

RELARGAGE DE NANO-OBJETS, LEURS AGRÉGATS ET AGGLOMÉRATS DEPUIS LES MASQUES : AMBITIONS ET OBJECTIFS SCIENTIFIQUES DU PROJET RENAAME

F.-X. Ouf¹, F. Gaie-Levrel¹, S. Chazelet², G. Favre¹, N. Feltn¹, V. Ferré¹, V. Godefert¹, N. Lambeng¹, J. Mast³, J. Noireaux¹, S. Pacault², X. Poisson¹, C. Wouters³

¹Laboratoire National de métrologie et d'Essais, 1 Rue Gaston Boissier, 75015 Paris, France

²Institut National de Recherche et de Sécurité, 1, rue du Morvan - CS 60027 - 54519 Vandoeuvre Cedex, France

³Eléments traces et nanomatériaux, Sciensano, rue Groeselenberg 99, 1180, Uccle, Belgique

*Courriel de l'orateur : francois-xavier.ouf@lne.fr

TITLE

Release of Nano-objects, their aggregates and agglomerates from Masks: ambitions and scientific objectives of the RENAAME project

RESUME

Le contexte pandémique a mis en avant la nécessité de disposer de masques (chirurgicaux, de protection respiratoire FFPx et à usage non sanitaire) ainsi que de méthodologies validées et pertinentes pour s'assurer de leurs performances (respirabilité, efficacité de filtration) et de leur innocuité. La présente communication vise à détailler les ambitions du projet RENAAME (RElargage de Nano-objets, leurs Agrégats et Agglomérats depuis les MasquEs), mobilisant les équipes du LNE, de l'INRS et de SCIENSANO. Ce projet vise le développement d'une méthodologie d'évaluation du relargage potentiel en phase aérosol des nanomatériaux intégrés dans la fabrication de masques (déclarés ou non) afin d'évaluer l'exposition par inhalation du porteur dans des conditions réalistes d'utilisation.

ABSTRACT

The pandemic context has highlighted the need for masks (surgical, FFPx respiratory protection and non-healthcare) as well as validated and relevant methodologies to ensure their performance (breathability, filtration efficiency) and safety. This communication aims to detail the ambitions of the RENAAME project (Release of Nano-objects, their aggregates and agglomerates from Mask), mobilising the teams of LNE, INRS and SCIENSANO. This project aims to develop a methodology for evaluating the potential release in the aerosol phase of nanomaterials involved in the manufacture of masks (with or without commercial declaration) in order to evaluate exposure by inhalation under realistic conditions of use.

MOTS-CLÉS : nanomatériaux, masques, relargage sous forme d'aérosols / **KEYWORDS**: nanomaterials, masks, airborne particle release

1. CONTEXTE & AMBITIONS DU PROJET RENAAME

Le contexte pandémique a mis en avant la nécessité de disposer de masques (chirurgicaux, de protection respiratoire FFPx et à usage non sanitaire). Pour la fabrication de ces différents types de masques, l'ajout de nanomatériaux représente une voie majeure d'innovation mais est aussi source de préoccupation sanitaire en lien avec une possible exposition par inhalation aux nano-objets, leurs agrégats et agglomérats (NOAA). Ainsi, plusieurs produits commerciaux déclarant des propriétés biocides/virucides ont soulevé diverses interrogations quant à leur innocuité au niveau national (ANSES, 2021) et international (Santé Canada, 2021), aboutissant à leur retrait dès la mise sur le marché. Plus récemment, la présence de NOAA de TiO₂ dans des masques a été démontrée (Verleysen et al., 2022) alors qu'aucune mention n'était précisée sur leurs emballages. Ce sujet de préoccupation relativement émergent souffre cependant d'un manque de développement méthodologique en ce qui concerne l'évaluation de l'exposition par inhalation aux NOAA lors de l'utilisation de masques. Le projet RENAAME vise à développer une méthodologie d'évaluation du relargage potentiel en phase aérosol des nanomatériaux déclarés ou impliqués sans indication commerciale dans la fabrication de masques afin d'évaluer l'exposition par inhalation des porteurs dans des conditions réalistes d'utilisation.

