active car elle utilise sa propre source d'énergie lumineuse LASER pour éclairer une zone d'atmosphère ou les cibles à étudier. La mesure LIDAR est non intrusive. La méthode LIDAR se distingue des méthodes radiométriques passives qui utilisent la lumière solaire ou le rayonnement thermique infrarouge émis par les objets.

Le concept LIDAR associe :

- (1) un instrument équipé d'un ou plusieurs lasers ,
- (2) des processus d'interaction lumière-matière avec des cibles microscopiques (molécules, particules en suspension dans l'air ou dans l'eau) ou macroscopiques (terrain, végétation, bâtiments, véhicules),
- (3) une propagation aller-retour du rayonnement laser puis de la lumière diffusée/réfléchi. Pour l'air, l'atténuation est liée à une faible visibilité due à la pollution et aux conditions météorologiques.

4.3.2 Miniaturisation de dispositifs de mesure pour drones

Il convient de souligner que de nombreux développements sont en cours portant plus particulièrement sur la miniaturisation des dispositifs de mesures de façon à pouvoir les embarquer sur des drones ou encore des ballons^{50, 51, 52}. Néanmoins, il est important de noter que ces dispositifs sont basés majoritairement sur

⁴⁰ **Cariou (2013)** : Jean-Pierre Cariou, Ludovic Thobois, Anthony Bizard, Détection et analyse automatique des aérosols atmosphériques par lidar Raman, Photoniques (63), pp 32 – 37, <http://www.photoniques.com>, DOI : 10.1051/photon/20136332

⁴¹ **Cariou (2016)** : Jean-Pierre Cariou, Ludovic Thobois, Philippe Royer, Détection et analyse automatique des aérosols atmosphériques par lidar ultraviolet ou infrarouge optique et environnement I DOSSIER, Photoniques 82, pp 19 – 24, www.photoniques.com, DOI : 10.1051/photon/20168219

⁴² **CEREMA (2014)** : Détection de particules fines par LIDAR, Décembre 2014 https://serres.ifsttar.fr/fileadmin/contributeurs/serres/Action1/1-20_ERA17_LIDAR.pdf

https://serres.ifsttar.fr/fileadmin/contributeurs/serres/Action1/SERRES_2014_Poster_1-2_LIDAR.pdf

⁴³ **Chazette (2016)** : Patrick Chazette, Julien Totems, Gérard Ancellet, Jacques Pelon, Michaël Sicard, Temporal consistency of lidar observations during aerosol transport events in the framework of the ChArMEx/ADRIMED campaign at Minorca in June 2013, Atmos. Chem. Phys., 16, 2863–2875, 2016, <http://www.atmos-chem-phys.net/16/2863/2016/>, DOI :10.5194/acp-16-2863-2016

⁴⁴ **Chazette (2016)** : Patrick Chazette, Philippe Royer, Intense particulate pollution events observed with lidar over the Paris Megalopolis, EPJ Web of Conferences 23010 (2016), DOI : 10.1051/epjconf/201611923010

⁴⁵ **Frejafon (2002)** : E. Frejafon, A. Fievet, Étude des instruments à long trajet optique « LIDAR, INERIS DRC-02-39199-AIRE-803-EFr-V3 (2002)

⁴⁶ **Lafrique (2015)** : Pierre Lafrique, Lidar multispectral pour la caractérisation des aérosols, Thèse Doctorat de l'Université de Toulouse, 10 Décembre 2015, HAL Id: tel-01302895, <https://hal.archives-ouvertes.fr/tel-01302895>

⁴⁷ **Mehri (2018)** : Tahar Mehri Rétrodiffusion (UV, VIS) résolue en polarisation de particules d'origine désertique : expériences de laboratoire et en atmosphère réelle par lidar, Thèse de Doctorat de l'Université de Lyon-Ecole Doctorale 52, Physique et Astrophysique de Lyon (2018) HAL Id: tel-01944646, <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01944646>

⁴⁸ **Thobois (2018)** : L. Thobois, P. Royer, R. Parmentier, M. Brooks, A. Knoepfle, J Alexander, P.Stidwell, R. Kumar, Monitoring and quantifying particles emissions around industrial sites with scanning doppler LIDAR, EPJ Web of Conferences 176, 04013 (2018), DOI : 10.1051/epjconf/201817604013

⁴⁹ **Flament (2019)** : Pierre H. FLAMANT, COMPRENDRE la science du lidar, Photoniques 97, www.photoniques.com, <https://doi.org/10.1051/photon/20199740>

⁵⁰ **Renard (2016a)** : Renard, J.-B., Dulac, F., Berthet, G., Lurton, T., Vignelles, D., Jégou, F., Tonnelier, T., Jeannot, M., Couté, B., Akiki, R., Verdier, N., Mallet, M., Gensdarmes, F., Charpentier, P., Mesmin, S., Duverger, V., Dupont, J.-C., Elias, T., Crenn, V., Sciare, J., Zieger, P., Salter, M., Roberts, T., Giacomoni, J., Gobbi, M., Hamonou, E., Olafsson, H., Dagssoon-Waldhauserova, P., Camy-Peyret, C., Mazel, C., Décamps, T., Piringier, M., Surcin, J., and Dageron, D.: LOAC: asmall aerosol optical counter/sizer for ground-based and balloon measurements of the size distribution and nature of atmospheric particles – Part 1: Principle of measurements and instrument evaluation, Atmos. Meas. Tech., 9, 1721–1742, doi:10.5194/amt-9-1721-2016, 2016.

⁵¹ **Renard (2016b)** : Renard Jean-Baptiste, Dulac François, Berthet Gwenaél, Lurton Thibaut, Vignelles Damien, Jégou Fabrice, Tonnelier Thierry, Jeannot Matthieu, Couté Benoît, Akiki Rony, Verdier Nicolas, Mallet Marc, Gensdarmes François, Charpentier Patrick, Mesmin Samuel, Duverger

des principes optiques dont les limites de détections ne permettent pas la prise en compte des PM_{0.1} (<100nm) pour les mesures associées.

