

## Organiser la protection des travailleurs

**Daniel Bloch**  
Médecin du travail,  
conseiller médical  
du CEA pour les  
nanomatériaux

Le développement exponentiel attendu du secteur des nanotechnologies s'accompagne d'une montée des inquiétudes quant aux effets potentiels néfastes sur la santé de l'exposition aux nanoparticules. Les travailleurs de ce secteur d'activité sont certainement les personnes concernées en premier lieu. Depuis de nombreuses années, on fabrique et on utilise à l'échelle industrielle des nanoparticules telles que le dioxyde de titane, le noir de carbone, les alumines, les nanoargiles ou la silice, pour ne citer que les principales. Une étude récente [22] de l'Institut national de recherche et de sécurité (INRS) estime entre 2 000 et 4 000 le nombre de personnes directement employées dans ces activités en France. Dans le domaine plus récent des nanotechnologies, qui recouvre des secteurs d'activité très variés (électronique, matériaux, revêtements de surface, cosmétiques, médecine et biologie, énergie...), des laboratoires de recherche publics ou privés inventent de nouvelles nanoparticules dites « élaborées » qui entreront dans la composition de nombreux produits manufacturés de demain. Selon le dernier rapport [26] de l'Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail (Afsset) publié en juin 2008, on recense environ 7 000 personnes qui travaillent dans ces laboratoires de recherche, sans que l'on puisse cependant préciser la proportion d'entre elles qui sont directement impliquées et potentiellement exposées.

Les inquiétudes portent essentiellement sur les procédés, les techniques et les utilisations qui sont susceptibles, à un moment ou à un autre, tout au long du cycle de vie des produits, depuis leur synthèse jusqu'à leur élimination comme déchets, de libérer dans l'environnement ces nanoparticules nouvelles, aux propriétés toxicologiques encore mal connues. Il faut remarquer que, dans ces laboratoires de recherche, les matériaux élaborés peuvent être de natures très diverses, mais sont en général mis en œuvre en petites quantités.

Pour les employeurs, les médecins du travail et les hygiénistes industriels, il s'agit dès à présent de prendre en compte un risque potentiel dont on ne mesure pas l'importance, en l'absence de réglementation et de normes spécifiques, et pour lequel des questions apparaissent concernant l'efficacité des mesures de protection collectives et individuelles classiquement utilisées dans la maîtrise du risque chimique. Plusieurs rapports scientifiques et d'experts, notamment celui de l'Afsset [27] livré en juillet 2006, ainsi que celui du Comité de la prévention et de la précaution en mai 2006 [39], soulignaient la nécessité d'une attitude prudente vis-à-vis des nanoparticules et d'adopter un principe de précaution visant à limiter au maximum l'exposition des travailleurs. Le rapport de l'Afsset de juin 2008 confirme ces recommandations et apporte des indica-

tions pratiques pour travailler en toute sécurité avec les nanomatériaux.

### Nanoparticules : une réalité vraiment nouvelle ?

Il est utile de rappeler que nous baignons déjà dans un milieu de nanoparticules d'origine naturelle (sel de mer, poussières végétales, origine volcanique, incendies...) ou générées par des activités humaines (combustions d'énergie fossile, émissions de moteurs à combustion interne, activités domestiques telles que cuisine, combustion de bougie, etc.). Ainsi, dans notre vie quotidienne, nous sommes couramment exposés à des ambiances contenant une dizaine de milliers de particules par  $\text{cm}^3$  voire plus, ce qui correspond à l'inhalation de plusieurs millions de nanoparticules à chaque inspiration. Ce « bruit de fond » constitue d'ailleurs une difficulté pour mesurer, dans les ambiances de travail, les nanoparticules émises par les procédés.

De nombreux secteurs d'activités artisanales ou industrielles mettent en œuvre des procédés qui génèrent des quantités importantes de nanoparticules : boulangerie, soudure, broyage de métaux, fonderies, etc. Certaines de ces activités sont connues depuis longtemps pour entraîner des maladies professionnelles, sans qu'il soit cependant établi que les nanoparticules en sont à l'origine. Il faut dire que cette question est relativement récente, qu'il est difficile de mesurer les nanoparticules dans l'air et que les appareils de mesure nécessaires ne sont pas de pratique courante encore aujourd'hui. Par contre, des moyens de prévention efficaces ont été conçus et mis en place qui ont permis de réduire de façon importante l'incidence des maladies professionnelles dans certains de ces secteurs.

