

É

Substances chimiques et agents biologiques

Études et recherches

RAPPORT R-746



Caractérisation et contrôle de l'exposition professionnelle aux nanoparticules et particules ultrafines

*Maximilien Debia
Charles Beaudry
Scott Weichenthal
Robert Tardif
André Dufresne*





Solidement implanté au Québec depuis 1980, l'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST) est un organisme de recherche scientifique reconnu internationalement pour la qualité de ses travaux.

NOS RECHERCHES

travaillent pour vous !

Mission

Contribuer, par la recherche, à la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles ainsi qu'à la réadaptation des travailleurs qui en sont victimes.

Offrir les services de laboratoires et l'expertise nécessaires à l'action du réseau public de prévention en santé et en sécurité du travail.

Assurer la diffusion des connaissances, jouer un rôle de référence scientifique et d'expert.

Doté d'un conseil d'administration paritaire où siègent en nombre égal des représentants des employeurs et des travailleurs, l'IRSST est financé par la Commission de la santé et de la sécurité du travail.

Pour en savoir plus

Visitez notre site Web ! Vous y trouverez une information complète et à jour. De plus, toutes les publications éditées par l'IRSST peuvent être téléchargées gratuitement. www.irsst.qc.ca

Pour connaître l'actualité de la recherche menée ou financée par l'IRSST, abonnez-vous gratuitement au magazine Prévention au travail, publié conjointement par l'Institut et la CSST. Abonnement : 1-877-221-7046

Dépôt légal

Bibliothèque et Archives nationales du Québec
2012
ISBN : 978-2-89631-625-0 (PDF)
ISSN : 0820-8395

IRSST - Direction des communications
et de la valorisation de la recherche
505, boul. De Maisonneuve Ouest
Montréal (Québec)
H3A 3C2
Téléphone : 514 288-1551
Télécopieur : 514 288-7636
publications@irsst.qc.ca
www.irsst.qc.ca

© Institut de recherche Robert-Sauvé
en santé et en sécurité du travail,
septembre 2012



Substances chimiques et agents biologiques

Études et recherches

■ RAPPORT R-746

Caractérisation et contrôle de l'exposition professionnelle aux nanoparticules et particules ultrafines

Avis de non-responsabilité

L'IRSST ne donne aucune garantie relative à l'exactitude, la fiabilité ou le caractère exhaustif de l'information contenue dans ce document. En aucun cas l'IRSST ne saurait être tenu responsable pour tout dommage corporel, moral ou matériel résultant de l'utilisation de cette information.

Notez que les contenus des documents sont protégés par les législations canadiennes applicables en matière de propriété intellectuelle.

*Maximilien Debia, Charles Beaudry, Scott Weichenthal,
Robert Tardif et André Dufresne
Département de santé environnementale et santé au travail,
Faculté de Médecine, Université de Montréal*



Cette publication est disponible
en version PDF
sur le site Web de l'IRSST.

Cette étude a été financée dans le cadre d'une entente entre l'IRSST et NanoQuébec.
Les conclusions et recommandations sont celles des auteurs.

CONFORMÉMENT AUX POLITIQUES DE L'IRSST

Les résultats des travaux de recherche publiés dans ce document
ont fait l'objet d'une évaluation par des pairs.

REMERCIEMENTS

Nous désirons remercier l'ensemble des personnes qui nous ont aidés dans ce projet et qui nous ont permis de réaliser les mesures présentées dans ce rapport. Ce faisant, ils contribuent à améliorer la prévention des risques professionnels. Nous remercions notamment Claude Ostiguy de l'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST) pour son rôle dans le projet ainsi que l'équipe de Gilles L'Espérance du Centre de Caractérisation Microscopique des Matériaux, le (CM)², pour les analyses en microscopie.

Nous remercions aussi grandement les deux organismes subventionnaires de ce projet, l'IRSST et NanoQuébec.

SOMMAIRE

De nombreux travailleurs sont exposés à un ensemble de particules présentes à une échelle nanométrique. En hygiène du travail, il est commun de différencier les nanoparticules (NP) manufacturées, des particules ultrafines (PUF) qui proviennent de sources naturelle, humaine ou industrielle. Étant donné qu'il existe des lacunes importantes dans les démarches usuelles d'évaluation du risque à ces particules, l'objectif de cette recherche était d'évaluer les expositions professionnelles à des PUF et des NP. L'objectif secondaire était de tester globalement les capacités d'évaluation des expositions professionnelles aux NP et aux PUF dans un contexte industriel et de laboratoire. Deux types d'évaluation ont été principalement effectués durant cette recherche. Le premier concerne l'évaluation des concentrations de particules fines et ultrafines à l'aide d'un compteur de particules (P-Trak, modèle 8525) et le deuxième, l'évaluation de la distribution de la taille des particules fines et ultrafines à l'aide d'un impacteur basse pression à détection électrique (« Electrical low pressure impactor (ELPI) »). Les mesures ont été effectuées dans deux écoles de soudage, dans une aluminerie, dans le centre de recherche d'une entreprise de transformation de matières thermoplastiques et dans trois laboratoires universitaires producteurs et/ou utilisateurs de NP.

Les résultats ont révélé que les travailleurs des fonderies d'aluminium, les personnes qui effectuent des tâches de soudage et les travailleurs de l'industrie de la transformation des matières thermoplastiques sont des personnes exposées aux PUF. Toutefois, les évaluations effectuées dans le cadre de la présente étude ne permettent pas de mettre en évidence d'importantes concentrations de NP dans les laboratoires de recherche. Seul un procédé de production de NP par broyage a généré des concentrations détectables de NP. La manipulation de NP dans les boîtes à gants des deux autres laboratoires semble prévenir adéquatement l'exposition des travailleurs.