Vincent, Dupont Jean-Charles, Elias Thierry, Crenn Vincent, Sciare Jean, Zieger Paul, Salter Matthew, Roberts Tjarda, Giacomoni Jérôme, Gobbi Matthieu, Hamonou Eric, Olafsson Haraldur, Dagsson-Waldhauserova Pavla, Camy-Peyret Claude, Mazel Christophe, Décamps Thierry, Piringer Martin, Surcin Jérémy, Daugeron Daniel (2016), *LOAC: a small aerosol optical counter / sizer for ground-based and balloon measurement soft haze distribution and nature of atmospheric particles – Part 2 : First results from balloon and unmanned aerial vehicle flights*, Atmos. Meas. Tech., 9, 3673–3686, 2016

⁵² <https://www.industrie-techno.com/article/crazy-labs-decouvrez-la-plateforme-de-meteo-france-dediee-aux-drones.53446>

<https://websites.isae-supaero.fr/gis-micro-drones/evenements/drone-garden-workshop-2019/photos-du-7-juin-2019>

<http://www.umr-cnrm.fr/spip.php?rubrique266>

5 Détermination des niveaux d'émissions de sites industriels

5.1 Protocole de mesurage

5.1.1 Méthodologie INERIS

Le guide produit en 2016 par l'INERIS est l'un des éléments susceptibles d'être mis en œuvre pour servir de guide pour mettre en place le suivi du TiO₂ dans l'environnement ⁵³.

Dans le cadre de mesures dans l'environnement d'un site industriel, deux types de points de mesures doivent être sélectionnés :

- Sous l'influence de l'installation appelés points « impactés »
- En dehors de celle-ci appelés points « témoins »

La localisation des points « impactés » est déterminée à partir :

- des cartes issues d'une modélisation de la dispersion atmosphérique
- de la répartition des cibles potentielles (riverains, écoles, crèches, hôpitaux, ...) autour des zones de retombées

5.1.2 Mise en œuvre / Campagnes de Mesure en France

5.1.2.1 Campagnes de mesure / Méthodologie appliquée

Dans une note de synthèse produite en 2017, les éléments des campagnes de mesures réalisées par l'INERIS⁵⁴ sont développés et ont été résumés ci-après.

L'INERIS a déployé sur un site industriel de production de TiO₂ et dans ses environs immédiats, en 2013 puis en 2016, un ensemble de dispositifs expérimentaux basés sur des mesures en temps réel des concentrations particulières et de leur nature, et sur des systèmes de prélèvement pour analyses ultérieures.

En 2013, l'INERIS a ainsi 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 proche.

Pour ce faire, l'INERIS a déployé une stratégie de prélèvements et de mesures basée sur les éléments suivants :

- Une modélisation préalable de la 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) 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) ;
- 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 ;

⁵³ INERIS (2016) : « Guide de surveillance dans l'air autour des installations classées - Retombées des émissions atmosphériques - Impact des activités humaines sur les milieux et la santé », INERIS, Novembre 2016

⁵⁴ INERIS (2017) : NOTE DE SYNTHÈSE 03/10/2017 N° DRC-17-156198-00450C - 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 - <https://www.ineris.fr/fr/estimation-concentrations-annuelles-moyennes-air-autour-site-industriel-producteur-substances-etat>
https://www.ineris.fr/sites/ineris.fr/files/contribution/Documents/DRC-17-156198-00450C_final_20171002.pdf

- Des prélèvements de sédiments et eaux de rivière en amont et aval du point de rejet ont également été effectués ;
- 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.

Cette approche de couplage de différents types de moyens de mesures en parallèle sur le terrain a ensuite été mise en œuvre par l'INERIS dans le cadre de différents programmes, 9 campagnes ont été réalisées depuis 2013 sur différents sites industriels.

Lors de ces différentes campagnes, les émetteurs canalisés ont généralement été assez bien caractérisés en termes de nature, morphologie et quantités de particules émises, sachant que certains émetteurs présentent une variabilité importante dans la nature et la morphologie des particules.

Le retour d'expérience de l'ensemble de ces travaux a permis d'en retirer certains enseignements, en particulier :

- la variabilité de flux et de nature des particules émises est importante pour certains émetteurs : il convient de documenter précisément le régime des émetteurs pendant toute la durée des campagnes.
- la mise en œuvre de prélèvements par Nanobadge mobiles peut constituer une aide précieuse pour obtenir des informations semi quantitatives en de nombreux points de prélèvement, venant ainsi compléter les informations qualitatives obtenues en MPS/MET. Par contre, il est souhaitable d'améliorer les limites de détection analytiques associées, soit en augmentant le débit de prélèvement des Nanobadge, soit en améliorant la sensibilité des spectromètres TXRF utilisés pour l'analyse des filtres ;
- les prélèvements de type MPS à l'émission et à l'environnement constituent aujourd'hui un moyen direct d'accéder au caractère nanostructuré ou non des particules émises (détermination en différé) ;
- l'influence de la température et de l'humidité sur le devenir des particules observées est à prendre en compte ;
- Une surveillance environnementale devrait intégrer plusieurs campagnes, pour intégrer la variabilité des émissions liée à celle du régime de production, et effectuées en saisons différentes, a minima une saison hiver et une saison été.

5.1.2.2 Résultats de la campagne de mesure 2013⁵⁴

Cette campagne de mesures de terrain menée par l'INERIS 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 vents 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), il est relevé 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 ») ;
- 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 seulement $0,04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 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 $2,7 \mu\text{g}/\text{filtre}$ 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, l'INERIS adonc 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.

L'INERIS a tenu à souligner très clairement qu'une durée aussi courte ne permet en aucun cas d'extrapoler cette concentration à une moyenne annuelle. Nous nous reporterons au Chapitre 4.2.2. pour comprendre comment l'INERIS a essayé de surmonter ces difficultés en mettant en œuvre des modèles permettant de simuler la dispersion atmosphérique de particules et de nanoparticules.

5.1.3 Nanoparticules d'origine anthropique versus bruit de fond naturel

Lorsque l'on s'intéresse à la mesure de la concentration en nanoparticules dans l'environnement, il est régulièrement opposé la difficulté de distinguer la contribution issue du bruit de fond naturel de celle issue des nanoparticules d'origine anthropique.

