

Poussières Minérales et Santé

Bulletin d'information documentaire destiné
aux professionnels des poussières minérales
et de la santé



INERIS

N'oublions pas la silice...

SOMMAIRE

■ Analyses

- Occupational Exposure to Crystalline Silica Dust in the United States, 1988-2003
- Variability in quartz exposure in the construction industry implications for assessing exposure-response relations
- Effects of blowing sand fine particles on plasma membrane permeability and fluidity, and intracellular calcium levels of rat alveolar macrophages
- Cytotoxicity of carbon nanomaterials: single-Wall Nanotube, Multi-Wall Nanotube, and Fullerene
- Characterization and Properties of Metallic Iron Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry and Kinetics

■ Sélection d'articles récents

■ Congrès, colloques

l'heure où l'on ne parle presque plus que de nanosciences, nanoparticules, nanotubes..., la silice nous donne au moins deux bonnes raisons de ne pas l'oublier !

La première, connue de longue date, concerne ses effets nocifs sur la santé des travailleurs. De nombreux articles (dont certains analysés dans ce numéro) sont là pour nous rappeler combien la silice demeure responsable de diverses pathologies. Si l'appareil respiratoire reste la cible privilégiée de la silice (silicose, broncho-pneumopathie chronique obstructive, cancer ?), il ne faudrait pour autant pas négliger d'autres pathologies, la sclérose systémique ou encore l'émergence de plus en plus évidente d'un lien entre le cancer de l'œsophage et l'exposition à la silice.

Lors d'un rapport récent, l'Eurogip (août 2004), organisme qui coordonne et développe au plan européen les actions de la Sécurité sociale française en matière de santé au travail et de prévention des risques professionnels, révèle qu'en Allemagne l'indemnisation des maladies dues à l'exposition à la silice représente quasi 30 % du coût total des maladies professionnelles, et 37,5 % en Belgique. En France, ce n'est que récemment que la silicose a rejoint le régime général des maladies professionnelles. Si ces chiffres supportent en grande partie l'activité minière, jadis importante dans ces pays, il faut rester vigilant et observer leurs reculs dans les prochaines années. En effet, certains métiers aujourd'hui, demeurent à haut risque, et méritent toute l'attention vis-à-vis d'un risque que l'on pourrait encore réduire en limitant l'exposition. L'actualité ne serait-elle pas de revoir la valeur moyenne d'exposition (VME) à la silice cristalline ?

La seconde raison rejoint le domaine des nanosciences que nous évoquions précédemment, car la silice, ou plus souvent le silicium, font l'objet d'un grand nombre de programmes de recherche. En effet, la structure cristalline inhérente à la silice offre des perspectives qui vont de la formation de nanocavités, ou encore à utiliser les nanoparticules de silice comme support afin d'y greffer des molécules particulières. Les applications passent par les domaines de l'optique, de la médecine (thérapies géniques, vaccins), de l'électronique, ou même le traitement des eaux via les nanoparticules de zéolites (forme cristalline d'alumino-silicate), etc. Or aujourd'hui on s'interroge beaucoup sur ces particules, si fines, qu'elles peuvent passer les membranes cellulaires sans avoir recours à la phagocytose.

À la toxicité des nanoparticules d'oxyde de titane, initialement considérée comme sans risque, viennent s'ajouter les premiers résultats des études toxicologiques sur les nanotubes qui confirment l'hypothèse selon laquelle au moins certains pourraient être très pathogéniques. Dans le contexte des connaissances actuelles, la manufacture et le traitement des nanotubes doivent être les mêmes que ceux préconisés pour l'amiante avant que la recherche puisse être dans ce domaine plus rassurante. Quant à la silice, si elle semble avoir un avenir prometteur dans ce nouveau champ d'action, faisons en sorte de tester les dangers et les risques en même temps que leur développement.

Dominique OBERSON-GENESTE

à Line CORNU

Occupational Exposure to Crystalline Silica Dust in the United States, 1988-2003

(Exposition professionnelle à la poussière de silice cristalline aux États-Unis, 1988-2003), USA

Yassin A., Yebessi F., Tingle R.