Il n'y a actuellement aucun consensus concernant les mesures d'évaluation de l'exposition des PUF et des NP. Il a toutefois été démontré dans cette étude que le P-Trak était adapté à l'évaluation des concentrations de PUF alors que plusieurs incertitudes demeurent pour évaluer l'exposition à des NP, notamment relativement à leur forme agglomérée. Au vu de cette recherche, il apparaît qu'une étude de caractérisation et de contrôle de l'exposition professionnelle aux NP et PUF devrait inclure une évaluation des concentrations massique et numérique, une mesure de la distribution granulométrique ainsi qu'une caractérisation en microscopie électronique des particules de taille nanométrique.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	I
SOMMAIRE	III
TABLE DES MATIÈRES	V
LISTE DES TABLEAUX	VII
LISTE DES FIGURES	IX
LISTE DES SIGLES ET ACRONYMES	XI
1. Origine et contexte de l'étude	1
2. État des connaissances sur la problématique des expositions professionnelles aux particules ultrafines et aux nanoparticules	3
2.1.1 Effets sur la santé et la sécurité.....	3
2.1.2 Métrologie.....	3
2.1.3 Exposition aux nanoparticules	4
2.1.4 Exposition aux particules ultrafines.....	5
2.1.5 Moyens de maîtrise de l'exposition	5
2.1.6 Gestion des risques	6
2.1.7 Règlementation, programmes, normalisation et guides.....	7
3. Objectif de l'étude	9
4. Méthodologie	10
4.1 Métrologie et stratégies d'évaluation.....	10
4.2 Les milieux d'études	11
4.2.1 Écoles de soudage	11
4.2.2 Aluminerie	12
4.2.3 Industrie de transformation des matières thermoplastiques.....	13
4.2.4 Laboratoires universitaires producteurs ou utilisateurs de nanoparticules	13
5. Résultats	15
5.1 Écoles de soudage.....	15
5.1.1 École A.....	15
5.1.2 École B.....	18
5.2 Aluminerie	19
5.3 Industrie de transformation des matières thermoplastiques.....	25
5.4 Laboratoires universitaires producteurs ou utilisateurs de nanoparticules	28

5.4.1	Laboratoire A	28
5.4.2	Laboratoire B	29
5.4.3	Laboratoire C	30
6.	Discussion.....	33
6.1	Écoles de soudage	33
6.2	Aluminerie	34
6.3	Industrie de transformation des matières thermoplastiques.....	36
6.4	Laboratoires universitaires producteurs ou utilisateurs de nanoparticules	37
6.4.1	Laboratoire A	37
6.4.2	Laboratoire B	37
6.4.3	Laboratoire C	37
7.	Considérations générales et recommandations	39
7.1	Expositions professionnelles.....	39
7.2	Outils d'évaluation de l'exposition.....	39
8.	Bibliographie	41

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 - Diamètres de coupure (μm) pour chaque étage de l'ELPI en fonction de la configuration utilisée	10
Tableau 2 - Milieux d'étude.....	11
Tableau 3 - Concentrations moyennes (particules/cm ³) mesurées dans les deux écoles de soudage15	
Tableau 4 - Statistiques descriptives des concentrations des particules (particules/cm ³) mesurées avec les P-Trak lors de la cartographie des procédés Soderberg et anodes précuites et dans les salles de refroidissement des anodes	20
Tableau 5 - Statistiques descriptives des concentrations de particules (particules/cm ³) mesurées avec les P-Trak lors des mesures quasi-personnelles dans i) le procédé Soderberg et ii) le procédé des anodes précuites.....	20
Tableau 6 - Proportions de particules sur les étages de l'ELPI (échantillonnage sans étage filtre) pour les procédés Soderberg et anodes précuites.....	22
Tableau 7 - Principaux éléments ultrafins détectés lors des analyses effectuées au MET/EDS dans les deux procédés d'électrolyse	23
Tableau 8 - Niveaux moyens de particules dans les salles d'entreposage et de transformation....	26

LISTE DES FIGURES

Figure 1 - Concentrations moyennes et erreurs types mesurées avec les P-Trak pour les procédés de soudage des écoles A et B (école indiquée entre parenthèses)	16
Figure 2 - Profil des concentrations enregistré durant une journée d'échantillonnage pendant le procédé SMAW de l'école de soudage A	16
Figure 3 - Profil des concentrations enregistré durant une journée d'échantillonnage pendant le procédé GMAW aluminium de l'école de soudage A	17
Figure 4 - Profil de concentrations enregistré durant 30 minutes d'échantillonnage pendant le procédé SMAW de l'école de soudage A	17
Figure 5 - Distribution de la taille des particules pour les procédés de soudage de l'école A	18
Figure 6 - Profil de concentrations enregistré durant une journée d'échantillonnage dans le procédé SMAW de l'école de soudage B	18
Figure 7 - Concentrations de particules dans les procédés Soderberg et anodes précuites	19
Figure 8 - Comparaison des distributions granulométriques des particules en fonction de l'ouverture des portes des cuves dans le procédé des anodes précuites	22
Figure 9 - Comparaison des distributions granulométriques des particules en fonction de la température des anodes dans les salles de refroidissement.....	23
Figure 10 - Échantillon du procédé des anodes précuites sur l'étage 28 nm de l'ELPI	24
Figure 11 - Échantillon du procédé Soderberg sur l'étage 28 nm de l'ELPI.....	24
Figure 12 - Échantillon du procédé des anodes précuites sur l'étage 93 nm de l'ELPI	24
Figure 13 - Échantillon du procédé Soderberg sur l'étage 156 nm de l'ELPI.....	25
Figure 14 - Échantillon du procédé des anodes précuites sur l'étage 156 nm de l'ELPI	25
Figure 15 - Profil des concentrations de particules mesurées dans les différents locaux du centre de recherche	26
Figure 16 - Concentrations de particules mesurées dans la salle de transformation	27
Figure 17 - Concentrations quasi-personnelles de particules mesurées lors de la manipulation des NTC et lors de la mise en service de l'extrudeuse.....	27
Figure 18 - Concentrations de particules dans le laboratoire de production de nanoparticules aluminium/cuivre (laboratoire A)	28
Figure 19 - Profils des concentrations de particules mesurées avec les P-Trak lors de la 3 ^e journée d'échantillonnage à proximité du broyeur (i) et à une distance de 3 m (ii) (laboratoire A).....	29
Figure 20 - Concentrations de particules mesurées à une distance de 1 mètre de la boîte à gants durant la manipulation des NTC dans le laboratoire B.....	30

Figure 21 - Concentrations de particules mesurées à une distance de 3 mètres de la boîte à gants durant la manipulation des NTC dans le laboratoire B.....	30
Figure 22 - Concentrations de particules mesurées dans la boîte à gants durant la manipulation des NTC dans le laboratoire C.....	31
Figure 23 - Concentrations d'aérosols mesurées dans la boîte à gants durant la manipulation des NTC dans le laboratoire C.....	31
Figure 24 - Concentrations de particules mesurées dans la hotte de laboratoire lors de la manipulation des polymères dans le laboratoire C.....	32
Figure 25 - Concentrations d'aérosols mesurées dans la hotte de laboratoire lors de la manipulation des polymères dans le laboratoire C.....	32