La littérature montre que la séparation des nanoparticules d'intérêt (ici d'origine anthropique) du fond naturel peut être réalisée dans certains compartiments (eau, sol). Nous citons notamment les travaux publiés suivants :

- Les travaux de Loosli *et al.*⁵⁵ ont porté sur les rejets d'eaux usées comme source conduisant à la libération de (nano) particules de dioxyde de titane dans l'environnement.
- Philippe *et al.*⁵⁶ ont récemment publié une étude sur la caractérisation du TiO₂ colloïdal présent naturellement dans le sol. Le titane est naturellement présent dans les sols à des concentrations généralement beaucoup plus élevées que les concentrations estimées d'origine anthropique. Donc, une connaissance précise de ce fond naturel, y compris de la fraction colloïdale, est nécessaire pour développer des stratégies adaptées pour détecter ces dernières. Dans cette étude, le bruit de fond naturel colloïdal naturel a été étudié en analysant huit sols ayant des propriétés et des origines différentes. Une analyse par fluorescence de rayons X et une analyse de type ICP-OES ont été utilisées pour déterminer la fraction liée au silicate. Dans le cas du compartiment atmosphérique

⁵⁵ Loosli (2019) : Loosli Frédéric, Wang Jingjing, Rothenberg Sarah, Bizimis Michael, Winkler Christopher, Borovinskaya Olga, Flamignie Luca, Baalousha Mohammed (2019)- *Sewage spills are a major source of titanium dioxide engineered (nano)-particle release into the environment* - Environ. Sci.: Nano, 2019, 6, 763

⁵⁶ Philippe (2018) : Philippe Allan, Campos Daniel Armando, Guigner Jean-Michel, Buchmann , Diehl Dörte, Schaumann Gabriele E. (2018) *Characterization of the Natural Colloidal TiO₂ Background in Soil* - Separations 2018, 5, 50; doi:10.3390/separations5040050

cette séparation quantitative n'est pas impossible mais il n'y a pas de travaux publiés sur ce sujet à l'heure actuelle pour le cas du TiO₂

5.2 Modélisation / Simulation de dispersion d'une émission canalisée, émission diffuse

5.2.1 Principe des modèles / simulations

Pour permettre la mise en œuvre d'un modèle (2D ou 3D)⁵⁷ étudiant la dispersion dans l'environnement de particules, 3 (trois) type de données sont nécessaires :

- i) Données d'émissions : Types et localisation des sources, caractéristiques, quantité émise
- ii) Données météo : Séries chronologiques horaires sur une ou plusieurs années
- iii) Données site : Topographie, occupation des sols

En complément à ces trois types de données, il peut être également intéressant de disposer d'une maquette 3 D schématisant le relief et les bâtiments, routes, etc...

En fonction de l'échelle spatio-temporelle, de la complexité du site (topographie complexe, bâtiments...), et du type de rejet (accidentel, permanent), différents modèles peuvent être mis en œuvre :

Une méthodologie répliquable facilement quel que soit le site en tenant compte à chaque fois des contraintes pour choisir l'approche de modélisation :

- i) Le modèle « gaussien classique » est adapté si :
 - la topographie n'est pas trop marquée,
 - le site est dans une zone ouverte (pas en milieu urbain),
 - pour des rejets en condition normale.
- ii) Un Modèle 3D de type lagrangien (ou CDF) doit être utilisé :
 - Dès que la topographie est trop marquée,
 - En milieu urbain.

Il convient de souligner que si la mise en œuvre des modèles numériques de dispersion atmosphérique se doit d'être complémentaire aux campagnes de mesures sur le terrain, ces modèles permettent

- de déterminer les points de mesures pertinents (localisation, type d'appareils de mesure),
- de cartographier l'ensemble du territoire (ce que ne peut faire la mesure),
- de déterminer les périmètres les plus à risque en situation d'accident industriel.

5.2.2 Mise en œuvre d'une simulation pour estimer l'émission d'un site industriel⁵⁴

Pour l'INERIS, 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.

Comme souligné au Chapitre 5.1.2.2., 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

⁵⁷ informations complémentaires sur la modélisation de la dispersion atmosphérique dans les rapports en lien ci-dessous

http://air.ec-lyon.fr/Doc/Rapports/RECORD-1-Rapport_final.pdf

http://air.ec-lyon.fr/Doc/Rapports/RECORD-2-Rapport_final.pdf

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.

Cependant, afin de comparer une exposition à une valeur guide, l'INERIS a estimé la concentration moyenne annuelle en TiO_2 nanoparticulaire (agrégé, aggloméré ou sous forme de particules élémentaires) dans l'air environnant le site considéré. La faible durée des mesures de terrain n'a pas permis 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, l'INERIS a estimé les concentrations annuelles en TiO_2 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 $0,1 \mu\text{g.m}^{-3}$ 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 du site industriel, dans le centre-ville de Vieux Thann.

Comme le souligne le rapport de l'INERIS⁴⁰ les facteurs d'incertitude associés à chacune de ces estimations sont nombreux. 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.

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.

Pour ces raisons, les conclusions peuvent encore évoluer à la lumière de nouvelles données de terrain ou des développements des outils de modélisation.

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

6 Conclusions de la phase de validation

En conclusion de cette première phase de faisabilité, considérant :

- les éléments recueillis au cours des différentes auditions,
- l'arrêté de la Préfecture du Haut Rhin, s'appuyant sur le fait qu'au moins un industriel a pu acquérir des connaissances scientifiques et techniques lui permettant de mettre en place une surveillance environnementale de routine des incidences de ses émissions de particules de dioxyde de titane,

le GT considère comme envisageable de réaliser des mesures de taux de concentration de particules dans l'air autour des sites industriels et plus particulièrement de nanoparticules de TiO₂.