L'objectif de cet article était, en analysant des mesurages d'exposition à la silice cristalline réalisés aux États-Unis entre 1988 et 2003, de fournir une description de cette exposition chez les travailleurs américains, et en particulier de comparer les niveaux d'exposition constatés avec ceux observés précédemment, estimer le nombre de personnes ayant des expositions élevées, et évaluer le caractère décroissant ou non de l'exposition sur ces quinze années.

Cette étude a été faite par l'OSHA (*Occupational Safety and Health Administration*), administration américaine dépendant du Département du travail, dont la mission générale est de veiller à la sécurité et la santé des travailleurs et qui est entre autres chargé d'établir et faire appliquer des normes d'exposition dans le milieu du travail. Dans ce cadre, elle procède à des inspections dans les entreprises et des mesurages d'exposition. Concernant la silice cristalline, la base de données de l'OSHA possède plus de 11 000 résultats de mesurages d'exposition pour la période 1988-2003, dont un peu plus de 7 000 ont pu être utilisés pour cette analyse. Les mesurages en questions correspondent à la concentration de poussière de silice cristalline dans l'environnement direct de travailleurs pour des activités et dans des industries variées, mesurée en VME (Valeur Moyenne d'exposition) sur 8 heures, et exprimée en mg/m^3 .

La moyenne géométrique des mesurages effectués est de $0,08 \text{ mg}/\text{m}^3$, supérieure à la valeur limite recommandée par le NIOSH de $0,05 \text{ mg}/\text{m}^3$ pour les expositions professionnelles, mais inférieure à la limite actuelle fixée par l'OSHA, qui est de $0,44 \text{ mg}/\text{m}^3$. Sur l'ensemble des mesurages, 3,6 % dépassent cependant cette limite de $0,44 \text{ mg}/\text{m}^3$. Mais si l'on se réfère au NIOSH, 86 % correspondent à une exposition trop élevée.

Dans des résultats détaillés selon les secteurs industriels inspectés, il est observé que la moyenne des mesurages monte jusqu'à $0,16 \text{ mg}/\text{m}^3$ dans la fabrication de valves en métal et de tuyaux de montage.

En termes de prévalence d'exposition, l'étude fournit des estimations du nombre de travailleurs exposés dans différents secteurs, à partir du résultat des inspections pour la proportion d'exposés et des données de recensement pour les effectifs nationaux. Ainsi, 25 000 des travailleurs auraient été exposés dans les magasins de réparation et de peinture automobile sur la période considérée (sur un total de 206 000), ou 21 000 dans le travail de la pierre et la maçonnerie (sur un total de 168 000).

Au final, en comparant les résultats de cette étude avec un même travail fait sur la période 1977-1988, les auteurs observent une diminution importante des niveaux d'exposition moyens, de 10 fois par exemple dans l'industrie de la pierre et la maçonnerie. Différents facteurs expliquent cette baisse globale, comme la promotion de programmes de réduction des risques, et l'action de l'OSHA pour amener les industries à respecter les normes. Outre les niveaux d'expositions, les auteurs observent une diminution importante du nombre de travailleurs exposés dans différentes industries. Elle serait par exemple de 3 fois inférieure dans l'industrie de la construction, dans la période étudiée par rapport au début des années 80. Néanmoins, dans certaines industries ou activités spécifiques (par exemple les ébarbeurs dans la fonderie de fonte grise), il est observé que les niveaux d'exposition tendent à augmenter quand même sur la période étudiée, et que tous les environnements professionnels ne respectent pas encore les normes de l'OSHA.

Les auteurs soulèvent tout de même certaines limites dans leur étude, la principale étant liée au fait que les prélèvements effectués ne l'ont pas été au hasard et que des questions se posent donc quant à la généralisation des résultats observés. Néanmoins, les résultats mettent bien en évidence la surexposition que continuent de subir certains travailleurs dans certains secteurs et certaines professions.

Envir. Health Perspectives. Vol. 113, n°3, Mars 2005.