LISTE DES SIGLES ET ACRONYMES

CNC : compteurs de noyaux de condensation

EEPS : Engine Exhaust Particle Sizer

ELPI : Electrical Low Pressure Impactor

ETG : écart-type géométrique

FCAW : soudage à l'arc avec fil fourré

FMPS : Fast Mobility Particle Sizer

GMAW : soudage à l'arc sous gaz avec fil plein

GTAW : soudage à l'arc sous gaz avec électrode de tungstène

MET-EDS : microscopie électronique à transmission couplée à un spectromètre dispersif en énergie des rayons-X

MG : moyenne géométrique

NP : nanoparticules

NT : nanotechnologies

NTC : nanotubes de carbone

PUF : particules ultrafines

SMAW : soudage à l'arc avec électrode enrobée

SMPS : Scanning Mobility Particle Sizer

1.ORIGINE ET CONTEXTE DE L'ÉTUDE

Il est aujourd'hui reconnu que les travailleurs sont exposés à un ensemble de particules présent à une échelle nanométrique. L'échelle nanométrique se définissant comme une taille de 1 à 100 nanomètres (nm). En hygiène du travail, il est commun de différencier les nanoparticules (NP) manufacturées des particules ultrafines (PUF) qui proviennent « de source naturelle, humaine ou industrielle telle une partie des fumées issues de feux de forêt, de cigarettes, de moteurs à combustion ou d'opérations de soudage » [1]. Les NP sont donc produites dans un but industriel alors que les PUF sont produites non intentionnellement lors d'activités industrielles. Ce sont ces définitions de NP et de PUF qui sont utilisées dans ce rapport.

Les nanotechnologies (NT) se développent extrêmement rapidement. En 2008, l'Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail (AFSSET) (appelée aujourd'hui Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES)) avait déjà identifié plusieurs centaines de produits de grande consommation contenant des nanomatériaux: textiles, cosmétiques, alimentaires, équipements sportifs, matériaux de construction [2]. L'IRSST indiquait aussi, en 2008, que plus de 650 produits intégrant des NP étaient déjà commercialisés [1]. En juillet 2011, la liste du Woodrow Wilson Center for Scholars comptait 1317 produits commercialisés intégrant des nanoparticules dans son inventaire en ligne. Un sondage récent estime que 21,2% des entreprises dans l'industrie chimique suisse utilisent des NP alors que ce pourcentage baisse à 0,6% pour l'ensemble de l'industrie manufacturière de ce pays [3]. On retrouve aussi certains nanomatériaux dans plusieurs produits de construction notamment le béton, l'acier, la céramique, le verre et les peintures [4]. Selon Nano Québec, les forces du Québec dans le domaine des NT sont regroupées au sein de 4 secteurs prioritaires : 1) les micro nanosystèmes comprenant notamment les procédés (micro nanofabrication, assemblage électronique, encapsulation, etc.) et le développement de dispositifs (couches minces, microsystèmes électromécaniques, etc.); 2) la transformation des matériaux comprenant notamment la synthèse de matériaux (nanomatériaux, couches minces, procédés de synthèse (plasma, etc.) ainsi que leur intégration (composites, revêtements, capteurs, etc.); 3) la foresterie et les technologies propres comprenant notamment les matériaux verts (nanocellulose, matériaux recyclables, etc.) et les techniques de production ou stockage de l'énergie (photovoltaïque, LED, batteries, etc.); et 4) la nano bio-santé comprenant notamment les dispositifs (biocapteurs, matériaux biocompatibles, etc.) ainsi que les projets visant au développement de connaissances ou de techniques dans le domaine de la santé/sécurité [5].

De plus en plus de travailleurs sont donc susceptibles d'être exposés à des NP. Or, des études suggèrent la possibilité de risques pour la santé spécifique à ces particules. Parallèlement, on trouve aussi des préoccupations quant aux conditions pouvant engendrer des expositions à ces NP et les moyens à prendre pour mesurer et maîtriser ces conditions. Ainsi, il y a eu une croissance de 124% des publications sur l'environnement, l'hygiène et la sécurité concernant ce sujet entre 2004 et 2007 alors que pour l'ensemble de la nanotechnologie cette croissance n'a été que de 29% pour la même période [6]. Face à ces situations d'incertitude, l'IRSST recommande une approche de prévention, voir de précaution afin d'éviter toute exposition aux NP [1]. L'Afsset aussi recommande d'agir sans attendre au nom du principe de précaution, notamment en incitant la recherche dans les domaines de l'évaluation de l'exposition [2]. Pour sa part, le National

Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) a identifié 10 domaines critiques concernant la recherche sur les nanotechnologies. Parmi ceux-ci, des recherches au niveau des méthodes de mesures et des stratégies d'évaluation de l'exposition sont nécessaires afin d'améliorer la prévention des risques professionnels [7]. Ces préoccupations ont aussi mené à la création de nombreux groupes de travail soucieux d'assurer la sécurité des personnes potentiellement exposés. Parmi ces groupes issus d'organismes nationaux et supranationaux, on compte le Health and Safety Executive du Royaume-Uni (HSE) [8], le Nordic Council of Ministers (NORDEN) [9] et l'Agence européenne pour la sécurité et la santé au travail (EU-OSHA) [10]. Finalement, au Québec, des lacunes importantes demeurent au niveau de l'évaluation de l'exposition et du soutien offert aux entreprises du domaine des nanotechnologies. L'IRSST indiquait d'ailleurs, en 2008, qu'aucune évaluation de NP en milieu de travail n'avait été réalisée par ses chercheurs [1].

Une problématique émerge aussi avec les PUF. On sait depuis longtemps que ces particules sont présentes dans de nombreux milieux de travail mais depuis quelques années seulement, des recherches épidémiologiques suggèrent que les PUF peuvent contribuer à des problèmes au niveau cardiovasculaire et respiratoire [11-16]. Toutefois, les niveaux d'exposition aux PUF sont peu documentés en ce qui a trait aux milieux de travail bien que certaines données aient été publiées au cours des dernières années comme par exemple pour les fonderies [17-20], les procédés de soudage [21-24], les procédés de meulage [25] et les procédés d'usinage des métaux [26]. Toutefois, il n'existe pas actuellement d'inventaire des sources d'expositions professionnelles au PUF ni de consensus sur les outils d'évaluation de l'exposition. Un projet appelé MatPuf a été mis en place en France en 2010 afin de repérer les situations professionnelles générant des PUF dans le but de réaliser une matrice emplois-expositions à ces particules. Tout comme pour les NP, il existe un besoin afin de mieux comprendre et de mieux caractériser les expositions professionnelles aux PUF.