Certaines nanoparticules sont fabriquées depuis plusieurs dizaines d'années à l'échelle industrielle, dans des entreprises qui emploient plusieurs milliers de personnes de par le monde. On peut citer les industries du noir de carbone, du dioxyde de titane, de l'alumine ou de la silice. Dans le secteur de la fabrication du dioxyde de titane, par exemple, plusieurs études épidémiologiques ont été réalisées. En 2006, dans une mise à jour de l'évaluation du potentiel cancérigène du dioxyde de titane, sur la base de ces études, le Centre international de recherche sur le cancer (Circ) estimait les données épidémiologiques disponibles insuffisantes pour le classer « produit cancérigène chez l'homme »<sup>1</sup> [34]. Il était par ailleurs noté que les évaluations d'exposition réalisées dans ces études ne donnaient aucune indication sur l'exposition à des aérosols de nanoparticules.

1. Sur la base de données expérimentales chez l'animal, le CIRC a classé le  $\text{TiO}_2$  en classe 2B « cancérigène possible pour l'homme ».

### Une remise en cause des approches traditionnelles en hygiène industrielle

En hygiène industrielle, l'évaluation et la maîtrise du risque toxique reposent sur la connaissance de la toxicité des produits mis en œuvre et sur la mesure de leur concentration dans les ambiances de travail afin de déterminer le niveau d'exposition des travailleurs. Idéalement, à partir des données toxicologiques sur les produits utilisés, on peut déterminer des valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) en dessous desquelles le risque de voir apparaître un effet délétère sur la santé est nul ou considéré comme « acceptable ». Ces valeurs permettent de guider la prévention, l'objectif restant *in fine* de maintenir l'exposition des travailleurs à un niveau aussi bas que possible. Lorsqu'on évalue le risque lié aux nanoparticules, outre les incertitudes sur leur toxicité, cette démarche rencontre au moins trois ordres de difficultés : le choix d'un indicateur d'exposition pertinent, prédictif d'effets potentiels pour la santé ; la validité des normes de prélèvement d'ambiance actuellement en usage ; la validité des VLEP lorsqu'elles existent, s'il s'agit de nanoparticules.

**Le choix d'un indicateur d'exposition pertinent :** actuellement, l'évaluation de l'exposition à des poussières repose sur la mesure dans les ambiances de travail, de leur concentration en masse ou bien de leur concentration en nombre pour les fibres. Pour les nanoparticules, certaines données expérimentales laissent à penser qu'un déterminant important de la toxicité est la surface totale présentée par les particules plutôt que leur masse. À concentration massique égale, un aérosol de nanoparticules de 10 nanomètres présentera une surface 100 fois supérieure à celle d'un aérosol de particules de 1 micromètre. Ainsi, pour les nanoparticules, la mesure de la concentration surfacique (surface totale développée par volume) pourrait être un indicateur d'exposition mieux corrélé au potentiel toxique.

**La validité des normes de prélèvement :** les techniques de prélèvements d'atmosphère actuellement utilisées en hygiène industrielle pour mesurer les concentrations en poussières obéissent à des normes et permettent de sélectionner les seules poussières capables d'entrer dans l'appareil respiratoire (fraction inhalable, poussières de diamètre inférieur à 100 microns) ou bien seulement celles susceptibles de pénétrer jusqu'au poumon profond (fraction alvéolaire = poussières de diamètre inférieur à 4-5 microns). Ces protocoles de prélèvement ne prennent pas en compte les fractions de poussières qui vont effectivement se déposer dans l'appareil respiratoire, une fraction non négligeable étant inhalée puis exhalée. Or c'est bien la fraction déposée qui détermine l'impact sanitaire potentiel. S'agissant d'aérosols de nanoparticules, les fractions déposées dans les différentes parties de l'appareil respiratoire (voies aériennes supérieures, arbre trachéobronchique, poumon profond ou zone alvéolaire) sont très variables selon la dimension des nanoparticules : dépôts majoritairement dans la zone alvéolaire pour

les particules de 20 nm, dépôts également répartis dans les 3 compartiments pour des nanoparticules de 5-6 nm, dépôts en proportion croissante dans les voies aériennes supérieures à mesure que la taille des particules diminue en deçà de 5 nm. Ces modes de dépôts ne sont pas sans conséquences sur l'impact sanitaire potentiel de l'exposition aux nanoparticules.