EN CONCLUSION

Les études descriptives de l'exposition professionnelle à un agent dans la population d'un pays sont relativement peu nombreuses dans la littérature, bien qu'apportant des informations très utiles. Elles ne sont pas destinées à développer la connaissance sur les risques associés à une exposition, mais elles permettent d'estimer - pour un risque avéré - son impact réel, en termes de nombre de cas ou de décès attribuables dans la population (impact dépendant en effet de la fréquence et du niveau d'exposition). En santé publique, elle permet également de repérer des secteurs où prioriser la prévention, et/ou mesurer l'impact de mesures de prévention ou limitation faites précédemment. C'est dans ce second cadre que se situe cet article, qui présente un caractère largement descriptif et systématique. Malgré leurs limites, ces informations intégrées dans une analyse épidémiologique pourraient permettre d'évaluer le nombre de maladies professionnelles potentiellement liées à la silice cristalline dans différents secteurs et métiers aux États-Unis.

Variability in quartz exposure in the construction industry implications for assessing exposure-response relations

(Influence de la variabilité des expositions aux quartz dans l'industrie de la construction sur l'évaluation des relations dose-réponse), Pays-Bas

Tjoe Nij E., Hohr D., Borm P., Burstyn I., Spierings J., Steffens F., Lumens M., Spee T., Heederik D.

L'objectif de cet article est de déterminer l'influence des variations inter-individu (d'un jour à l'autre) et intra-individu (entre travailleurs effectuant les mêmes tâches) de l'exposition aux poussières alvéolaires minérales et de l'hétérogénéité des caractéristiques des poussières sur les relations dose-réponse pouvant être mises en évidence dans des études épidémiologiques. En effet, il est reconnu que les variations d'exposition au sein d'un groupe de travailleurs considérés comme étant uniformément exposés conduit à une diminution de la robustesse des relations dose-réponse.

L'étude a été menée dans le secteur de la construction. Cette problématique est particulièrement présente dans cette activité du fait de l'hétérogénéité des expositions liée aux spécificités des chantiers : type de matériaux (teneur en silice libre), type d'activité (construction, démolition), performances des outils utilisés.

L'analyse a été menée sur 67 échantillons prélevés sur 34 travailleurs. 10 % des mesures sont supérieures à la VME pour la poussière alvéolaire (5 mg/m³ aux Pays-Bas) et 58 % pour la poussière alvéolaire de silice cristalline (0,075 mg/m³ aux Pays-Bas). Les moyennes géométriques sont respectivement égales à 1,2 et 0,091 mg/m³ avec des écarts types géométriques de 3,5 et 7.

Les variances intra-individu et inter-individu des expositions à la poussière alvéolaire et à la poussière de silice cristalline ont été estimées à partir de modèles mixtes. Différents modèles basés sur le travailleur seulement, la fonction de travail, le chantier, le type de matériau travaillé, les outils, le matériau travaillé et les outils, ont été testés.

Les auteurs montrent que le modèle d'exposition basé sur le type de matériau travaillé explique mieux la variance inter-individu que le modèle basé sur le titre de la fonction de travail pour la poussière alvéolaire et la poussière de silice cristalline. Il est cependant plus facile de regrouper les travailleurs par fonction de travail que par genre de matériaux travaillés sur les chantiers.

L'analyse statistique met en évidence qu'un regroupement des données par "fonction de travail" pénalise moins la robustesse des relations dose-réponse qu'un regroupement des données par "type de matériaux et outils" (les travailleurs du secteur sont amenés à intervenir sur des chantiers très différents les uns des autres). Cette stratégie de regroupement des données est privilégiée dans les études épidémiologiques qui utilisent des matrices emploi-exposition.

L'analyse morphologique de six échantillons au microscope électronique montre que le diamètre de coupure des particules est compris entre 1 et 2 µm. Les échantillons sont très hétérogènes : agrégats, particules sphériques, fibres, particules de suie et de fumée. Il apparaît que les échantillons sont riches en aluminium soluble. Il est reconnu que cet élément chimique tend à réduire la toxicité du quartz.

L'étude montre également que les échantillons sont plus riches en aluminosilicates que en quartz. Pour cette raison, des précautions doivent être prises afin de tenir compte d'interférences possibles entre le quartz et les aluminosilicates lors de l'analyse par diffraction-X.

EN CONCLUSION

Cet article souligne l'importance de l'hétérogénéité des situations d'exposition à la silice cristalline dans le secteur de la construction du fait des spécificités propres à chaque chantier (matériaux, tâches de travail, outils) et de la mobilité des travailleurs d'un jour à l'autre. Ces raisons rendent la caractérisation de relations dose-réponse précises difficile pour ce secteur d'activité. Il est important de noter que les résultats de l'étude ont été obtenus à partir d'un nombre limité de données.

