

PARTICULES ULTRA-FINES ET SANTÉ AU TRAVAIL

2 - SOURCES ET CARACTÉRISATION DE L'EXPOSITION

- Particule ultra-fine
- Nanoparticule
- Aérosol ultra-fin
- Nanotechnologie
- Exposition professionnelle
- Métrologie

► *Olivier WITSCHGER,*
Jean-François FABRIÈS
INRS, Département Métrologie des polluants

Depuis peu, les particules ultra-fines (nanoparticules) sont considérées comme des facteurs de risque potentiel pour la santé au travail et correspondent à de forts enjeux de prévention. S'il est trop tôt, à bien des égards, pour donner des réponses définitives, il est nécessaire de faire un point sur les connaissances et les perspectives pour la recherche.

Faisant suite à l'article ND 2227 [1] qui traitait des caractéristiques essentielles des particules ultra-fines, des interactions et des effets potentiels sur la santé, cet article s'attache à décrire :

- les sources des particules ultra-fines en atmosphère de travail dans le domaine des technologies conventionnelles et des nanotechnologies ;
- la problématique de la caractérisation de l'exposition professionnelle en termes de stratégie, d'instrumentation et de méthodes.

ULTRAFINE PARTICLES AND OCCUPATIONAL HEALTH 2 - SOURCES AND EXPOSURE CHARACTERISATION

Ultrafine particles (nanoparticles) have been considered potential occupational health risk factors only recently and they represent serious prevention issues. Whilst it is too early, in many respects, to provide final solutions, both knowledge and prospects in this field require review, especially in research and study terms.

Following on from paper ND 2227 [1], which dealt with the ultrafine particle essential characteristics, interactions and potential health effects, this paper addresses:

- the sources of ultrafine aerosol in work place atmospheres in the conventional technology and nanotechnology fields;
- the occupational ultrafine aerosol exposure characterisation and assessment.

INTRODUCTION

L'article précédent [1] montre que les particules ultra-fines diffèrent des particules « conventionnelles » en de nombreux points, et que la question des effets potentiels sur la santé est d'une grande complexité. Bien qu'il subsiste des zones d'ombres, un certain nombre d'indicateurs signalent que les particules ultra-fines peuvent être incriminées dans diverses pathologies respiratoires, cardiovasculaires ou du système immunitaire.

Dans la très grande majorité des nombreuses publications traitant de la

question des particules ultra-fines, le risque est assimilé au danger omettant ainsi le volet « exposition ». Une bonne connaissance des expositions est un élément essentiel à la mise en place d'actions de prévention pertinentes.

Cet article présente l'analyse réalisée sur le volet « exposition » et décrit les sources possibles de particules ultra-fines en atmosphère de travail et les moyens de caractérisation de l'exposition professionnelle.

Sur les lieux de travail, les particules ultra-fines peuvent être émises dans l'atmosphère (formant ainsi un aérosol ultra-fin) par différentes sources qui

- Ultrafine particle
- Nanoparticle
- Ultrafine aerosol
- Nanotechnology
- Occupational exposure
- Metrology

dépendent du type d'activité et du procédé mis en jeu. Dans les technologies conventionnelles, ce sont principalement les procédés « chauds » et les émissions des moteurs qui conduisent à la formation et à la dispersion d'aérosols ultra-fins [2], même si l'on ne peut pas exclure ceux émis par le biais d'une action mécanique. C'est aussi vers les nouvelles technologies, et notamment le domaine émergé des nanotechnologies, que la question des risques pour la santé au travail se pose, en particulier avec l'essor des nanomatériaux [3].

Les nanomatériaux sont des matériaux composés en tout ou partie de nano-objets qui confèrent à ces matériaux des propriétés (ou des combinaisons de propriétés) améliorées ou nouvelles. Ces propriétés physiques, chimiques voire biologiques observées découlent spécifiquement de la dimension nanométrique lorsque les effets de surface deviennent non négligeables devant les effets de volume [4, 5].

Les nanotechnologies, et plus particulièrement les nanomatériaux, sont une réalité dans plusieurs secteurs industriels (chimie, pharmacie, métallurgie, bâtiment, cosmétique, automobile, transport...) et leurs production et utilisation ne feront qu'augmenter dans les années à venir [6]. La problématique des risques potentiellement induits par l'élaboration et l'utilisation de ces nouveaux matériaux aux enjeux économiques considérables mérite une analyse approfondie et rigoureuse [7].

La question de la mesure des aérosols ultra-fins en atmosphère de travail en vue d'une estimation des expositions professionnelles est récente et l'on recense encore très peu d'équipes internationales de recherche travaillant sur ce sujet. La caractérisation des particules ultra-fines nécessite une instrumentation propre et des méthodes qui diffèrent de celles utilisées habituellement en hygiène du travail ou dans le domaine environnemental. Elles répondent aux nombreuses spécificités, dont il convient de tenir compte, relatives au diamètre le plus pertinent des particules, à la gamme de concentration, à la gamme de taille des particules, à l'évolution temporelle, à l'accessibilité, à la stratégie et aux autres caractéristiques physico-chimiques. Certaines de ces spécificités font que les méthodes qui répondent aux exigences des mesures en atmosphères de travail ne sont pas adaptées pour des mesures réalisées dans le cadre d'une problématique environnementale et inversement.

Actuellement, il n'existe quasiment pas de retours d'expériences et donc peu de publications sur l'application de techniques ou de méthodes dans le domaine de la santé au travail.

Un des points clés de la mesure des aérosols ultra-fins concerne la métrique avec laquelle l'exposition doit être caractérisée pour être pertinente vis-à-vis des effets sur la santé. Les résultats des études épidémiologiques et de toxicologie présentés dans la première partie suggèrent que sur les trois métriques d'exposition - masse, surface et nombre des particules - celle de « surface » semble la plus appropriée. Mais, à l'heure actuelle, il n'existe pas d'instrumentation ou de méthodes stabilisées pour répondre à cette demande.

SOURCES DE PARTICULES ULTRA-FINES EN ATMOSPHÈRE DE TRAVAIL

Le mécanisme ubiquitaire de formation des particules ultra-fines dans l'air est issu de la phase gazeuse (conversion gaz-particule). Les particules ultra-fines sont une composante de l'aérosol atmosphérique. Elles sont donc présentes partout : dans l'atmosphère générale, en zone urbaine, dans l'air intérieur des locaux d'habitation des lieux de travail. Leur présence dans l'environnement est due, pour l'essentiel, aux phénomènes de nucléation et de condensation de gaz et vapeurs, aux émissions industrielles et aux émissions des moteurs. Le niveau de concentration en particules ultra-fines dans l'atmosphère est de l'ordre de 10^3 à 10^5 particules/cm³ [8]. Les concentrations sont généralement plus importantes à proximité des grands axes routiers [9] ou dans les tunnels [10] du fait des émissions des voitures et des camions.

En règle générale, la variabilité de l'aérosol atmosphérique (concentration et granulométrie) dépend des sources de pollution régionale, du transport aérien des aérosols et d'autres processus météorologiques comme la structure locale de la couche limite, les radiations solaires, les précipitations [11].

À titre d'illustration la *Figure 1* montre la distribution granulométrique caractéristique de l'aérosol en zone urbaine [12]. Ce graphe illustre bien le

fait que la distribution en taille s'étend sur plusieurs ordres de grandeur, les particules ultra-fines dominant entièrement le mode comptage, contribuent significativement au mode surface mais beaucoup moins au volume (ou de façon identique à la masse).

À l'intérieur des habitations, les particules ultra-fines proviennent pour partie de l'extérieur via les fuites [13, 14] et pour partie de différentes activités comme la cuisine [15, 16]. Mais la source la plus génératrice en particules ultra-fines reste la fumée de tabac [17].

LES TECHNOLOGIES CONVENTIONNELLES

Comme pour l'environnement, la présence des aérosols ultra-fins dans l'atmosphère de travail est associée à la nucléation et à la condensation. On peut citer les procédés chauds comme ceux employés lors de d'élaboration et du traitement des métaux et alliages [18], la métallisation, le soudage [19, 20, 21, 22], le brasage [23], l'utilisation des lasers qui couvre un domaine de plus en plus vaste dans l'industrie [24, 25]... Tous ces procédés conduisent à l'émission en grand nombre de particules d'oxydes métalliques ou de métaux caractérisées par une fraction submicronique majoritaire, de grandes surfaces spécifiques et dans beaucoup de cas de faible solubilité [26]. La combustion donne également naissance au travers des réactions de nucléation/condensation à des particules ultra-fines en grand nombre [27]. Si la granulométrie des particules primaires a généralement un diamètre modal qui est inférieur à 50 nm et qui dépend peu des conditions d'émission, la distribution granulométrique finale est liée à l'occurrence ou non de mécanismes tels que la coagulation [2].

La dégradation thermique de polymères ou de plastiques peut également conduire à la formation de particules ultra-fines en grand nombre [28]. On peut citer de manière plus anecdotique cette étude finlandaise, mais qui pourrait aussi concerner une population française non négligeable durant la période hivernale, sur la formation de particules ultra-fines lors d'opération de fartage des skis [29].

Les fumées de moteurs diesel sont un mélange complexe de polluants en phases vapeur et particulaire. Si l'on s'intéresse depuis de nombreuses années à ce type d'émissions, ce n'est que très

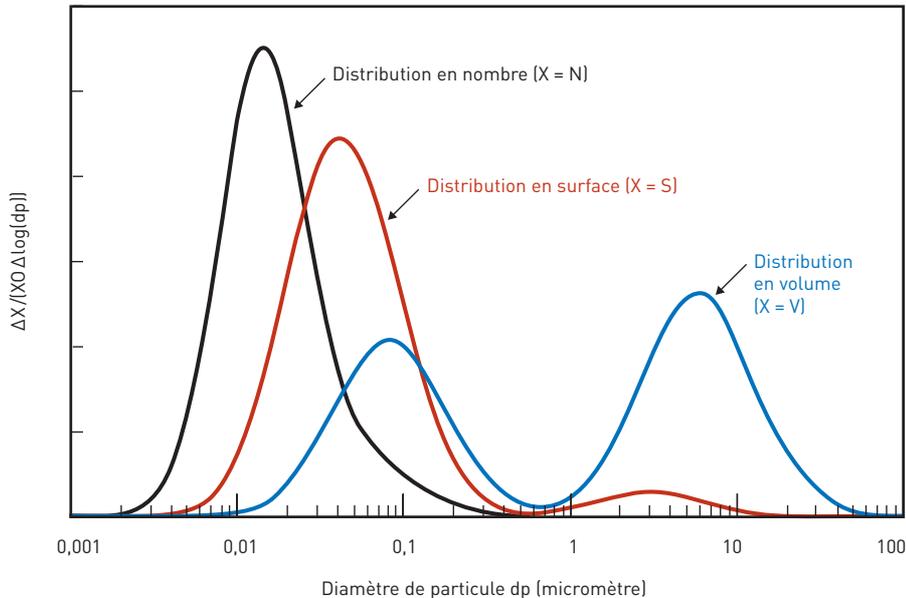
FIGURE 3

Distributions granulométriques moyennes caractéristiques de l'aérosol atmosphérique en environnement urbain suivant les trois modes de représentation en nombre, surface et volume.

Calculs effectués d'après Hinds [12].

Average particle size distribution for the urban atmospheric aerosol in an urban environment according to three representation methods, namely number, area and volume.

Calculations performed according to Hinds [12].



récemment que celles-ci commencent à être caractérisées en termes de fraction ultra-fine. Une étude menée en Angleterre décrit l'exposition professionnelle aux fumées produites par les chariots élévateurs dans des dépôts et révèle la présence de particules ultra-fines en nombre important [30]. Par ailleurs, une étude toxicologique in vitro indique le rôle prédominant de la fraction ultra-fine des fumées diesel dans la réponse inflammatoire et l'altération de l'ADN [31].

Dans les technologies conventionnelles, on pense souvent que les procédés mécaniques comme le meulage ou le ponçage ne dispersent que des aérosols de taille micronique par abrasion ou attrition. Une étude récente conduite au NIOSH sur l'opération de meulage à main révèle que des particules ultra-fines se forment et qu'elles constituent une fraction non négligeable de l'aérosol total généré. Ces particules se forment par combustion ou volatilisation de certains substrats [32].

La métrologie et les méthodes employées habituellement en hygiène

de travail pour les aérosols ne sont pas adaptées et ne permettent donc pas de détecter ou de caractériser de manière correcte l'aérosol ultra-fin.

Rappelons que le paradigme dans le domaine de l'évaluation du risque professionnel ou environnemental lié à l'inhalation des poussières et autres fumées est la masse. Mais l'hypothèse « particule ultra-fine » et l'utilisation d'une autre métrique font déjà l'objet d'une attention particulière dans certaines situations. C'est le cas du béryllium. L'exposition aux particules de béryllium semble toujours être la cause d'intoxications chroniques chez certaines personnes malgré la réduction significative des niveaux de concentration en masse et la faible valeur limite d'exposition [33]. Une première étude a révélé que, dans les zones où le risque était élevé alors que les niveaux de concentration en masse étaient faibles, l'aérosol était caractérisé par une forte proportion de particules ultra-fines [34]. Une deuxième étude réalisée par le NIOSH montre que les propriétés physico-chimiques des aérosols de béryllium (surface, nombre, taille et

spéciation) peuvent influencer la bio-disponibilité du béryllium [35]. Néanmoins, la connaissance n'est pas encore suffisante pour remplacer de manière certaine la métrique actuelle.