L'originalité du projet RENAAME consiste à développer et valider une approche couplant analyse des matériaux constitutifs des masques et des aérosols potentiellement émis. Si des travaux prénormatifs sont en cours (ISO/TC229 et ISO/NP TS11353) sur ce sujet, le nombre d'études scientifiques dédiées s'avère très limité. **Le projet RENAAME ambitionne d'apporter le cadre propice au développement et à la validation d'une telle méthodologie en se reposant sur l'expertise du consortium constitué par les partenaires SCIENSANO, INRS et LNE.** Pour ce faire, un atout essentiel du projet RENAAME est de reposer sur une

approche pluridisciplinaire permettant de couvrir la caractérisation des matériaux constituant les masques et l'évaluation de l'émission de NOAA en phase aérosol. Une des principales originalités du projet RENAAME est de proposer une **stratégie reposant sur une approche à étapes successives** visant à démontrer et à caractériser (1) la présence ou non de NOAA au sein des matériaux constituant les masques puis (2) la potentielle « mobilité » de ces NOAA à l'échelle du matériau et enfin (3) leur relargage en phase aérosol en conditions d'usages réalistes. On cherchera à proposer des méthodes complémentaires en coût et en temps d'analyse afin de disposer d'une approche pleinement opérationnelle à l'issue du projet. Ainsi, à chacune des étapes successives de l'approche envisagée, des informations fiables seront produites pour appuyer la classification des masques vis-à-vis de la présence éventuelle de NOAA ainsi que leur propension à présenter des fractions de ces NOAA potentiellement « mobilisables » ou « relargables » en phase aérosol. Ces développements permettront de produire un guide méthodologique reposant sur des étapes de complexité croissante visant à faciliter l'identification des masques pouvant contenir des NOAA et de concentrer les efforts d'analyse exclusivement sur les masques présentant un réel enjeu.

2. METHODOLOGIE EXPERIMENTALE PROPOSEE

La méthodologie proposée dans le projet RENAAME vise à quantifier la fraction mobilisable (F_m) de NOAA dans les masques puis à caractériser la fraction relarguée (F_r) en phase aérosol pour des conditions représentatives d'utilisation. Cette évaluation sera menée sur des masques déclarant commercialement la présence de nanomatériaux présentant un potentiel risque sanitaire (dans le cas du projet RENAAME des NOAA composés de TiO_2 et d'Ag), mais également sur des masques ne mentionnant aucune utilisation explicite de NOAA. La détermination de ces deux fractions permettra in-fine d'aboutir à un classement des différents types de masques en fonction de leur pouvoir émissif ($Pe = F_r/F_m$).

Le projet RENAAME est constitué de quatre tâches (cf. figure 1) :

- **Tâche 1 : Identification, Caractérisation et Sélection de Masques** ; cette tâche a pour objectif de proposer et de valider une méthodologie d'identification de la présence de NOAA de TiO_2 et d'Ag dans les masques. On considèrera une approche de « **fast-screening** » reposant sur l'utilisation conjointe de la spectroscopie de fluorescence X (XRF) et permettant une analyse directe des échantillons. Cette étape sera déterminante en ce qui concerne la poursuite de la caractérisation des matériaux composant les masques en vue de la quantification par analyse ICP-OES/MS et de la caractérisation dimensionnelle/morphologique par microscopie électronique à balayage et en transmission (MEB/MET) des NOAA présents. La forme chimique des NOAA constitués de Ti et/ou Ag sera *in-fine* déterminée par spectroscopie Raman. La validation de cette méthode sera réalisée sur un lot de masques (« Lot 1 ») dont la présence de NOAA de TiO_2 et d'Ag est déjà identifiée (déclaration du fabricant). Cette méthodologie sera ensuite appliquée à un second lot de masques (« Lot 2 ») afin de produire un « Lot d'Etude », utilisé dans la suite du projet, et constitué de masques (chirurgicaux, FFPx, usage non sanitaire) pour lesquels la présence de TiO_2 et/ou d'Ag sous forme de NOAA aura été ainsi démontrée.
- **Tâche 2 : Quantification de la fraction mobilisable (F_m) de NOAA au sein de masques** ; cette tâche visera à développer et à valider une méthodologie d'évaluation de la fraction mobilisable de NOAA depuis la surface des fibres composant les masques. Pour ce faire, on considèrera tout d'abord une approche par MEB couvrant une large surface de fibres mais ne permettant pas d'évaluer la répartition des NOAA entre la surface et la matrice des fibres. Les informations apportées par l'analyse MEB seront confrontées à celles obtenues par visualisation MET de « tranches » de fibres, permettant d'évaluer la répartition des NOAA entre surface et matrice. La confrontation des informations issues de ces approches par microscopie électronique (ME) permettra de conclure sur la pertinence de l'analyse MEB. En parallèle à cette approche « ME », pouvant souffrir d'un manque de représentativité, une approche par ultra-sonication en voie liquide sera considérée sur des échantillons de masque. Les NOAA extraits de la surface des fibres par ce procédé seront quantifiés en masse par ICP-OES/MS et en taille/morphologie par MEB/MET. La confrontation des approches « ME » et « ultra-sonication » permettra de proposer une stratégie pertinente d'évaluation de la fraction mobilisable. A l'issue de cette tâche, un « Lot d'Intérêt » de masques, présentant les fractions F_m les plus propices à un relargage de NOAA en phase aérosol, sera constitué et impliqué pour la tâche 3 du projet.
- **Tâche 3 : Quantification de la fraction relarguée (F_r) de NOAA par les masques** ; cette tâche a pour objectif de développer et de valider une méthodologie d'évaluation de la fraction de NOAA relarguée en phase aérosol. Une approche graduelle en complexité, en coût et en durée de mise en œuvre sera envisagée en considérant une méthodologie portant tout d'abord sur une portion réduite (quelques cm^2 , Bourrous et al., 2021) du masque étudié puis à l'échelle du masque dans sa globalité (Chazelet & Pacault, 2021). Le relargage de NOAA sera quantifié par des moyens de métrologie des aérosols (CPC, SMPS, APS, LAS) et par des prélèvements et analyses a posteriori (ICP-OES/MS,