Cependant, comme l'ont bien précisé les différentes auditions, la mise en œuvre des méthodes permettant de mesurer les concentrations de particules dans l'air (méthodes de prélèvement, techniques et instruments d'analyse - précisions, unité de la mesure en nombre, en masse) ainsi que les modélisations éventuellement à considérer sont très fortement dépendantes des situations à considérer et nécessite différentes approches. Elle nécessite de prendre en compte différentes approches dont dépendront les stratégies de mesure à mettre en place :

- Approche « sites industriels dépendants » : Domaines industriels, moyens de production, de mise en œuvre et / ou de manipulation.
- Approche « événements dépendants » : surveillance au quotidien et détection des accidents.
- Approche « sources dépendantes » : Sources canalisées / Sources Diffuses,
- Approche « instruments dépendants ».

Force est de constater qu'il n'existe pas actuellement de méthode unique opérationnelle permettant de mesurer simultanément le nombre/la masse des particules et de réaliser l'analyse chimique des mêmes (nano)particules de TiO₂ à l'état nanoparticules libres, ou d'aggrégats, voire de nanoparticules attachées à l'aérosol atmosphérique. Il y a donc une nécessité de combiner de multiples instruments et d'en maîtriser parfaitement les principes pour réaliser la quantification des particules suivant les métriques appropriées (nombre, masse) et leur analyse chimique.

Même s'il ne s'agit pas de méthodes dites de routine, voire encore plutôt complexes et délicates à mettre en œuvre car nécessitant une expertise de spécialistes, le retour d'expériences notamment les campagnes de mesures réalisées par l'INERIS sur différents sites industriels, et les informations issues de la littérature sont encourageants quant à la possibilité d'obtenir des informations pertinentes sur les émissions de sites industriels.

Pour l'une des approches évoquées ci-dessus, un couplage entre un CNC et une analyse en temps réel par Fluorescence X (voir Tableau paragraphe 4.2) pourrait être envisagé pour une fraction particulaire spécifique en termes de prélèvement tel que PM₁.

Cependant, afin d'approfondir la problématique et mener à bien la suite des travaux à savoir adapter les recommandations aux différentes situations industrielles et pouvoir optimiser les différentes approches décrites ci-dessus, il convient que le GT ait accès aux informations les plus détaillées, telles que pourrait fournir le dispositif R-Nano.

7 Bibliographie / Références complémentaires

EFSA (2019) : *Scientific opinion on the proposed amendment of the EU specifications for titanium dioxide (E 171) with respect to the inclusion of additional parameters related to its particle size distribution*

M. Younes, G. Aquilina, L. Castle, K.-H. Engel, P. Fowler, M. J. Frutos Fernandez, R. Gürtler, U. Gundert-Remy, T. Husøy, W. Mennes, P. M. A. Oskarsson, S. Rainieri, R. Shah, I. Waalkens-Berendsen, D. Wölfle, E. Gaffet, J. Mast, R. Peters, A. M. Rincon, P. Fürst

EFSA Journal, 17(7) (2019) 5760 (23 Pages)

DOI : 10.2903/j.efsa.2019.5760

INERIS (2013) : *Évaluation de l'état des milieux et des risques sanitaires - Démarche intégrée pour la gestion des émissions de substances chimiques par les installations classées - Impact des activités humaines sur les milieux et la santé*

<https://www.ineris.fr/sites/ineris.fr/files/contribution/Documents/Ineris-DRC-12-12592-13162B-Evaluation-de-l-Etat-des-milieux-et-des-risques-sanitaires.pdf>

INERIS (2017) : *Guide Meilleures techniques à envisager pour la mise en œuvre des substances à l'état nanoparticulaire*

<https://www.ineris.fr/sites/ineris.fr/files/contribution/Documents/guide-air-ineris-drc-16-158882-12366a-1484639859.pdf>

8 Annexes :

8.1 Annexe A1 : Descriptions des principes physiques des différents appareils permettant de mesurer la concentration en masse et/ou en nombre des particules dans l'air (voire dans l'eau et le sol).

8.1.1 Optical Particle Counters⁵⁸

Les mesures de particules à l'aide d'instruments optiques reposent sur le fait que lorsqu'une particule traverse un faisceau de lumière, une partie de la lumière est dispersée. La détection de cette lumière dispersée est la base de tous ces instruments. Le nombre de particules peut être déterminé simplement en comptant les impulsions de lumière diffusée atteignant le détecteur. Cependant, il est possible d'obtenir beaucoup plus d'informations en utilisant des techniques de diffusion optique qu'un simple nombre. L'intensité de la lumière diffusée est liée à la taille de la particule diffusée et cette relation peut être utilisée pour effectuer des mesures de la taille des particules. De plus, le motif de diffusion spatiale dépend de la forme des particules, ce qui en fait un autre paramètre pouvant être mesuré avec des instruments optiques.

Pour un système laser à l'état solide pompé par diode de forte puissance, il existe des systèmes dits standards et des systèmes intracavités⁵⁸.

Sur le principe ainsi décrit, a été développé le Ultra High Sensitivity Aerosol Spectrometer (UHSAS). Cet instrument fabriqué par Droplet Measurement Technologies est capable de dimensionner et de compter les particules dans la plage de tailles de 50 à 800 nm et produit une distribution de tailles de résolution très élevée avec 100 bacs de taille. L'instrument est capable de fonctionner à 10Hz, il est donc idéal pour effectuer des mesures de flux de particules. Le système est contrôlé et enregistré par un PC intégré à l'instrument, qui est également capable de contrôler d'autres instruments dans un système de flux autonome. Cet instrument utilise un système de diffusion intra-cavité à haute puissance, avec deux détecteurs distincts de types différents, chacun avec deux gains différents pour obtenir une large plage de tailles

8.1.2 Condensation Particle Counters (CPC)⁵⁹

Les compteurs de particules optiques standard ne sont pas capables de mesurer des particules très inférieures à 50 nm. Pour compter les particules plus petites, des compteurs de particules de condensation sont utilisés et peuvent compter toutes les particules jusqu'à 2 nm (en fonction du modèle spécifique). Dans ces compteurs, les particules sont détectées et comptées par diffusion laser de manière très similaire à un compteur de particules optique standard, mais dans un CPC, les particules sont d'abord développées par condensation à une taille de 10-12 µm, permettant ainsi une détection facile.

