

Le repérage des nanoparticules (NP) ou nanomatériaux (NM)

Quels repérages ?

Le repérage des nanos se présente différemment selon que celles-ci sont produites ou utilisées intentionnellement ou non. En effet, les informations dont on dispose ne sont pas les mêmes selon ces cas :

- Les entreprises qui utilisent des nanos pour leurs propriétés spécifiques sont censées disposer des informations nécessaires pour repérer et évaluer ce risque.

- Il n'en est pas de même pour les utilisateurs ou producteurs non intentionnels qui peuvent se voir exposés à un risque nano sans le savoir.

Cette lettre d'information doit permettre à tous ceux qui peuvent être concernés par un risque nanos de faire le point sur leur repérage.

Repérage des nanos produites non intentionnellement

Dans quels cas ?

Les nanos produites non intentionnellement se retrouvent dans les procédés de combustion (fumage alimentaire, moteurs thermiques, fonderie, métallurgie, soudage, ...) et les procédés qui émettent des particules ultrafines (usinage, ponçage, découpage, sciage, broyage, voire usure et vieillissement de matériaux, y compris de nanomatériaux...).

Informations disponibles

Les informations sont très parcellaires sur la production de nanos au cours de ces procédés (voir bibliographie) :

- ▶ Peu d'informations sur les aérosols générés par les processus de travail, notamment sur la composition et les caractéristiques dimensionnelles des particules constituant les brouillards d'huile et les fumées de soudage ;
- ▶ Questionnement sur la production de nanos lors du vieillissement des matériaux du BTP, lors de leur démolition, ... que ces bâtiments aient ou non contenu des nanos au départ.

Produits ciblés

Fumées (de soudage, brouillards d'huiles, gaz échappement, fumage, ...), Poussières.

Pourquoi cette lettre ?

Le réseau d'acteurs issu de l'action «nanoparticules» du PRST3¹ Bourgogne-Franche-Comté a pour rôle, au sein de leurs entités respectives mais aussi au-delà, d'établir une veille active sur le sujet, afin de disposer des informations les plus pertinentes pour la prévention de ce risque.

Ce réseau a souhaité partager cette veille en la transcrivant à travers une 2ème lettre d'information (parution bisannuelle, la première établissant un état des lieux sur la problématique des nanoparticules, est toujours disponible sur le site de la [Direccte BFC](#)).

Le sujet de cette présente lettre est concentré sur le repérage des nanoparticules, élément crucial pour permettre l'évaluation des risques et la mise en œuvre des moyens de protection nécessaires.

¹ Le PRST3 (Plan Régional Santé au Travail n° 3) découle du « Plan National Santé au Travail 3 » qui constitue la feuille de route du Ministère du Travail en termes d'actions partenariales pour la préservation de la santé et la sécurité des travailleurs.

Secteurs :

Tous les secteurs mettant en jeu ces processus, dont certains secteurs « oubliés » (fumage d'aliments par exemple).

Moyens d'identification

L'identification de la présence de nanoparticules se fait d'autant plus que l'entreprise est sensibilisée à ce risque.

Nota : les produits commercialisés issus de ces procédés doivent faire l'objet d'une FDS précisant éventuellement la présence de nanoparticules.

Repérage des nanos utilisées non intentionnellement

Dans quels cas ?

Potentiellement, tout procédé dispersif tel que la pulvérisation, le transvasement, l'échantillonnage ou la pesée ... peut conduire à l'émission de nanoparticules.

On pourra ainsi retrouver des nanos dans tout procédé conduisant à l'utilisation d'un produit sous forme de poudre, de suspension liquide, de gel..., à plus forte raison lorsque des propriétés innovantes sont mises en avant sans qu'il soit identifié « nano ».

Informations disponibles

En cas de doute sur le caractère nanométrique d'un produit utilisé, la caractérisation aussi complète que possible des matériaux utilisés devrait être réalisable avec les documents accompagnant les produits (Fiche technique, FDS...).

Cependant, les données concernant la composition et les paramètres physico-chimiques (taille, distribution granulométrique...), qui permettent d'identifier clairement le caractère nanométrique des produits, sont souvent incomplètes.



Néanmoins, il est important de préciser que dans tout produit poudreux, il y a toujours présence de nanos, en plus ou moins grandes quantités, comme expliqué dans

l'encadré ci-contre.