**La validité des VLEP :** le fait que, pour un même matériau, la toxicité de poussières nanométriques puisse être supérieure à celle de poussières micrométriques conduit à penser que les VLEP actuellement en vigueur pourraient être trop élevées pour des aérosols de nanoparticules. Dans cette optique, le NIOSH, l'Agence fédérale américaine chargée de l'hygiène et de la sécurité du travail, a proposé en 2005 une VLEP spécifique pour les poussières nanométriques de dioxyde de titane, valeur plus basse que pour les poussières micrométriques. De la même façon, le BSI, l'institut britannique de normalisation, a proposé en 2008 d'appliquer des facteurs de sécurité qui abaissent les VLEP de certaines poussières dès lors qu'elles se présenteraient dans des dimensions nanométriques. Il ne s'agit pour l'instant que de propositions pour lesquelles un consensus scientifique reste à établir.

L'évaluation des expositions est encore compliquée par la difficulté de distinguer les particules fabriquées du bruit de fond présent en raison de la pollution ambiante des locaux (jusqu'à plusieurs dizaines de milliers de nanoparticules par  $\text{cm}^3$ ). S'il existe aujourd'hui des appareils capables de caractériser les aérosols par les concentrations en masse, en nombre, en distribution granulométrique ou en surface développée, la discrimination des nanoparticules du procédé de celles de l'ambiance générale de travail nécessite de recourir à des techniques classiques d'analyse chimique ou d'observation par microscopie électronique. Caractériser l'ensemble de ces paramètres nécessite des appareils multiples, souvent coûteux et de mise en œuvre délicate. De plus, si ces appareils sont adaptés à la mesure des ambiances générales de travail, le dispositif de prélèvement individuel capable de fournir les données métrologiques pertinentes sur l'exposition d'un travailleur reste à inventer.

### La prévention en milieu de travail

L'absence de dispositif réglementaire ou normatif spécifique adapté au cas des nanoparticules ne doit pas masquer que les nanoparticules, en tant que produits chimiques, sont soumises aux dispositions réglementaires en vigueur concernant la protection de la santé des travailleurs contre les risques chimiques. Ces dispositions, énoncées dans le *Code du travail* (article R 231-54 à R231-54-17), établissent l'obligation pour l'employeur d'évaluer les risques et de procéder à leur suppression ou leur réduction.

Devant les incertitudes sur la toxicité des nanoparticules, l'attitude qui doit prévaloir consiste à limiter au maximum l'exposition des travailleurs.

Dès la conception des procédés, il convient de prendre en compte la sécurisation des moyens de production et de manipulation, de façon à limiter au maximum le risque d'émission de nanoparticules dans les ambiances de travail, en appliquant les grands principes de la prévention du risque chimique. Citons, de façon non exhaustive :

- Remplacer, chaque fois que cela est possible, un matériau dangereux par un autre moins dangereux ; privilégier les formulations les moins susceptibles de générer des poussières : nanoparticules en suspension liquide, incluses dans des pâtes, incorporées dans des matrices ou fixées à des substrats solides plutôt que sous forme de poudres sèches.
- Confiner les procédés, automatiser les opérations de chargement/déchargement ; travailler en boîte à gant, ou avec des hottes ventilées ou à flux laminaires, ventiler et filtrer l'air des locaux, contrôler les rejets à l'environnement.
- Capter les poussières à la source par des dispositifs d'aspiration adaptés.
- En complément, lorsque ces mesures ne sont pas suffisantes ou lors de situations particulières (maintenance, nettoyage), utiliser des équipements de protection individuelle, respiratoire et cutanée.

### Efficacité des moyens de protection

Sur les systèmes de ventilation-extraction sont souvent installés des dispositifs de filtration destinés à limiter la recirculation des poussières ou leur rejet à l'extérieur. De même, certains équipements de protection respiratoire sont équipés de filtres à poussières. Se pose alors la question de l'efficacité de ces filtres vis-à-vis des nanoparticules.