Dans une vapeur sursaturée en suspension, les particules agissent comme des noyaux pour la condensation de la vapeur et peuvent se développer pour former des gouttelettes. Ce processus est appelé nucléation hétérogène. Au-dessus d'une sursaturation critique, des gouttelettes peuvent se former par nucléation homogène où des grappes de molécules de vapeur nucléent des gouttelettes. La sursaturation est définie comme le rapport de mélange de vapeur réel divisé par le rapport de mélange de vapeur de saturation à cette température, et est généralement exprimé en pourcentage. La sursaturation critique pour la nucléation homogène est généralement d'environ 300%. Les gouttelettes peuvent se former de manière hétérogène à des sursaturations inférieures à 1%. C'est le processus par lequel les nuages se forment dans l'atmosphère. La taille des particules d'aérosol qui joueront le rôle de noyaux de condensation est fonction de la sursaturation qu'elles subissent. Le diamètre le plus petit auquel la condensation se produira à une sursaturation particulière est appelé diamètre Kelvin. Cette dépendance à la taille est due au fait que la pression de vapeur saturante est définie par rapport à une surface liquide plate. Les molécules de vapeur peuvent s'échapper plus facilement d'une surface incurvée ; ainsi, la pression de vapeur à saturation est augmentée avec un rayon de courbure décroissant. Le diamètre Kelvin est le diamètre auquel une gouttelette de liquide pur est en équilibre avec la phase vapeur à cette sursaturation.

⁵⁸ <http://www.cas.manchester.ac.uk/restools/instruments/aerosol/opc/>

⁵⁹ http://www.cas.manchester.ac.uk/restools/instruments/aerosol/cpc/Schematic%20_CPC/index.html

Dans une CPC, la sursaturation est soigneusement contrôlée jusqu'à une valeur élevée, généralement de 100 à 200%, mais inférieure à la sursaturation critique, de sorte que les gouttelettes ne se forment pas dans l'air exempt de particules. Il existe un certain nombre de techniques par lesquelles de telles sursaturations peuvent être obtenues, y compris l'expansion adiabatique, le mélange en écoulement et le refroidissement thermique par diffusion. La plupart des CPC disponibles dans le commerce utilisent la méthode de refroidissement thermique par diffusion.

Dans un compteur utilisant le procédé de refroidissement thermique par diffusion, l'air chargé de particules traverse un bloc poreux chauffé ou une mèche en contact avec le fluide de travail, qui est généralement du butanol, et devient saturé. Dans certains modèles, afin de garantir que toutes les particules subissent la sursaturation la plus élevée possible se produisant le long du centre du saturateur, un écoulement de gaine est utilisé pour contraindre les particules. Ici, le flux d'entrée est divisé en flux d'échantillon et de gaine, le flux de gaine est filtré et passe à travers la mèche de saturation. Le flux d'échantillon est ensuite injecté au centre du flux de gaine laminaire à travers un capillaire. À la sortie du saturateur, l'air saturé est refroidi dans le condenseur, devenant sursaturé et entraînant la formation de gouttes pour les particules dépassant une certaine taille. Ces gouttes sont ensuite focalisées à travers une buse et passent à travers le faisceau laser et sont comptées. La taille de particule minimale pouvant être détectée par un CPC est déterminée par la sursaturation obtenue, qui dépend elle-même de la différence de température entre le saturateur et le condenseur. En pratique, toutes les particules ne subissent pas la même sursaturation. L'efficacité du compteur diminue donc progressivement pour les tailles les plus petites. La taille de coupure inférieure est définie comme la taille à laquelle 50% des particules présentes sont comptées. Plus la sursaturation est uniforme, plus la coupure est nette. Le nombre de particules est généralement déterminé en comptant les impulsions individuelles de lumière diffusée. Cependant, à des concentrations élevées, le temps mort devient important. Le temps mort est le temps pendant lequel une particule est physiquement présente dans le faisceau, ou le système est déjà occupé à traiter une particule, pendant lequel la détection de particules supplémentaires n'est pas possible. Certains modèles de CPC ajustent automatiquement le nombre en fonction du temps mort mesuré à des concentrations élevées de particules; tandis que d'autres utilisent une technique de diffusion photométrique de la lumière (c'est-à-dire que le nombre de particules est lié à la lumière totale diffusée pendant la période d'intégration).

Récemment, des CPC ont été développés qui utilisent de l'eau comme fluide de travail. Dans ces instruments, la sursaturation est obtenue en faisant passer l'échantillon dans un tube humide au cours duquel il devient saturé et la température de l'échantillon atteint l'équilibre avec les parois. Il passe ensuite dans une région chauffée du tube humide, ce qui augmente la pression de vapeur, car la vitesse de diffusion de la vapeur d'eau est supérieure à celle de la diffusion thermique, l'échantillon devient sursaturé. Sous d'autres aspects, les CPC d'eau fonctionnent de manière similaire aux CPC de butanol décrites ci-dessus.

Bien que les CPC ne fournissent aucune information sur la taille originale des particules comptées, ils sont souvent utilisés avec des dispositifs de sélection de taille tels que les analyseurs de mobilité différentielle, par exemple dans le dimensionneur de particules à mobilité différentielle, afin de pouvoir construire des informations sur la distribution de taille. De plus, plusieurs CPC avec différentes coupes inférieures peuvent être utilisés pour fournir une trajectoire, mais une distribution de taille de réponse rapide pour les petites particules.

Le temps de réponse de la plupart des CPC commerciaux est généralement de 1s, ce qui n'est pas assez rapide pour la plupart des applications de covariance des turbulences, bien que certains modèles récents aient une sortie de données à 10hz. Cependant, la plupart émettent également des impulsions brutes du système de détection, qui, avec un traitement externe approprié, permettent de réaliser des mesures de flux de covariance de Foucault. De nouveau, en utilisant plusieurs CPC, il est possible de mesurer les flux de particules ultrafines dans des gammes de tailles spécifiques. Ceci est particulièrement utile pour les études de nouveaux processus de formation de particules et d'émissions urbaines.

