

RELARGAGE DE NANO-OBJETS, LEURS AGREGATS ET AGGLOMERATS DEPUIS LES MASQUES (RENAAME) : QUEL RISQUE POUR LE PORTEUR ?

M. Tossa¹, S. Chazelet², M. Lelong¹, C. Wouters³, V. Lemarinier¹, X. Poisson¹, R. Bremard¹, J. Mast³, F.-X. Ouf¹, S. Pacault², C. Oster¹, N. Feltin¹ V. de Carsalade du pont¹

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 - 54519 Vandoeuvre Cedex, France

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

*Courriel de l'orateur : sandrine.chazelet@inrs.fr

TITLE

Release of nano-objects, their aggregates and agglomerates from Masks (RENAAME): What is the risk for the wearer?

RESUME

L'objectif du projet RENAAME (RElargage de Nano-objets, leurs Agrégats et Agglomérats (NOAA) depuis les MasquEs), supporté pendant 3 ans par l'ANSES et coordonné par le LNE en partenariat avec l'INRS et SCIENSANO (laboratoire public belge), est de développer une méthodologie d'essais reconnue et validée pour l'identification de la présence de nanomatériaux déclarés ou impliqués dans la fabrication de masques et pour l'évaluation du relargage de ces nanoparticules en phase aérosol. Les conclusions de ce projet en termes de détermination de la fraction relarguée et du risque par inhalation pour le porteur sont présentées dans cette communication.

ABSTRACT

The objective of the RENAAME project (Release of Nano-objects, their Aggregates and Agglomerates (NOAA) from Masks), supported for 3 years by ANSES and coordinated by LNE in partnership with INRS and SCIENSANO (Belgian public institute) is to develop a recognized and validated testing methodology for identifying the presence of nanomaterials declared or involved in the manufacture of masks and for evaluating the release of these nanoparticles in the aerosol phase. This communication presents the measurements of the released fraction and the assessment of the risk by inhalation of the NOAA for the mask wearer.

MOTS-CLES : nanomatériaux, masques, relargage / **KEYWORDS**: nanomaterials, masks, release

1. CONTEXTE ET OBJECTIFS

L'ajout de nanomatériaux représente une voie majeure d'innovation pour conférer des propriétés spécifiques aux masques. Ainsi les nanoparticules d'Argent sont apparues comme l'une des solutions les plus efficaces et les plus utilisées pour des applications biocides et virucides. Par ailleurs l'utilisation de TiO₂ comme colorant blanc ou agent matifiant de fibres synthétiques conduit au fait que des NOAA de TiO₂ peuvent se retrouver présents en grande quantité au sein des masques (Verleysen, 2022). Néanmoins, la présence de nano-objets, leurs agrégats et agglomérats (NOAA) au sein des masques, qu'elle soit intentionnelle ou non, est un sujet majeur de préoccupation sanitaire pour lequel un manque d'harmonisation et de validation des méthodes d'essais (portant notamment sur l'identification de NOAA et l'évaluation de leur devenir) est à noter. Le projet RENAAME (RElargage de Nano-objets, leurs Agrégats et Agglomérats (NOAA) depuis les MasquEs) 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. 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 (constitués, dans le cadre de RENAAME, exclusivement de TiO₂ et/ou Ag) 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. Les deux dernières étapes de ce projet ont visé à évaluer la fraction relarguée en phase aérosol à partir d'échantillons de masques et d'évaluer l'exposition du porteur à ces NOAA en situation simulée de port.

2. METHODOLOGIE EXPERIMENTALE ET RESULTATS

Les essais ont été menés sur des masques sélectionnés lors des premières phases de l'étude (en tissu, chirurgicaux et FFP) et dont les teneurs en TiO₂ ont été déterminées au préalable par ICP-MS/OES. Par ailleurs des observations au microscope électronique à transmission ont permis d'estimer la taille des

agglomérats présents au sein des différentes couches de média filtrant constituant les masques. (Wouters et al., 2024).