Il faut donc être prudent et ne pas croire que parce qu'une technologie a beaucoup été étudiée dans le passé, elle ne peut pas être à l'origine d'une fraction non négligeable d'aérosols ultra-fins. Le nombre d'employés potentiellement exposés aux aérosols ultra-fins dans les secteurs industriels conventionnels peut être très important. Aitken et coll. [36] estiment qu'en Angleterre environ un million d'employés sont potentiellement exposés aux particules ultra-fines via des procédés tels que le soudage, l'élaboration ou le traitement des métaux et alliages.

NANOTECHNOLOGIES ET NANOMATÉRIAUX

Les nanotechnologies étudient et développent les techniques de fabrication, de manipulation et d'utilisation de la matière à une échelle proche de celle des molécules pour produire de nouveaux matériaux utilisables dans le monde réel [37].

En jouant sur la taille et sans changer la nature de la substance, des propriétés fondamentales considérées comme constantes pour un matériau (conductivité électrique, couleur, dureté, point de fusion...) peuvent évoluer, donnant naissance à de nouvelles fonctions [38]. Mais les nanotechnologies sont également intéressantes par la combinaison des nouvelles fonctions qu'aucun autre moyen ne permet d'apporter aujourd'hui : transparence et absorption UV, rigidité et faible densité... [39].

Les nanotechnologies présentent des enjeux économiques considérables puisqu'ils devraient atteindre 1 000 milliards d'euros par an avant 2015 avec des applications commercialisées qui vont des marchés grand public aux domaines de la sûreté, de la sécurité et de la défense [40]. La fabrication et la mise en œuvre des nanomatériaux devraient générer la plus grande part de ce marché puisque leur impact économique global est estimé à environ 1/3 du total. Les secteurs industriels concernés par les fonctionnalités offertes par les nanomatériaux sont nombreux comme l'automobile et les transports, la chimie, l'hygiène et la cosmétique, le bâtiment,

la plasturgie, l'électronique, l'industrie des fibres textiles, l'agro-alimentaire, le sport. [41] et deux millions d'employés devraient être directement concernés d'ici à 10 ans [42]. Une étude conduite en Angleterre indique qu'environ 2 500 personnes qui travaillent à l'heure actuelle dans les secteurs de la recherche ou dans des entreprises nouvellement créées sont potentiellement exposées aux nouvelles nanoparticules [35].

Les nanomatériaux sont des matériaux composés en tout ou partie de nano-objets qui confèrent à ces matériaux des propriétés (ou des combinaisons de propriétés) améliorées ou nouvelles [43]. Parmi les nano-objets on distingue généralement :

- les nanoparticules (dont aucune des trois dimensions n'est supérieure à 100 nm) ;
- les nanotubes, nanofibres, nanobatonnets (dont une des dimensions est supérieure à 100 nm) ;
- les nanofilms (dont deux des dimensions sont supérieures à 100 nm).

Par ailleurs, les nanomatériaux sont habituellement regroupés en trois familles :

- les matériaux nano-chargés. Pour ces matériaux, les nano-objets sont incorporés dans la matrice pour lui apporter une nouvelle fonctionnalité ou modifier des propriétés. Les nano-objets peuvent être incorporés lors de la phase d'élaboration du matériau ou bien par la suite à l'issue d'un mélange. C'est de cette façon que l'on fabrique les produits cosmétiques, les peintures, les bétons, les encres, les pneus ;
- les matériaux nano-structurés en surface, c'est à dire recouverts d'un ou de plusieurs nano-films superposés formant ainsi un revêtement bien contrôlé qui permet de doter la surface de propriétés déterminées ou de fonctionnalités nouvelles (par exemple l'effet lotus pour les verres), ou bien les matériaux recouverts de nanoparticules ;
- les matériaux nano-structurés en volume qui sont des matériaux dont la structure nanométrique est liée à l'hétérogénéité de composition, la porosité... Un matériau peut, par exemple, devenir moins fragile parce que les fractures ne se propagent pas de la même façon du fait de la nano-structuration (par rapport à un matériau dont la structure serait micrométrique).

Les procédés d'élaboration des nanomatériaux sont classés en trois

grandes catégories :

- procédés chimiques : chemical vapor deposition, réaction en milieu liquide, sol-gel... ;
- procédés physiques : évaporation/condensation, ablation laser, décharge plasma... ;
- procédés mécaniques : mécano-synthèse, consolidation et densification.

De la même façon que pour les matériaux en général, les nanomatériaux ont des applications transversales puisqu'ils constituent des matières premières. Le domaine du champ d'application des nanomatériaux et des industries concernées est donc très vaste puisqu'ils permettent entre autres d'améliorer les propriétés [4, 38] :

- mécaniques (outillage, aéronautique, céramique, plastique...)
- optiques (écrans et verres anti-reflets...)
- de mouillage (vitres auto-nettoyantes, surfaces super hydrophobes, textiles...)
- thermiques (isolants, matériaux résistants...)
- magnétiques (aimants, imagerie RMN...)
- chimiques (catalyse, batteries, capteurs...)
- biochimiques (implants, cosmétiques...)

La stabilisation de la croissance en taille est une étape clé lors la fabrication des nanoparticules. Du fait de leur grande réactivité, les nanoparticules ont tendance à former très rapidement des agglomérats ou agrégats ce qui peut modifier considérablement la propriété – ou la combinaison de propriétés – recherchée. Cette stabilisation s'effectue suivant différentes approches comme l'inclusion dans une matrice ou la dispersion dans un liquide [38]. Ainsi, les nanoparticules peuvent être incluses dans une matrice solide, un gel, une suspension mais également former une poudre nano-structurée également dénommée nanopoudre.

La mécano-synthèse permet d'obtenir par broyage à haute énergie des nanopoudres de particules métalliques ou des oxydes [44]. De telles poudres sont également obtenues par pyrolyse laser [38]. Certaines nanopoudres plus anciennes comme les silices précipitées sont incorporées dans les pneus pour permettre une amélioration de la tenue de route et de la résistance au roulement [39]. Ainsi, depuis des années de grands

groupes industriels produisent et commercialisent des nanoparticules (noir de carbone, silices, alumines, dioxyde de titane...) pour diverses applications.

Il semble que la très grande majorité des procédés de fabrication emploient des systèmes clos (pot, réacteur...), et qu'un opérateur n'est exposé que s'il se produit un évènement accidentel ou en cas de fuite. Cela demanderait à être confirmé par une étude bilan dans les différents secteurs concernés. Dans l'état actuel des connaissances, on peut supposer que c'est pendant des opérations de transfert, de conditionnement et d'utilisation (dans l'industrie cliente) qu'une exposition semble la plus probable [36].

Lorsqu'une nanopoudre est mise en oeuvre, des particules sont mises en suspension dans l'air, transférées dans l'environnement proche d'un opérateur. La dispersion dans l'air en champ proche est fonction essentiellement du mode d'agitation, de l'énergie transmise mais aussi de la nature même de la poudre. À l'heure actuelle, on ne sait quasiment rien des caractéristiques de l'aérosol ultra-fin (distribution granulométrique, forme des particules, concentration etc.) qui serait mis en suspension en pareille situation à partir des nanopoudres.

À priori, les nanoparticules incluses dans une matrice solide ne sont émises dans l'air que si celle-ci est soumise à une énergie (thermique ou mécanique) suffisante, lors d'une découpe, d'un ponçage, d'un nettoyage au laser d'un matériau nanostructuré. De même, les suspensions liquides plus ou moins visqueuses de nanoparticules ne peuvent contribuer de façon directe à une exposition par inhalation sauf si lors d'une opération ou d'un incident il y a formation d'un spray de fines gouttelettes dans lesquelles seraient incluses des nanoparticules. Il y a là aussi un champ d'investigation qu'il conviendrait d'aborder par des études spécifiques à l'aide de techniques de mesures adaptées à ces différentes situations.

À notre connaissance et à ce jour, il ne semble pas y avoir d'étude publiée ayant évalué les caractéristiques physiques de l'aérosol ultra-fin émis dans une atmosphère de travail où serait fabriquées, mises en forme ou manipulées de nouvelles nanoparticules ou des

nanopoudres. La seule étude publiée dans le domaine des nanomatériaux concerne les nanotubes de carbone [45]. Réalisée par le NIOSH, elle comportait deux phases : des mesures en atmosphères de travail dans différents sites de fabrication de nanotubes de carbone – dont la NASA et la Rice University – et des mesures en laboratoire à l'aide d'un système d'agitation propre. Ces dernières ont permis de montrer, qu'au-delà d'un certain degré d'agitation un aérosol ultra-fin pouvait être généré. Les mesures sur site quant à elles n'ont montré que des niveaux de concentration très faibles. Toutefois, l'exposition cutanée était significative. Cette étude ne nous fournit que peu d'indications sur les caractéristiques de l'aérosol généré en pareille situation. Par contre, elle donne quelques éléments d'information sur la stratégie à mettre en œuvre lors des mesures.

Une étude allemande a été récemment publiée dans le domaine des matériaux pulvérulents élaborés, commercialisés depuis quelques années déjà et caractérisés par des surfaces spécifiques très élevées (qlq. $10^2 \text{ m}^2/\text{g}$). Elle concerne l'industrie du noir de carbone et révèle que l'aérosol durant les activités de conditionnement en sacs se caractérise par un mode autour de $1 \mu\text{m}$. La fraction ultra-fine qui a été détectée lors de cette campagne de mesure a été attribuée aux seules émissions des véhicules et à des unités de chauffage au gaz employées dans les usines [46]. Toutefois, ces seuls résultats ne peuvent permettre de conclure à une non-exposition dans ce type d'industrie. La réalisation de campagnes de mesures sur site industriel restent nécessaires.

Ce n'est que lorsque nous aurons plus de connaissance sur les caractéristiques des aérosols ultra-fins émis en atmosphère de travail et que nous pourrions les coupler à celles sur les effets potentiels (toxicologie, épidémiologie) que la vraie nature du risque lié à ces nano-objets pourra être précisée [47].

CARACTÉRISATION DE L'EXPOSITION PROFESSIONNELLE AUX AÉROSOLS ULTRA-FINS

Les particules dispersées dans l'air (aérosols) sont plus difficiles à étudier que les gaz et les vapeurs. En effet, elles sont très variables en taille (plusieurs ordres de grandeurs), en concentration et composition chimique, en formes pouvant être très différentes et en états de charge résultant de leur mode de formation. On peut considérer un aérosol comme un état complexe de la matière qui se situerait entre le gaz ou la vapeur et le matériau brut [48].

ÉLÉMENTS DE STRATÉGIE

Pour évaluer l'exposition par inhalation, il est essentiel de privilégier une caractérisation des particules dispersées dans l'air, c'est-à-dire sur la *phase aérosol*. Par ailleurs, cela implique autant que possible d'utiliser des méthodes de mesures individuelles, au niveau des voies respiratoires supérieures [49]. Enfin, l'évaluation des risques pour la santé implique généralement l'échantillonnage d'une fraction spécifique de l'aérosol (inhalable, thoracique et alvéolaire) définie suivant la norme NF EN 481 [50].

Comme rappelé précédemment, les études épidémiologiques et toxicologiques suggèrent que sur les trois métriques d'exposition – masse, surface et nombre des particules – celle de « surface » est la plus pertinente, sans toutefois privilégier cette métrique unique. Dans l'attente de plus amples connaissances, il est aussi nécessaire de considérer les autres métriques (masse et nombre). Par ailleurs, d'autres paramètres sont pertinents comme la granulométrie de l'aérosol, la morphologie, la densité, l'état de charge et la composition chimique des particules.

Certains de ces paramètres ne sont pas faciles à mesurer directement et ne peuvent être estimés qu'à partir d'autres paramètres. C'est, par exemple, le cas de la densité des particules ou de la dimension fractale qui caractérise la morphologie des agglomérats.

Ainsi, l'approche actuelle d'évaluation de l'exposition pour les aérosols en général ne semble plus adaptée au

cas des aérosols ultra-fins car :

- les techniques d'échantillonnage et de mesure des aérosols ultra-fins disponibles dans le commerce ne sont pas compatibles ni avec la réalisation de mesures individuelles ni avec des mesures de longue durée, sur la durée d'un poste de travail par exemple ;
- l'approche par fraction peut conduire à des situations où l'exposition est sous-estimée.

Du fait des modes de formation des aérosols ultra-fins, il est probable que, dans la plupart des situations, les événements à l'origine de l'émission de particules ultra-fines dans l'air soient fugitifs ou instables. Cela induit une variabilité plus ou moins importante dans l'espace et dans le temps, des concentrations ou de la granulométrie. Dans certains environnements, des conditions d'émissions multiples couplées à des mouvements d'air naturels ou forcés par une ventilation peuvent être également rencontrés. Elles peuvent renforcer la variabilité spatio-temporelle de l'aérosol. De plus les opérateurs sont souvent mobiles, ce qui complique le découpage temporel de leur activité en séjours à point fixe. C'est pourquoi des données obtenues à point fixe sur les caractéristiques de l'aérosol ultra-fin ne peuvent être directement transposées en données d'exposition. La stratégie de mesure est un point clé de la caractérisation des aérosols ultra-fins en atmosphère de travail [51].

Le *Tableau 1* résume les éléments principaux à considérer avant et durant une campagne de mesures. Un premier point est la sélection du (ou des) point(s) où vont être réalisées les mesures. Il est indispensable d'identifier la source émettrice de particules ultra-fines que l'on cherche à caractériser. Dans le cas où l'environnement de travail comporte plusieurs sources d'émission, il convient d'évaluer l'interférence possible entre ces sources et celle visée par l'étude. La contribution éventuelle des sources parasites extérieures (particules ultra-fines émises à l'extérieur et pénétrant dans le local, émission de véhicules...) à l'aérosol dans l'atmosphère de travail doit être évaluée. L'aérosol « bruit de fond », c'est-à-dire en l'absence totale de particules liées à l'activité étudiée, doit être mesuré. Outre les observations qu'il faudra veiller à enregistrer, des outils de détection comme les compteurs de particules ultra-fines peuvent s'avérer utiles en veillant à bien connaître les

TABLEAU II

Éléments de stratégie à considérer avant et durant une campagne de mesures.
Items of strategy to be considered prior and during a measurement campaign.