2. ÉTAT DES CONNAISSANCES SUR LA PROBLÉMATIQUE DES EXPOSITIONS PROFESSIONNELLES AUX PARTICULES ULTRAFINES ET AUX NANOPARTICULES

Les synthèses de revue de littératures du NORDEN [9], de l'IRSST [1] et de l'EU-OSHA [10], faites en 2007, 2008 et 2009 respectivement, ont servi de base aux éléments présentés dans cette section. Pour les fins de cette section, lorsqu'il est souhaitable de regrouper les NP et les PUF, elles le sont sous le titre de nanomatériaux (NM).

2.1.1 Effets sur la santé et la sécurité

Concernant les PUF, plusieurs études suggèrent des effets au niveau cardiovasculaires et respiratoires, que ce soit pour des expositions environnementales et/ou professionnelles [11, 14, 27, 28]. Toutefois, peu de données spécifiques à la problématique des PUF sont disponibles. En revanche, depuis quelques années, plusieurs documents synthèses concernant les effets des nanoparticules ont été publiés. L'ensemble des informations de cette section est ainsi tirée des documents de Kaluza et coll. [10] et d'Ostiguy et coll. [29]. Bien qu'il y ait encore un débat sur les mécanismes, « chez l'animal, plusieurs effets ont déjà été démontrés dont des effets toxiques au niveau de plusieurs organes (cœur, poumons, reins, système reproducteur...) de même que de la génotoxicité et de la cytotoxicité » [29]. Des études animales de courte durée auraient montré des réactions d'inflammation, de cytotoxicité et de dommages aux tissus pulmonaires. La distribution à d'autres organes via le système sanguin ou au cerveau directement via le nez est considérée comme possible mais demande à être vérifiée par d'autres études. Bien que la sensibilisation cutanée ait déjà été observée, une peau intacte semble suffisante pour empêcher toute pénétration de NM dans l'organisme par cette voie. Aucune étude humaine n'a démontré jusqu'à maintenant d'effet cancérigène des NM. Alors que les méthodes actuelles in vitro d'évaluation de la toxicité ont besoin d'être mieux validées avant d'être utilisées dans le cas des NM, l'ensemble des méthodes in vivo seraient applicables à l'étude des NM avec certaines modifications telles une caractérisation détaillée des particules.

Les principaux risques à la sécurité liés aux NM sont le feu-explosion et l'effet catalytique. L'intensité relative d'un feu ou d'une explosion par rapport aux particules fines du même matériau est variable; dans le cas de l'aluminium, il est moins grand à cause de la couche superficielle d'oxyde alors qu'il est semblable pour le noir de carbone et les nanotubes de carbone (NTC). L'augmentation de la surface spécifique des NM favorise l'effet catalytique et pourrait mener à des réactions imprévues et violentes.

2.1.2 Métrologie

Le « guide de bonnes pratiques favorisant la gestion des risques reliés aux nanoparticules de synthèse » d'Ostiguy et coll. [1] sert de référence à cette section. Dans ce document les auteurs indiquent qu'il est important « de caractériser les émissions de NP et d'évaluer, au minimum, la concentration en nombre de particules, la distribution granulométrique, la surface spécifique et la composition chimique ». Les auteurs du rapport indiquent ainsi « qu'aucun instrument ne peut à l'heure actuelle produire une analyse spécifique des NP pour déterminer l'ensemble des

caractéristiques pertinentes de l'exposition aux NP synthétisées ». Un tableau montrant des exemples d'instruments et de techniques permettant la caractérisation d'aérosols de NP est présenté dans le guide de bonnes pratiques. Les compteurs de noyaux de condensation (CNC) permettent notamment de déterminer des concentrations en nombre de particules et en temps réel de particules fines et ultrafines alors que l'impacteur basse pression à détection électrique (Electrical low pressure impactor (ELPI)) et le spectromètre de mobilité électrique (Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)) permettent de déterminer un ensemble de paramètres tels que les distributions granulométriques numérique, massique et de surface spécifique. Toutefois, il demeure que de nombreuses contraintes techniques ne permettent pas des mesures efficaces pour l'ensemble de ces paramètres [1]. D'autres spectromètres sont aussi disponibles, notons le Fast Mobility Particle Sizer (FMPS), le Engine Exhaust Particle Sizer (EEPS) et le Universal NanoParticle Analyzer (UNPA) [30, 31]. Ces instruments qui font toujours l'objet d'évaluation [32-36] demeurent des instruments volumineux, dispendieux et difficiles à utiliser dans la zone respiratoire d'un travailleur. Une revue récente des divers types d'instruments est présentée par Kuhlbusch et coll. [37]. Depuis les deux dernières années, quelques instruments miniaturisés pouvant être placés dans la zone respiratoire ont vu le jour pour l'évaluation des NM dont le dosimètre passif de particules UNC mis au point à l'Université de Caroline du Nord à Chapel Hill [38], le « NanoTracer® » de Aerasense – Phillips [35, 39, 40], le Diffusion Size Classifier « DiSCmini® » [35, 41, 42] et un précipitateur thermique [43].

En plus de l'évaluation de la concentration des NM, certaines études visent à caractériser la nature des particules en jeu ainsi que les processus chimiques et physiques de leur formation. Plusieurs études ont ainsi tenté d'identifier la composition chimique et la morphologie des PUF dans l'industrie de fabrication d'alliages de manganèse [44], des raffineries de pétrole [45] et dans les fumées de soudure d'aciers inoxydables [46]. Certains se sont aussi penchés sur les mécanismes produisant des PUF lors de l'abrasion [47, 48] et lors de l'ablation au laser de pellicules de peinture [49] alors que d'autres l'ont fait dans le procédé de gravure de matrice par électroérosion [50] ou dans l'industrie des nanotubes de carbone [51-54]. Certains auteurs présentent le besoin d'établir, par des tests normalisés, le potentiel de génération de NM [55, 56]. Une dernière étude analyse les avantages respectifs de la microscopie par balayage versus celle par transmission pour la caractérisation des NM [57]. Finalement, Hameri et coll. [58] ont présenté les principaux processus chimiques et physiques de la formation et de la coagulation des NM.