Produits ciblés

Comme indiqué précédemment, tout produit utilisé sous forme de poudre peut contenir des nanoparticules. Parmi les plus concernés, on retrouve le noir de carbone, l'oxyde de fer, le carbonate de calcium, l'oxyde de zinc, l'oxyde d'aluminium, le dioxyde de titane, la silice amorphe, l'oxyde de cérium, l'argile, le latex, l'argent, la cellulose...

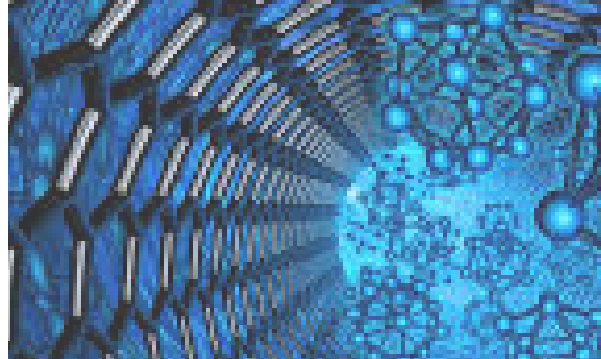
Secteurs

De nombreux secteurs peuvent être concernés : Agroalimentaire, Pharmacie / Santé / Cosmétique, Plasturgie, BTP, Textile/Habillement, Energie, Peinture...

Identification

L'identification de la présence de nanoparticules se fait principalement selon la sensibilisation de l'entreprise à ce risque.

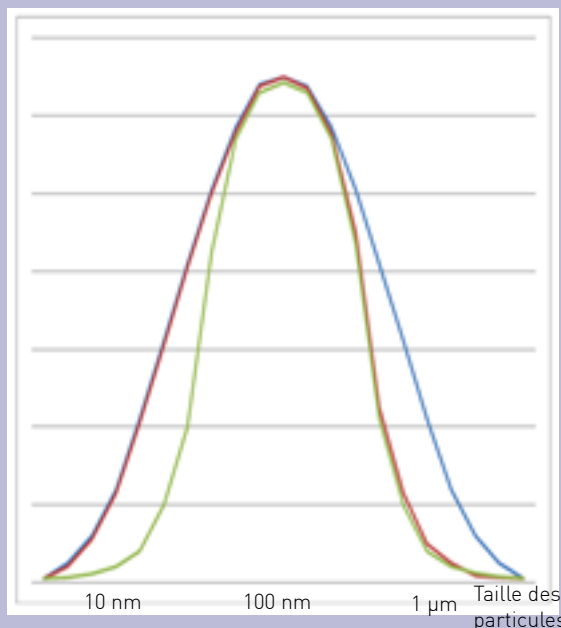
Nota : très peu de documents sont disponibles sur le sujet. L'utilisateur trouvera les informations pertinentes auprès de son fournisseur voire du fabricant qui sera le plus à même de lui transmettre les informations nécessaires, notamment en ce qui concerne la granulométrie des produits.



Focus sur la répartition granulométrique

Un produit livré sous forme de poudre a une répartition granulométrique plus ou moins resserrée :

- ▶ les produits standards (en bleu) voient environ 80 % de la taille des particules répartie entre la fourchette haute et la fourchette basse, le restant se répartissant entre les plus grosses particules et les plus fines ;
- ▶ les produits « tamisés » (en rouge) voient les plus grosses particules éliminées, laissant en place les particules les plus fines (dont les nanos) ;
- ▶ seul un criblage (en vert) permet d'éliminer également les particules les plus fines.



A noter que lorsque la proportion de nanos a pu être identifiée et qu'elle est exprimée en % massique, cette information ne donne pas de réelle indication sur le risque lui-même (quelques % de nanos pouvant en effet représenter un nombre très important de particules présentes).

Nanos produites et utilisées intentionnellement

Dans quels cas ?

Les nanos sont déjà connues et identifiées, les entreprises les utilisent pour leurs propriétés spécifiques.

Informations disponibles

2 canaux d'information permettent de repérer la présence de nanos :

- le dispositif R-Nano, si la substance a été déclarée (voir ci-contre),
- les informations accompagnant le produit, exigées réglementairement ou non (FDS, étiquetage, fiche technique, ...).