Effects of blowing sand fine particles on plasma membrane permeability and fluidity, and intracellular calcium levels of rat alveolar macrophages

(Effets des fines particules du vent de sable sur la perméabilité et la fluidité membranaire cytoplasmique de macrophages alvéolaires de rat, ainsi que sur les niveaux de calcium intracellulaire), Chine

Geng H., Meng Z., Zhang Q.

Si les effets déresseurs sur les macrophages alvéolaires (MA) des fines particules de diamètre aérodynamique moyen $< 2,5 \mu$ (PM 2,5) sont assez bien connus (pour les particules de type poussières de charbon, cendres volantes, tempête de poussières ou atmosphère urbaine), on sait encore peu de choses quant aux effets des PM 2,5 de vent de sable sur les fonctions du MA.

Le vent de sable est un phénomène météorologique courant dans les régions désertiques ou semi désertiques. Il est caractérisé par un vent rapide et de grandes quantités de sable et de poussières aéroportées, réduisant nettement la visibilité. La concentration particulaire en fines particules $< 2,5 \mu$ y est particulièrement importante.

Le but de l'étude ici présentée est d'investiguer les effets de ces PM 2,5 de vent de sable sur les MA ainsi que d'appréhender les mécanismes à l'origine de ces effets.

La ville de Wuwei, dans la province de Gansu en Chine, se prête bien à cette étude vu la proximité immédiate de deux déserts. Deux types de PM 2,5 y ont été collectés, lors d'épisodes de vent de sable, et lors de jours ensoleillés sans vent. Ces particules ont servi à traiter, à trois dosages différents (progression géométrique de raison 3), pendant 4 heures, des MA de rats Wistar, obtenus à partir de liquide de lavage bronchoalvéolaire. Il a été également réalisé un traitement témoin à l'aide d'une solution saline.

Pour chaque type de particules, et pour chaque dose, ont ensuite été testés la viabilité cellulaire, la fluidité et la perméabilité membranaire cytoplasmique, les niveaux intracellulaires en Ca^{++} , en glutathion et en malondialdéhyde (MDA), les activités membranaires en Ca^{++}/Mg^{++} et Na^+/K^+ ATPases et les activités extracellulaires en lactico-déshydrogénases (LDH) et phosphatases acides (PA).

La viabilité cellulaire appréciée par le MTT assay¹ est altérée de façon similaire et dose dépendante, par les 2 types de PM 2,5. La fluidité membranaire testée au niveau surfacique phospholipidique par la

sonde fluorescente ANS², et au niveau de la double couche hydrophobe par la sonde DPH³, est augmentée de façon dose dépendante par les 2 types de PM 2,5 au niveau surfacique, mais uniquement par les PM 2,5 "normales" pour ce qui concerne le niveau hydrophobe. Les activités Na^+/K^+ et Ca^{++}/Mg^{++} ATPases membranaires cytoplasmiques sont diminuées, de manière similaire, par les 2 types de PM 2,5 tandis que les activités extracellulaires en LDH et PA sont augmentées, d'une manière dose dépendante, pour les 2 types de PM 2,5, atteignant, à la concentration maximale, un niveau signant la rupture membranaire.

Le niveau cellulaire de Ca^{++} , ainsi que celui de MDA, augmente avec la dose, tandis qu'il existe une déplétion en glutathion, également dose dépendante, indépendante du type de PM 2,5.

Toxicology letters, 157 (2005), 129-137.

¹ MTT assay : réduction du colorant hydrosoluble jaune MTT en colorant insoluble bleu (dérivé formozan du MTT) par les déshydrogénases mitochondriales.

² ANS : 8-anilino-1-naphtalene-sulfonic acid.

³ DPH : 1,6 diphenyl-1,3,5 hexatriene.

EN CONCLUSION

Les 2 types de particules sont cytotoxiques pour les MA, cette cytotoxicité pouvant aller jusqu'à la mort cellulaire. Les résultats laissent à penser que c'est via une lipidoperoxydation, créant une augmentation de la fluidité et de la perméabilité membranaire, (peut-être par une induction de NO) ainsi qu'une augmentation du calcium intracellulaire.