8.1.3 SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer)⁶⁰

Le granulomètre à balayage à mobilité repose sur le principe de la mobilité d'une particule chargée dans un champ électrique. Les particules entrant dans le système sont neutralisées (à l'aide d'une source radioactive) de manière à présenter une distribution de charge à l'équilibre de Fuchs. Ils entrent ensuite dans un analyseur de mobilité différentielle (DMA), dans lequel l'aérosol est classé en fonction de la mobilité électrique, seules les particules d'une plage de mobilité étroite sortant par la fente de sortie. Cette distribution monodispersée est ensuite transmise à un compteur de particules de condensation qui détermine la concentration en particules à cette taille. Le DMA consiste en un cylindre, avec une tige chargée négativement au centre, le flux principal à travers le DMA est un «air» de gaine exempt de particules. Il est important que ce flux soit laminaire. Le flux de particules est injecté sur le bord extérieur du DMA, les particules à charge positive se déplaçant à travers le flux de gaine en direction de la tige centrale, à une vitesse déterminée par leur mobilité électrique. Les particules d'une mobilité donnée sortent par la fente d'échantillon au sommet du DMA, tandis que toutes les autres particules sortent avec le flux d'échappement. La taille des particules sortant de la fente étant déterminée par la taille des particules, la charge, la tension de la tige centrale et le flux dans le DMA. En analysant de manière exponentielle la tension sur la tige centrale (dans le cas du SMPS), une distribution granulométrique complète est créée.

8.1.4 DMPS (Differential Mobility Particle Sizer)⁶¹

Le dimensionnement des particules à mobilité différentielle est une alternative à la technique de dimensionnement optique décrite ici [lien] pour la mesure de la distribution de la taille des aérosols submicroniques. Les techniques optiques sont incapables de détecter les particules inférieures à 50-100 nm et sont également susceptibles d'erreurs de dimensionnement résultant de variations de la forme et de l'indice de réfraction des particules. Les techniques de mobilité différentielle permettent de mesurer des particules beaucoup plus petites, jusqu'à 2,5 nm et ne sont pas sensibles aux différences d'indice de réfraction, mais ne permettent pas d'obtenir la même résolution temporelle que les instruments optiques. Elles sont également sensibles aux variations de forme des particules.

Le calibreur de particules à mobilité différentielle (DMPS) associe un analyseur de mobilité différentielle, qui classe les particules chargées en fonction de leur mobilité dans un champ électrique, et un compteur de particules de condensation (CPC) pour compter les particules d'une mobilité spécifique. D'autres instruments utilisant des variantes de cette technique incluent le SMPS et le HTDMA. Le centre des sciences de l'atmosphère dispose de deux systèmes DMPS construits en interne, capables de produire des distributions de taille d'aérosol couvrant la plage de taille de 2,5 à 900 nm toutes les 10 minutes. La plage de taille et la résolution temporelle peuvent être configurées selon les besoins pour des applications spécifiques.

8.1.5 (Aerodynamic Particle Sizer)⁶²

Le modèle Aerodynamic Particle Sizer (3321) fabriqué par TSI utilise le principe de l'inertie pour dimensionner les particules. Dans cet instrument, le flux de particules et de gaine est resserré à travers une buse, ce qui accélère le flux d'air. Les particules contenues dans le flux d'air sont également accélérées, mais en quantités différentes en fonction de la surface et de la masse des particules. Ainsi, les particules sortant du jet ont une vitesse liée à leur diamètre aérodynamique. Le diamètre aérodynamique est défini en supposant des particules sphériques et une densité unitaire.

L'APS mesure la vitesse des particules en les faisant passer à travers deux faisceaux laser séparés d'environ 200 micromètres. Un miroir elliptique collecte la lumière diffusée sur un photodétecteur. Une particule traversant les deux faisceaux produit deux impulsions de lumière diffusée, le délai entre les impulsions étant lié à la vitesse et donc au diamètre aérodynamique de la particule. L'APS enregistre également la hauteur des pics permettant un calcul secondaire de la taille des particules basé sur la diffusion optique.

⁶⁰ <http://www.cas.manchester.ac.uk/restools/instruments/aerosol/scanning/>

⁶¹ <http://www.cas.manchester.ac.uk/restools/instruments/aerosol/differential/>

⁶² <http://www.cas.manchester.ac.uk/restools/instruments/aerosol/aps/>

Les particules ne sont prises en compte que si le signal de diffusion présente exactement deux pics dans le temps imparti à la particule pour traverser les faisceaux. Les particules rejetées sont séparées en trois catégories: un seul pic, le signal de dispersion est faible lorsque le temps est écoulé - particule trop petite ou deuxième faisceau manqué; un seul pic, signal de dispersion élevé lorsque le temps est écoulé - particule se déplaçant trop lentement (très grande ou en recirculation); plus de deux pics - particules coïncidentes. Le nombre de particules dans chaque catégorie rejetée est compté pour permettre l'application de corrections statistiques si désiré.

La gamme de tailles de l'APS est aérodynamique de 0,5 à 20 micromètres avec 52 bacs de taille. Le dimensionnement optique couvre la même plage, avec un bac supplémentaire couvrant 0,3 à 0,5 micromètres. Les distributions de taille peuvent être produites à un taux de 10Hz.

8.1.6 Protocole de prélèvement (MPS) et d'analyse en microscopie électronique à transmission (MET) : application aux campagnes d'évaluation de l'impact environnemental autour de sites industriels

Matériel :

Le préleveur MPS est un simple « tube » métallique composées de deux parties vissées. Un de ces deux parties comporte un réceptacle aménagé pour accueillir une grille de microscopie électronique en transmission (MET) recouverte d'une membrane-support percée de trous, qui laissera passer l'air mais retiendra les particules.

Le MPS chargé d'une grille MET est ensuite connecté à une pompe Gillian réglée autour de 0,3 L/min. Un filtre HEPA est intercalé entre le MPS et la pompe pour éviter l'introduction de particules à l'intérieur de celle-ci.

La durée de prélèvement est de l'ordre de quelques minutes : elle peut être déterminée à l'aide d'un abaque qui relie la concentration en particules (mesurée juste avant le prélèvement par un compteur à noyaux de condensation) à la durée de prélèvement optimale (pour laquelle la quantité de particules présente sur la grille sera proche de l'optimum).