2.1.3 Exposition aux nanoparticules

Trois revues de littérature récentes sur l'exposition professionnelle aux NP regroupent de nombreuses publications sur le sujet. Ces revues sont celles de Kaluza et coll. [10] publiée en 2009, de Brouwer [59] publiée en 2010 et de Kuhlbusch et coll. [37] publiée en 2011. Des études sur les lieux de travail et des simulations de conditions de travail en laboratoire y sont répertoriées. Ces études couvrent une large gamme de matériaux dont le noir de carbone, divers oxydes de métaux et de métalloïdes (titane, silice, zinc, aluminium, cérium, manganèse, etc.), l'argent, l'aluminium, l'argile organique, les fullerènes et les nanotubes (mono paroi et multi paroi) et nanofibres de carbone. À la suite de ces trois publications, plusieurs autres se sont ajoutées sur les nanotubes de carbone et les composites qui en contiennent [60-63], sur les oxydes de métaux et de métalloïdes [64-70], sur les NP d'argent et d'aluminium [71], sur le noir

de carbone [69], sur la nanocellulose [72] et sur les boîtes quantiques d'or et de sélénure de cadmium [73]. Qu'il s'agisse des évaluations de l'exposition sur le lieu de travail ou des simulations en laboratoire, Kuhlbusch et coll. soulèvent plusieurs lacunes qui rendent difficile la comparaison des résultats entre les diverses études dont principalement: 1) le manque d'approche harmonisée concernant les stratégies et les méthodes instrumentales, les paramètres mesurés, les plages de dimension utilisées et les procédures d'analyse de données, 2) l'absence d'indication de l'incertitude et des limites de détection de l'instrumentation et 3) l'absence de précision sur la contribution d'autres sources aux concentrations mesurées [37].

2.1.4 Exposition aux particules ultrafines

La publication de Schneider et coll. [9] est la seule revue de littérature récente sur l'exposition professionnelle aux PUF qui a été répertoriée. Un résumé des différents niveaux d'exposition associés à des activités diverses comme plusieurs types de soudure, l'usinage et la soudure de métaux, quelques activités en fonderie et même la cuisson du pain y sont présentés. D'un plus grand intérêt pour notre recherche est la présentation de résultats d'une évaluation dans une usine d'électrolyse d'aluminium et dans des procédés de soudure. Une étude préliminaire faite par le "National Institute of Occupational Health" d'Oslo montre clairement que plusieurs types de soudure à l'arc sont des sources importantes de concentration en nombre de PUF, atteignant $1,6 \cdot 10^6$ particules/cm³ (mesuré avec un SMPS). Dans l'étude de Thomassen et coll. [19], des mesures en poste fixe indiquent aussi de fortes concentrations en nombre de PUF ($3 \cdot 10^5$ particules/cm³) lors du changement des anodes.

Depuis la revue de littérature de Schneider en 2007, de nombreuses autres publications sur l'exposition aux PUF ont été publiées. On trouve ainsi des articles concernant l'usinage et le meulage des métaux [17, 74-76], la lutte contre l'incendie [27], les fonderies [17, 18, 74, 77], l'affinage des métaux précieux [78], la projection thermique [79], l'atmosphère à l'intérieur de véhicules automobiles [80, 81] ou d'autobus [82-85], les mécaniciens et les surveillants de stationnement d'autobus [85], la coulée de métaux sous pression [86, 87], la cuisson d'aliments dans les restaurants [86, 87], un laboratoire de moteurs diesel [86], le sablage de contreplaqués et de panneaux de fibres de densité moyenne (MDF) [88], la production et l'épandage d'asphalte [89], la fabrication de vêtement en polytétrafluoroéthylène (PTFE) [90], le fonctionnement de moteurs électriques [91], le travail de surveillant de postes de péage routier [92], les édifices commerciaux [59, 93] le fonctionnement d'imprimantes au laser [94, 95] et les milieux scolaires [96-98]. Plus intéressant pour notre recherche sont les diverses publications concernant le soudage de métaux [17, 99-102] où les concentrations en nombre de PUF durant le soudage MIG (Metal Inert Gas) d'acier ou d'aluminium varient de $1,1 \cdot 10^4$ particules/cm³ à $7 \cdot 10^5$ particules/cm³, selon les études.

2.1.5 Moyens de maîtrise de l'exposition

Ostiguy et coll. « recommandent que les moyens de maîtrise utilisés permettent de circonscrire le plus possible la dispersion des NP dans l'air et sur les équipements de travail afin d'éviter une exposition des travailleurs » [1]. Selon une expérience dans une cabine d'essai, l'efficacité de capture d'un système d'aspiration à la source ne varierait pas selon la dimension des NP entre 4 et

100 nm. De plus, une étude du NIOSH faite avec des buses d'aspiration telles que celles utilisées en soudure indique une réduction de la concentration massique de NP entre 15 et 50 nm de 74 à 76 % [10].

Tsai et coll [103] ainsi que Cena et coll. [62] indiquent que la manutention de NP d'aluminium, de NP d'argent ou de nanotubes de carbone (NTC) sous hotte peut mener à des expositions importantes de NP. La turbulence créée par le corps de la personne devant la hotte serait à l'origine de cette exposition lors de l'utilisation de hottes conventionnelles. Des hottes à rideau d'air réduiraient de manière significative ce type d'exposition [71]. Une buse d'aspiration utilisée pour le nettoyage de réservoirs d'un projet pilote de fabrication de NP de divers métaux (fer, cuivre, zinc, etc.) s'est avérée efficace pour réduire de 76 à 100% l'exposition dans la zone respiratoire de l'opérateur [67].

L'utilisation de pièces faciales filtrantes N95 et P100 est très répandue dans l'industrie des NP. L'ensemble des modèles commerciaux disponibles sont du type "Electret" où l'effet électrostatique s'ajoute aux mécanismes de filtration telle la diffusion, reconnue comme le mécanisme le plus important pour les particules de dimension nanométrique. Avec ces types d'appareils de protection respiratoire (APR), les tests indiquent que les particules pénétrant le plus facilement les matériaux filtrants sont celles de dimension entre 30 et 70 nm [1]. Cependant la possibilité que des particules de dimension inférieure à 10 nm aient aussi une forte pénétration à cause du phénomène de « Thermal Rebound » reste à élucider [104-106]. Le besoin de mieux caractériser les mécanismes de pénétration et les effets de fuites aux points de contacts des APR avec la peau est reconnu par plusieurs chercheurs [106-109].

L'information concernant l'efficacité de la protection cutanée conventionnelle pour les NM est beaucoup plus rare. L'utilisation d'équipements de protection (habits et gants) en fibres synthétiques est à privilégier même si leur efficacité reste à démontrer pour les NP [106].