Contrairement à l'idée que l'on s'en fait intuitivement, un filtre à particules ne se comporte pas comme un tamis qui retiendrait les grosses particules et laisserait passer les petites. La théorie de la filtration (figure 1) établit en effet que l'efficacité d'un filtre est minimale aux alentours de 200-400 nanomètres, mais qu'elle augmente à mesure que la dimension des particules diminue, en raison de phénomènes de diffusion. Sous réserve d'utiliser des filtres appropriés (FFP3, filtres à très haute efficacité), cette théorie est vérifiée par l'expérience depuis plusieurs années jusqu'à des dimensions aussi petites que 20 nm. Plus récemment, des recherches menées par plusieurs équipes internationales et notamment dans le cadre du programme européen Nanosafe 2 ont apporté des résultats qui semblent confirmer sa validité jusqu'à des dimensions de l'ordre de 2-5 nanomètres [19]. De même, des tests ont été réalisés pour évaluer l'efficacité des tenues de protection vis-à-vis des nanoparticules en suspension dans l'air. Les combinaisons en matériau non tissé, relativement étanches à l'air, type Tyvec<sup>®</sup>, présentent les meilleures performances de protection. Pour ce qui est des gants, le coton est à proscrire et les gants en nitrile, néoprène et vinyle sont les plus efficaces. Toutefois, selon l'impor-

tance du risque de contact, il peut être recommandé de porter deux paires de gants.

### Surveillance médicale

Compte tenu des incertitudes sur la toxicité réelle ou supposée des nanoparticules, les travailleurs potentiellement exposés peuvent-ils bénéficier d'examens spécifiques de surveillance médicale ? Cette surveillance a principalement pour objet de dépister à un stade le plus précoce des éventuelles altérations de la santé en rapport avec les conditions de travail. Il faut reconnaître qu'aujourd'hui le peu de données sur les effets réellement observés des nanoparticules sur la santé humaine ne permet pas de proposer des examens médicaux de dépistage qui soient à la fois sensibles et spécifiques d'une exposition aux nanoparticules. Il semble cependant souhaitable, dans une optique de veille sanitaire, de faire bénéficier les travailleurs concernés d'examens médicaux périodiques « standard », permettant le dépistage de « cas sentinelles » ainsi que le recueil de données médicales utilisables dans le cadre d'éventuelles études épidémiologiques ultérieures. Une approche complémentaire consiste à doser dans les milieux biologiques (essentiellement le sang et les urines) des indicateurs biologiques d'exposition, par exemple la présence de métaux. Ces indicateurs d'exposition existent d'ores et déjà pour l'exposition à certaines poussières métalliques. Ils gardent tout leur intérêt si ces poussières se présentent sous des dimensions nanométriques, même si l'interprétation des résultats peut alors s'avérer plus délicate. D'autres marqueurs, notamment de l'inflammation, d'effets cardio-vasculaires ou plaquettaires, ont été envisagés mais ne semblent pas devoir être utilisés pour le moment.

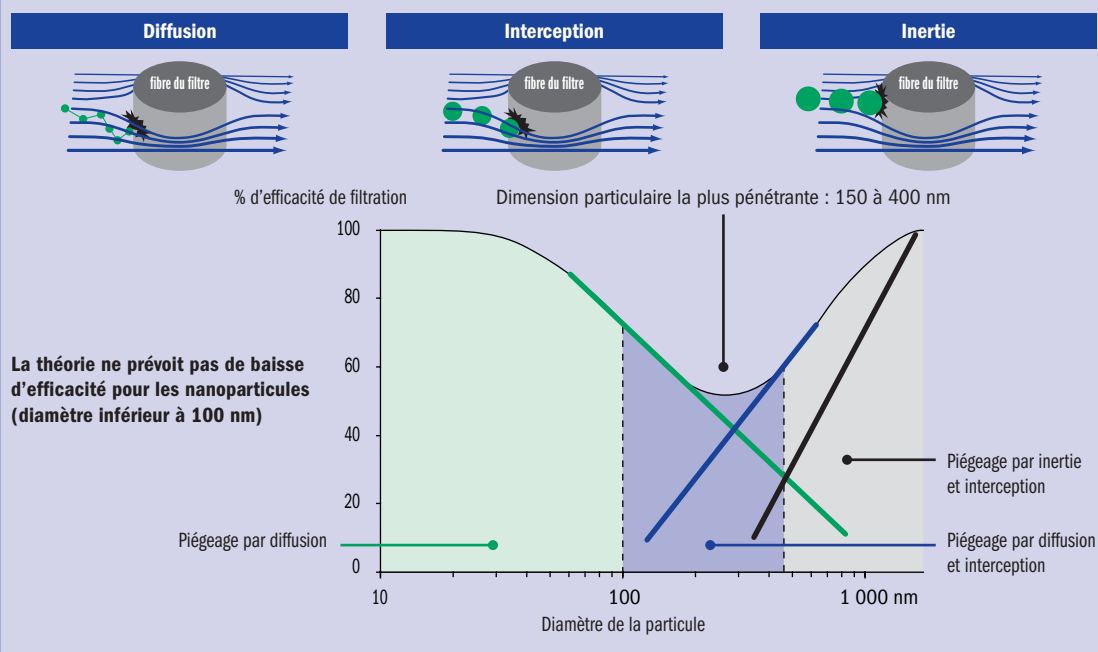
Enfin, il convient dès à présent, conformément aux dispositions réglementaires sur la prévention du risque chimique, d'organiser la traçabilité des expositions professionnelles. S'agissant de matériaux nouveaux aux propriétés toxicologiques inconnues, cette traçabilité est d'une grande importance, notamment pour constituer un corpus de données utilisable pour des études épidémiologiques ultérieures.