2.1. Détermination de la fraction relarguée

2.1.1. Installation et protocole d'essais

Un premier banc d'essai a été développé pour déterminer le relargage de NOAA à partir d'une fraction de masque (Tossa et al., 2025). Ce dispositif est alimenté en air sec, filtré et déshuilé afin d'assurer un flux d'air sans particules, indispensable pour la justesse des mesures. Il se compose de deux portes-échantillons distincts placés en parallèle : l'un est laissé vide pour permettre une mesure de bruit de fond, et le second est destiné à recevoir l'échantillon de masque à évaluer. La détection de nanoparticules relarguées par un échantillon de masque est réalisée à l'aide d'un CPC (Condensation Particle Counter model 3775, TSI), capable de quantifier en temps réel la concentration en nombre des particules de tailles comprises entre 4 nm et 3 µm. L'essai consiste à faire circuler un débit d'air dans le système, de 41 L/min (71,1 cm/s), pendant 1h afin de maximiser le relargage en suivant en continu la concentration en particules relarguées. A la fin du protocole, les masses de TiO₂ restantes dans l'échantillon de masque ont été déterminées par ICP-MS afin d'avoir une 2^{ème} estimation de la quantité de particules de TiO₂ relargués.

2.1.2. Résultats

Le tableau 1 liste la concentration en TiO₂ obtenue par ICP-MS initialement présente dans l'échantillon et restante après l'essai et la figure 1 montre la concentration moyenne en particules relarguées par les échantillons de masques lors du test. On peut observer que le masque B1M3 relargue autant de particules que le B1M1 alors que sa concentration en TiO₂ est presque 3 fois plus faible que le B1M1. Les résultats obtenus montrent qu'il n'y a pas de corrélation directe entre la quantité de TiO₂ présent dans le masque et la concentration de particules relarguées.

Tableau 1 : Concentration en TiO₂ présent dans les échantillons des masques étudiés (écart-type précisé entre parenthèses)

masque	[TiO ₂] (mg/kg) avant essai	[TiO ₂] (mg/kg) après essai
B1M1	14472±13	14241±285
B1M2	2611±101	2546±85
B1M3	5143±234	5159±52
B1M9	3063±2	2810±177
B2M1	1.7±0.2	2.3±0.6

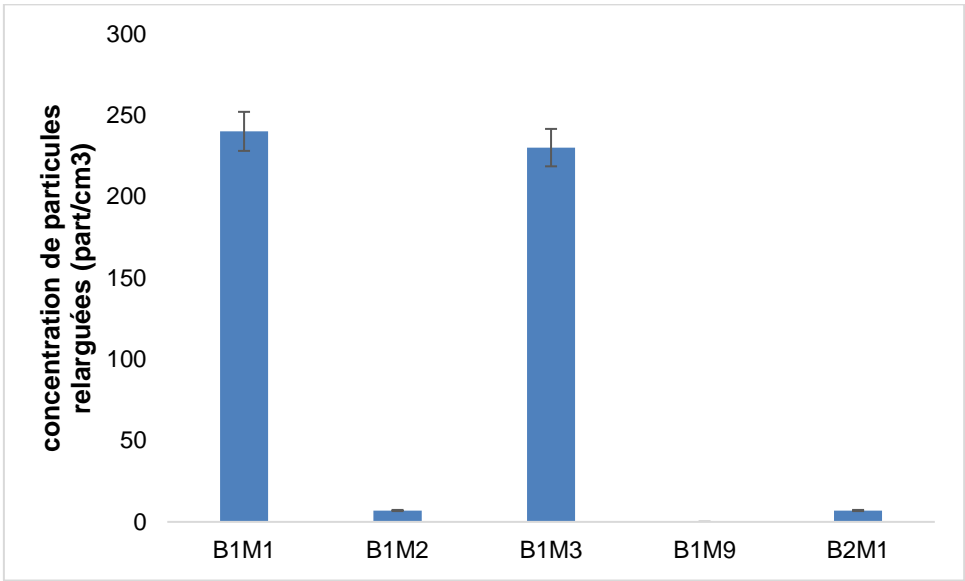


Figure 1 : Concentration moyenne en nombre de particules relarguées par les échantillons de masques respiratoires lorsqu'ils sont soumis à un flux d'air de 71,1 cm/s pendant 1h.

En comparaison avec la quantité de TiO_2 présente initialement dans les masques, la quantité de particules relarguées est très faible, si bien qu'aucune différence significative dans la masse de TiO_2 dans les masques avant et après avoir été soumis au test n'a pu être observé par ICP-MS.