2.1.6 Gestion des risques

Plusieurs guides d'analyse et de gestion des risques concernant les NP ont été publiés dans les dernières années mais, dans l'ensemble, ces documents en arrivent à un traitement semblable à ceux des particules fines ou des matières toxiques en général [1, 10, 108, 110-112]. Des méthodes de Gestion graduée des risques (Control Banding) sont proposées par plusieurs auteurs [10, 113-115] alors qu'un modèle de cueillette d'information devant accompagner toute mesure de l'exposition aux NP est présenté par Woskie et coll. [116]. Une analyse de fiches signalétiques de NP semble indiquer que l'information varie grandement d'un fabricant à l'autre et que généralement l'information qu'on y trouve est similaire à celle des analogues (graphite pour les NTC ou particules fines de la même molécule) [9]. De manière plus générale, en se basant sur le principe de précaution et sur les délibérations du projet européen NanoCap1, van Broekhuizen propose une démarche en six étapes pour la gestion des risques: 1) déclaration de la quantité et du type de NP dans les produits, 2) création d'un registre national des travailleurs potentiellement exposés aux NM, 3) transparence dans la communication des risques connus et incertains, 4) mise en place de valeurs limites de l'exposition, 5) mise en place d'un système

¹ www.nanocap.eu

d'alerte précoce des premiers signes de maladies professionnelles et 6) approbation avant la mise en marché pour toute application de nanotechnologies et nanomatériaux en tant qu'élément central d'une politique et d'un encadrement réglementaire [117]. Une démarche semblable mais plus spécifique à l'industrie de fabrication des pesticides utilisant des NP est présentée par Stone et coll. [118].

2.1.7 Règlementation, programmes, normalisation et guides

À ce jour, aucun gouvernement ne semble posséder de réglementation spécifique en santé environnementale et santé au travail concernant les NP et les PUF. En Europe, les lois et règlements applicables à ces particules sont ceux associés aux matières dangereuses tels REACH, Seveso II et diverses directives environnementales [10]. Aux États-Unis, en plus de l'incertitude scientifique actuelle quant aux propriétés de ces particules, diverses contraintes administratives et légales empêcheraient ce gouvernement, dans un avenir proche, de mettre en place de tels règlements et lois [115, 119, 120]. Toutefois, il existe le programme de participation volontaire de l'EPA – Nanoscale Materials Stewardship Program [121] mais compte tenu du taux de participation et des besoins de confidentialité des entreprises participantes, sa crédibilité est fortement mise en doute [115, 122]. Toutefois, il existe quelques propositions européennes de valeurs limites d'exposition (VLE), une provenant de l'Organisation de Coopération et de Développement Économiques (OCDE), deux du Federal Institute for Occupational Safety and Health (BAuA) de l'Allemagne, quatre de l'Institute for Occupational Safety and Health of the German Social Accident Insurance (IFA) et quatre de la British Standards Institution (BSI) [113, 123, 124]; toutes ces propositions le sont à titre préliminaire à cause de la nature incomplète des informations disponibles. Le NIOSH a aussi fait des propositions préliminaires pour les nanotubes et nanofibres de carbone [125] et le dioxyde de titane [126]. Toutes ces VLE sont en concentration massique à l'exception de deux de l'IFA pour les matières granulaires biopersistantes [113].

Alors que le support financier du gouvernement américain pour la recherche sur la santé associée aux NP est souvent jugé insuffisant [122, 127] par la communauté scientifique américaine, la Commission européenne subventionne de nombreux programmes de recherche tels NANEX et NANODEVICE dans le cadre de son « 7th Framework Programme » [10]. D'autres organismes tels l'Organisation mondiale de la santé (OMS) et l'OCDE s'intéressent au sujet et offrent leur support à plusieurs initiatives [10]. Des travaux de l'OCDE [128] tels le « Report of the Workshop on Risk Assessment of Manufactured Nanomaterials in a Regulatory Context » et la « Preliminary Analysis of Exposure Measurement and Exposure Mitigation in Occupational Settings: Manufactured Nanomaterials » peuvent être consultés sur le site Web de cet organisme².

Le Comité Européen de Normalisation (CEN) via ses comités CEN/TC137 et CN/TC352 et l'Organisation internationale de normalisation (ISO), via ses comités ISO/TC229 et ISO/TC146/SC 2, travaillent à la création de normes concernant les NP. Présentement, parmi celles déjà publiées, deux sont liées à la mesure de l'exposition [129, 130] alors qu'une troisième

² http://www.oecd.org/findDocument/0,3770,en_2649_37015404_1_119666_1_1_1,00.html Consulté le 2011-06-21

présente un processus d'analyse de risque [131], une quatrième, des méthodes de travail sécuritaires [132] et une cinquième, la terminologie et les définitions des nano-objets [133].

Parmi les projets européens en cours qui sont plus spécifiques aux NP, NANODEVICE cherche à concevoir et à mettre au point des appareils portables et faciles à utiliser pour la mesure et la caractérisation des NP³ alors que NANEX vise à produire une liste de scénarios d'exposition aux nanomatériaux manufacturés couvrant leur cycle de vie et incluant les scénarios au travail. Un résumé de la démarche de NANEX est présenté dans une série de documents appelés « Work packages - (WP2-Development of Generic Exposure Scenario Descriptions, WP7-Scientific Integration and Gap Analysis et WP3-Occupational Exposure Scenarios) »⁴ et des exemples de scénarios d'exposition au travail sont présentés sur le même site Web⁵.

³ <http://www.nano-device.eu/> Consulté le 2011-06-21

⁴ http://www.nanex-project.eu/index.php/public-documents/cat_view/43-dissemination-reports/74-wps-reports
Consulté le 2011-06-21

⁵ <http://www.nanex-project.eu/index.php/exposure-scenarios-db> Consulté le 2011-06-21

3. OBJECTIF DE L'ÉTUDE

L'objectif principal de cette recherche était d'évaluer les expositions professionnelles à des PUF dans des écoles de soudage et des alumineries. De plus, la recherche visait aussi à évaluer les niveaux d'exposition chez des producteurs et des utilisateurs de NP.

L'objectif secondaire était d'examiner globalement les capacités d'évaluation des expositions professionnelles aux NP et PUF dans un contexte industriel et de laboratoires.

4. MÉTHODOLOGIE

4.1 Métrologie et stratégies d'évaluation

Deux types d'évaluation ont été principalement effectués durant cette recherche : l'évaluation des concentrations numériques et des distributions granulométriques des NM.

L'évaluation des concentrations de particules fines et ultrafines a été effectuée à l'aide de compteurs de particules (P-Trak, modèle 8525) de la compagnie TSI Inc. Il s'agit de compteurs de particules de condensation portables pour des particules de 20 nm à 1 µm dans une gamme de concentrations de 0 à 500 000 particules/cm³. Cet instrument présente l'avantage d'être facile d'utilisation, transportable et de fournir des informations en temps réel.