Sujet	But	Outils
Source	Identifier et localiser la(les) source(s) d'aérosol(s) ultra-fin(s) dans l'environnement de travail, et identifier la pénétration de l'aérosol ambiant extérieur pour sélectionner les points de mesures.	Compteurs de particules (CNC) ou autres appareils à mesures directes sensibles aux particules ultra-fines. Observation et enregistrement des activités émettrices
Aéraulique	Connaître les mouvements d'air et le transfert des aérosols dans l'atmosphère de travail.	Anémomètre. Gaz traceur. Observation et enregistrement des événements (ouvertures de portes...).
Activités	Interpréter les données issues des instruments de mesure en temps réel en termes de variations des paramètres d'exposition.	Compteurs de particules (CNC) et autres appareils à mesure directe sensibles aux particules ultra-fines. Observation et enregistrement des activités émettrices.
Position opérateur	Interpréter les différences spatiales en termes de temps de résidence en différents points fixes.	Observation et enregistrement du positionnement de l'opérateur par rapport à la source/point de mesure.

limites de détection propres à chaque appareil.

Un deuxième point concerne l'aéraulique qui pilote le transfert des particules ultra-fines dans l'air. La connaissance de l'aéraulique va permettre de comprendre les différences, qui pourraient être mesurées dans l'espace et dans le temps. La visualisation des écoulements est un outil intéressant, cependant l'utilisation de techniques comme les générateurs de fumées sont à proscrire puisqu'il sont eux-mêmes des émetteurs de particules ultra-fines... Les vecteurs vitesse de l'air (direction et amplitude) peuvent être déterminés à l'aide d'anémomètres. Pour des locaux à grands volumes des techniques plus lourdes comme le traçage gazeux sont mises en œuvre. Ces dernières ne donnent toutefois qu'une information globale du transfert entre deux points ou bien du taux de renouvellement de l'air sans information précise sur les vitesses d'air ni sur les directions que peuvent prendre les écoulements.

MÉTROLOGIE DES PARTICULES ULTRA-FINES

Depuis quelques années, le développement de la métrologie des particules ultra-fines est principalement guidé par les études sur l'aérosol atmosphérique [52, 53], par celles sur les émissions moteurs (industrie automobile et environnement) et, dans une moindre mesure pour le moment, par les études dans le domaine en forte croissance des nanotechnologies. Il en résulte un nombre relativement impor-

tant de publications décrivant, soit des techniques ou méthodes nouvelles, soit des adaptations de techniques connues, soit enfin des études sur les performances dans différentes situations.

La question de la mesure des aérosols ultra-fins en atmosphère de travail est quant à elle récente et l'on recense encore très peu d'équipes dans le monde travaillant sur ce sujet. Il n'existe donc actuellement que très peu de retours d'expériences sur l'application de ces techniques ou méthodes dans le domaine de l'hygiène professionnelle. Pourtant, ce type de mesure possède ses propres spécificités en termes de métrique, gamme de concentration, gamme de taille des particules, évolution temporelle, accessibilité, stratégie et autres caractéristiques physico-chimiques.

D'une façon générale, la concentration de la métrique considérée dans l'air (par exemple, la concentration en nombre de particules) est obtenue par une mesure globale ou par l'intermédiaire d'une mesure réalisée pour différentes classes de taille.

Pour la quasi totalité des méthodes, la mesure est réalisée par prélèvement « actif » (par l'intermédiaire d'une pompe) et les particules sont transportées au niveau d'un détecteur ou déposées sur un support. L'échantillonnage est un processus physique complexe qui peut modifier considérablement les caractéristiques de l'aérosol mesuré selon la technique considérée. Il est important de connaître ou d'évaluer les biais pouvant être induits par l'échantillon-

nage. Ils sont, soit internes à la technique, soit externes si la mesure est déportée en un point particulier par l'intermédiaire d'un tube de prélèvement. Compte tenu des dimensions des particules formant les aérosols ultra-fins, les effets sont principalement confinés au phénomène de transport au sein des différents tubes et autres raccords par diffusion ou effets électrostatiques [26]. Différents moyens de calcul existent pour réaliser ces évaluations [54].

Le *Tableau II* résume pour chacune des métriques (nombre, surface et masse) les techniques et méthodes disponibles à ce jour, ou en développement qui pourraient être utilisées pour des mesure en atmosphère de travail.

La description faite de ces différentes techniques et méthodes ne prétend pas être exhaustive mais résulte d'une réflexion valable en l'état actuel des connaissances. Pour des raisons de place les détails techniques, avantages et biais connus ne sont pas tous décrits et le lecteur est invité à se reporter aux différentes références pour de plus amples informations.

MESURE DE LA CONCENTRATION EN NOMBRE DANS L'AIR (PARTICULES/CM³)

Une mesure pertinente de la concentration en nombre nécessite de pouvoir détecter les particules les plus fines jusqu'à des diamètres de quelques nanomètres.

TABLEAU II

Techniques et méthodes de mesure pour les aérosols ultra-fins.

Techniques and methods for monitoring ultrafine aerosols.

Métrique	Technique	Paramètres mesurés	Commentaires
Nombre	OPC	Concentration totale en nombre dans les limites d'intégration du domaine de taille de l'instrument considéré ou distribution granulométrique (diamètre optique) en nombre.	L'OPC (Optical Particle Counter) est un compteur de particules dont la détection et la mesure de la taille sont basées sur une méthode optique. Taille de particule minimale détectable d'environ 100 nm pour les meilleurs instruments. Technique non adaptée.
Nombre	CNC	Concentration totale en nombre dans les limites d'intégration du domaine de taille de l'instrument considéré.	Le CNC (Compteurs à Noyaux de Condensation) est un instrument qui repose sur une méthode de grossissement des particules ultra-fines en amont et un comptage par méthode optique en aval. Les CNC ne sont pas sélectifs en taille. Mesure en continu et temps de réponse faible (≈ qq. 1s). Instrumentation portable disponible. Mise en garde sur l'efficacité de comptage pour les plus petites tailles ainsi que les plus grosses. Technique très répandue et à mettre en oeuvre.
Nombre	DPS	Distribution granulométrique (diamètre équivalent de diffusion) en nombre.	Le DPS (Diffusion Particle Sizer) est un instrument qui couple deux techniques : une batterie de diffusion en amont pour la sélection en taille et un CNC en aval pour le comptage. Temps de réponse long (≈ qq. 1min.). Méthode peu répandue mais à explorer.
Nombre	SMPS	Distribution granulométrique (diamètre de mobilité électrique) en nombre.	Le SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) est un instrument qui couple deux techniques : un analyseur de mobilité électrique amont pour la sélection en taille et un CNC en aval pour le comptage. Le SMPS donne directement la distribution granulométrique en nombre de particules. Mesure en continu et temps de réponse moyen (≈ qq. 10s). De nombreuses études de performance ont été réalisées sur cette technique. Technique de laboratoire encore peu déployée pour des mesures en atmosphère de travail mais sûrement à mettre en oeuvre.
Nombre	ELPI	Distribution granulométrique (diamètre aérodynamique) en courant.	L'ELPI (Electrical Low Pressure Impactor) est une technique qui couple une sélection en taille par impaction et une détection électrique. Les données sont interprétées en termes de concentration en nombre si la densité des particules est connue ou présumée. Mesure en continu et temps de réponse faible (≈ qq. 1s). Technique dont les performances sont actuellement étudiées. Analyse en différé possible (physico-chimique, microscopie) sur les échantillons collectés dans les différents étages de l'ELPI. Technique de laboratoire encore peu déployée pour des mesures en atmosphère de travail mais sûrement à mettre en oeuvre.
Nombre	EAD	Courant électrique induit par les ions unipolaires (positifs) ayant diffusé sur la surface des particules.	L'EAD (Electrical Aerosol Detector) est un nouvel instrument qui couple une technique de charge des particules submicroniques à une détection en courant via un électromètre. La concentration est exprimée en mm/cm ³ d'air et peut être interprétée sous la forme d'une concentration en nombre à partir de la connaissance du diamètre des particules. Méthode sensible. Mesure en continu et temps de réponse faible (≈ qq. 1s). Technique encore peu déployée mais à explorer.
Nombre	Microscopie électronique	Comptage et distribution granulométrique (diamètre d'aire projetée) en nombre	Nécessité de collecter les échantillons sur des substrats adéquats. Nécessite un dépôt uniforme ainsi qu'un chevauchement minimum des particules collectées. Différentes techniques peuvent être mises en jeu : précipitation électrostatique, thermophorèse ou filtration directe avec pré-sélecteur. Analyse de forme, micro-analyse chimique... Méthode encore peu répandue pour les particules ultra-fines mais indispensable et à mettre en oeuvre.
Surface	BET ou équivalent	Surface spécifique par adsorption physique de molécules gazeuses.	Nécessite de collecter une quantité très importante de particules ultra-fines. Méthode non adaptée à la mesure des aérosols ultra-fins en général. Méthode à explorer en cas de mise en suspension de nanopoudres.
Surface	EPI	Courant électrique induit par les ions radioactifs ayant diffusé sur la surface des particules.	L'EPI (Epiphaniometer) se base sur une mesure du taux d'attachement d'ions radioactifs ayant diffusé sur les particules pour estimer la surface active. Méthode très sensible et adaptée à des concentrations faibles. Mesure en continu et temps de réponse long (≈ qq. min.). Source radioactive d'Ac227 et détection alpha. Instrument très peu déployé dont l'application en atmosphères de travail semble difficile.

TABLEAU II

Techniques et méthodes de mesure pour les aérosols ultra-fins (suite).
Techniques and methods for monitoring ultrafine aerosols (contd).

Métrique	Technique	Paramètres mesurés	Commentaires
Surface	CDE	Courant électrique induit par les ions ayant diffusé à la surface des particules.	Les systèmes CDE (Chargeur par Diffusion – Electromètre) se basent sur une mesure du taux d'attachement d'ions unipolaires (généralement positifs) pour estimer la surface active des particules en suspension dans l'air. Méthode sensible et adaptée aux niveaux de concentration rencontrés en atmosphère de travail. Mesure en continu et temps de réponse faible (≈ qq. 1s). Technique peu déployée mais à mettre en oeuvre.
Surface	SMPS	Distribution granulométrique (diamètre de mobilité électrique) en nombre.	Les données peuvent être interprétées en termes de concentration en surface si la forme et la densité des particules sont connues ou présumées. cf. Commentaires SMPS ci-dessus. Technique de laboratoire et encore peu déployée pour des mesures en atmosphères de travail mais à mettre en oeuvre.
Surface	ELPI	Distribution granulométrique (diamètre aérodynamique) en courant.	Les données peuvent être interprétées en termes de concentration en surface si la densité des particules est connue ou présumée. cf. Commentaires ELPI ci-dessus. Technique de laboratoire encore peu déployée pour des mesures en atmosphère de travail mais à mettre en oeuvre.
Masse	Échantillonneur individuel sur filtre sélectif en taille	Concentration en masse de la fraction < limite définie dans le domaine nanométrique.	Les seuls instruments disponibles sont les impacteurs. Analyse en différé (gravimétrie, analyse physico-chimique) mais à développer sur des éléments traces. Microscopie électronique possible. Limite de détection en concentration guidée par le faible débit d'aspiration. Technique à suivre compte tenu du développement des pompes individuelles.
Masse	Échantillonneur à poste fixe sélectif en taille	Concentration en masse de la fraction < limite définie dans le domaine nanométrique.	Les seuls instruments disponibles sont les impacteurs. Analyse en différé (gravimétrie, analyse physico-chimique). Microscopie électronique possible. Technique largement déployée qui fait encore l'objet de développements récents pour des applications diverses (dont les particules ultra-fines dans l'environnement).
Masse	TEOM®	Concentration totale en masse = f(temps)	TEOM® : Microbalance à élément oscillant. Bonne sensibilité (≈ qq. mg/m ³). Mesure en continu et temps de réponse faible (≈ qq. 1s). Sélecteur granulométrique à positionner en amont. Version individuelle récemment mise sur le marché mais qui reste à tester. Technique largement déployée pour les mesures en atmosphère générale mais à explorer en atmosphère de travail.
Masse	BAM	Concentration totale en masse.	Le BAM (Beta Attenuation Monitor) mesure la masse collectée de particules sur une bande filtrante par atténuation d'un rayonnement bêta. Bonne sensibilité (≈ qq. mg/m ³). Sélecteur granulométrique à positionner en amont. Technique largement déployée pour les mesures en atmosphère générale. Technique à explorer.
Masse	SMPS	Distribution granulométrique (diamètre de mobilité électrique) en nombre.	Les données peuvent être interprétées en termes de concentration en masse si forme et densité des particules sont connues ou supposées. cf. Commentaires SMPS ci-dessus. Technique de laboratoire encore peu déployée pour des mesures in situ et à mettre en oeuvre.
Masse	ELPI	Distribution granulométrique (diamètre aérodynamique) en courant.	Les données peuvent être interprétées en termes de concentration en masse si la densité des particules est connue ou présumée. cf. Commentaires ELPI ci-dessus. Technique de laboratoire encore peu déployée pour des mesures in situ et à mettre en oeuvre.
Masse	SMPS-APM	Masse des particules en fonction de la taille et distribution granulométrique en nombre.	Méthode couplant deux techniques : SMPS et APM. APM : technique récente et très sensible de classification basée sur l'utilisation des effets des forces électrostatique et centrifuge pour la mesure du rapport masse/charge des particules. Méthode pouvant être appliquée à la détermination de la densité des particules en suspension dans l'air Méthode de laboratoire pratiquement pas répandue mais à explorer.