MEB/MET). On cherchera à identifier les conditions les plus propices au relargage à l'échelle d'une fraction du masque. Ces conditions seront ensuite fixées pour évaluer la fraction de NOAA relarguée du masque complet (Fr) en employant une tête anthropomorphe associée à un poumon artificiel en mesure de produire des cycles respiratoires représentatifs de différents niveaux d'effort (banc PRORESPI).

- **Tâche 4 : Synthèse de la méthodologie de quantification du pouvoir émissif (Pe) de NOAA par les masques** ; cette tâche a pour objectif, à partir de la synthèse des connaissances acquises dans le projet, de proposer un guide pratique permettant de répondre aux interrogations liées à l'exposition, vis-à-vis de l'inhalation de NOAA, lors du port de masques. La pertinence de l'approche à étapes successives sera discutée en proposant une méthodologie de réponse à plusieurs niveaux de complexité et de précision. En soutien à ce guide méthodologique, une réflexion sera menée dans cette tâche afin d'introduire de nouveaux paramètres pertinents pour définir le pouvoir émissif d'un masque. Cette réflexion portera sur le choix des grandeurs physico-chimiques qu'il conviendra de privilégier dans cette approche (masse de NOAA totale ou présente à la surface des fibres, masse et/ou nombre de NOAA émis en phase aérosol). Cette tâche comportera par ailleurs un volet valorisation des travaux, notamment au sein d'instances de normalisation (AFNOR, CEN, ISO).

A noter que les incertitudes de mesure liées aux différents méthodes et protocoles d'analyse seront déterminées et présentées pour l'ensemble des résultats expérimentaux reportés.