Produits ciblés :

D'après R-Nano,

• **les catégories de produits chimiques** déclarées sont majoritairement :

- Produits phytopharmaceutiques (57% des déclarations)
- Cosmétiques, produits de soins personnels (10%)
- Revêtements et peintures, solvants, diluants (10%)

Sont également présentes, entre 1 et 3% des déclarations : préparations à base de polymères, encres et toners, adhésifs-étanchéité, produits pharmaceutiques, charges-mastics-enduits, substances de laboratoire, lubrifiants-graisses, ...

• **6 substances** ressortent comme les plus présentes sur le territoire français, qu'elles soient importées ou fabriquées : noir de carbone, silice, carbonate de calcium, dioxyde de titane, sel de magnésium de l'acide silicique et boehmite.

D'autres substances peuvent être ciblées, au cas par cas, **pour des applications particulières** (nano-argent pour ses propriétés bactéricides, nanotubes de carbone pour leur résistance mécanique, fullerènes pour leur supraconductivité, quantum dots pour leurs propriétés optiques, ...).

Pour **les produits alimentaires**, les principales nanos citées dans la littérature sont : dioxyde de titane (additif E171, colorant), nanoparticules de silice (additifs E550 et 551, agents de texture), nanoparticules d'argent (conservateur), hydroxyde de fer (additif E172, colorant).

Dans les produits finis, la palette de nanos potentiellement présentes est extrêmement large. Consulter l'ED 6174 de l'INRS.

Secteurs utilisateurs

- les secteurs d'activité les plus représentés sont :
 - industrie chimique (fabrication de produits chimiques, engrais, ...),
 - fabrication de colorants, pigments, peintures, vernis, encres,
 - fabrication de pneumatiques, matières plastiques, caoutchoucs,
 - industrie du parfum et de la cosmétique,
 - industrie automobile.

NB : tous les secteurs d'activité sont susceptibles de mettre en œuvre des nanoparticules.

Identification

► En termes de réglementation du risque chimique, il n'existe pas de mention spécifique s'appliquant aux nanos. L'étiquetage réglementaire (SGH-CLP) est celui de la substance, à l'état non nano.

► Concernant les FDS des produits chimiques, des recommandations¹ existent pour faire apparaître des informations indiquant la présence de nanos. Par exemple, si la substance est fournie sous la forme de nanomatériau, il peut être indiqué en section 9 que l'état physique (ou aspect) est un « solide [nanomatériau] ».

La déclaration R-Nano

Depuis janvier 2013, les fabricants, importateurs et distributeurs de substances à l'état nanoparticulaire ont l'obligation, dès lors que les quantités excèdent 100 g/an et par substance, de le déclarer annuellement, auprès de l'ANSES (dispositif R-nano).

Données R-Nano

Cet organisme, qui publie régulièrement les statistiques de déclarations, permet de connaître les nanos les plus utilisées en France.

D'après les données relevées sur l'année 2017 (déclarations de janvier à mai)* :

- entre 400 000 et 500 000 t de substances nanos produites ou importées en France (+ de 60% des quantités déclarées sont inférieures à 1 t),
- plus de 1 700 établissements d'entités françaises manipulent des NM sur le territoire.

* mais absence d'obligation de déclarer les produits auxquels les NM sont intégrés, encore moins des noms commerciaux de marques.

Identification de la présence de nanoparticules dans les entreprises

La réglementation relative à la prévention du risque chimique en entreprise oblige la délimitation des zones à risques et l'utilisation de signaux adéquats d'avertissement et de sécurité.

Ce pictogramme, créé par l'INRS, peut être utilisé sur un panneau d'avertissement et de signalisation pour indiquer la présence de nanomatériaux.



¹ Cf. norme AFNOR ISO/TR 13329 : Nanomatériaux - Préparation des feuilles de données de sécurité des matériaux (06/02/2013).

- Pour le cas des cosmétiques, médicaments, denrées alimentaires, la fabrication de ces produits se fait à partir de substances chimiques.

Il est ainsi possible de demander aux fabricants les FDS associées.

De plus, depuis 2013 pour les produits cosmétiques et 2014 pour les produits alimentaires, la présence de nanos doit être mise en évidence sur les étiquettes (mention [nano]). Toutefois, l'absence de

teneur minimale réglementaire pour rendre l'étiquetage obligatoire ne contraint pas les fabricants à s'y soumettre².