Dans leur très grande majorité, les techniques optiques basées sur la diffusion ou l'extinction de la lumière par les particules en suspension dans l'air ne peuvent être appliquées directement sur des particules submicroniques. Dans ce domaine, l'efficacité de comptage décroît progressivement et dépend de la configuration de l'instrument. Il existe toutefois quelques instruments capables de détecter des particules jusqu'à des tailles minimales d'environ 100 nm, mais la mesure des concentrations s'effectue avec des efficacités de comptage faibles, largement inférieures à 100 %. Ces techniques optiques ne sont donc pas adaptées à la mesure des aérosols ultra-fins en atmosphère de travail.

La détection optique des particules présente l'avantage d'être rapide et continue ; elle peut être alors employée si elle est couplée à une autre technique placée en amont qui a pour but de faire grossir les particules et de les rendre ainsi « visibles » pour une détection optique. C'est le cas des Compteurs à Noyaux de Condensation (CNC – aussi dénommé CPC pour Condensation Particle Counter). Un CNC exploite le phénomène de grossissement rapide des particules ultra-fines par condensation d'une vapeur sursaturée à la surface des particules. Mettant en œuvre cette technique, certains instruments commercialisés sont alors capables de détecter des particules jusqu'à des dimensions de 3 nm avec une efficacité de comptage de 50 % (une particule sur deux est comptabilisée). Les CNC sont des instruments qui sont souvent associés à une autre technique positionnée en amont et opérant une sélection des particules par une méthode diffusionnelle ou électrique.

Les batteries de diffusion ont été initialement développées pour mesurer le coefficient de diffusion des particules de taille nanométrique, puis pour déterminer la distribution granulométrique en convertissant le coefficient de diffusion en diamètre équivalent de diffusion (ou thermodynamique). Les batteries de diffusion font donc partie des quelques techniques qui peuvent être mises en œuvre pour les aérosols ultra-fins. Il en existe plusieurs catégories qui diffèrent par leur géométrie (canaux, tubes, grilles, lit granulaire). La détection des particules transmises au sein des batteries de diffusion peut s'effectuer par différentes méthodes (comptage, masse, mesure de radioacti-

tivité) [55]. Ainsi plusieurs instruments ont été élaborés, mais leur utilisation reste généralement limitée aux équipes qui les ont développés. Un des seuls instruments commercialisés est le DPS (Diffusional Particle Sizer). Il couple une batterie de diffusion à grilles et un CNC placé en aval pour la mesure de la concentration en nombre. La mesure s'effectue de manière séquentielle par balayage de chacun des 11 canaux de mesure et permet déterminer la granulométrie entre environ 2 nm et 200 nm. Une des limites de ces techniques de diffusion est le temps de réponse relativement important nécessaire à la mesure, ce qui les exclut pour caractériser des événements à évolution rapide.

L'instrument le plus utilisé à ce jour pour mesurer les particules ultra-fines est le SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer). Cet instrument couple une technique de sélection des particules suivant leur mobilité électrique à l'aide d'un DMA (Differential Mobility Analyzer) et un CNC placé en aval [56, 57]. Les particules captées sont tout d'abord portées à un état de charge moyen nul (équilibre de Boltzmann). Au sein du DMA, un champ électrique créé entre deux électrodes modifie la trajectoire des particules chargées dans le flux d'air. Seules les particules possédant une certaine mobilité électrique (donc caractérisées par un diamètre équivalent de mobilité électrique donné) auront une trajectoire leur permettant de sortir du DMA et d'être comptabilisées par le CNC positionné en aval. En faisant varier la tension entre les électrodes, le système sélectionne et compte au fur et à mesure les particules de l'aérosol. Il existe différentes versions commercialisées du SMPS qui se différencient par la géométrie du DMA, la gamme de taille, la gamme de concentration et la compacité. Dans les versions les plus élaborées la durée d'une mesure nécessaire à l'établissement d'une granulométrie est inférieure à la minute. Le domaine de taille pouvant être exploré est compris entre quelques nanomètres et environ 1 000 nm (1 µm) sur plusieurs dizaines de canaux de mesure. Le SMPS a fait l'objet de très nombreuses études et développements spécifiques. C'est donc un instrument dont les performances sont maintenant bien connues mais dont l'utilisation majoritaire reste le laboratoire. Toutefois, il existe depuis peu une version commercialisée, plus adaptée à une utilisation hors du laboratoire, et

qu'il serait intéressant de mettre en œuvre pour des mesures en atmosphère de travail [58].

L'ELPI (Electrical Low Pressure Impactor) combine une technique de sélection des particules par inertie et une détection électrique [59]. Au sein de l'ELPI, les particules captées sont tout d'abord portées à un état de charge positif connu (chargeur à effet couronne) puis sélectionnées suivant leur taille (diamètre équivalent aérodynamique) dans un impacteur basse pression à 13 étages d'impaction isolés électriquement les uns des autres. Chaque particule collectée est détectée à l'aide d'un électromètre multi-canaux. Sur chaque étage, le courant mesuré est fonction du nombre de particules. La réponse en courant est donc interprétée en concentration en nombre de particules, et la distribution granulométrique obtenue est finalement une distribution en concentration en nombre de particules. L'utilisation de la basse pression permet d'obtenir dans l'ELPI des diamètres de coupure compris entre ≈ 7 nm et 10 000 nm (10 µm). L'ELPI est un instrument relativement récent dont on ne connaît pas encore toutes les caractéristiques. S'il existe plusieurs publications sur cet instrument, certaines études sur ses performances sont encore à réaliser. On ne connaît pas encore suffisamment bien les dépôts au sein du chargeur et de l'impacteur, ou la sensibilité de la réponse à certains paramètres d'entrée caractéristiques des particules ou des agglomérats. Son utilisation principale concerne les émissions moteurs (montage en ligne sur des bancs d'essai) et sa mise en œuvre pour des mesures en atmosphère de travail est encore limitée. L'ELPI peut également être utilisé pour caractériser les charges électriques des aérosols [60]. Un avantage de l'ELPI par rapport à un système SMPS est qu'il collecte les fractions d'aérosols sélectionnées dans l'impacteur sur des supports qu'il est possible d'analyser par la suite en laboratoire (microscopie, micro-analyse, absorption atomique...).

Un instrument récent pour les particules ultra-fines est l'EAD (Electrical Aerosol Detector). Il est basé sur une méthode électrique et couple une technique de charge des particules submicroniques par diffusion d'ions positifs (issus d'un effet couronne) et une détection de l'aérosol total chargé par un électromètre [55]. Du fait de la

géométrie du chargeur et de son mode de charge, la réponse de l'EAD est proportionnelle à une concentration en diamètre (mm/cm^3) pour des tailles de particules compris entre environ 10 nm et 1 μm . Cette concentration en diamètre, également dénommée « longueur intégrée d'aérosol », est définie comme la longueur totale de la chaîne formée par l'ensemble des particules de l'aérosol alignées qui sont présentes par unité de volume d'air [61]. Cette mesure peut être interprétée en concentration en nombre si la taille des particules est mesurée ou présumée.

La microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique à transmission (MET) sont des techniques très utiles qui peuvent être mises en œuvre pour l'évaluation de la concentration en nombre des particules ultra-fines. Ces techniques sont depuis fort longtemps utilisées dans ce sens pour d'autres polluants particulaires comme les fibres. Parce que les exigences diffèrent suivant le MEB ou le MET, il existe des différences significatives sur la collecte et la préparation des échantillons, mais ce n'est pas l'objet de cet article [62, 63]. Néanmoins, pour chacune des techniques il y a un besoin de collecter des échantillons qui sont caractérisés par un dépôt homogène sans chevauchement des particules. Par ailleurs, il convient également de minimiser la vitesse d'impact pour les échantillons, en particulier lorsqu'il s'agit d'effectuer un prélèvement d'agglomérats dont on ignore leur capacité à se fragmenter.

L'échantillonnage sur filtre est une des méthodes les plus simples à mettre en œuvre. Toutefois, il convient de bien choisir le système porte-filtre (notamment un sélecteur adéquat), le type de filtre (état de surface, porosité...) ainsi que la durée du prélèvement. D'une façon générale, il est difficile de faire des estimations a priori des concentrations attendues et il convient donc souvent de collecter plusieurs échantillons avec des temps de prélèvement différents.

Les impacteurs en cascade sont des instruments qui peuvent être utilisés en combinaison avec la microscopie. Ils ont l'avantage de fournir des échantillons composés de particules dont le domaine de taille correspond aux différents étages de l'impacteur. En revanche, la collecte des particules sur des zones d'impacts très ciblées est une limitation car le dépôt n'est pas homogène.

Parmi les mécanismes de précipitation utilisés en métrologie des aérosols, deux sont intéressants pour la collecte des particules ultra-fines aux fins d'analyse en microscopie. Il s'agit de la précipitation thermique, qui met en œuvre le mécanisme de thermophorèse, et la précipitation électrostatique. La précipitation thermique a fait l'objet de différents développements pour des prélèvements à poste fixe [64, 65] ou bien pour des prélèvements individuels [66]. Toutefois ces instruments nécessitent encore une validation et ne sont pas encore commercialisés. Dixkens et Fissan [67] ont, quant à eux, développé un instrument basé sur la précipitation électrostatique qui est maintenant disponible.

MESURE DE LA CONCENTRATION EN SURFACE DANS L'AIR ($\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$)

Sur des échantillons de matériaux pulvérulents bruts, la mesure de la surface spécifique est couramment effectuée par adsorption physique d'un gaz (méthode BET, pycnométrie He...). Cette méthode nécessite une quantité en masse relativement importante de matière, ce qui limite considérablement son utilisation pour le cas des aérosols ultra-fins. En effet, un prélèvement destiné à ce type de mesure devrait être très long [35]. Cependant, dans un contexte plus global d'évaluation du risque potentiel, cette technique reste intéressante pour caractériser les matériaux bruts (comme les nanopoudres) qui pourraient a priori être mis en suspension [36].

Là encore, les techniques à privilégier sont celles qui offrent la possibilité de réaliser une mesure de la phase aérosol.

L'attachement de molécules ou d'atomes aux particules d'un aérosol est une méthode qui permet d'obtenir une information liée à la « surface active » des particules dispersées dans l'air. Cette méthode diffère donc des méthodes de type BET qui ne donnent qu'une information sur la surface géométrique. La « surface active » est dénommée ainsi car elle est décrite comme étant la fraction de la surface géométrique directement accessible de l'extérieur. Cette grandeur détermine les cinétiques d'adsorption et joue de fait un rôle sur les réactions chimiques éventuellement mises en jeu entre les particules et la

phase gazeuse environnante [59]. C'est pourquoi cette grandeur a été retenue comme indicateur pertinent d'une exposition aux particules ultra-fines [68].

Pour détecter les atomes ou molécules attachés sur les particules, ceux-ci doivent être marqués à l'aide d'une méthode sensible. Deux méthodes sont employées : marquage radioactif ou marquage par charge électrique. Il existe trois techniques qui permettent la détermination de cette grandeur [69].

La première dénommée épiphaniomètre (EPI) est basée sur une mesure du taux d'attachement d'ions radioactifs sur les particules. Les ions produits par la décroissance d'une source d'Actinium 227 diffusent sur les particules captées qui se chargent. Les particules sont ensuite véhiculées dans le système et collectées sur un filtre. La mesure est réalisée par un détecteur alpha positionné à proximité du filtre. La concentration en surface est calculée à l'aide d'une technique d'inversion des données à partir du taux de comptage intégré sur une période de temps de l'ordre de la minute [70]. Cette technique très sensible (mesure de radioactivité) semble plutôt adaptée à des concentrations faibles. Mais elle reste une technique de laboratoire relativement complexe et n'a pas été déployée pour des mesures en atmosphère de travail.

La deuxième technique dénommée « Chargeur par Diffusion – électromètre » (CDE) est basée sur la mesure de l'attachement d'ions positifs sur les particules. Les ions produits par effet couronne s'attachent par diffusion aux particules qui sont collectées sur un filtre isolé. Le courant mesuré par un électromètre est directement lié au taux d'attachement des ions, donc à la surface active. Un instrument commercialisé sur ce principe et destiné à des mesures en atmosphère de travail est le LQ1-DC [59]. Il existe à ce jour très peu de retours d'expériences sur sa mise en œuvre. Il serait intéressant de connaître son comportement vis-à-vis du paramètre de morphologie des particules (agglomérats) puisque ce dernier a un effet sur le mécanisme de chargement unipolaire [71].

La réponse de ces deux techniques (EPI et CDE) ne dépend pas du matériau constitutif des particules tant que la diffusion brownienne domine l'attachement des ions aux particules [65].

La troisième technique est basée sur un chargement des particules par effet photoélectrique (Photoelectric Charging, PC). Les particules vont se

charger positivement par arrachement d'électrons sous l'effet d'une irradiation lumineuse ultraviolette (photons). En pratique, ce mode de charge est efficace pour des particules submicroniques et la méthode est très sensible à l'état de surface, donc à tout matériau éventuellement adsorbé, comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Pour cette raison, cette méthode a déjà été utilisée pour la caractérisation des particules submicroniques en environnement urbain. Un point intéressant concerne la comparaison des techniques PC et DC. En effet, la technique PC étant sensible à la présence de HAP (et non la technique DC), il est possible à partir du rapport PC/DC de déterminer le type de combustion correspondant à l'émission des particules. Cette approche a notamment été utilisée pour distinguer des particules diesel de celles issues de la fumée de cigarette [72].

