

Les Nanomatériaux et la réglementation en Santé au travail

Présentation à l'université de médecine de Marseille
le 27 novembre 2012

Sommaire

1. Définitions

2. Etats des lieux

- Marché mondial et français
- Etat des connaissances

3. Cas des NTC, SiO₂ & TiO₂

4. Contexte réglementaire

-
-
- Réglementation française

4. Démarche de prévention

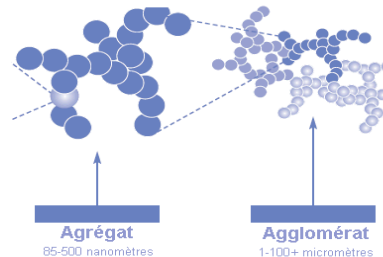
5. Vers une meilleure connaissance des nanomatériaux

Définition des nanomatériaux

Définition UE des nanomatériaux (2011):

"un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé :

-

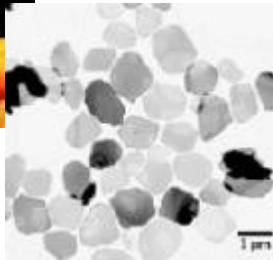
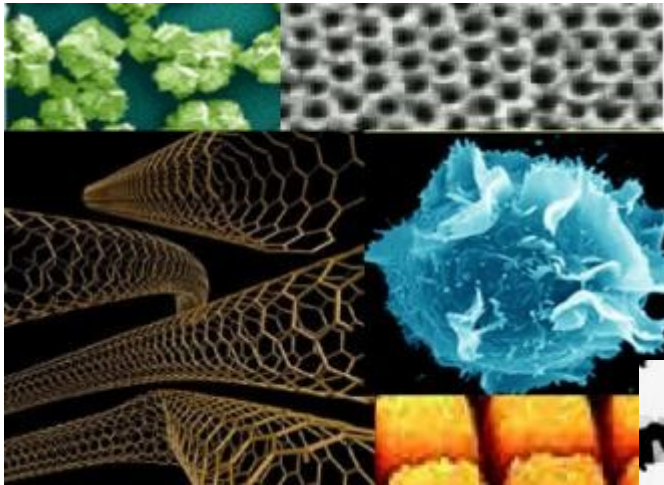


- dont au moins 50 % des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm".



Définition des nanotechnologies

Les **nanosciences** et **nanotechnologies** peuvent être définies comme l'ensemble des études et des procédés de fabrication et de manipulation de structures, de dispositifs et de systèmes matériels à l'échelle du **nanomètre** (nm)



État des lieux (1/5)

(Rapport AFSSET 2008, DGCIS 2008)

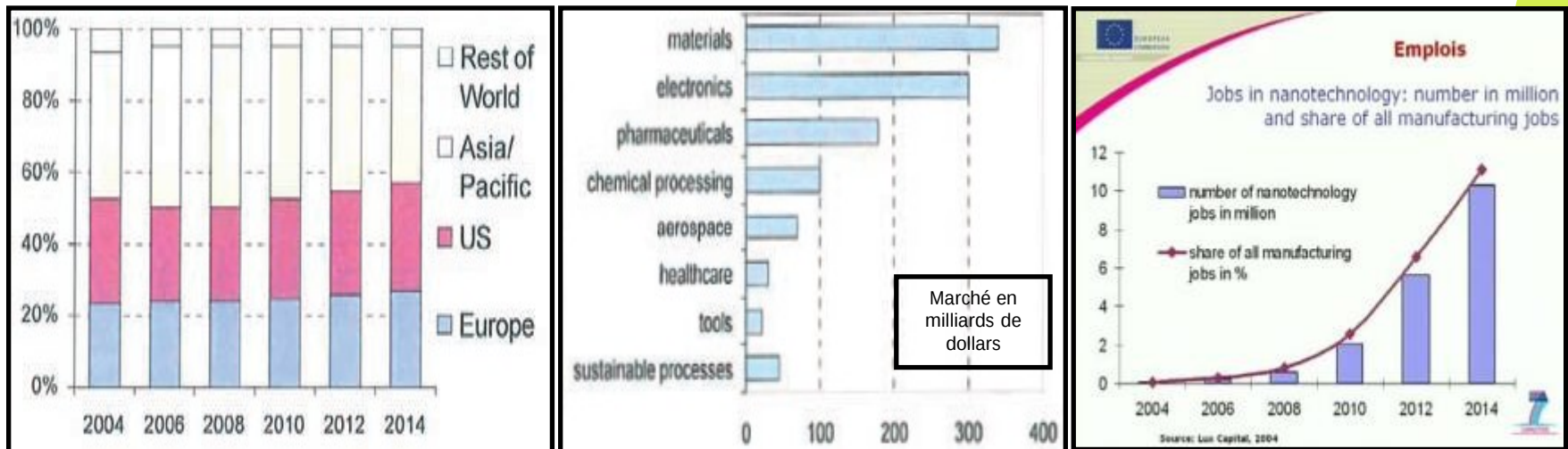
Marché mondial et emploi :

En 2005, consommation nanomatériaux ~ 9 MT → en 2010 ~ 10,3 MT;

En 2008,

~ 2000 NP manufacturées sur le marché, présents dans ~ 700 produits de consommation;
marché estimé à ~ 700 milliards de dollars