NB : pour les cosmétiques, le signalement des nanos ne concerne que les substances bioaccumulables et biopersistantes et il n'y a pas de quantité définie pour que l'étiquetage soit obligatoire.



Mesurage des nanos

Pourquoi un mesurage ?

Le mesurage des nanos peut être nécessaire :

- Pour identifier la présence ou le relargage de nanos (repérage),
- Pour répondre aux obligations réglementaires de déclaration et d'étiquetage (notamment pour les produits cosmétiques et alimentaires, biocides,...),
- Pour évaluer l'exposition sur les lieux de travail ou dans l'environnement.

Techniques de mesurage

De nombreuses techniques d'analyse permettent de réaliser ces mesurages mais aucune n'est parfaite.

En effet, des résultats nettement différents peuvent être obtenus selon la technique utilisée et la substance à analyser, chacune ayant ses limitations, sa sensibilité, à tel point qu'un projet européen³ (NanoDefine) a été mis en place pour identifier la (les) technique(s) pertinente(s), en fonction de la substance à caractériser, et celles à proscrire.

Un autre paramètre à prendre en compte est le délai de délivrance du résultat, en direct (compteurs et granulomètres transportables du type CNC ou CPC)⁴ ou en différé (prélèvements d'ambiance ou sur opérateur analysés en laboratoire).

Afin d'obtenir les résultats les plus fiables, il est conseillé de combiner plusieurs techniques analytiques disponibles (MEB⁵, ICP-MS⁶, DLS⁷ ...), qui permettront la plupart du temps, un comptage et une caractérisation physico-chimique des particules (composition chimique, structure cristalline, morphologie, taille des particules primaires...). Il va sans dire que la juxtaposition de ces techniques est chronophage (informations à recueillir, temps d'analyse) et coûteuse, une forte expertise sur la préparation d'échantillons et l'exploitation des images obtenues étant nécessaire pour en extraire des résultats de qualité.

Il est à noter également l'importance du bruit de fond, très variable selon l'environnement concerné. Il peut masquer les faibles concentrations en nanos ou le repérage de fuites lorsque ces techniques sont utilisées en surveillance de procédés.

Peu de laboratoires sont donc aptes à réaliser ces mesures actuellement (3 en France à ce jour).

² Contrôles publiés par la DGCCRF le 16 janvier 2018 ;

³Le projet européen NanoDefine propose depuis fin 2017 le NanoDefiner E-Tool, une interface en accès libre pour l'identification et le mesurage des nanos ;

⁴CNC Compteurs à Noyaux de Condensation ou CPC Compteurs à particules de Condensation ;

⁵MEB : Microscopie Electronique à Balayage ;

⁶ICP-MS : Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif), combinant comptage et identification ;

⁷DLS : Dynamic Light Scattering (diffusion dynamique de la lumière).

Perspectives

Il reste encore à développer des protocoles de mesures harmonisés pour aboutir à un référentiel métrologique fiable au niveau nanométrique et augmenter le nombre de laboratoires en capacité de réaliser ces mesurages.

Le principal défi aujourd'hui est de déterminer une unité de mesure de quantification des nanos qui soit

satisfaisante aussi bien au niveau de la faisabilité technique qu'au niveau de la pertinence biologique.

En effet, l'unité de quantification classiquement utilisée pour mesurer les expositions (masse/volume) ne semble pas pertinente à l'échelle nanométrique (sous-estimation des effets qui seraient plus liés à la surface développée et/ou au nombre de particules).

Enfin, rappelons que le mesurage, s'il est nécessaire pour l'évaluation du risque, ne peut pas être mis en corrélation avec l'importance du risque, objet de la lettre n°3 (état des lieux des connaissances toxicologiques), et des moyens de prévention à mettre en œuvre, objet de la lettre n°4.

Bibliographie

- ▶ [ED 6132 INRS](#) : fumées de soudage ;
- ▶ [Saisine Anses](#) sur nanos dans les fumées de soudage ;
- ▶ [HST n° 242-mars 2016](#) (Exposition professionnelle au soudage à l'arc) ;
- ▶ [ED 6174 INRS](#) : Aide au repérage des nanomatériaux en entreprise ;
- ▶ [NS 343 INRS](#) : Dispositif de Contrôle des Compteurs (DCC).