Si les 2 types de particules, au même niveau de dosage, sont équinocives, il est vraisemblable que, de par les très hauts niveaux d'empoussièrement atteints en PM 2,5 lors des vents de sable, les dégâts cellulaires aux macrophages alvéolaires soient de fait plus importants lors de ces épisodes météorologiques.

Cytotoxicity of carbon nanomaterials: single-Wall Nanotube, Multi-Wall Nanotube, and Fullerene

(Cytotoxicité des nanomatériaux en carbone : nanotube monofeuillet, nanotube multi-feuillets, et fullerène), Chine

Jia G., Wang H., Yan L., Wang X., Pei R., Yan T., Zhao Y., Guo X.

Les nanotubes de carbone sont du fait de leurs propriétés mécaniques (rapport force/poids supérieur à l'acier, certains sont plus durs que le diamant), électriques (miniaturisation des transistors, supraconducteurs), chimiques (structure creuse que l'on peut remplir avec d'autres composés chimiques) l'un des premiers produits industriels du domaine des nanotechnologies, bénéficiant de nombreuses sources de financement dans le but de franchir rapidement la commercialisation de masse. Néanmoins, ce fort potentiel technologique n'est pas sans inquiéter les pouvoirs publics qui déplorent le trop peu d'informations fiables quant aux effets possibles de ces nouvelles substances sur l'homme et son environnement.

Ces nanotubes englobent toute une famille de composés parmi lesquels les nanotubes monofeuillets (en anglais *Single Wall Carbon Nanotubes*, SWNT)). Leur structure peut être représentée par un feuillet d'atomes de carbone enroulé sur lui-même et fermé à ses deux extrémités par une demi-sphère. On trouve également les nanotubes de carbone multifeuillets, (en anglais *Multi Wall Carbon Nanotubes*, MWNT), constitués de plusieurs nanotubes qui s'empoîtent les uns dans les autres à la manière des poupées russes. Les fullerènes, également composés d'atomes de carbone, diffèrent par leur structure constituée de pentagones et d'hexagones. Le plus stable, le fullerène C_{60} est composé de 60 atomes de carbone regroupés dans une structure comportant 12 pentagones et 20 hexagones, et ayant une forme sphérique semblable à celle d'un ballon de football !

Les auteurs ont donc étudié la toxicité in vitro de ces 3 types de nanostructures : les SWNT (diamètre de 1,4 nm et longueur de 1 μm) ; les MWNT 10 (diamètre compris entre 10 et 20 microns, longueur variant de 0,5 à 40 μm) et les fullerènes C_{60} . L'originalité de cette étude consistait donc à comparer l'impact d'un même matériau (le carbone), mais de géométrie variable, vis-à-vis du macrophage alvéolaire, cellule immunitaire par excellence destinée à protéger l'appareil respiratoire humain. Les particules de silice cristalline (diamètre inférieur à 5 μm) ont été choisies comme élément de référence aux différents tests de toxicité.

Les résultats (mesure de l'activité de la déshydrogénase mitochondriale), mettent en évidence une toxicité cellulaire dose-

dépendante des fibres de carbone mono et multifeuillets. Les SWNT réduisent la survie des cellules de 20 % dès la plus faible dose de 1,41 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, alors que la dose maximale testée de 22,60 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de MWNT n'altère que 14 % des cellules. Le fullerène C_{60} n'induit aucune cytotoxicité, y compris à la plus forte dose de 226 mg/cm^2 . Les auteurs ont également pu observer à surface égale (22,60 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$), que les SWNT étaient 4 fois plus nocifs que la silice ! Enfin, en se référant non plus au volume surfacique, mais à la masse des différents matériaux (faisant abstraction au nombre, à la structure et à la surface des particules) la plus forte cytotoxicité revenait toujours aux SWNT, suivis par ordre décroissant des MWNT > Quartz > C_{60} .