En 2015 ~ marché estimé entre 1000 et 4500 milliards de dollars;



The Economic Development of Nanotechnology – European Commission, DG Research. (2006)

A l'échelle mondiale, le nombre d'opérateurs susceptibles d'être exposés au risque
« nano » varie selon les sources de 210.000 à plusieurs dizaines de millions

État des lieux (2/5)

(Rapport AFSSET 2008, DGCIS 2008)

Marché français :

2001 à 2005, R&D publique ~ 1,05 milliards d' €;

Renforcement budget R&D public d' ~ 10% par an;

(→ D'ici 2013, renforcement budget CE en R&D ~ 3,467 milliards d' €)

Principales nanoparticules fabriquées en France	Tonnage (tonne/an)
Silice	> 485 000
Alumines	> 490 000
Carbonate de calcium	> 300 000
Noir de carbone	240 000 (en 2005)
Dioxyde de titane	> 250 000
Nanoargiles	100 (en 2007) + importations (?)
Nanotubes de carbone	?
Nanoparticules à caractère réfractaire ou métallique	?

Distribution	quantités	proportion des établissements
Minimum	0,1 g	-
1er quartile	16.85 kg	75%
Médiane	750 kg	50%
3ème quartile	240.5 tonnes	25%
Maximum	300 000 tonnes	-

distribution statistique de la capacité de production de nanomatériaux des établissements industriels en France

En 2008, plus de 50 % des entreprises ont une production inférieure à 1 tonne par an

État des lieux (3/5)

(Rapport AFSSET 2008, DGCIS 2008)

Effectifs de production en France :

Principales nanoparticules fabriquées en France	Effectifs fabrication
Silice	1430
Alumines	1000
Terres rares	330
Noir de carbone	280
Dioxyde de titane	270
Nanoargiles	50
Nanotubes de carbone	10
Nanoparticules à caractère réfractaire ou métallique	~ 500

Selon l'INRS : opérateurs de production potentiellement exposés ~ entre 2000 et 4000

• Effectifs de R&D :

- **Public : Programme « Nanosciences » (partenariat Ministère de la Recherche/CNRS)**
~ 6 700 personnes dont 34 % susceptibles d'être exposés;
- **Privé : Pas de données précises**

État des lieux (4/5)

(Rapport AFSSET 2008, DGCIS 2008)

Les tâches à risques liées à la fabrication, l'utilisation ou la simple présence de nanomatériaux :

- **Production** et **manipulation**,
- **Transfert** des produits intermédiaires et échantillonnages,
- **Conditionnement** et **stockage**,
- **Enlèvements** de matière (découpe, ponçage, perçage, etc.).
- Produits de **dégradation**
- **Nettoyage** et **maintenance** des équipements et des locaux,
- **Entreposage** et **traitement** des déchets,



Recherche bibliographique :

Potentiellement toxique par inhalation, contact cutanée (notamment sur une peau lésée) et ingestion;

Le danger d'explosion augmente avec la diminution en taille;

État des lieux R&D et Industrie :

Connaissance incomplète des effets sur la santé;

Manque d'outils métrologiques fiables ;

Peu de méthodes disponibles pour évalu TETBT 1 0 0 1 411.iables

Cas des nanotubes de carbone NC (1/2)

Toxicologie_Avis du HCSP

Saisine du 16 juin 2008 du directeur général de la Santé au HCSP :

- Expertise de 4 publications récentes relatives à la toxicologie des NC

... De tels résultats peuvent constituer un signe d'alerte sur la cancérogénicité potentielle des nanotubes de carbone multifeuillets « longs et rectilignes » dans la mesure où l'induction d'une réaction inflammatoire précoce, persistante sur plusieurs jours et accompagnée de la formation de granulomes est un mécanisme observé avec des fibres d'amiante. ...

Cas des nanotubes de carbone (2/2)

Toxicologie ... pas si simple...

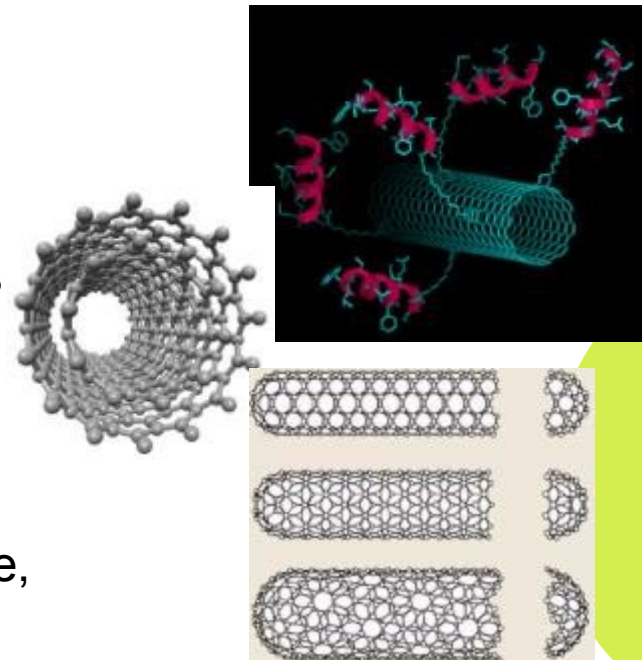
Sous une même identité,

Des **dizaines de milliers de sortes de NC** différents selon les experts, avec notamment:

Des formes, diamètres et longueurs variables;

Des propriétés modulables (physique, chimique, électrique, mécanique, thermique,...);

Une surface spécifique élevée et variable qui confère une très bonne



... des propriétés variables qui modifient les propriétés toxicologiques :
Importance de bien caractériser l'échantillon étudié

Cas de SiO₂ nano

Tixolox® 28 MILLED POWDER	IDENTITY							
	FUNCTION >							
	NAME >							
Tixolox® 28 MILLED POWDER	PRESENTATION >							

TYPICAL ANALYSIS*								
*For specifications, please refer to product data sheet								
130	Oil Absorption (DOP) (ml/100g) ISO 760/12	250	285	285	320	340	270	330
12	Median Diameter (nm) NIST 115/14	250	250	100	60	10	15	3,5
0.29	Bulk Density (DNT) (g/cm³) ISO 760/12	0.27	0.24	0.23	0.19	0.08	0.17	0.06
0.36	Tapped Density (DRT) (g/cm³) ISO 760/12	0.30	0.27	0.29	0.24	0.11	0.2	0.09
10	pH 25/25°C water suspension ISO 760/12 method	6,5	6,5	7,2	7,2	7	7	7,2
6	Humidity (%) 25/25°C ISO 760/12 method	6,8	5	7	7	6	7,5	8
13	Ignition loss (%) 1000°C ISO 760/12 method	10,5	9	11	11,5	9,5	11,2	12
2	Soluble Salts (%) Rhodo 2051/2052 meth	1,5	2	3	2,5	2,5	2	2,5
40	CTAB (m²/g) Rhodo 2052/2052 method	160	145	190	190	200	170	180
60	BET (m²/g) ISO 6940 method	160	230	250	190	220	200	200

REGULATION								
FFCD 3400/01	FFCD 3400/01	FFCD 3400/01	FFCD 3400/01	FFCD 3400/01	FFCD 3400/01	FFCD 3400/01	FFCD 3400/01	FFCD 3400/01
FFCD 3400/01	FFCD 3400/01	FFCD 3400/01	FFCD 3400/01	FFCD 3400/01	FFCD 3400/01	FFCD 3400/01	FFCD 3400/01	FFCD 3400/01
FFCD 3400/01	FFCD 3400/01	FFCD 3400/01	FFCD 3400/01	FFCD 3400/01	FFCD 3400/01	FFCD 3400/01	FFCD 3400/01	FFCD 3400/01

hodia

Same Label ???

Φ = 5

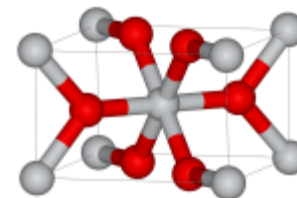
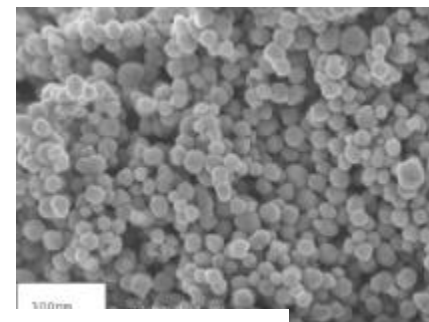
Surface m²/g	Diamètre (nm)
45 - 55	30
80 - 100	15 - 20
250	6
350	4.4

SiO₂ et TiO₂

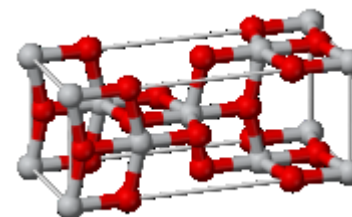
Projet européen « Nanogenotox »

SiO ₂			
Série	Utilisation	Surface spécifique ² /g	Taille particule primaire (nm)
NM-200	Nourriture	220	5 to 35
NM-201	Caoutchouc	160	10 to 15
NM-202	caoutchouc & nourriture	200	en attente
NM-203	Nourriture	200 +/-25	~ 12

TiO ₂			
Série	Utilisation	Taille (nm)	forme crist.
NM-100	Multiple uses:	200-220	Anatase
	pigment		
NM-102	Photocatalytic	15-25	Anatase
	Effects, Denox		
NM-103	Cosmetics	20	Rutile
NM-104	Cosmetics	20	Rutile
NM-105	Photocatalytic	22	85% anatase
	effects		15% rutile



Rutile



Anatase

(...et la Brookite)

Selon la nature de la phase, les propriétés physico-chimiques du dioxyde de titane diffèrent car leur structure cristalline change

Contexte réglementaire (1/9)

quelle réglementation mettre en œuvre ?...