Evidemment, la granulométrie des particules prélevée aura une influence sur l'aspect des grilles MET (en termes de quantité de particules visibles). Ces durées fournies par l'abaque sont donc indicatives et il est recommandé, si possible, d'effectuer plusieurs durées de prélèvement encadrant celle recommandée par l'abaque.

Le MPS peut être utilisé dans différentes situations : air ambiant, air intérieur, hygiène professionnelle, et même air à l'émission si monté sur un système de prélèvement adéquat (comportant par exemple un diluteur en cas d'émissions trop chargées, trop acides, trop chaudes, trop humides...).

Le MPS permet des prélèvements très homogènes sur les grilles MET, c'est-à-dire que l'aspect général observé (en termes de répartition des particules) est très homogène d'une zone à l'autre de la grille. Cette homogénéité se retrouve aussi à plus petite échelle, d'un carreau à l'autre sur une même grille. Par conséquent, la question de l'hétérogénéité du prélèvement à l'échelle locale ne se pose pas, ce qui évite d'avoir à échantillonner exhaustivement la grille.

L'efficacité de prélèvement des particules dépend de leur taille. Elle est au minimum de 18 % pour des particules de 30 nm et remonte très rapidement à des valeurs proches de 100 % en-dessous et au-dessus de cette taille. L'expérience montrant que les particules de taille inférieure à 50 nm sont rares dans les prélèvements environnementaux, ce paramètre « efficacité de prélèvement en fonction de la taille » ne joue pas un grand rôle dans ce type de prélèvements.

Observation et analyse des grilles au microscope électronique à transmission

Le MET permet de déterminer la morphologie (par imagerie) et la composition chimique des éléments collectés par analyse élémentaire par rayonnement X des particules collectées sur la grille. L'analyse de la composition peut se faire sur l'ensemble de la grille ou se focaliser sur des objets précis. La détection se fait à partir du carbone jusqu'aux éléments lourds. Certains éléments ressortent moins bien dans l'analyse comme l'azote et le fluor. La limite de détection est entre 100 et 1000 ppm. En dessous, il est possible de ne pas repérer certains éléments non visibles dans le bruit de fond du spectre. Les grilles étant

composées de cuivre et de carbone (membrane), le spectre intégrera systématiquement ces éléments. Il est important de garder à l'esprit cette information, surtout si les prélèvements ciblent des particules de cuivre. Pour un meilleur résultat, les grilles doivent être analysées dans le mois suivant le prélèvement.

Dans le cadre des prélèvements environnementaux tels que ceux qui sont effectués autour des sites industriels, on est amenés à rechercher dans l'air des particules émises par le site (sous forme canalisée et diffuse). Ceci implique une étape préalable, où des prélèvements sont faits aux émetteurs canalisés et aux points d'émission diffuse (quand ces points peuvent être repérés). Ces prélèvements sont en principes riches en particules recherchées : ils sont utilisés pour identifier la morphologie (taille et forme) et la composition chimique élémentaire des particules émises par le site. Ceci facilitera la distinction ultérieure, sur les prélèvements environnementaux, entre les particules émises par le site et celles provenant du bruit de fond naturel (ou anthropique).

Par exemple, dans le cas de l'oxyde de titane, les prélèvements à l'émission serviront à déterminer la taille et la morphologie des particules élémentaires (nano ou pigmentaire) ainsi que celles des agrégats et agglomérats. La phase cristalline peut aussi être identifiée (anatase, rutile, brookite...). Certains sites peuvent également émettre, à côté des oxydes, des substances contenant du titane, mais sous une forme non-oxyde : par exemple chlorure ou sulfate de titane qui, par hydrolyse atmosphérique, évoluent rapidement vers des formes oxyde mais avec des morphologies différentes de celle de l'oxyde. Là encore, les prélèvements à l'émission sont précieux pour identifier ces sources et leurs transformations possibles.

Il faut remarquer qu'après émission, les panaches même « denses » visuellement sont rapidement dilués dans l'atmosphère. Le fond particulaire ambiant étant assez important même en l'absence de sources industrielles (quelques milliers de particules par centimètre cube), cela signifie que les particules recherchées (celles émises par le site) risquent d'être très minoritaires à l'environnement. C'est en effet ce qui est couramment observé dans les campagnes environnementales autour de sites producteurs ou utilisateurs de nanomatériaux. Il n'en serait bien sûr pas de même pour des prélèvements en hygiène professionnelle où les ateliers relativement empoussiérés ne sont pas rares.

8.2 Annexe A2 : Arrêté Préfectoral

Mesures dans l'environnement des teneurs et retombées de particules de dioxyde de titane

ARRÊTÉ du 3 août 2018 portant prescriptions complémentaires à la société CRISTAL France SAS à Thann, en référence au titre Ier du Livre V du code de l'environnement

<http://www.haut-rhin.gouv.fr/content/download/20760/133845/file/APC.pdf>


PRÉFECTURE
Direction des relations avec les collectivités locales
Bureau des enquêtes publiques et installations classées
SR:76

ARRÊTÉ

**du 3 août 2018 portant prescriptions complémentaires
à la société CRISTAL France SAS à Thann
en référence au titre I^{er} du Livre V du code de l'environnement**

**Mesures dans l'environnement des teneurs et retombées de
particules de dioxyde de titane**

LE PREFET DU HAUT-RHIN
Chevalier de la légion d'honneur
Officier de l'ordre national du mérite

VU le code de l'environnement, notamment son article R.181-45 ;

VU l'arrêté préfectoral n°2008-226-18 du 13 août 2008 portant prescriptions complémentaires, complété et modifié le 17 octobre 2016 ;

VU les prescriptions de l'article 9.2.1.2 de l'arrêté préfectoral susvisé :
« Article 9.2.1.2 : Mesures des retombées de poussières dans l'environnement sur les années 2016 à 2018 »
Dans un délai de 2 mois à compter de la notification du présent arrêté, l'exploitant transmet à l'inspection des installations classées, une proposition pour la mesure des retombées de poussières de dioxyde de titane nanoparticulaire dans l'environnement de l'usine. Pour produire ce travail, l'exploitant prend notamment en considération des éléments suivants : résultats déjà obtenus lors de campagnes précédentes, mesures pondérales et granulométriques des émissions de TiO2 nanoparticulaires. La première campagne est réalisée avant le 30 novembre 2016 et les résultats transmis à l'inspection avant le 31 mars 2017. (...) » ;