Par ailleurs, les tests de phagocytose observés à partir de deux techniques (cytométrie en flux et microscopie à fluorescence) ont également permis d'observer une perte de 20 % de la capacité des macrophages à englober les billes de latex, préalablement exposés à 0,38 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de fibres SWNT. A noter, que la même perte de capacité a été observée pour une exposition de 3,06 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de silice ! Toutes les nanostructures ont globalement réduit la capacité de phagocytose des macrophages à la plus forte dose d'exposition de 3,06 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Enfin, les observations en microscopie électronique ont confirmé la souffrance cellulaire des macrophages exposés aux nanotubes de carbone. Les SWNT font le plus rapidement apparaître des changements de la structure cytoplasmique des macrophages qui se traduisent à plus forte dose par un épaississement très visible du réticulum endoplasmique, une vacuolisation, et la formation distincte de phagosomes destinés à détruire les substances étrangères. Des changements morphologiques de la cellule sont également observés sur les cellules exposées aux fibres MWNT. Par ailleurs, les auteurs ont pu observer pour les deux types de nanotubes les premiers signes précurseurs de l'apoptose (condensation de la chromatine et des organelles, apparition de protubérances membranaires), qui désignent, si ces éléments sont confirmés, la mort programmée de la cellule.

Environ. Sci. Technol. 2005, 39, 1378-1383.

EN CONCLUSION

Ces travaux démontrent que le carbone de taille nanométrique, présente in vitro selon sa structure géométrique de grandes variations en terme d'effet toxique sur des cellules de l'appareil respiratoire. Les nanotubes monofeuillets, fortement cytotoxiques (plus que la silice !), seraient, en raison d'un fort pouvoir d'agrégation, heureusement très difficile à disperser en aérosol, donc en théorie hors d'atteinte pour l'homme. On ne peut cependant totalement écarter la possibilité d'une séparation physique en monofeuillet au niveau du surfactant pulmonaire. Par ailleurs, la similitude physique avec les fibres d'amiante (qui auraient pu constituer un second témoin positif), n'autorise pas à négliger le potentiel dangereux de ces substances pour l'homme.

Characterization and Properties of Metallic Iron Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry and Kinetics

(Caractérisation et propriétés des nano-particules de fer (Fe⁰) : spectroscopie, électrochimie et cinétique), USA

Nurmi J.T., Tratnyek P.G., Sarathy V., Baer D.R., Amonette J.E., Pecher K., Wang C., Linehan J.C., Matson D.W., Penn R.L., Driessen M.D.

Les granules de fer (Fe⁰) sont couramment utilisés dans le domaine de la décontamination des sols et des eaux. Les nano-particules de Fe⁰ en particulier, peuvent être injectées en profondeur, et selon plusieurs études préliminaires elles seraient plus réactives pour dégrader certains contaminants. La surface spécifique élevée des nano-particules de Fe⁰ ne serait pas la seule caractéristique expliquant leur forte réactivité. Une densité de sites réactifs plus grande et/ou une réactivité intrinsèque des sites plus élevée, pourraient expliquer ce phénomène. En effet, lorsque la taille d'une particule métallique est < 5 nm, elle approche les dimensions de certains phénomènes physiques ce qui entraîne des effets quantiques modifiant la structure électronique des particules et donc leur réactivité.

Les nano-particules de Fe⁰ sont constituées d'un noyau entouré d'une enveloppe d'oxyde et possèdent donc à la fois les propriétés du cœur et du revêtement. Elles présentent également une forte tendance à former des agrégats (clusters) dans les solutions naturelles ce qui pourrait modifier leurs propriétés par rapport à ce qui est mesuré au laboratoire en condition dispersée. En raison de leur structure complexe, des études supplémentaires sont donc nécessaires pour : (i) caractériser la structure et la réactivité des nano-particules de Fe⁰, et (ii) vérifier si, et pourquoi elles présentent une réactivité différente de celle des microparticules. Afin de déterminer quels sont les paramètres qui contrôlent la réactivité des nano-particules en conditions naturelles, des échantillons de deux préparations de nano-particules de Fe⁰ couramment utilisées (Fe^{H2} et Fe^{BH}) ont été caractérisés par des techniques complémentaires.

Fe^{H2} est un matériel biphasique constitué de particules de Fe⁰ (40 nm) et de particules de Fe₃O₄ (40 nm ou >) contenant du sulfure réduit. Fe^{BH} est constitué principalement de particules de Fe⁰ (20-80 nm), avec un revêtement d'oxyde riche en oxydes de bore. Ces particules de Fe^{BH} forment par la suite des chaînes.