Un contexte d'incertitude sur les dangers des nanomatériaux :

- ✓ **Toxicologie ?**
- ✓ **Métrologie ?**
- ✓ **VLEP ?**
- ✓ **Méthodes EvR « nano » au poste de travail ?**
- ✓ **Efficacité des EPC (extractions à la source, filtrations,...) ?;**
- ✓ **Efficacité des EPI (masques, gants, blouses,...) ?**
- ✓ **Infos spécifiques aux nanomatériaux dans les FDS ?**

Contexte réglementaire (3/9)

1 - Mise sur le marché

Fournisseur :
Fabricant
Importateur
Distributeur
Vers
Utilisateur
en aval:
consommateur
ou
professionnel

REACH

2 - Informations sur les risques

FDS:
REACH

Classification
Etiquetage
Emballage :
CLP

3 - Protection des travailleurs

Principes généraux de prévention

Loi du 31/12/91

CdT L.4121-1 et suivants

Employeur
Vers
Salariés

Agents chimiques dangereux

Décret n° 2003-1254 du 23/12/2003
CdT R.4412-1 et suivants

CMR

Décret n° 2001-97 du 01/02/2001
CdT R.4412-59 et suivants

Contexte réglementaire (4/9)

(Mise sur le marché de l'UE)

REACH :

- « Vise à assurer un niveau élevé de protection de la santé et de l'environnement... »;
- « Ses dispositions reposent sur le principe de précaution. »;
- Fab/Imp s'efforce de garantir l'innocuité des substances mises sur le marché

Rapport AFSSET 2008 :

- « Dangers potentiels pour l'homme et l'environnement liés à l'exposition aux nanomatériaux manufacturés. »
- « Recommande la mise en œuvre des bonnes pratiques d'une part, les pratiques de prévention existantes, celles du code du travail, de la prévention de risque chimique... »

Avis de la commission européenne d'octobre 2012 :

Écarte « toute idée de réglementation spécifique » car les nanomatériaux « sont semblables aux produits chimiques normaux »

Contexte réglementaire (1/9)

France : Expérience de l'amiante...

Des leçons générales du passé dont les pouvoirs publics ont tiré les conséquences :

- ✓
- ✓ Mise en place de plans gouvernementaux (PST, PNSE)
- ✓
- ✓ Meilleure qualité des expertises;

Actions d'anticipation vis-à-vis des nanos :

- ✓ Saisines des agences et instituts;
- ✓ Mise en place du débat public;
- ✓ Surveillance épidémiologique;

Contexte réglementaire (5/9)

France : DGT...

**Quelle réglementation pour les travailleurs mettant en œuvre des nanomatériaux ?
(Note de la DGT février 2008)**

Pas de vide juridique;

Règles générales de prévention du risque chimique applicables (articles R. 4412-1 à R. 4412-58 du CdT, circulaire DRT n° 12 du 24 mai 2006);

Auquel le dispositif spécifique aux CMR (articles R. 4412-59 à R. 4412-93; D. 4152-10 du CdT) qui aux substances à nanoparticulaire lorsque la substance brute est déjà classée CMR ;

En cas de suspicion sur les effets CMR des nanomatériaux produits ou utilisés, il est préconisé aux entreprises d'adopter une démarche de précaution, en appliquant, volontairement, les mesures de gestion des risques les plus strictes prévues pour les substances CMR

Contexte réglementaire (6/9)

Principes de prévention

Décret risques chimiques

- | | | |
|----|--|---------------------|
| a) | | R.4412-15 |
| b) | Évaluer les risques qui ne peuvent pas être évités | R.4412-5 à 10 |
| c) | | R.4412-16 |
| d) | | R.4412-11 1° et 7° |
| e) | Tenir compte de l'état d'évolution de la technique | R.4412-15 |
| f) | Remplacer ce qui est dangereux par ce qui n'est pas dangereux
ou par ce qui est moins dangereux | R.4412-15 |
| g) | | R.4412-11 |
| h) | Protection collective puis protection individuelle | R.4412-16 à 26 |
| i) | | R.4412-24, 38 et 39 |

Réduction exposition = système clos → EPC → EPI

Suivi médical renforcée pour les CMR

Contexte réglementaire (8/9)

En conclusion, pour mettre en œuvre des nanomatériaux, l'employeur devra tout particulièrement :

Procéder à une évaluation spécifique des risques en fonction des procédés et modes de travail tenant compte de la taille des particules et de leurs propriétés;

Supprimer les risques de contacts avec _____ par des mesures de protection appropriées. En cas _____ réduire _____ à un niveau aussi bas que possible;

que les EPC et EPI sont adaptés à la rétention des nanoparticules.

Rôle essentiel de la Médecine du travail:

- Importance de la Fiche d'entreprise (identification, usages, prévention) ;
- Fiches d'aptitude à partir de *Fiche de prévention des expositions (2012)*;

Contexte réglementaire (9/9)

Loi Grenelle II

Loi grenelle 2 (art.185) du 12 juillet 2010 publiée le 13/07/2010 :

«Art. L. 523-1. Les personnes qui fabriquent, importent ou distribuent des substances à nanoparticulaire, en ou contenues dans des mélanges **sans y être liées**, ou des matériaux destinés à rejeter de telles substances dans des conditions normales ou raisonnablement prévisibles

déclarent périodiquement à l'autorité administrative, dans un objectif de traçabilité et d'information du public, l'identité, les quantités et les usages de ces substances, ainsi que l'identité des utilisateurs professionnels à qui elles les ont cédées à titre onéreux ou gratuit »

Avec :

- Accès informations au public (identité et usages);
- Exemptions possible pour la défense nationale;
- Informations sur des utilisateurs professionnels;;
- Obligation aux autorités sur les dangers des substances et expositions éventuelles;
- Mise à disposition des informations aux autorités de contrôle et organismes désignés par décret.