2.2. Exposition lors du port simulé d'un masque

2.2.1. Installation et protocole d'essais

Un second banc d'essais a été utilisé pour l'évaluation de l'exposition d'un porteur à ces NOAA (Tossa et al., 2025). L'installation est composée d'une tête anthropomorphe constituée d'un matériau de texture proche de celle de la peau humaine et permettant d'effectuer des mouvements du visage et connectée à une machine à respirer (iBodi) qui fait circuler un flux d'air à travers le masque simulant la respiration humaine tant du point de vue de la fréquence et de l'intensité du débit respiratoire que de la température et de l'humidité relative de l'air exhalé.

L'ensemble est positionné dans une salle propre en surpression pour éviter toute contamination des prélèvements. Deux lignes de prélèvement, l'une pour la mesure de la concentration dans le masque et la seconde pour la mesure de la concentration ambiante sont reliées à un spectromètre laser (TSI LAS 3340) qui permet la mesure en temps réel de la granulométrie d'un aérosol sur la plage 90 nm – 350 nm, plage cible de la taille des agglomérats de NOAA potentiellement relargués. Un dispositif de prélèvement utilisant le Mini Particle Sampler (MPS) est également utilisé lors de certains essais afin de collecter et observer au microscope électronique les éventuels agglomérats de nanoparticules relargués à l'intérieur du masque.

Le protocole d'essais débute par le percement étanche du masque pour y installer une canule permettant le prélèvement à l'intérieur du masque. Afin de se rapprocher au plus près des conditions réelles de port de masque, les essais ont été menés :

- avec un masque en pose libre (non étanche) sur la tête,
- sur une durée de 4 h,
- avec un cycle respiratoire modéré (débit ventilatoire moyen de 35 L/min, selon ISO 17420-2, 2021),
- avec une séquence de mouvements du visage simulant la parole de 10 min toutes les heures.

La concentration à l'intérieur du masque est suivie en continu et la concentration ambiante est contrôlée toutes les heures.

2.2.2. Résultats

Les concentrations moyennes en particules de taille comprise entre 90 et 350 nm sont représentées sur la figure 2 en fonction du temps de port et de l'activité.