Une approche alternative à une mesure directe est l'interprétation de résultats de mesures de distributions granulométriques, obtenues à l'aide du SMPS ou de l'ELPI, en termes de distribution en surface puis de concentration en surface dans l'air par intégration de la distribution. Cela nécessite de faire quelques hypothèses notamment sur la géométrie des particules dont il est quelquefois difficile d'en évaluer la pertinence [73].

L'interprétation peut également être faite à partir de plusieurs mesures indépendantes obtenues à l'aide d'un ensemble de plusieurs techniques. Woo et coll. [74] ont été les premiers à proposer une méthode qui permet d'estimer par le calcul la concentration en surface des particules à partir de trois mesures continues indépendantes (nombre, masse et charge). Cette approche a été reprise par Maynard [75] sur la base de deux mesures indépendantes (masse et nombre). Ces approches s'avèrent très attractives car elles permettent d'estimer, à moindre coût, la concentration en surface avec des techniques relativement simples. Mais ces méthodes demandent encore à être validées en laboratoire et en situation réelle.

MESURE DE LA CONCENTRATION EN MASSE DANS L'AIR (mg/m³)

Bien qu'il soit admis aujourd'hui que la concentration en masse n'est pas une métrique appropriée pour les

particules ultra-fines, il est nécessaire de poursuivre ce type de mesures car l'ensemble des conventions et des valeurs limites d'expositions professionnelles se basent sur cette métrique. Par ailleurs, il convient de garder un lien entre les données d'exposition pour les aérosols en général, qui continueront à être obtenues ainsi, et celles qui seront obtenues à l'avenir pour les aérosols ultra-fins.

D'une manière générale, pour une mesure de concentration en masse, il est indispensable de pouvoir séparer la fraction submicronique ou ultra-fine du reste de l'aérosol. Cette séparation est faite à l'aide d'un sélecteur granulométrique adéquat qui est alors placé en amont d'un média collecteur (un filtre, par exemple) ou d'un dispositif de détection pour une mesure dynamique.

Il existe plusieurs systèmes de prélèvement de type individuel [76] ou bien à poste fixe [77, 78] intégrant un sélecteur de type PM₁, c'est-à-dire capable d'extraire de l'aérosol capté la fraction massique inférieure à 1 µm. Le retour d'expériences sur ces différentes techniques est actuellement encore faible et il est nécessaire de les tester dans le cadre de mesures en atmosphère de travail. Pour ce qui est de la fraction ultra-fine pouvant être définie par la dénomination « PM_{0.1} », aucun système n'est à ce jour commercialisé.

Une méthode alternative à l'utilisation d'un sélecteur granulométrique est l'utilisation d'une technique effectuant une mesure sur plusieurs classes de taille telle que celle des impacteurs en cascade, pour laquelle il existe une très grande variété d'instruments commercialisés différant par le débit d'aspiration, la géométrie, le diamètre de coupure... Dans un impacteur classique, le diamètre de coupure le plus petit est généralement de l'ordre de 0,3 µm, c'est-à-dire que la fraction la plus fine pouvant être extraite d'un impacteur est inférieure à 0,3 µm. Il n'est donc pas possible d'apprécier différentes tailles de particules en deçà de cette limite, ce qui restreint leur emploi pour les aérosols ultra-fins. Toutefois, des développements sont toujours en cours pour des applications environnementales afin d'adapter les classes granulométriques aux fractions massiques retenues pour l'environnement comme les fractions PM₁₀, PM_{2,5}, PM₁ [79, 80]. D'autres développements concernent des impacteurs en cascade

individuels pour lesquels la sensibilité liée au faible débit d'aspiration reste une limitation pour des mesures d'exposition. Pour répondre à ce besoin, Misra et coll. [81] ont conçu et testé un nouvel impacteur (dénommé PCIS) opérant à 9 l/min (gain d'un facteur 4 par rapport à l'existant). Cet impacteur utilise une nouvelle pompe à batterie Li-ion.

Pour abaisser la limite en taille, une des approches consiste à opérer à pression d'air réduite dans l'instrument. C'est le cas du NanoMOUDI dont le domaine de dimension s'étend entre environ 10 nm et 2,5 µm. Une des particularités de cet instrument par rapport à un impacteur classique est de mettre en rotation les étages de collecte des particules, ce qui conduit à homogénéiser le dépôt. Un autre instrument déjà décrit qui utilise également la pression réduite est l'ELPI. Pour des applications environnementales, Misra et coll. [82] ont élaboré et testé un impacteur à fort débit de type PM_{0.15}. Cette même technique a été intégrée depuis dans un laboratoire mobile pour des études d'exposition humaine à des particules ultra-fines ambiantes [83].

Parmi les méthodes de mesure dynamique de la masse, le TEOM (Tapered-Element Oscillating Microbalance) évalue la masse collectée sur un filtre en mesurant les variations de fréquence d'un élément oscillant sur lequel est positionné le filtre. C'est une technique à poste fixe relativement lourde mais qui peut s'avérer intéressante pour les aérosols ultra-fins car très sensible en termes de concentration (de l'ordre de quelques µg/m³). Par ailleurs, le TEOM dispose d'un temps de réponse faible, de l'ordre de la seconde. Ce système peut être couplé à des sélecteurs granulométriques appropriés comme le PM₁ mais un sélecteur de type PM_{0.1} reste à développer. Le TEOM est une technique largement déployée pour les mesures environnementales mais son utilisation en atmosphère de travail semble quasi inexistante à ce jour. Une version portable destinée à des mesures d'exposition individuelle est actuellement commercialisée [84] et semble intéressante à tester.

Les systèmes BAM (Beta Attenuation Monitor) utilisent le principe de l'atténuation d'un rayonnement bêta à travers un dépôt de particules collectées sur une bande filtrante. Ils sont connus depuis longtemps. Il en

existe différentes versions commercialisées dont les principaux biais sont liés à la taille des particules, à l'inhomogénéité du dépôt et au numéro atomique [57]. Ce sont des systèmes attractifs car la mesure s'effectue en continu et la sensibilité est relativement bonne (de l'ordre de quelques $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Toutefois, ils nécessitent, tout comme le TEOM, un sélecteur en amont. Chakrabarti et coll. [85] ont récemment mis en œuvre une méthode, pour des mesures dans l'environnement urbain, couplant un système BAM à un sélecteur de type PM_{10} développé dans leur laboratoire. Cette approche pourrait également être intéressante à explorer pour des applications en atmosphère de travail.

Une approche alternative à une mesure directe de la concentration en masse est l'interprétation de résultats de mesures de distribution granulométrique, obtenus à l'aide du SMPS ou de l'ELPI, en termes de distribution en masse puis par l'intégration de ce résultat de concentration. Cette estimation par le calcul nécessite de faire quelques hypothèses sur la forme des particules ainsi que sur leur densité.

Parmi les méthodes innovantes, on peut citer celle qui couple un SMPS et un APM (Aerosol Particle Mass analyser). L'APM est un instrument développé initialement par Ehara et coll. [86] puis par McMurry et coll. [87]. Il est composé de deux électrodes cylindriques de diamètres différents en rotation autour d'un axe commun à la même vitesse angulaire. Les particules chargées en amont sont injectées de façon axiale dans l'espace annulaire situé entre les deux électrodes et tournent à la même vitesse angulaire que celles-ci. Lorsqu'un champ électrique est appliqué, les particules subissent au cours de leur trajectoire les effets exactement opposés de la force électrique et de la force centrifuge. Cette configuration conduit à ce que seules les particules qui ont un rapport masse sur charge donné traversent le système jusqu'à un détecteur situé en sortie (par exemple, un CNC). En sélectionnant en amont de l'APM des particules de mobilité donnée, il est possible en faisant varier le champ électrique dans l'APM de mesurer la masse des particules. Il est important de noter que cette mesure est indépendante de la forme des particules, ce qui en fait une méthode attractive pour la caractérisation des agglomérats.

Celle-ci peut être également employée pour des mesures de distribution granulométrique ou de concentration en masse [88]. Couplée à la microscopie électronique à transmission, elle permet d'étudier les propriétés structurales des agglomérats composés de particules ultra-fines comme la densité, le facteur dynamique de forme ou la dimension fractale [89, 90].

AUTRES CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES

Au-delà du simple comptage, les techniques de microscopie électronique (MEB, MET...) sont surtout intéressantes pour les caractérisations structurales ou pour la micro-analyse de particules ultra-fines [91, 92]. Elles ont donc un intérêt tout particulier dans le cadre d'une stratégie de mesure des caractéristiques des aérosols ultra-fins en atmosphère de travail ou d'études sur les performances des appareils [93]. Toutefois, la mise en œuvre des techniques de microscopie demande un travail préalable concernant la collecte et la préparation des échantillons [62, 63], mais également les techniques de traitement et l'analyse des images spécifiques aux agglomérats.

La charge électrostatique des aérosols est un paramètre important puisqu'il concerne le dépôt dans les voies respiratoires – même si ce dernier n'est pas encore pris en compte dans les modèles diffusés – mais également le dépôt dans les tubes de prélèvement. La charge des aérosols peut être obtenue de manière globale à l'aide d'un système filtre-électromètre [57] ou en fonction de la taille des particules à l'aide d'un appareil ELPI. Glover et Chan [60] ont proposé cette méthode pour caractériser les aérosols pharmaceutiques issus des inhalateurs.

Le développement de la connaissance des caractéristiques chimiques des particules qui composent les aérosols ultra-fins est également nécessaire pour une meilleure estimation des expositions et des risques, la composition chimique pouvant affecter la toxicité des particules ultra-fines. Pour ce qui est de la spéciation des particules ultra-fines, elle est souvent fonction des conditions de génération. C'est le cas des aérosols de combustion, de soudage ou d'autres procédés « chauds ». Il est

donc essentiel d'évaluer l'adéquation des méthodes classiques aux particules ultra-fines ou bien de les développer lorsqu'elles n'existent pas. Guo et Kennedy [94] ont, par exemple, étudié la spéciation des particules ultra-fines d'oxyde de Chrome formées dans une flamme. Intégrant des techniques de métrologie des aérosols, leur travail a permis d'expliquer des changements de granulométrie, de composition et de morphologie par la conversion Chrome(III)/Chrome(IV). Un travail expérimental à également été conduit sur le béryllium [35, 95]. Dans l'approche classique, la composition chimique est obtenue par analyse de substrats sur lesquels ont été collectées les particules ultra-fines. La collection s'effectue soit par prélèvement direct d'une fraction de l'aérosol sur un filtre soit par l'utilisation de techniques qui permettent de faire une sélection sur plusieurs domaines de taille comme les impacteurs. Il est alors parfois nécessaire pour des raisons de limites de détection des analyses de concentrer l'aérosol auparavant [96]. Ces dernières années, d'autres techniques plus lourdes, basées principalement sur la spectrométrie de masse en ligne, ont été développées [97, 98, 99]. Mais il s'agit principalement d'applications environnementales et les techniques sont coûteuses et a priori difficiles à mettre en œuvre dans le cadre de mesures en atmosphère de travail.

En plus de la composition chimique et de la distribution granulométrique, la morphologie et la densité sont d'autres paramètres structuraux à prendre en compte. L'étude de ces deux paramètres pour les agglomérats a fait l'objet de publications en raison des possibilités nouvelles de couplage de différentes techniques. Virtanen et coll. [100] ont développé une méthode basée sur des mesures simultanées de la distribution granulométrique à l'aide d'un SMPS et d'un ELPI suivies d'une procédure de calcul pour aboutir à la détermination de la dimension fractale (D_f) et de la densité effective (ρ_e) des agglomérats. La densité effective est un paramètre qui intègre la densité du matériau, la forme et la porosité des particules. La procédure de calcul consiste à déterminer, à partir du résultat de la mesure de la distribution en nombre du SMPS, la réponse théorique en courant de l'ELPI, puis de rechercher les valeurs des deux paramètres D_f et ρ_e qui minimisent l'écart entre les réponses en courant théorique et

réelle. Une approche légèrement différente a été proposée par Maricq et Xu [101] avec un montage du SMPS et de l'ELPI en tandem. Cette approche a été mise en œuvre pour évaluer D_f et ρ_e sur des agglomérats ultra-fins de suie issus de moteurs. Il existe également d'autres méthodes comme la spectroscopie à corrélation de photons qui a fait l'objet d'un développement récent pour caractériser des particules ultra-fines d'oxydes métalliques [102].

Dans le cas d'émissions multiples, il est souhaitable de s'interroger sur des signatures singulières qui pourraient être analysées pour discerner les particules visées de celles présentes dans l'aérosol mesuré, comme la signature magnétique du matériau constitutif des particules [103].

Il est probable aussi que les développements dans le domaine des nanotechnologies pourraient permettre la détection d'espèces chimiques individuelles. Cohen et coll. [104] ont développé une technique unique de détection des particules ultra-fines acides. Cette technique se base sur l'utilisation de nano-films de fer et sur la microscopie électronique à balayage. Lorsque celles-ci entrent en contact avec le nano-film, il y a formation de sites de réaction qui peuvent être énumérés par microscopie. Cette technique, encore actuellement en développement, est intéressante puisque ce type de détecteur pourrait être incorporé dans des systèmes individuels d'échantillonnage sélectif pour l'évaluation de l'exposition aux aérosols ultra-fins. Un travail de recherche reste à entreprendre quant au développement de méthodes d'analyses chimiques. Compte tenu des faibles niveaux de concentration, une réflexion sur la précision des résultats associée à ces développements semble primordiale.