Contexte réglementaire (7/7)

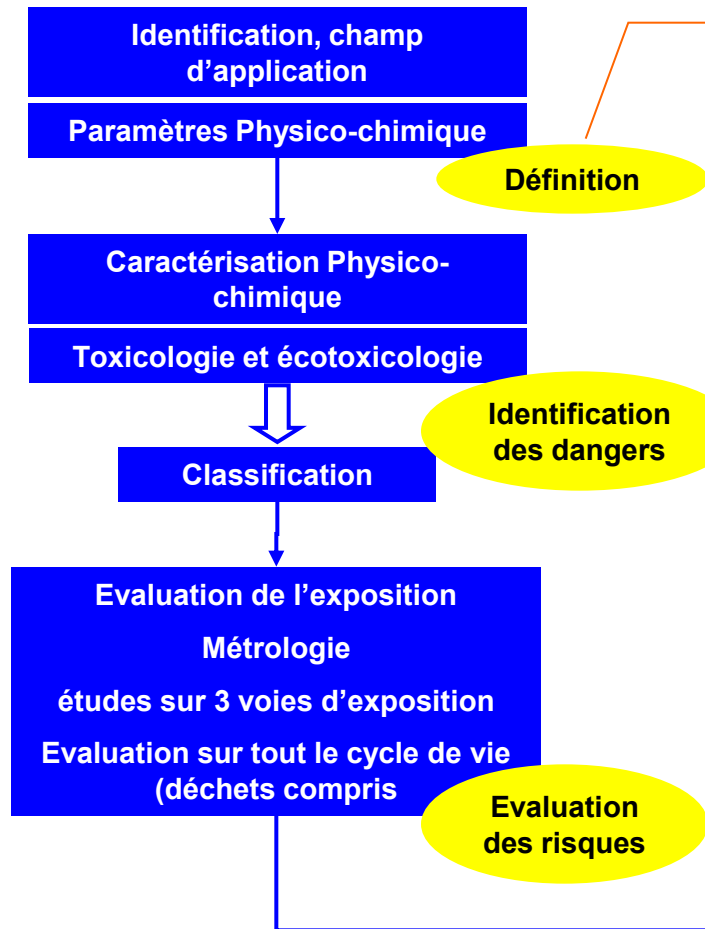
2 décrets (D.17/02/2012) et 1 arrêté (AM 06082012) portant sur la déclaration des substances nanoparticulaires et sur les organismes collecteurs des informations :

- **A partir du 1er janvier 2013**, Fabricants/ importateurs/distributeurs de plus de **100g** de **substances à l'état nanoparticulaire** déclarent leurs **quantités** et leurs **usages**;
- Cette **déclaration annuelle** doit être effectuée auprès de _____ Nationale de SEcurité Sanitaire, de _____ de _____ et du travail (**ANSES**) **avant le 1er mai de chaque année**;
- Les informations peuvent rester confidentielle si la diffusion de ces informations peut « _____ »;
- Les sanctions en 3.000 euros et une astreinte journalière de 300 _____ courant à partir du jour de la décision la fixant et ce _____ paiement.

l'état :

« substance tq définie à _____ . 3 du règlement REACH, fabriquée intentionnellement à _____ nanométrique, contenant des particules, non liées ou sous forme ou sous forme _____ dont une proportion minimale des particules, dans une distribution de tailles en nombre, présentent plusieurs dimensions externes se situant entre 1 et 100 nm »

Groupes de travail	Programme
AFSSAPS (outil éval Tox)	Mise en d'un outil d'évaluation des risques toxicologiques des nanos (par extrapolation de résultats bibliographiques)
CLP (Doc CA/90/2009)	prise en compte des spécificités des nanos dans le CLP
Cohorte épidémiologique IResp/InVS	Evaluation de la faisabilité d'un dispositif de compréhension et de surveillance des effets sur la santé d'une exposition professionnelle aux nanomatériaux intentionnellement produits
GHS	prise en compte des spécificités des nanomatériaux dans les FDS
Grenelle : L'après Débat Public	
Grenelle : Déclaration des nanos	Déclaration des substances à l'état nanoparticulaire
INRS : Etude de cohorte chez les utilisateurs	Les nanomatériaux. Définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prévention
ISO : Développement Nanoresponsable	Développement "nano responsable", traitant des thématiques "bénéfices risques", la traçabilité sur tout le cycle de vie des nanos.
ISO TC 229 (WG 1,2,4)	WG1 : Terminologie et nomenclature (Canada) WG2: Mesures et caractérisation WG4: Spécifications des nanomatériaux
ISO TC 229 WG 3 « control Banding »	WG 3 : Santé, Sécurité et environnement (USA) + CB (France)
Nanogénotox	Action conjointe européenne pour la caractérisation du potentiel génotoxique des nanomatériaux
Nanosafe/CEA	Identification des risques liés à de la chaîne de production des nanoparticules et élaboration de procédés de production plus sûrs + EPC/EPI + métrologie
OCDE (SG3,4 & 7 /Parrainage,...)	Essais sur échantillons représentatifs; Lignes directrices pour les essais; Méthodes alternatives pour la toxicologie des nanos
OCDE (SG3-Parrainage)	Essais sur échantillons représentatifs
OCDE : SG5	Programmes réglementaires envisageables
OCDE : SG6	
OCDE : SG8	
prog. NanoINNOV	Projets de recherche autour des nanotechnologies Thème 3 : Santé et qualité environnementale
Prog. Recherche SNRI	Métrologie et nanotoxicologie, Nanosciences et société, Nanosciences et santé
projet « Nanosecure » ingénierie sécurité Nano	Etablissement d'un référentiel sécurité autour du développement des nanos pour de futurs entreprises d'ingénierie sécurité nanos
REACH (RIP 1, 2 & 3)	RIP 2: Caractérisation des nanomatériaux et informations;
REACH révision Annexe II	Intégration des spécificités des nanos dans la FDS
Action PRSE & PRST2	Projet 11.3.1.16 : Sensibiliser les industriels sur l'utilisation des NP et nanomatériaux Action 3 du PRST2 : Evaluation de la génotoxicité des NP et Nanomatériaux (Mme SARIMINODIER & M.BOTTA)