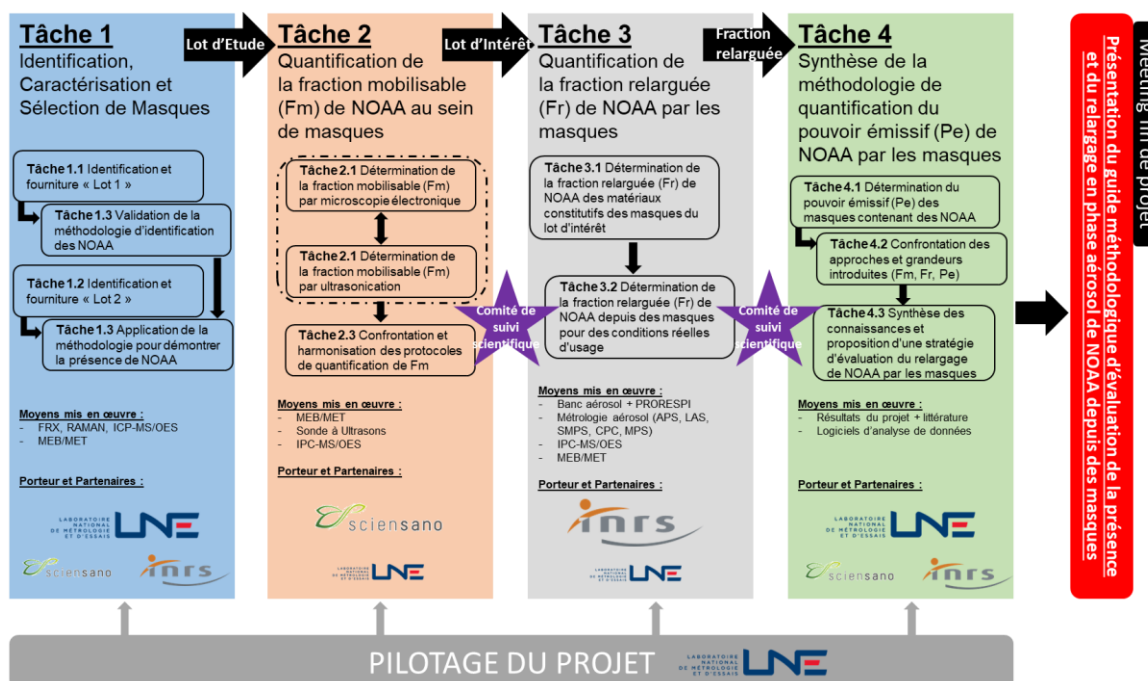


Figure 1. Organisation et structure du projet RENAAME

3. PREMIERS RESULTATS EXPERIMENTAUX

En lien avec la tâche 1 d'identification, caractérisation et sélection de masques, des essais de faisabilité ont été réalisés afin de conforter l'approche méthodologique envisagée. Ainsi un premier masque (référence anonyme : B1M10) mis à disposition du grand public et ne présentant pas de mention commerciale concernant la présence de nanomatériaux a été caractérisé selon le protocole présenté en figure 2a. Une première phase de screening par spectroscopie de fluorescence des rayons X (XRF, MINIPAL 4, PanalyticalTM, 9 W tube molybdène 9W, tension maximale d'accélération de 30 kV) a ainsi permis de souligner une contribution significative du Ti dans la composition de ce masque (cf. figure 2b). Cette présence a ensuite été confortée par spectrométrie d'émission atomique de plasma à couplage inductif (ICP-OES, HORIBA, Activa M) avec des teneurs rapportées en TiO₂ de l'ordre de 1 mg par masque. Cette présence de Ti sous forme de TiO₂ a ensuite été confirmée par microscopie électronique à balayage (FESEM Ultra Plus, Zeiss équipé avec deux détecteurs EDX SSD Ultim Extreme 100mm² et Ultim Max 65 mm², Oxford) et ce sous la forme de NOAA (cf. figure 2c). Des analyses RAMAN seront prochainement réalisées afin de valider (ou non) la forme chimique des particules identifiées par analyse MEB.