Comme c'est généralement le cas pour une problématique nouvelle, la quasi totalité des techniques disponibles qui peuvent être employées sont relativement complexes, difficiles à mettre en œuvre sur le terrain, encombrantes et coûteuses. Ces techniques demandent encore à être élaborées et testées en laboratoire et en situation réelle. Toutefois, en pareille situation, il est intéressant de penser à des développements plus simples qui pourraient utiliser des technologies largement employées par ailleurs à faible coût. Suivant cette approche, Litton et coll. [105] ont mis au point un système basé sur la combinaison de deux principes bien connus et

abondamment employés dans les détecteurs utilisés pour le contrôle de la présence éventuelle des particules de fumées : la détection ionique et la détection optique. Les réponses obtenues suivant ces deux principes sont tous les deux très sensibles notamment à la granulométrie de l'aérosol. Toutefois, l'étude montre que le rapport des tensions peut être utilisé pour estimer, avec une bonne sensibilité, la concentration en masse ou la surface, sans information particulière sur la distribution granulométrique de l'aérosol. Ce système a été expérimenté avec des aérosols polydispersés de diamètre moyen en volume (DMV) compris entre environ 150 nm et 500 nm, pour des concentrations entre environ 0,5 et 15 mg/m³. Cette technique demande à être explorée car elle pourrait avoir une application pour la détection mais peut-être également pour l'estimation de l'exposition.

L'OMAC (Opposed Migration Aerosol Classifier) est une technique originale et prometteuse [106]. Dans cet instrument, l'aérosol à caractériser s'écoule dans un canal délimité de chaque côté par deux électrodes poreuses. Un champ électrique est appliqué entre ces deux électrodes induisant une migration des particules chargées qui est exactement contre-balançée par un flux d'air propre s'écoulant de façon transversale au travers des électrodes poreuses. Seules les particules ayant une certaine mobilité électrique sont transmises au sein du système et peuvent être captées en aval par un compteur de type CNC. De la même façon que dans un SMPS, on faisant évoluer la tension aux bornes des électrodes, différentes tailles de particules correspondant à différentes mobilités électriques vont pouvoir être successivement sélectionnées et comptabilisées. Un des atouts de l'OMAC réside dans sa taille qui est significativement réduite par rapport à celle d'un SMPS classique. Ce système est actuellement en développement.

ANALYSE DES DONNÉES

Il convient d'être prudent quant à l'interprétation des données obtenues à l'aide de techniques décrites par rapport aux limites de détection de tailles des particules et de concentration. Le résultat d'une mesure de concentration en nombre pour un aérosol ultra-fin est en particulier très sensible à l'efficacité de comptage de l'instrument considéré. D'où l'opportunité d'études d'inter-

comparaisons, comme celle de Matson et coll. [107] sur les compteurs de particules portables, de celle de Dahmann et coll. [108] sur les analyseurs de mobilité électrique, ou bien encore de celle de Maricq et coll. [109] sur la comparaison entre l'ELPI et le SMPS. Ces études peuvent également demander des installations expérimentales de laboratoire. À notre connaissance, il n'existe qu'une seule publication qui décrit une installation dédiée à des tests d'appareils de métrologie pour des aérosols submicroniques [110].

Par ailleurs, toutes les techniques ou méthodes décrites utilisent des outils de calcul plus ou moins complexes pour le traitement des données, comme par exemple des algorithmes de traitement des signaux, d'inversion des données ou de couplage de données lorsque différents principes physiques sont employés. Ces techniques font l'objet de développements constants qui font bien souvent l'objet de publications spécifiques.

La quasi totalité des instruments opérant une sélection en taille ne permettent de séparation totale des particules. Il existe une probabilité non nulle pour que des particules d'une certaine dimension aient été par erreur classées par l'instrument dans un canal correspondant à une autre dimension. Ceci a deux conséquences : la modification de la distribution granulométrique réelle et celle de la concentration, si cette dernière est mesurée. Si l'on connaît les performances (sélection, dépôt...) de l'instrument vis-à-vis de la taille des particules, il est possible de corriger les erreurs. Les procédures de correction utilisent des méthodes d'inversion (méthodes non linéaires), nécessaires, voire indispensables, pour certaines techniques (impacteurs, batterie de diffusion, SMPS...). Certaines d'entre elles sont intégrées au programme d'acquisition et de traitement (par exemple le SMPS). Pour d'autres, il convient de les développer car ces outils ne sont pas disponibles sur le marché ; c'est le cas pour les impacteurs. Dong et coll. [111] ont diffusé une méthode d'inversion appliquée à l'ELPI.

Aucune des techniques de mesure actuelles ne permet de réaliser la mesure idéale pour caractériser les aérosols ultra-fins issus d'un procédé dans une atmosphère de travail. Néanmoins, toutes fournissent une information utile sur

un aspect particulier d'un aérosol ultra-fin. La méthode la plus pertinente à ce jour est basée sur la combinaison de plusieurs techniques. Du fait des différences dans les principes de mesure, des difficultés existent dans la combinaison des résultats. Des algorithmes spécifiques doivent être alors développés. Khlystov et coll. [112] ont publié un travail sur la combinaison d'une technique de type SMPS à une technique mesurant en temps réel le diamètre aérodynamique des particules.

Une des questions clés dans le domaine de la métrologie à l'heure actuelle est de savoir de quelle façon l'instrumentation existante pourrait être employée pour caractériser l'exposition professionnelle aux aérosols ultra-fins suivant la métrique « surface ». Woo et coll. [74] décrivent une approche intéressante d'estimation de la concentration en surface dans l'air à partir de trois mesures intégrées indépendantes : nombre total de particules (à l'aide d'un CNC), masse totale des particules (à l'aide d'un photomètre) et charge totale des particules (à l'aide d'un chargeur par diffusion – électromètre). Dans un premier temps, la distribution granulométrique de l'aérosol est déterminée en minimisant les écarts entre les résultats des trois mesures et les résultats théoriques, obtenus pour chaque technique à partir de leur courbe théorique de réponse. Dans un deuxième temps, la concentration en surface est calculée à partir de la distribution granulométrique de l'aérosol. Cette approche a été étendue par Maynard [75] aux cas de deux mesures intégrées indépendantes (nombre et masse), en faisant toutefois une hypothèse sur la dispersion de la granulométrie recherchée. Ce type d'approche s'avère séduisant puisqu'il permettrait d'engranger un nombre de données d'exposition important à moindre coût. Toutefois, il ne doit pas supplanter le nécessaire développement de méthodes plus précises et l'utilisation de techniques plus sophistiquées.

CONCLUSION

En 2001, le sujet des particules ultra-fines dans un cadre de santé au travail avait été abordé au cours du colloque international « Poussières, fumées et brouillards sur les lieux de

travail : risques et prévention » organisé conjointement par le Comité Chimie et le Comité Recherche de l'Association Internationale de la Sécurité Sociale (AISS) [113].

Si l'on se base sur le nombre d'articles scientifiques, de rapports publiés récemment dans les disciplines comme la (nano)toxicologie, l'épidémiologie, la métrologie, la physique, la chimie... la question des particules ultra-fines en santé travail a bien émergé [114].

Dans l'environnement, les sources d'émission sont connues et relativement bien documentées : rejets industriels ou bien encore pollution automobile urbaine. Dans le milieu du travail, l'information est nettement plus éparse. Les particules ultra-fines peuvent être émises dans l'atmosphère par différentes sources qui dépendent du type d'activité et du procédé mis en jeu. Dans les technologies conventionnelles, ce sont principalement les procédés « chauds » (soudage, métallisation, laser, dégradation thermique etc.) et les émissions des moteurs qui conduisent à la formation et à la dispersion d'aérosols ultra-fins, même si l'on ne peut pas exclure ceux émis par le biais d'une action mécanique. Mais c'est surtout vers les nanotechnologies que la question des risques pour la santé au travail se pose, en particulier avec l'essor considérable des nanomatériaux [115]. Ces nouveaux matériaux mettent à profit leurs exceptionnelles propriétés (mécaniques, optiques, thermiques, chimiques...) associées aux structures à l'échelle nanométrique. Beaucoup de nanomatériaux sont en phase de développement mais d'autres sont déjà utilisés dans divers secteurs industriels comme la chimie, la pharmacie, la métallurgie, le bâtiment, la cosmétique, l'automobile...

Une conséquence de ce développement est que le nombre d'employés potentiellement exposés aux particules ultra-fines peut s'accroître significativement dans un avenir proche par rapport au nombre d'employés exposés aux particules ultra-fines émises par les technologies conventionnelles. Au cours de ces derniers mois, un nombre important de rapports ont mis en avant la nécessité de travailler dès à présent sur le risque lié à l'exposition aux particules ultra-fines notamment dans le cadre des nanomatériaux [3, 36, 41, 116]. Face au potentiel considérable que représentent les nanotechnologies, la Commission Internationale de Santé

au Travail (CIST) au niveau international [117] et le HSE au niveau européen considèrent qu'elles sont effectivement un nouveau défi à relever dans le domaine de la santé au travail [118].

La caractérisation des particules ultra-fines fait appel à une instrumentation spécifique qui diffère de celle habituellement utilisée en hygiène du travail. Les méthodes classiques ne sont pas adaptées et les techniques nécessaires pour mesurer ces différentes caractéristiques ne sont pas encore entièrement disponibles. Elles demandent donc à être développées : la disponibilité de celles-ci est un prérequis essentiel aux mesures d'exposition. Par exemple, une des questions clés à l'heure actuelle est de savoir de quelle façon l'instrumentation existante pourrait être employée pour caractériser de façon pertinente l'exposition professionnelle aux aérosols ultra-fins notamment suivant la métrique « surface ». Un effort doit être fait dans ce sens pour aboutir à des méthodes qui pourraient être utilisées en routine ou pour des mesures individuelles.

Un certain nombre d'initiatives ont d'ores et déjà été mises en place. Aux États-Unis, en réponse à la demande du gouvernement fédéral de mettre un accent fort sur la question du risque potentiel lié aux nanotechnologies, le NIOSH a démarré un programme de recherche qui couvre l'ensemble du domaine de la toxicologie à l'évaluation des risques en passant par la mesure et la caractérisation des expositions, les moyens de protection et de contrôle [119]. Au niveau européen dans le cadre du sixième Programme cadre de recherche et développement technologique (PCRDT), le programme Nanosafe 2 a pour finalité de définir une méthode commune d'évaluation des risques associés à la fabrication et à la manipulation des nano-objets. Coordonné par le Commissariat à l'Energie Atomique, il implique près de 25 organismes et entreprises et comporte plusieurs volets dont un sur la métrologie, la toxicité, la protection des opérateurs et la prévention des risques industriels.

L'INRS a récemment élaboré un projet de recherche dénommé EXPAU (EXposition Professionnelle aux Aérosols Ultra-fins). Ce projet porte sur l'essentiel sur le volet « exposition » du risque potentiel par le développement de méthodes de mesures et de campagnes de mesure sur site. Au niveau

international, l'INRS participe au groupe de travail ISO/TC146/SC2/WG1 piloté par le NIOSH qui élabore un texte destiné à apporter des éléments de connaissance métrologique pour l'évaluation de l'exposition en vue d'une éventuelle future norme dans ce domaine.

Ce groupe ISO est également à l'initiative du colloque international « Nanomaterials : a risk to health at work ? » qui s'est déroulé du 11 au 14 octobre 2004 à Buxton (Angleterre). Il a réuni, pour la première fois, différents acteurs du monde de la recherche, de l'industrie, de la prévention, les autorités réglementaires et les législateurs. Les connaissances actuelles sur les effets et sur les expositions ont été présentées,

ce qui a permis de définir les besoins d'études et de recherches dans les domaines de la toxicologie, de l'épidémiologie et de la mesure. Mais d'autres questions ont également été soulevées : les niveaux de protection des EPI (équipement de protection individuelle : masques, gants, tenues vestimentaires) sont-ils satisfaisants ? Les moyens de protection collective sont-ils efficaces ? Les procédés actuels sont-ils toujours adaptés lorsque l'on manipule des nanomatériaux ? Les nanomatériaux doivent-ils être considérés comme des substances nouvelles ? Quelles valeurs limites pour l'avenir ? Les règles actuelles sont-elles appropriées pour la protection des travailleurs ? La mise en évidence des

risques potentiels suppose la mobilisation d'équipes pluridisciplinaires dans la plus grande transparence. Le deuxième colloque international se tiendra en octobre 2005 à Minneapolis (USA). Même s'il n'existe pas encore de socle suffisamment bien stabilisé pour mettre en place des mesures de prévention parfaitement adaptées, des politiques de prévention doivent cependant dès à présent être élaborées, pré-adaptées aux conditions d'exposition au travail et optimisées en fonction de l'expérience acquise [120].