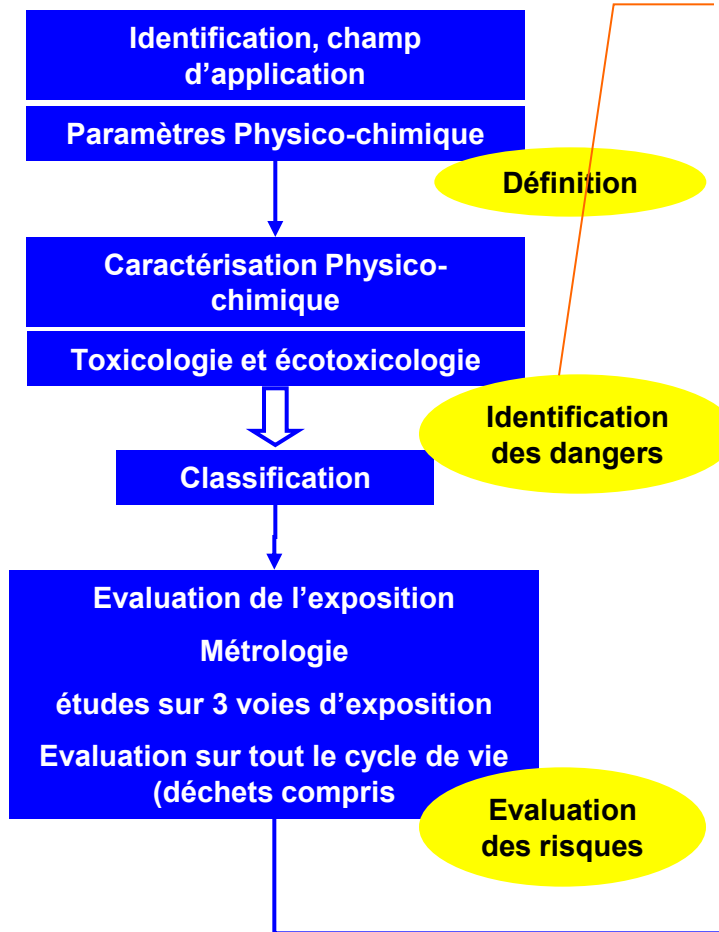
Objectif :

- Définition des paramètres ;
- Champ ;
- Définition technique et juridique des notions (nanoparticules, nanomatériaux, nanotechnologies,)

→ ISO TC 229 (WG 1,2);

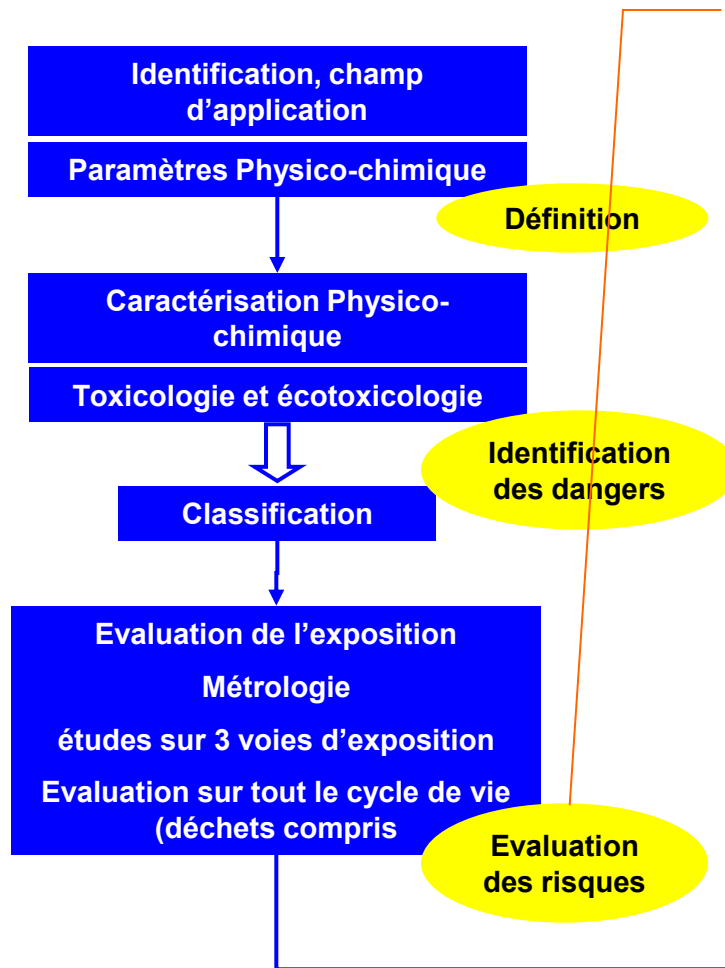
→ REACH (RIP 1)+ SCENIHR = déf. UE de fin 2010