La taille, la forme, l'aire surfacique, la composition, la cristallinité du cœur et de la surface des matériaux, le potentiel de corrosion et la réactivité des nano-particules de Fe⁰ (Fe^{H2} et Fe^{BH}) vis-à-vis de contaminants modèles (benzoquinone et CCl₄) ont été étudiés. La procédure "flash-drying" a été utilisée pour éliminer l'eau (et les solutés associés) tout en minimisant les autres changements dans la composition des particules.

Les outils et techniques utilisés sont : (a) un microscope électronique à transmission haute résolution (MET) ; (b) la spectroscopie de photoélectrons X (SPX) ; (c) la diffraction des rayons X (DRX) ; (d) des

mesures d'absorption des rayons X (STXM) ; (e) la mesure des aires surfaciques par absorption de gaz (BET) ; (f) des expériences électrochimiques : des électrodes ; (g) des expériences en batch pour suivre la dégradation de la benzoquinone (BQ) et CCl₄ (CT).

Des similitudes et des différences significatives dans la structure et les chemins réactionnels des 2 types de nano-particules de Fe⁰ ont été observées.

	Préparation	Taille moyenne (nm) MET	Épaisseur enveloppe (nm)	Structure MET	DRX (taille grain nm)	SPX	STXM
Fe ^{H2}	aucune	~ 38 Fe ⁰ > 60 nm Fe-Ox plaques	~ 3.4 FeOx	Grandes plaques (oxyde) et particules plus petites (Fe ⁰) de forme irrégulière avec une enveloppe d'oxyde cristallisé	Fe ⁰ (~ 30) Fe-Ox (~ 60)	Fe ⁰ + Fe ³⁺	Fe ⁰ + FeOx
Fe ^{H2}	Flash-dried	~ 44 Fe ⁰		Comme ci-dessous avec des plaques + grandes		Moins de Fe ⁰	
Fe ^{BH}	aucune	~ 59 (20-100)	~ 2.3	3 niveaux de structure : Petits cristaux < 1.5 nm ; Agrégats sphériques 20-100 nm à enveloppe amorphe ; Chaînes de particules de 20-100 nm	Fe ⁰ < 1.5	(Fe ⁰ + Fe ³⁺ + B + Na)	Fe ⁰
Fe ^{BH}	Flash-dried	~ 67 (20-100)	~ 3.2	comme ci-dessus avec revêtement plus épais		Moins de Fe ⁰ + B et Na	

Les nano-particules de Fe⁰ auraient des concentrations surfaciques élevées de sites particuliers (bords, coins). Fe^{BH} et Fe^{H2} montrent des potentiels de corrosion plus négatifs que les nano-particules de Fe₂O₃ ou Fe₃O₄, ou que les microparticules de Fe⁰, ce qui est cohérent avec leur pouvoir de réduction élevé vis-à-vis de la benzoquinone et du CCl₄. La BQ, sans doute liée en surface par des liaisons fortes de sphère interne réagit plus vite avec Fe^{BH} qu'avec Fe^{H2}. Le CCl₄, au contraire, réagit avec Fe^{BH} ou Fe^{H2} à des vitesses similaires, sans doute par transfert électronique de sphère externe. Cependant, la distribution des produits de la réduction de CCl₄ est plus favorable avec Fe^{H2} qui produit moins de chloroforme que la réaction avec Fe^{BH}. Les constantes de vitesse normalisées par rapport à la masse sont plus élevées pour les nano-particules que pour les microparticules. Mais ce n'est pas le cas lorsque les constantes de vitesse sont normalisées par rapport à l'aire surfacique.

Environmental Science and Technology, 2005, 39, 1221-1230.

EN CONCLUSION

Les nano-particules de fer : Fe^{BH} et Fe^{H2}, présentent une structure cœur-enveloppe. L'enveloppe réduit la corrosion aqueuse et les autres phénomènes de dissolution, mais pas la réactivité avec BQ et CT. L'apparente absence d'un effet intrinsèque de nano taille pourrait refléter la difficulté à définir ou mesurer la surface spécifique pertinente pour des matériaux de forte réactivité dont les propriétés changent avec le temps et les conditions environnementales. Les taux de dégradation des contaminants exceptionnellement élevés attribués aux nano-particules de Fe⁰ pourraient d'ailleurs résulter des valeurs d'aires surfaciques utilisées dans les tests de laboratoires.