La deuxième évaluation concerne la distribution des tailles des particules fines et ultrafines à l'aide d'un impacteur basse pression à détection électrique (Electrical low pressure impactor, ELPI) de la compagnie finlandaise Dekati Ltd. Cet impacteur basse pression à détection électrique en temps réel permet d'analyser les aérosols compris dans la gamme de 7 nm à 10 µm. Ces tailles limites peuvent varier selon la configuration utilisée. Les données de l'ELPI sont exprimées en concentrations normalisées dN/dlogDp. L'ELPI permet aussi de collecter les particules déposées dans l'impacteur pour des analyses de caractérisation microscopique. Trois configurations différentes ont été utilisées dans la présente étude. Le tableau 1 présente les diamètres de coupures pour chaque étage selon les configurations 1) échantillonnage avec étage filtre, 2) échantillonnage sans étage filtre et 3) prélèvement. Ces mesures de granulométrie en temps réel permettront notamment de confirmer et d'évaluer la présence de NM dans les aérosols.

Les P-Trak ont été fournis par le laboratoire d'hygiène du travail de l'Université de Montréal et l'ELPI a été fourni par l'IRSST.

Tableau 1 - Diamètres de coupure (µm) pour chaque étage de l'ELPI en fonction de la configuration utilisée

Configuration	Échantillonnage avec étage filtre	Échantillonnage sans étage filtre	Prélèvement
Étage	µm		
1	5,982	6,351	6,710
2	2,937	3,796	4,010
3	1,861	2,272	2,400
4	1,172	1,524	1,610
5	0,725	0,902	0,953
6	0,433	0,583	0,616
7	0,262	0,321	0,384
8	0,145	0,214	0,263
9	0,070	0,098	0,156
10	0,039	0,050	0,093
11	0,027	0,030	0,055
12	0,018	0,024	0,028

Différentes stratégies d'évaluation ont été utilisées dans ce projet, en fonction de certaines exigences des milieux échantillonnés et des instruments de mesures. Des évaluations en postes fixes et des évaluations appelées « quasi-personnelles » ont ainsi été effectuées pour les deux types de mesures. Les mesures « quasi-personnelles » étant définies dans ce rapport comme des mesures prises le plus près possible des voies respiratoires des travailleurs, par un technicien ou un hygiéniste.

4.2 Les milieux d'études

Le tableau 2 présente la liste des milieux d'études, les types de particules qui y ont été évaluées ainsi que les types de mesures effectués.

Tableau 2 - Milieux d'étude

Description	Type de particules	Mesures effectuées
École de soudage A	PUF	Concentration/Distribution
École de soudage B	PUF	Concentration
Aluminerie	PUF	Concentration/Distribution/MET-EDS
Thermoplastique	PUF et NTC	Concentration
Laboratoire A/production NP	NP aluminium/cuivre	Concentration
Laboratoire B/nanocomposites	NTC	Concentration
Laboratoire C/nanocomposites	NTC	Concentration

PUF : particules ultrafines

NP : nanoparticules

NTC : nanotubes de carbone

MET-EDS : microscopie électronique à transmission couplée à un spectromètre dispersif en énergie des rayons-X

4.2.1 Écoles de soudage

Des évaluations des niveaux d'exposition ont été effectuées dans deux écoles de soudage de la région de Montréal (écoles A et B). Ces évaluations se sont échelonnées sur une période de 16 mois. Pour l'école A, des évaluations de concentration et de distribution en taille de particules ont été effectuées pour les cinq procédés suivants : soudage à l'arc avec électrode enrobée (SMAW), soudage à l'arc avec fil fourré (FCAW), soudage à l'arc sous gaz avec fil plein (GMAW), soudage à l'arc sous gaz avec électrode de tungstène (GTAW) et oxycoupage. Pour l'école B, des évaluations des concentrations de particules ont été effectuées pour les trois procédés suivants : SMAW, FCAW et GMAW. Dans les deux écoles, les procédés de soudage à l'arc se faisaient sous gaz inerte (MIG/TIG) et les étudiants travaillaient dans des cabines d'environ 1m50 par 1m80 équipées d'un système de ventilation locale. Le nombre d'étudiants par groupe était variable mais se situait entre 15 et 25 étudiants. Plusieurs groupes pouvaient aussi travailler en même temps dans des sections différentes des locaux sans qu'il n'y ait de séparation physique entre eux.

Les mesures de concentration et de distribution de la taille des particules ont été effectuées directement dans les cabines des étudiants à une distance de moins de 50 cm de la zone de

soudage. Bien que non personnelle, la méthode d'échantillonnage peut être considérée comme une évaluation quasi-personnelle à cause de l'exiguïté de la zone.

4.2.2 Aluminerie

Deux campagnes de mesures ont été réalisées dans une aluminerie de la province du Québec. Des mesures de concentration et de distribution des tailles des particules ont été effectuées. Deux procédés de production primaire d'aluminium ont été évalués, le procédé Soderberg et celui des anodes précuites. Il s'agit de deux procédés de réduction électrolytique Hall-Héroult. Le procédé Soderberg utilise une pâte de coke de pétrole et de braie placée dans des trémies dont les extrémités sont immergées dans le bain de cryolithe et d'alumine en fusion alors que le second procédé utilise des anodes précuites [134].

L'usine qui a été évaluée dans le cadre de ce projet est en transformation et a débuté le démantèlement des séries Soderberg pour les remplacer par des séries précuites. Les deux types de procédés évalués se trouvent dans des bâtiments contigus séparés par des barrières physiques rendant les procédés indépendants. Les travailleurs ont été regroupés par groupe d'exposition homogène selon les titres de métier. Les conducteurs qui déposent les briquettes, les releveurs de cadres, les employés qui brisent les croûtes des bains électrolytiques, les opérateurs des ponts roulants pressurisés et les employés de maintenance constituent les groupes du procédé Soderberg qui ont été évalués. Les opérateurs des ponts roulants pressurisés, les conducteurs des camions de transport d'anodes (« Berger »), les conducteurs des camions d'assistance (« mules ») et les employés de maintenance constituent les groupes du procédé des anodes précuites qui ont été évalués. Les anodes en carbone du procédé des anodes précuites sont assemblées directement dans l'usine. Dans notre étude, ce département, appelé le scellement des anodes, a aussi été évalué et a été classé en deux sections, le nettoyage des hexapodes (anodes usagées) et le scellement des hexapodes et de la section en carbone. Les travailleurs de ces départements sont les préposés au nettoyage des hexapodes et au scellement. Connexe à ces installations, les deux salles de refroidissement (« cimetièrre ») des anodes usagées ont aussi été étudiées.