→ Existence définition dans les directives « cosmétique » et « novel food »



Objectifs :

- Prise en compte des paramètres physico-chimiques spécifiques aux nanomatériaux dans les règlements REACH et CLP en vu des essais à réaliser et de la classification:203.6



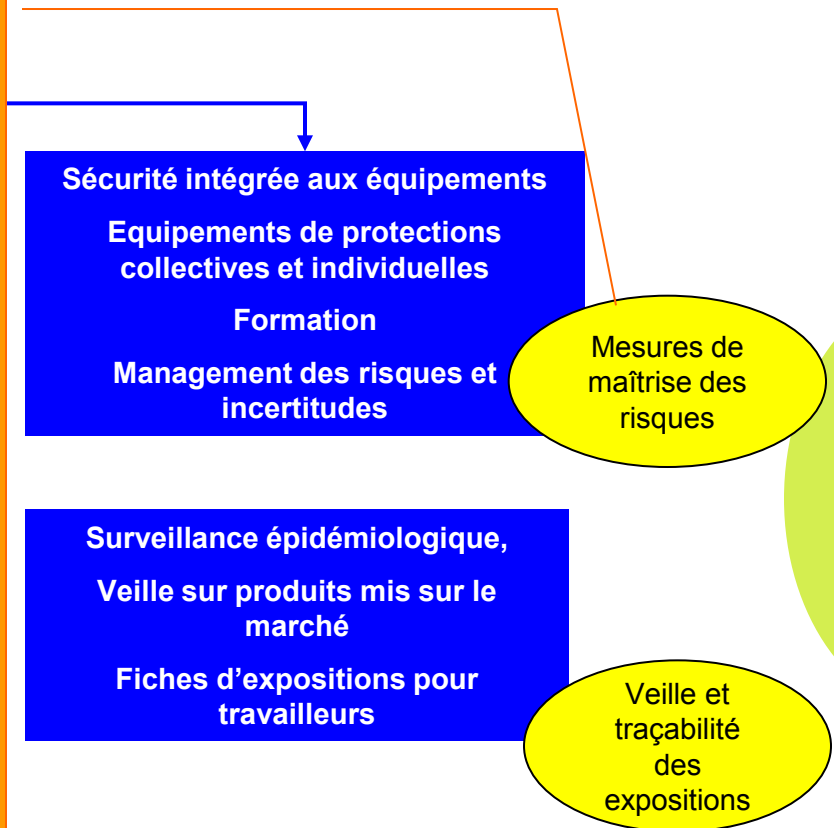
Objectifs :

- Développement de
aux nanomatériaux;
 - Développement de mesurages de
;
 - *d'activités,*
- INRS (**ED 6064** 2011 - **ED 6115** 2012)
 - Nanosafe /CEA;
 - OCDE : SG8 ;
 - prog. NanoINNOV;
 - Iso : Développement Nanoresponsable;
 - ISO TC 229 WG 3 « control Banding »;
 - AFSSET : Rapport 07/2008 (stratégie STOP)

Objectifs :

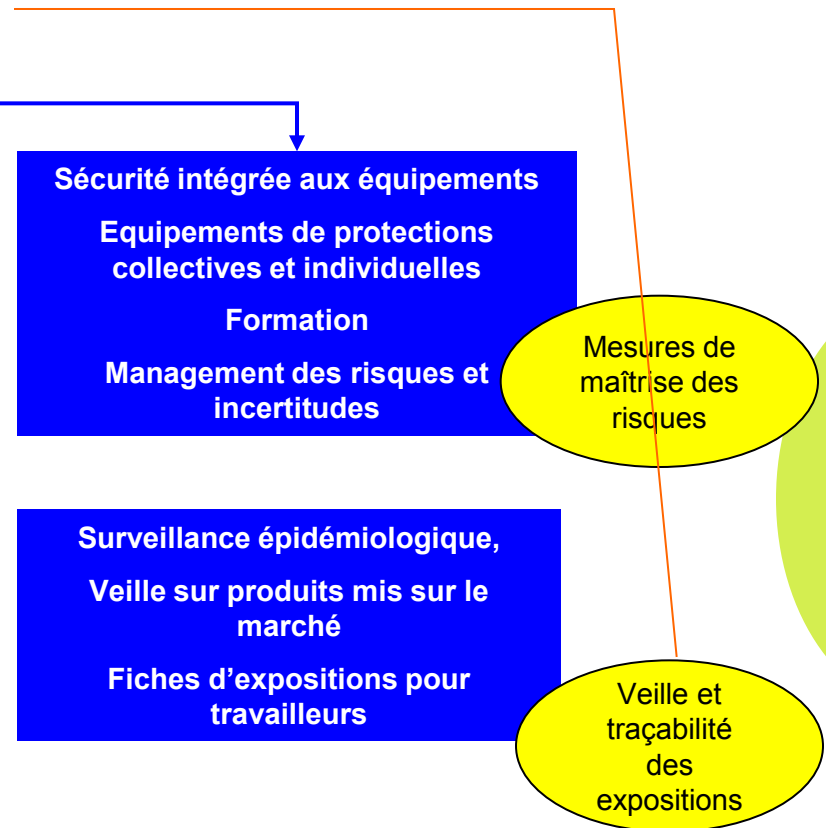
- Outils de gestion des risques et des incertitudes;
- Evaluation des équipements de protections collectifs et individuels existants et développement de nouveaux;
- Développement de système de sécurité intégré;
- Intégrer le risque « nano » et la gestion des incertitudes aux cycles de formation existant