Reçu le : 15/02/2005

Accepté le : 08/04/2005

BIBLIOGRAPHIE

- [1] WITSCHGER O., FABRIES J.-F. – Particules ultra-fines et santé au travail 1. Caractéristiques et effets potentiels sur la santé – INRS, Hygiène et Sécurité du travail - Cahiers de Notes Documentaires. ND 2227. 2005, 199.
- [2] VINCENT J.H., CLEMENT C.F. – Ultrafine particles in workplace atmospheres. *Phil. Trans. R. Soc. London. A*, 2000, 358, pp. 2673-2682.
- [3] The Royal Society & The Royal Academy of Engineering – Nanoscience and nanotechnologies. The Royal Society, 2004, 115 p.
- [4] GAFFET E., BEGIN-COLIN S., TILLEMENT O. – Nanomatériaux. *Innovation* 128 S.A., 1998, 180 p.
- [5] ROBERT J.L. – Les nanosciences, à l'intersection des sciences fondamentales et des technologies. IN : *Les Nanotechnologies, Réalités industrielles*, février 2004, Annales des Mines, Édition ESKA, Paris, pp. 16-21.
- [6] Académie des Sciences, Académie des Technologies – Nanosciences – nanotechnologies. Paris, Lavoisier Tec&Doc, 2004, 480 p.
- [7] LORRAIN J.L., RAOUL D. – Nanosciences et progrès médical. Rapport de l'Office Parlementaire d'Évaluation des Choix Scientifiques et Techniques, Assemblée Nationale, mai 2004, N° 1588, 298 p.
- [8] KULMALA M., VEHKAMÄKI H., PETÄJÄ T., DAL MASO M., LAURI A., KERMINEN V.-M., BIRMILI W., MC MURRY P.-H. – Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations. *Aerosol Science*, 2004, 35, pp. 143-176.
- [9] ZHU Y., HINDS W.C., KIM S., SIOUTAS C. – Concentration and size distribution of ultrafine particles near a major highway. *Air&Waste Manage Assoc*, 2002, 52, pp. 1032-1042.
- [10] ABU-ALLABAN M., COULOMB W., GERTLER A.W., GILLIES J., PIERSON W.R., ROGERS C.F., SAGEBIEL J.C., TARNAY L. – Exhaust particle size distribution measurements at the Tuscarora mountain tunnel. *Aerosol Sci Technol*, 2002, 36, pp. 771-789.
- [11] WIEDENSHOLER A., WEHNER B., BIRMILI W. – Aerosol number concentrations and size distributions at mountain-rural, urban-influenced rural, and urban-background sites in Germany. *J. Aerosol Medicine*, 2002, 15, pp. 237-243.
- [12] HINDS W.C. – *Aerosol Technology. Properties, Behavior and Measurement of Airborne Particles*. 2e éd. New York, John Wiley&Sons, Inc., 1999, 483 p.
- [13] MOSLEY R.B., GREENWELL D.J., SPARKS L.E., GUO Z., TUCKER W.G., FORTMANN R., WHITFIELD C. – Penetration of ambient fine particles into the indoor environment. *Aerosol Sci Technol*, 2001, 34, pp. 127-136.
- [14] ZHUY., HINDS W.C., KRUDYSZM., KUHN T., FROINES J., SIOUTAS C. – Penetration of freeway ultrafine particles into indoor environments. *J. Aerosol Sci.*, 2005, 36, pp.302-322.
- [15] ABRAHAM J.L., SIWINSKI G., HUNT A. – Ultrafine particulate exposures in indoor, outdoor, personal and mobile environments : effects of diesel, traffic, pottery kiln, cooking and HEPA filtration on micro-environment particle number concentration. *Ann Occup Hyg.*, 2002, 51, pp. 406-411.
- [16] DENNEKAMP M., HOWARTH S., DICK C.A.J., CHERRIE J.W., DONALDSON K., SEATON A. – Ultrafine particles and nitrogen oxides generated by gas and electric cooking. *Occup Environ Med*, 2001, 58, pp. 511-516.
- [17] MORAWSKA L., ZHANG J. – Combustion sources of particles. 1. Health relevance and source signatures. Review article. *Chemosphere*, 2002, 49, pp. 1045-1058.
- [18] SCHIMBERG R.W., UKKONEN A. – Ultrafine and fine particles in bronze foundries and in welding. IN : MÖHLMANN C. (éd.) - *Ultrafine aerosols at the workplaces*, BIA-Report 7/2003e Workshop, 2004, pp. 169-177.
- [19] RODELSPERGER K., BRUCKEL B., BARBISAN P., WALTER D., WOITOWITZ H.-J. – The amount of ultrafine particles in welding fume aerosols. *Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft*, 2000, 60, 3, pp. 79-82. HSE Transl. No.:16220. (A).
- [20] SPIEGEL-CIOBANU V.-E. – Ultrafine particles created by welding and allied processes. IN : MÖHLMANN C. (éd.) - *Ultrafine aerosols at the workplaces*, BIA-Report 7/2003e Workshop, 2004, pp. 157-168.
- [21] ZIMMER A.T., BISWAS P. – Mechanistic understanding of aerosol emissions from a brazing operation. *Am Ind Hyg Asso J*, 2000, 61, pp. 351-361.
- [22] ZIMMER A.T. – The influence of metallurgy on the formation of welding aerosols. *J. Environ. Monit.*, 2002, 4, pp. 628-632.

- [23] ZIMMER A.T., BISWAS P. – Characterization of the aerosols resulting from arc welding process. *Aerosol Science*, 2001, 32, pp. 993-1008.
- [24] BOULAUD D., CHOUARD J.C., BRIAND A., CHARTIER F., LACOUR J., MAUCHIEN P., MERMET J.M. – Experimental study of aerosol production by laser ablation. *J. Aerosol Sci.*, 1992, 23, S225-S228.
- [25] BRUCH J. – Occupational safety and environmental protection in the industrial laser beam ablation process. IN : MÖHLMANN C. (éd.) - Ultrafine aerosols at the workplaces, BIA-Report 7/2003e Workshop, 2004, pp. 139-146.
- [26] WAKE D., MARK D., NORTHAGE C. – Ultrafine aerosols in the workplace. *Annals of Occupational Hygiene*, 2002, 46, pp. 235-238.
- [27] GIJSBERS J.H.J., DE PATER A.J., SNIPPE R.J., ARTS J.H.E. – Ultrafine particles in the workplace. TNO Report V 3045, 2000, 58 p.
- [28] MELIN J., SPANNE M., JOHANSSON R., BOHGARD M., SKARPING G., COLMSJÖ A. – Characterization of thermally generated aerosols from polyurethane foam. *Journal of Environmental Monitoring*, 2001, 3, pp. 202-205.
- [29] HÄMERI K., AALTO P., KULMALA M., SAMMALJÄRVI E., SPRING E., PIHKALA P. – Formation of respirable particles during ski waxing. *J. Aerosol Sci.*, 1996, 2, pp. 339-344.
- [30] WHEATLEY A.D., SADHRA S. – Occupational exposure to diesel exhaust fumes. *Annals of Occupational Hygiene*, 2004, 48, pp. 369-376.
- [31] LE PRIEUR E., VAZ E., BION A., DIONNET F., MORIN J.P. – Toxicity of diesel engine exhaust in an in vitro model of lung slices in biphasic organotypic culture: induction of a proinflammatory and apoptotic response. *Arch. Toxicol.*, 2000, 74, pp. 460-466.
- [32] ZIMMER A.T., MAYNARD A.D. – investigation of the aerosols produced by a high-speed, hand-held grinder using various substrates. *Annals of Occupational Hygiene*, 2002, 46, pp. 663-672.
- [33] KREISS K., MROZ M.M., NEWMAN L.S., MARTYNY J., ZHEN B. – Machining risk of beryllium disease and sensitisation with median exposures below 2 µg/m³. *Am J Indust Med*, 1996, 30, pp. 16-25.
- [34] MCCAWLEY M.A., KENT, M.S., BERAKIS M.T. – Ultrafine beryllium number concentration as a possible metric for chronic beryllium disease risk. *Applied Occup. Environ. Hygiene*, 2001, 16, 631-638.
- [35] STEFANIAK A.B., HOOVER M.D., DICKERSON R.M., PETERSON E.J., DAY G.A., BREYSSE P.N., KENT M.S., SCRIPSICK R.C. – Surface area of respirable beryllium metal, oxide, and copper alloy aerosols and implications for assessment of exposure risk of chronic beryllium disease. *AIHA Journal*, 2003, 64, pp. 297-305.
- [36] AITKEN R.J., CREELY K.S., TRAN C.L. – Nanoparticles: An occupational hygiene review. Research Report, HSE Books, 2004, Edinburgh, UK, 102 p.
- [37] BUSHAN B. – Introduction to Nanotechnology. IN: BUSHAN B. (éd.) – Springer Handbook of Nanotechnology. Berlin, Allemagne, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004, pp. 1-6.
- [38] LUTHER W. – Industrial application of nanomaterials - chances and risks. Technological Analysis. Future Technologies Division of VDI Technologiezentrum GmbH, Düsseldorf, 2004, 112 p.
- [39] ÉCHALIER B. – Point de vue sur les nanotechnologies – L'opinion d'un acteur. IN : Les Nanotechnologies, Réalités industrielles, février 2004, Annales des Mines, Edition ESKA, Paris, pp. 39-44.
- [40] ROURE F. – Economie internationale des nanotechnologies et initiatives publiques. IN : Les Nanotechnologies, Réalités industrielles, février 2004, Annales des Mines, Edition ESKA, Paris, pp. 5-11.
- [41] SWISS RE – Nanotechnology. Small matter, many unknown. Swiss Re Publications, 2004, Swiss Reinsurance Company, Zurich, Switzerland, 56 p.
- [42] DIGITIP – Étude prospective sur les nanomatériaux. Direction Générale de l'Industrie, des Technologies de l'Information et des Postes, mai 2004, 112 p.
- [43] LE MAROIS G., CARLAC'H D. – les nano-matériaux, au cœur de la galaxie nano. IN : Les Nanotechnologies, Réalités industrielles, février 2004, Annales des Mines, Edition ESKA, Paris, pp. 65-72.
- [44] GAFFET E., LE CAËR G. – Mechanical Processing of Nanomaterials. In : NALWA H.S. (éd.) – Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. Volume 5, Stevenson Ranch, California, American Scientific Publishers, 2004, pp. 91-129.
- [45] MAYNARD A.D., BARON P.A., FOLEY M., SHVEDOVA A.A., KISIN E.R., CASTRANOVA V. – exposure to carbon nanotube material: aerosol release during the handling of unrefined single-walled carbon nanotube material. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 2004, 67, pp. 87-107.
- [46] KUHNBUSCH T.A.J., NEUMANN S., FISSAN H. – Number size distribution, mass concentration, and particle composition of PM₁, PM_{2.5} and PM₁₀ in bag filling areas of carbon black production. *Journal of Occupational and environmental Hygiene*, 2004, 1, 660-671.
- [47] WARHEIT D. – Nanoparticles: health impacts? *Materials Today*, 2004, February, pp. 32-35.
- [48] HARRISON R.M., PING SHI J., XI S., KHAN A., MARK D., KINNERSLEY R., YIN J. – Measurement of number, mass and size distribution of particles in the atmosphere. *Phil. Trans. R. Soc. London. A*, 2000, 358, pp. 2567-2580.
- [49] METROPOL H₁ – Echantillonnage des aérosols. Généralités. Fiche Metropol H₁, INRS, mars 2001, 12 p.
- [50] NF EN 481 (X43-276) – Atmosphères des lieux de travail. Définitions des fractions de taille pour le mesurage des particules en suspension dans l'air. Paris, AFNOR, novembre 1993, 16 p.
- [51] BROUWER D.H., GIJSBERS J.H.J., LURVINK M.W.M. – Personal exposure to ultrafine particles in the workplace: exploring sampling techniques and strategies. *Ann Occup Hyg*, 2004, 48, pp. 439-453.
- [52] MCMURRY P.H. – A review of atmospheric aerosol measurements. *Atmospheric Environment*, 2000, 34, 1959-1999.
- [53] BURTSCHER H. – Novel instrumentation for the characterisation of ultrafine particles. *Journal of Aerosol Medicine*, 2002, 15, pp. 149-160.
- [54] BROCKMANN J.-E. – Sampling and transport of aerosols - In : BARON P.A., WILLEKE, K. (éd.) – Aerosol Measurement, Principles, Techniques and Applications. 2e éd. New York, Wiley Interscience, 2001, pp. 143-195.
- [55] CHENG Y.-S. – Condensation methods and diffusion separation techniques – In : BARON P.A., WILLEKE, K. (éd.) – Aerosol Measurement, Principles, Techniques and Applications. 2e éd. New York, Wiley Interscience, 2001, pp. 569-601.