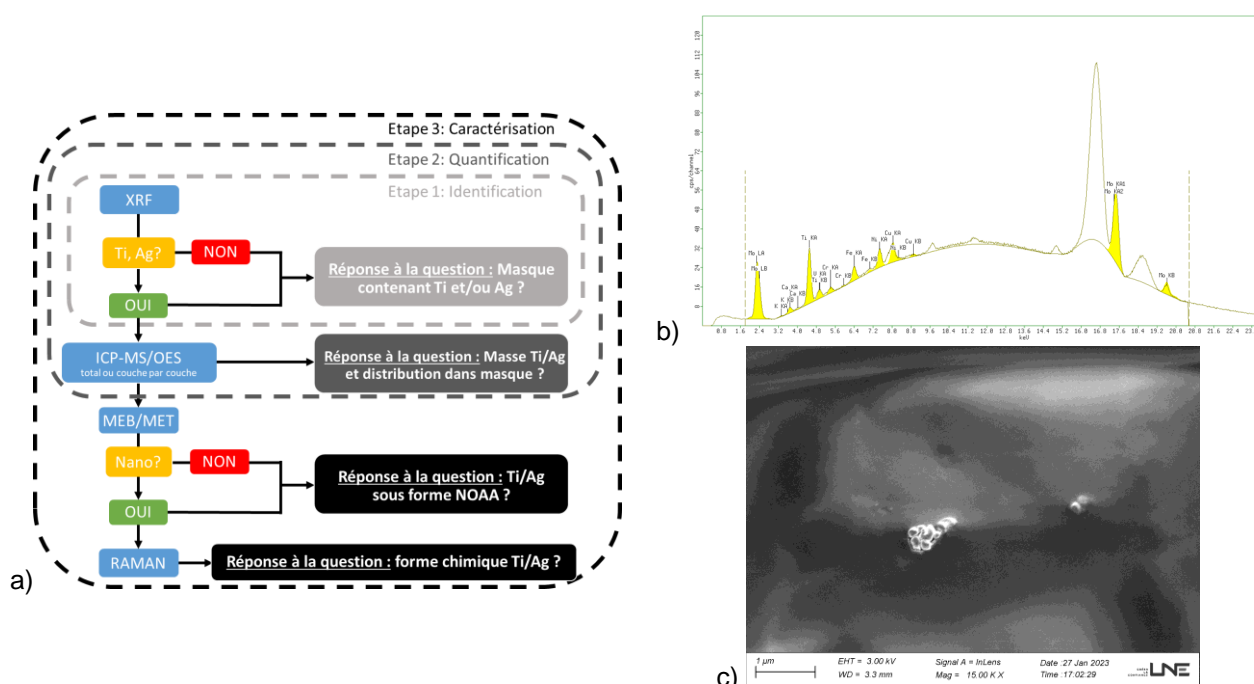


Figure 2. a) Méthodologie envisagée pour la tâche 1, b) Spectre XRF du masque B1M10, c) Illustration MEB de NOAA de TiO₂ sur les fibres du masque B1M10

4. CONCLUSIONS & PERSPECTIVES

Une phase de faisabilité a été réalisée dans un premier temps pour s'assurer de la pertinence de la méthodologie d'identification de NOAA composés de TiO₂. Le screening par XRF puis la quantification par ICP-OES et la caractérisation dimensionnelle et chimique par MEB/EDX ont ainsi été appliqués avec succès à un premier masque, soulignant ainsi la présence de NOAA de TiO₂ dans ce masque alors qu'aucune mention commerciale n'y faisait référence.

Un premier lot de masque, connus pour contenir des NOAA de TiO₂ et/ou Ag sera utilisé comme contrôle positif afin de qualifier, harmoniser et valider la méthodologie expérimentale proposée pour démontrer cette présence de NOAA. Un protocole expérimental a été rédigé et sera publié à l'issue de cette validation. Il sera par ailleurs appliqué à un second lot de masques, représentatif du marché français (grâce au soutien du syndicat des fabricants français de masques) afin de démontrer son applicabilité.

En parallèle, des travaux seront engagés afin de développer une méthodologie d'évaluation de la fraction mobilisable F_m (i.e. disponible à la surface des fibres) des NOAA par des approches microscopiques (MEB/TEM) et macroscopiques (ultrasonication). Cette seconde phase permettra d'identifier les masques présentant à la fois les plus fortes teneurs en TiO₂ et Ag sous forme de NOAA ainsi que les plus fortes teneurs mobilisables. Ces masques seront, *in-fine*, considérés pour qualifier la méthodologie d'évaluation du potentiel relargage de ces NOAA sous forme d'aérosols.

Ce projet est financé par le **Programme National de Recherche Environnement Santé-Travail de l'ANSES avec le soutien des ministères chargés de l'environnement, de l'agriculture et du travail (ANSES-22-EST-023)**.

ANSES (2021). Avis de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail relatif à l'évaluation des risques sanitaires liés à l'usage de masques contenant du graphène. Saisine n° 2021-SA-0089

Bourrous, S., Barrault, M., Mocho, V. et al. (2021). A Performance Evaluation and Inter-laboratory Comparison of Community Face Coverings Media in the Context of COVID-19 Pandemic. *Aerosol Air Qual. Res.* 21, 200615.

Chazelet, S. & Pacault, S. (2021) Efficiency of Community Face Coverings and Surgical Masks to Limit the Spread of Aerosol. *Ann. Work Expo. Heal.* 1–15

Santé Canada (2021). Avis public : Masques contenant du graphène. Avis RA-75309

Verleysen, E., Ledecq, M., Siciliani, L. et al. (2022). Titanium dioxide particles frequently present in face masks intended for general use require regulatory control. *Sci Rep* 12, 2529