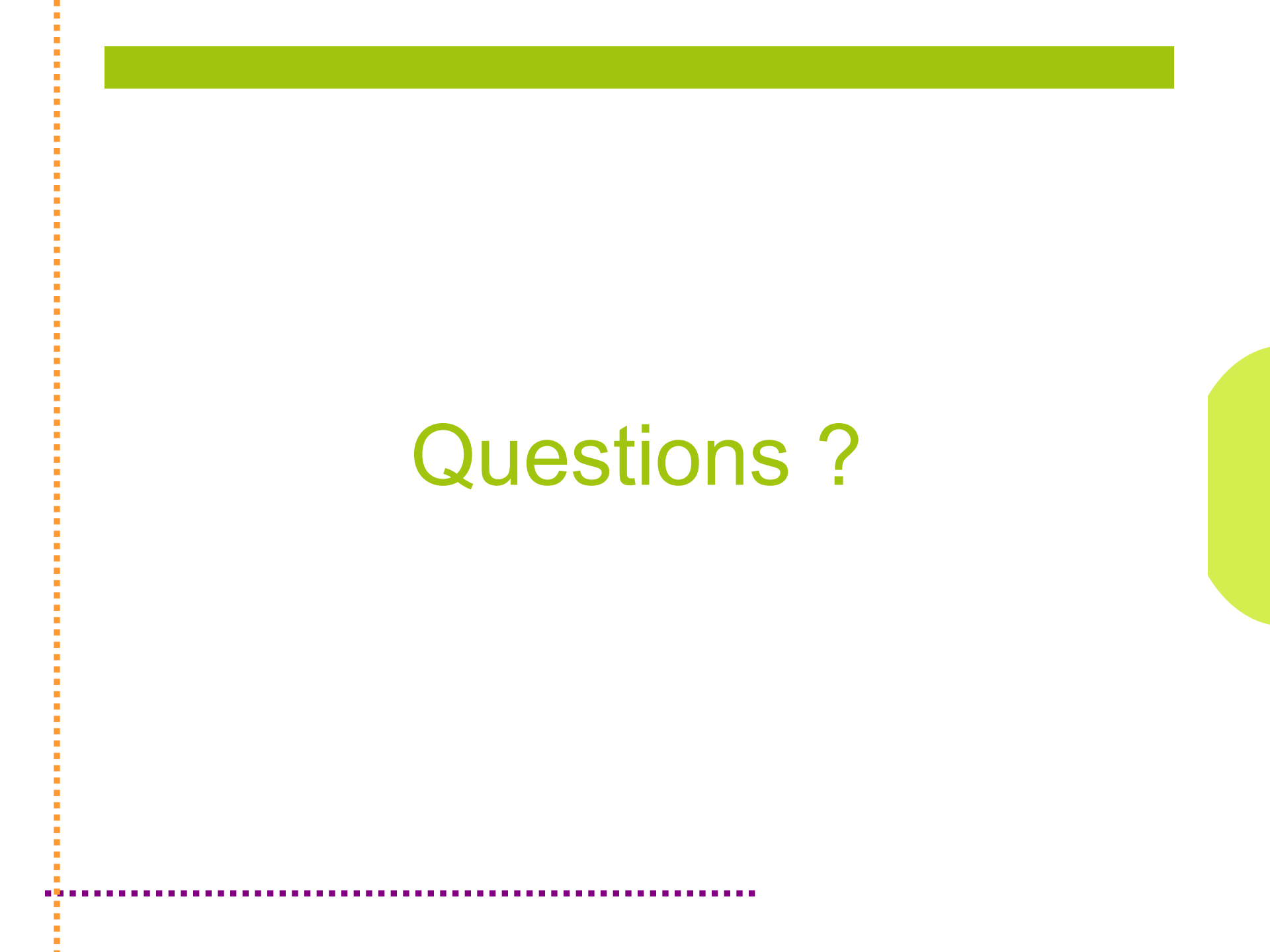
→ ISO TC 229 WG 3 « control Banding » ;
→ OCDE SG6 ;
→ projet « Nanosecure » ingénierie sécurité Nano de la DGCIS;
→ AFSSET « stratégie STOP » ;
INRS : (**ED 6064** 2011 - **ED 6115** 2012)



Objectifs :

- consommateurs;
 - Surveillance du marché;
 - Traçabilité des nanomatériaux tout le long du cycle de vie;
- Cohorte épidémiologique IResp/InVS;
- Grenelle II;
- OCDE : SG5 (réglementation);.





Questions ?



Merci de votre attention

Raphaël CHEVALLIER
Cellule Pluridisciplinaire Direccte PACA
Raphaël.chevallier@direccte.gouv.fr
04.86.67.33.85