- [56] FLAGAN R.C. – Electrical Techniques – In : BARON P.A., WILLEKE, K. (éd.) – Aerosol Measurement, Principles, Techniques and Applications. 2e éd. New York, Wiley Interscience, 2001, pp. 537-568.
- [57] RENOUX A., BOULAUD D. – Les Aérosols. Physique et Métrologie. Paris, Lavoisier Tec&Doc, 1998, 301 p.
- [58] HEIM M., KASPER G., REISCHL G.P., GERHART C. – Performance of a new commercial electrical mobility spectrometer. Aerosol Science and Technology, 2004, 38, pp. 3-14.
- [59] BALTENSPERGER U., WEINGARTNER E., BURTSCHER H., KESKINEN – Dynamic mass and surface area measurements - In : BARON P.A., WILLEKE, K. (éd.) – Aerosol Measurement, Principles, Techniques and Applications. 2e éd. New York, Wiley Interscience, 2001, pp. 387-418.
- [60] GLOVER W., CHAN H. K. – Electrostatic charge characterization of pharmaceutical aerosols using electrical low-pressure impaction (ELPI). J Aerosol Sci, 2004, 35, pp. 755-764.
- [61] WILSON W.E., HAN H.S., STANEK J., TURNER J., PUI D.H.Y. – The Fuchs area, as measured by charge acceptance of atmospheric particles, may be a useful indicator of the surface area of particles deposited in the lung. J. Aerosol Sci, 2003, S421-S422.
- [62] MAYNARD A.D. – Overview of methods for analysis single ultrafine particles. Phil. Trans. R. Soc. London. A, 2000, 358, pp. 2593-2610.
- [63] ORTNER H.M. – Sampling and characterization of individual particles in occupational health studies. J. Environ. Monit., 1999, 1, pp. 273-283.
- [64] MAYNARD A.D. – The collection and analytical electron microscopy of ultrafine aerosol particles. PhD thesis, 1992, Cambridge University, Cambridge, UK, 205 p.
- [65] BANG J.J., MURR L.E. – Atmospheric nanoparticles: preliminary studies and potential respiratory health risks for emerging nanotechnologies. Journal of Materials Science Letters, 2002, 21, pp. 361-366.
- [66] PLITZKO S. – A thermal precipitator as personal sampler. IN : MÖHLMANN C. (éd.) - Ultrafine aerosols at the workplaces, BIA-Report 7/2003e Workshop, 2004, pp. 133-135.
- [67] DIXKENS J., FISSAN H. – Development of an electrostatic precipitator for off-line particle analysis. Aerosol Sci Technol, 1999, 30, pp.438-453.
- [68] M O S H A M M E R H., NEUBERGER M. – The active surface of suspended particles as a predictor of lung function and pulmonary symptoms in Austrian school children. Atmospheric Environment, 2003, 37, pp. 1737-1744.
- [69] KELLER A., FIERZ M., SIEGMANN K., SIEGMANN H.C., FILLIPOV A. – Surface science with nano-sized particle in a carrier gas. J. Vac. Sci. Technol., 2001, 19, pp. 1-8.
- [70] G Ä G G E L E R H. W., BALTENSPERGER U., EMMENGER M., JOST D.T., SCHMIDT-OTT A., HALLER P., HOFMANN M. – The epiphaniometer, a new device for continuous aerosol monitoring. J. Aerosol Sci., 1991, 5, pp. 557-564.
- [71] OH H., PARK H., KIM S. – effects of particle shape on the unipolar diffusion charging of nonspherical particles. Aerosol Sci Technol, 2004, 38, pp. 1045-1053.
- [72] SIEGMANN K., SCHERRER L., SIEGMANN H.C. – Physical and chemical properties of airborne nanoscale particles and how to measure the impact on human health. J. Molecular Structure (Theochem), 1999, 458, pp. 191-201.
- [73] MAYNARD A.D., ZIMMER T.A. – Evaluation of grinding aerosols in terms of alveolar dose: the significance of using mass, surface area and number metrics. Ann Occup Hyg, 2002, 51, pp. 315-319.
- [74] WOO K. S., CHEN D. R., PUI D. Y. H., WILSON W. E. – Use of continuous measurements of integral aerosol parameters to estimate particle surface area. Aerosol Sci Technol, 2001, 34, pp. 57-65.
- [75] MAYNARD A.D. – Estimating aerosol surface area from number and mass concentration measurements. Ann Occup Hyg, 2003, 2, pp. 123-144.
- [76] SIOUTAS C., CHANG M.C., KIM S., KOUTRAKIS P., FERGUSON S.T. – design and experimental characterization of a PM₁ and a PM_{2.5} personal sampler. J. Aerosol Sci., 1999, 30, 6, pp. 693-707.
- [77] GUSSMAN R.A., KENNY L.C., LABICKAS M., NORTON P. – Design, Calibration, and Field Test of a Cyclone for PM₁ Ambient Air Sampling. Aerosol Sci Technol, 2002, 36, pp. 361-366.
- [78] KIM H., LEE K.W., LEE S.J. – Design and experimental characterization of low-volume PM_{10/2.5/1.0} trichotomous sampler inlet. Part Part Syst Charact, 2002, 19, pp. 387-390.
- [79] KWON S.B., LIM K.S., JUNG J.S., BAE G.N., LEE K.W. – Design and calibration of a 5-stage cascade impactor (K-JIST cascade impactor). J Aerosol Sci, 2003, 34, pp. 289-300.
- [80] SINGH M., MISRA C., SIOUTAS C. – Field evaluation of a personal cascade impactor sampler (PCIS). Atmos Environ, 2003, 37, pp. 4781-4793.
- [81] MISRA C., SINGH M., SHEN S., SIOUTAS C., HALL P. – Development and evaluation of a personal cascade impactor sampler (PCIS). J Aerosol Sci, 2002b, 33, pp. 1027-1047.
- [82] MISRA C., SINGH M., SHEN S., SIOUTAS C. – A high flow rate, very low pressure drop impacteur for inertial separation of ultrafine from accumulation mode. J Aerosol Sci, 2002a, 33, pp. 735-752.
- [83] MISRA C., FINE P.M., SINGH S., SIOUTAS C. – Development and evaluation of a compact facility for exposing humans to concentrated ambient ultrafine particles. Aerosol Sci Technol, 2004, 38, pp. 27-35.
- [84] VOLKWEIN J.C., VINSON R.P., MC WILLIAMS L.J., TUCHMAN D.P., MISCHLER S.E. – Performance of a new personal respirable dust monitor for mine use. Report of Investigations 9663, 2004, US Department of Health and Human Services, Pittsburgh, PA, 25 p.
- [85] CHAKRABARTI B., SINGH M., SIOUTAS C. – Development of a near-continuous monitor for measurement of the sub-150nm PM mass concentration. Aerosol Sci Technol, 2004, 38(S1), pp. 239-252.
- [86] EHARA K., HAGWOOD C., COAKLEY K.J. – Novel method to classify aerosol particles according to their mass-to-charge ratio - aerosol particle mass analyser. J Aerosol Sci, 1996, 27, pp. 217-237.
- [87] MCMURRY P.H., WANG X., PARK K., EHARA K. – The relationship between mass and mobility for atmospheric particles: a new technique for measuring particle density. Aerosol Sci Technol, 2002, 36, pp. 227-238.
- [88] PARK K., KITTELSON D.B., MC MURRY P.H. – A closure study of aerosol mass concentration measurements comparison of values obtained with filters and by direct measurements of mass distributions. Atmospheric Environment, 2003, 37, pp. 1223-1230.

- [89] PARK K., KITTELSON D.B., MC MURRY P.H. – Structural properties of diesel exhaust particles measured by transmission electron microscopy (TEM): Relationships to particle mass and mobility. *Aerosol Sci Technol.*, 2004a, 38, pp. 881-889.
- [90] PARK K., KITTELSON D.B., ZACHARIAH M.R., MCMURRY P.H. – Measurement of inherent material density of nanoparticles agglomerates. *Journal of Nanoparticle Research*, 2004b, 6, pp. 267-272.
- [91] MURR L.E., BANG J.J. – Electron microscope comparisons of fine and ultra-fine carbonaceous and non-carbonaceous, airborne particulates. *Atmospheric Environnement*, 2003, 37, pp. 4795-4806.
- [92] MURR L.E., ESQUIVEL E.V., BANG J.J. – Characterisation of nano-structure phenomena in airborne particulate aggregates and their potential for respiratory health effects. *J. Materials Science: Materials in Medecine*, 2004, 15, pp. 237-247.
- [93] VAN GULIJK C., MARIJNISSEN J.C.M., MAKKEE M., MOULIJN J.A., SCHMIDT-OTT A. – Measuring diesel soot with a scanning mobility particle sizer and an electrical low-pressure impactor: performance assessment with a model for fractal-like agglomerates. *J Aerosol Sci*, 2004, 35, pp. 633-655.
- [94] GUO B., KENNEDY I.M. – The speciation and morphology of chromium oxide nanoparticles in a diffusion flame. *Aerosol Sci Technol*, 2004, 38, pp. 424-436.
- [95] STEFANIAK A.B., HOOVER M.D., DAY G.A., DICKERSON R.M., PETERSON E.J., KENT M.S., SCHULER C.R., BREYSSE P.N., SCRIPSICK R.C. – Characterization of physicochemical properties of beryllium aerosol associated with prevalence of chronic beryllium disease. *J Environ Monit*, 2004, 6, pp. 523-532.
- [96] GELLER M.D., KIM S., MISRA C., SIOUTAS C. OLSON B.A., MARPLE V.A. – A methodology for measuring size-dependent chemical composition of ultrafine particles. *Aerosol Sci Technol*, 2002, 36, pp. 748-762.
- [97] KANE D.B., OKTEM B., JOHNSTON M.V. – Nanoparticle detection by aerosol mass spectrometry. *Aerosol Sci Technol*, 2001, 34, 520-527.
- [98] OKADA Y., YABUMOTO J., TAKEUCHI K. – Aerosol spectrometer for size and composition analysis of nanoparticles. *J Aerosol Sci*, 2002, 33, pp. 961-965.
- [99] PHARES D.J., RHOADS K.P., WEXLER A.S. – Performance of a single ultra-fine particle mass spectrometer. *Aerosol Sci Technol*, 2002, 36, pp. 583-592.
- [100] VIRTANEN A., RISTIMÄKI J., KESKINEN J. – Method for measuring effective density and fractal dimension of aerosol agglomerates. *Aerosol Sci Technol.*, 2004, 38, pp. 437-446.
- [101] MARICQ M.M., XU N. – The effective density and fractal dimension of soot particles from premixed flames and motor vehicle exhaust. *J Aerosol Sci*, 2004, 35, pp 1251-1274.
- [102] BATZ-SOHN C. – Particle sizes of fumed oxides: a new approach using PCS signals. *Part Syst Charact*, 2003, 20, pp. 370-378.
- [103] MUXWORTHY A.R., MATZKA J., DAVILA A.F., PETERSEN N. – Magnetic signature of daily sampled urban atmospheric particles. *Atmos Envir*, 2003, 37, pp. 4163-4169.
- [104] COHEN B.S., LI W., XIONG J.Q., LIPPMANN M. – Detecting H+ in ultrafine ambient aerosol using iron nano-film detectors and scanning probe microscopy. *Applied Occupational and Environmental Hygiene*, 2000, 15, pp. 80-89.
- [105] LITTON C. D., SMITH K. R., EDWARDS R., ALLEN T. – Combined optical and ionisation measurement techniques for inexpensive characterization of micrometer and submicrometer aerosols. *Aerosol Sci Technol*, 2004, 38, pp. 1054-1062.
- [106] FLAGAN R.C. – Opposed Migration Aerosol Classifier (OMAC). *Aerosol Science and Technology*, 2004, 38, pp. 890-899.
- [107] MATSON U., EKBERG L.E., AFSHARI A. – Measurement of ultrafine particles: A comparison of two handheld condensation particle counters. *Aerosol Sci and Technol.*, 2004, 38, pp. 487-495.
- [108] DAHMANN D., RIEDIGER G., SCHLATTER J., WIEDENSHOLER A., CARDI S., GRAFF A., GROSSER M., HOJGR M., HORN H.G., JING L., MATTER U. MONZ C., MOSIMANN T., STEIN H., WEHNER B., WIESER U. – Intercomparison of mobility particle sizers (MPS). *Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft*, 2001, 61, pp. 523-428.
- [109] MARICQ M.M., PODSIADLIK D.H., CHASE R.E. – Size distribution of motor vehicle exhaust PM: a comparison between ELPI and SMPS measurements. *Aerosol Sci and Technol*, 2000, 33, pp. 239-260.
- [110] HOGREFE O., DREWNICK F., GARLAND LALA G., SCHWAB J.J., DEMERJIAN K.L. – Development, operation and applications of an aerosol generation, calibration and research facility. *Aerosol Sci Technol*, 2004, 38, pp. 196-214.
- [111] DONG Y., HAYS M.D., DEAN SMITH N., KINSEY J.S. – Inverting cascade impactor data for size-resolved characterization of fine particulate source emissions. *J Aerosol Sci*, 2004, 35, pp. 1497-1512.
- [112] KHYLSTOV A., STANIER C., PANDIS S.N. – an algorithm for combining electrical mobility and aerodynamic size distribution data when measuring ambient aerosol. *Aerosol Sci Technol*, 2004, 38, pp. 229-238.
- [113] DMT 87TD113 – Poussières, fumées et brouillards sur les lieux de travail : risques et prévention » Toulouse, 11-13 juin 2001. Documents pour le médecin du travail, 3e trimestre 2001, N° 87, pp. 335-343.
- [114] HERVE-BAZIN B. – De la nécessité de faire un point sur les dangers des particules ultra-fines. *Hygiène et Sécurité du travail – Cahiers de Notes Documentaires*, 2004, 197, pp 53-60.
- [115] HOOD E. – Nanotechnology: Looking as we leap. *Environ Health Perspec*, 2004, 112, pp. A741-A749.
- [116] Commission européenne – Nanotechnologies: a preliminary risk analysis on a basis of a workshop organized in Brussels on 1-2 March by the Health and Consumer Protection Directorate General of the European Commission, 2004, 143 p. (http://europa.eu.int/comm/health/ph_risk/events_risk_en.htm).
- [117] MAYNARD A.D. – Nanotechnology – a new occupational health challenge for new generation? *CIST Newsletter*, 2004, volume 2, No. 3, pp 4-6.
- [118] HSE – Thirty years on and looking forward. The development and future of the health and safety system in Great Britain. *Health and safety Executive*, 2004, 10/04, C25, 16 p.
- [119] NIOSH – Nanotechnology & Workplace Safety and Health. DHHS (NIOSH) Publication No.2004-175, National Institute for Occupational Safety and Health, 2004, 2p.
- [120] MAYNARD R., KREWSKI D., BURNETT R.T., SAMET J., BROOK J., GRANVILLE G., CRAIG L. – Health and air quality: directions for policy-relevant research. *Journal of Toxicology and Environmental Health A*, 2003, 66, pp. 1891-1904.