### Conclusion

Sans attendre les certitudes sur l'importance des risques du secteur des nanotechnologies, il convient dès à présent d'organiser la protection des personnes travaillant dans ce domaine d'activité nouveau. Le maintien à un niveau aussi bas que possible de l'exposition des travailleurs aux nanoparticules fabriquées doit être l'objectif des employeurs. Si la mesure des expositions aux postes de travail est aujourd'hui complexe à mettre en œuvre et d'interprétation délicate, les moyens de protection efficaces existent et devraient être envisagés dès la conception des procédés. Par ailleurs, un important travail de recherche reste à faire, notamment pour mieux caractériser les expositions professionnelles ainsi que dans le domaine de la toxicologie et de l'efficacité des

figure 1

## Efficacité des filtres : les modes d'interaction particules/fibres des filtres



moyens de protection aux très petites dimensions particulaires. Il faut souligner que, pour la première fois peut-être dans l'histoire des sciences et des techniques,

l'émergence d'un nouveau domaine d'activité s'accompagne, dès son commencement, d'une prise en compte des risques associés. ❖

## Prévoir l'impact sur l'environnement

**A**ujourd'hui déjà de nombreux usages conduisent à une introduction de nanoparticules dans l'environnement soit directement (traitement de pollution de sols ou d'eaux par exemple), soit indirectement suite à l'altération de produits en contenant.

La prévision de l'impact environnemental des nanoparticules nécessite la connaissance d'une part de leur toxicité vis-à-vis des organismes et d'autre part du devenir et du comportement de ces particules dans l'environnement.

Compte tenu de leur taille, les nanoparticules pourraient être facilement dispersées par voie atmosphérique, être transportées sur de très longues distances puis redéposées sur les sols ou les milieux aquatiques, très loin de leur lieu d'émission.

Toutefois, la distance parcourue par une nanoparticule dans le milieu atmosphérique dépendra énormément de ses propriétés physico-chimiques et de sa réactivité chimique. En effet, si cette dernière est élevée, elle aura tendance à fixer d'autres polluants présents dans l'air et donc à se déposer plus rapidement sur le sol par sédimentation, la vitesse de sédimentation augmentant avec le diamètre des particules.

Ainsi les études réalisées avec des particules ultrafines (PUF) de diamètre inférieur à 100 nm, provenant souvent de la combustion (industrie, transport) ou de procédés industriels nécessitant de très hautes températures (métallurgie, incinération), montrent que ces particules ont tendance à former des agrégats et à se déposer au sol en quelques jours, contrairement aux nanoparticules de synthèse qui ont tendance à rester plus longtemps dans l'atmosphère (Hett, 2004). Toutefois, cette dissociation entre-temps de résidence atmosphérique des particules ultrafines et des nanoparticules industrielles est à manier avec beaucoup de prudence. En effet, chaque particule a des propriétés (taille, composition chimique, charges électriques, etc.) et un contexte de production propres, induisant un temps de résidence atmosphérique plus ou moins important.

### De la difficulté à attribuer les causes des effets toxiques

Il existe peu d'études spécifiques concernant la mobilité des nanoparticules dans les sols. Néanmoins, du fait

**Eric Thybaud**  
Responsable  
du Pôle dangers et  
impact sur le vivant,  
Direction des risques  
chroniques, Ineris