VU le rapport de l'inspection des installations classées du 27 juin 2018 ;

CONSIDERANT que l'exploitant a acquis au cours des campagnes menées en 2016, 2017 et 2018 des connaissances scientifiques et techniques lui permettant de mettre en place une surveillance environnementale de routine des incidences de ses émissions de dioxyde de titane ;

CONSIDERANT que l'environnement fortement urbanisé de l'usine, les caractéristiques atmosphériques locales, ainsi que l'évolution depuis 2007 des connaissances sur les dangers potentiels de l'exposition au dioxyde de titane justifient qu'une attention particulière soit portée à ces incidences ;

APRES communication à l'exploitant du présent arrêté à l'état de projet ;

1, RUE BRUNAT - B.P. 10480 - 68020 COLMAR CEDEX - TEL. 03 80 20 20 60 - www.haut-rhin.gouv.fr

SUR proposition du secrétaire général de la préfecture du Haut-Rhin,

ARRÊTÉ

Article 1 :
La société CRISTAL France SAS, dont le siège social est sis 95 rue du Général de Gaulle – BP 10059 à Thann Cedex (68011), respecte les prescriptions édictées aux articles 2 et suivants pour les installations qu'elle exploite à la même adresse.

Article 2 :
Les prescriptions suivantes sont modifiées par le présent arrêté :

Références de l'arrêté préfectoral de prescription	Références des articles dont les prescriptions sont supprimées ou modifiées	Nature des modifications Références des articles correspondants du présent arrêté
arrêté préfectoral n°2008-226-18 du 13 août 2008 portant prescriptions complémentaires, complété et modifié le 17 octobre 2016.	Article 9.2.1.2	Prescriptions remplacées par celles reprises à l'article 3 du présent arrêté

Article 3
Les prescriptions de l'article 9.2.1.2 de l'arrêté préfectoral susvisé sont remplacées par les prescriptions suivantes :
« Article 9.2.1.2 Mesures dans l'environnement des particules de dioxyde de titane »
L'exploitant, au regard des enseignements issus des investigations et mesures menées en 2016, 2017 et 2018 construit et met un zéure à partir du 1^{er} semestre 2019 un programme de surveillance environnementale des incidences atmosphériques et en termes de retombées de ses émissions de particules de dioxyde de titane incluant les formes nanométriques. Ces dernières formes sont distinguées dans les compte-rendus de mesure.
Cette surveillance environnementale concerne des points choisis :
• en fonction des enjeux locaux : zones résidentielles, établissements sensibles, etc.
• en fonction des connaissances acquises concernant les particularités atmosphériques de la zone d'étude.
Au moins deux points témoins situés hors de l'influence de l'établissement mais représentatifs du contexte local sont inclus dans les points surveillés.
Chaque année deux campagnes sont réalisées, l'une entre octobre et mars inclus, l'autre entre avril et septembre. L'intervalle minimal entre deux campagnes successives est de quatre mois pleins.

Un document exposant et justifiant les méthodes de prélèvement et de mesures ainsi que le choix des points de prélèvements est tenu à la disposition de l'inspection des installations classées. Ces éléments pourront être soumis à une analyse critique au frais de l'exploitant.

Les comptes-rendus du déroulement et les résultats commentés de chaque campagne sont transmis à l'inspection des installations classées dès leur parution.»

2

Article 4 – PUBLICITÉ
Une copie du présent arrêté est déposée aux archives de la mairie de Thann pour y être consultée. Un extrait est affiché à ladite mairie pendant une durée minimum d'un mois ; procès-verbal de l'accomplissement de cette formalité est dressé par les soins du maire de Thann.
Le même extrait sera affiché en permanence et de façon visible dans l'installation, par l'exploitant.
L'arrêté est publié sur le site internet de la préfecture du Haut-Rhin.

Article 5 – TRANSMISSION À L'EXPLOITANT
Copie du présent arrêté est transmise à l'exploitant qui doit l'avoir en sa possession et le présenter à toute réquisition.

Article 6 – FRAIS
Les frais inhérents à l'application des prescriptions du présent arrêté seront à la charge de l'exploitant.

Article 7 – SANCTIONS
En cas de manquement aux prescriptions du présent arrêté, il pourra être fait application des dispositions des mesures administratives listées à l'article L171-8 du code de l'environnement.

Article 8 – EXÉCUTION
Le secrétaire général de la préfecture du Haut-Rhin, le maire de Thann et le directeur régional de l'environnement, de l'aménagement et du logement chargé de l'inspection des installations classées, sont chargés, chacun en ce qui le concerne, de l'exécution du présent arrêté dont une copie est notifiée à la société CRISTAL France SAS.

Fait à Colmar, le 3 août 2018

Le préfet,
Pour le préfet et par délégation,
Le secrétaire général,

Signé
Christophe MARX

Délais et voies de recours :
Article R. 181-50 du Code de l'environnement.
La présente décision peut être déférée au tribunal administratif de Strasbourg :
- par les pétitionnaires ou exploitants, dans un délai de deux mois à compter du jour où la décision leur a été notifiée ;
- par les tiers, intéressés en raison des inconvénients ou des dangers pour les intérêts mentionnés à l'article L. 181-3, dans un délai de quatre mois à compter de :
a) l'affichage en mairie dans les conditions prévues au 2° de l'article R. 181-44 ;
b) la publication de la décision sur le site internet de la préfecture prévue au 4° du même article.
Le délai court à compter de la dernière formalité accomplie. Si l'affichage constitue cette dernière formalité, le délai court à compter du premier jour d'affichage de la décision.
Les décisions mentionnées au premier alinéa peuvent faire l'objet d'un recours gracieux ou hiérarchique dans le délai de deux mois. Ce recours administratif prolonge de deux mois les délais mentionnés aux 1° et 2°.

3