Cependant, il apparaît que les nano-particules de Fe⁰ peuvent modifier la distribution des produits formés par dégradation des contaminants. En particulier le faible taux de chloroforme formé lors de la dégradation de CCl₄ par Fe^{H2}, suggère la possibilité d'une nouvelle technique chimique performante pour la décontamination des eaux souterraines.

SÉLECTION D'ARTICLES RÉCENTS

Articles en français

Particules ultra-fines et santé au travail. 1 - Caractéristiques et effets potentiels sur la santé, - 2 Sources et caractérisation de l'exposition. O. Witschger, J.F. Fabriès.

Edition INRS. Hygiène et sécurité du travail. Cahiers de notes documentaires. 2^{ème} trimestre 2005. ND 2227-199-05 et 2228-199-05. <http://www.inrs.fr>.

Moteurs diesel et pollution en espace confiné. B. Courtois, F. Diebold, A. Le Brech, D. Lafon. Hygiène et sécurité du travail. Cahiers de notes documentaires. 4^{ème} trimestre 2005. ND 2239 <http://www.inrs.fr>.

CONGRÈS, COLLOQUES

22-24 mars 2006, Salvador (Brésil).

XXVIII^e Colloque international du comité international de l'AISS pour la prévention des risques professionnels et des travaux publics.

e-mail : construction.issa@cramif.cnamts.fr

19-24 mai 2006, San Diego (Californie, États-Unis).

Congrès de l'ATS (American Thoracic Society) : la prévention, le contrôle et la prise en charge des maladies pulmonaires.

[Http://www.thoracic.org/ic/ic2006/callabstracts.asp](http://www.thoracic.org/ic/ic2006/callabstracts.asp)

25-27 octobre 2006, Strasbourg (France).

Congrès international sur les poussières de bois. e-mail : wooddustconference2006@inrs.fr.

[Http://www.ami.dk/wooddustconference2006](http://www.ami.dk/wooddustconference2006).

Comité de suivi

C. Amoudru

J. Aubijoux (FIVA)

D. Decherf, Dr Hourtoule, M. Marquet (CANSSM)

P. Cattaert, E. Magro, A. Papon (MinEFI)

D. Choudat (Mal. prof. Hop.Cochin Paris)

M. Cocude

M.C. Jaurand (INSERM 9909)

F. Del-Gratta, G. Lacroix (INERIS)

C. Lherm, Mme Rieubernet, O. Siruguet (Min. du Travail),

B. Mahieu

D. Oberson-Geneste (Toxibio-consultant)

F. Roos, D. Lafon (INRS)

R. Simand (CdF)

P. Wang

Ont collaboré à ce numéro :

C. BARAT (CNAM), C. DUMAT (UMPCS-PARIS VI, INP-ENSAT)

B. FONTAINE (AMEST), J.L. MARCHAND (INVS)

D. OBERSON-GENESTE (Toxibio-consultant)

Poussières Minérales et Santé

Publication de l'INERIS sur financement du Ministère de l'Économie, des Finances et de l'Industrie.

La présente publication constitue une sélection et une présentation des articles et des travaux scientifiques publiés en la matière. Elle n'exprime pas nécessairement l'opinion des chercheurs ayant participé à la sélection.

Le lecteur est invité à se reporter au texte intégral des articles présentés.

Directeur de Publication

Georges LABROYE

Rédacteur en chef

Dominique OBERSON-GENESTE

Directeur de la Rédaction

Ghislaine LACROIX

Maquette et diffusion

Blandine BERTHE

E-mail : Blandine.Berthe@ineris.fr

INERIS - Direction de la Communication

B.P. 2 - 60550 Verneuil-en-Halatte

Tél. : 03 44 55 64 37 - Fax : 03 44 55 62 25

Document consultable sur <http://www.ineris.fr>

Date de parution : 2000 - Dépôt légal en cours - ISSN en cours