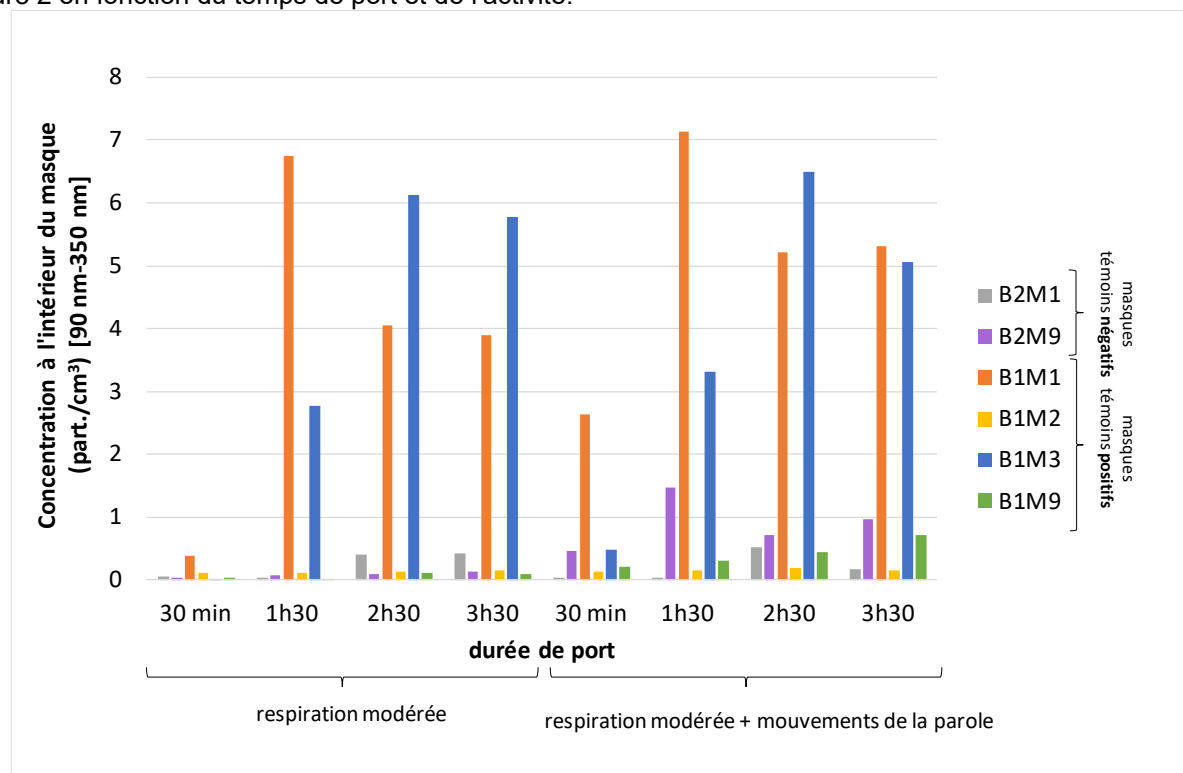


Figure 2 : Concentration moyenne en particules à l'intérieur du masque en fonction de la durée de port de celui-ci et des mouvements de la tête pour une respiration modérée

Les concentrations en nombre mesurées sont variables d'un masque témoin positif à un autre. Il apparaît que les masques B1M1 et B1M3 relarguent plus que les autres modèles, ce qui est en accord avec les résultats de fraction relarguée obtenus sur les échantillons de masque sur le banc LNE. Le relargage est légèrement majoré par les mouvements de la tête et les frottements du masque sur le visage. Les concentrations moyennes obtenues restent néanmoins en dessous de 10 particules/cm³, ce qui est extrêmement faible. Enfin, dans ces conditions de port simulé, le relargage est faible durant la première heure de port puis augmente et semble se stabiliser jusqu'à la fin des 4h d'essais.

Par ailleurs les observations au MEB des grilles de prélèvement réalisés lors du port longue durée des masques témoins positifs B1M1, B1M2 et du masque témoin négatif B2M1 ont confirmé ces résultats. Un seul agglomérat de TiO₂ a été observé sur la grille d'analyse des aérosols relargués par le masque B1M1.

3. CONCLUSION

Le relargage semble essentiellement dû à un arrachement sous l'effet de forces aérauliques très importantes, dont l'intensité n'est pas atteinte lors d'une utilisation réelle du masque. Un relargage maximal de 240 particules/cm³ a été observé lors de l'application d'un flux d'air à 71,1 cm/s pendant 60 min sur le masque. Néanmoins l'absence d'analyse chimique de ces particules relarguées ne nous permet pas de conclure que toutes sont des agglomérats de TiO₂, des fractions de fibres pouvant également être arrachées.

Les concentrations mesurées à l'intérieur du masque lors d'un port longue durée dans des conditions proches des conditions réelles de port conduisent à des valeurs inférieures à 10 particules/cm³. En faisant l'hypothèse majorante que toutes ces particules sont des particules de TiO₂, la comparaison de ces valeurs avec la valeur limite d'exposition professionnelle de 0,3 mg/m³ recommandée par le NIOSH en 2011 nous permet de conclure à l'absence de risque par inhalation généré par le port des masques testés dans ce projet.

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).

Mast, J., Van Miert, E., Siciliani, L., Cheyns, K., Blaude, M.-N., Wouters, C., Waegeneers, N., Bernsen, R., Vleminckx, C., Van Loco, J., Verleysen, E. (2023) Application of silver-based biocides in face masks intended for general use requires regulatory control. *Science of the Total Environment*, 870, 161889.

Tossa M., Chazelet S., Feltin N., Lemarinier V., Godefert V., Lambeng N., Mace T., Mast J., Noireaux J., Ouf F.-X., Pacault S., Poisson X., Wouters C., 2025. Relargage de nano-objets, leurs agregats et agglomerats depuis les masques (RENAAME): détection du relargage en phase aérosol., 38^{ème} Congrès Français sur les Aérosols, 18-19 mars 2025, Paris. <https://doi.org/10.25576/ASFERA-CFA2025-43862>.

Verleysen, E., Ledecq, M., Siciliani, L., Cheyns, K., Vleminckx, C., Blaude, M.-N., De Vos, S., Brassinne, F., Van Steen, F., Nkenda, R., Machiels, R., Waegeneers, N., Van Loco, J., Mast, J., 2022. Titanium dioxide particles frequently present in face masks intended for general use require regulatory control. *Sci Rep* 12, 2529. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-06605-w>

Wouters, C., Ledecq, M., Morales, D., Tsilikas, K., Ouf, F.-X., Verleysen, E., Mast, J., 2024. Characterization of functional nanoparticles applied in face masks by STEM-EDX. *BIO Web Conf.* 129, 26002. <https://doi.org/10.1051/bioconf/202412926002>