Une cartographie des concentrations de particules dans les salles de cuves a été réalisée pour les deux procédés et pour les deux salles de refroidissement des anodes. Des mesures stationnaires représentatives de l'exposition des conducteurs de camions et des opérateurs de pont-roulants ont aussi été effectuées durant des périodes de travail de 1 à 2 heures. Des mesures quasi-personnelles ont été effectuées dans le département de scellement des anodes pour les préposés au nettoyage et au scellement, dans le procédé Soderberg pour les préposés à la maintenance et les employés qui brisent les croûtes des bains électrolytiques ainsi que dans le procédé des précuites pour les employés de maintenance. Toutes ces mesures ont été effectuées durant des périodes de 1 à 2 heures.

Une analyse des PUF a été effectuée sur un microscope électronique en transmission (MET) de marque JEOL et de modèle JEM-2100F dans les deux procédés. Ce microscope est équipé d'un canon à effet de champ (FEG, Field Emission Gun) fonctionnant à 200 kV. Il possède une résolution maximale en imagerie de près de 1 Angstrom. Des filtres en polycarbonate et des grilles d'analyse ont été utilisés sur les cinq étages les plus fins de l'ELPI. Les grilles d'analyse

ont été collées sur les substrats à l'aide d'une colle liquide classique. Les photos des particules ont été acquises sans aucune modification aux grilles ayant servies à collecter les nanoparticules. Des analyses de composition chimique ont aussi été effectuées à l'aide d'un spectromètre rayons-X à dispersion des énergies (EDS, Energy Dispersive Spectrometer) de marque Oxford.

4.2.3 Industrie de transformation des matières thermoplastiques

Des évaluations ont été effectuées dans le centre de recherche d'innovation des matériaux d'une compagnie de transformation de matières thermoplastiques. L'usine évaluée dans le cadre de cette étude n'est pas encore à l'étape de production de matériaux intégrant des NP puisqu'il s'agit d'un centre de recherche dont le but est de développer des produits contenant des nanoparticules pour conférer aux plastiques certaines propriétés d'intérêt comme la conductivité thermique et la résistance. Le centre de recherche est composé de bureaux, d'une salle de réunion, d'un laboratoire pour les contrôles de qualité et de deux salles dont l'une est utilisée pour la fabrication des plastiques. Cette première salle se divise en deux pièces (entreposage et transformation) séparées par une barrière physique non étanche. L'autre salle appelée « piscine » n'est pas utilisée actuellement par le centre de recherche. Les deux salles ne sont pas ventilées mécaniquement alors que le reste des locaux l'est.

Le procédé de transformation testé est une extrudeuse baxis alimentée en granules de polyéthylène. Des fractions de NTC multiparois sont injectées dans la monovis comme additifs au polyéthylène. Les nanotubes Baytubes® Carbon Nanotubes (C150HP) de la compagnie Bayer Material Science (BMS) ont été utilisés [135]. Ces nanotubes agglomérés ont des tailles de plus de 100 micromètres leur conférant selon la compagnie un potentiel d'exposition par inhalation limité [136].

Des mesures d'ambiance ont été effectuées à l'aide de trois P-Trak, model 8525, de la compagnie TSI dans les différents locaux du centre. Des mesures ont été effectuées le lundi matin après plusieurs jours d'arrêt puis de nouvelles mesures ont été effectuées lors du fonctionnement de l'extrudeuse avec et sans NTC. Des mesures stationnaires et quasi-personnelles ont été effectuées.

4.2.4 Laboratoires universitaires producteurs ou utilisateurs de nanoparticules

Des mesures ont été effectuées dans trois laboratoires universitaires de recherche producteurs ou utilisateurs de NP.

Laboratoire A

Le premier laboratoire utilise un procédé de broyage dans l'azote liquide de particules aluminium/cuivre. L'objectif du procédé est de diminuer la taille et l'espacement des particules. Un broyeur de 10 litres opérant par attrition avec un flot continu d'azote liquide a été utilisé. Le broyeur est constitué de billes d'acier inoxydable, de particules et d'azote liquide. Des thermocouples permettent de contrôler la température (-195°C) du broyeur ainsi que le niveau d'azote liquide. L'azote liquide qui s'évapore est envoyé dans une hotte munie d'un filtre à

particules. Un opérateur collecte un échantillon toutes les heures, ce qui nécessite un démontage partiel du broyeur. Les particules de départ ont un diamètre moyen de 100 µm. Après la première journée, les particules sont aplaties mais la taille reste la même. C'est seulement après la deuxième journée que le diamètre moyen diminue pour atteindre une taille de 10 à 20 µm puis de 15 nm après la 3^e journée de broyage.

Des mesures stationnaires de concentrations de particules fines et ultrafines ont été effectuées à proximité du broyeur (< 1m) et à une distance de 3m de celui-ci. Trois journées d'échantillonnage couvrant la totalité du procédé de broyage ont été effectuées.

Laboratoire B

Le deuxième laboratoire est un laboratoire de fabrication de nanocomposites. Plusieurs tâches sont effectuées dans ce laboratoire. Le procédé évalué consiste à mettre en suspension des NTC dans un solvant, le styrène. Le mélange se fait dans une boîte à gants (chambre principale) munie d'une boîte de transfert. Les étapes de pesée des nanoparticules et leur incorporation dans le styrène sont effectuées dans la chambre principale.

Des mesures stationnaires de concentration de particules fines et ultrafines ont été effectuées près de la boîte à gants durant la manipulation des NTC (<1m) et loin de celle-ci (3m) à l'aide de deux P-Trak 8525.

Laboratoire C

Le troisième laboratoire utilise des NTC afin de renforcer et de modifier des propriétés électriques de certains polymères. Les manipulations des nanoparticules dans le laboratoire se font à deux endroits distincts. Les poudres de NTC sont manipulées dans une boîte à gants munies d'un vacuum. Lorsque les nanotubes sont intégrés dans le polymère, les manipulations se font sous une hotte. Une ventilation générale est présente dans le laboratoire. Les nanotubes Baytubes® Carbon Nanotubes multiparoi (C150P) de la compagnie Bayer MaterialScience (BMS) ont été utilisés [135]. Des mesures d'ambiance ont été effectuées à l'aide de deux P-Trak 8525 et d'un DustTrak 8520 dans les deux endroits où sont manipulées les NP. Les concentrations ont été prises à l'intérieur de la boîte à gants et de la hotte de laboratoire durant certaines tâches liées à l'intégration des NP dans le polymère (pesage, manipulation des poudres) et liées à différents tests sur les polymères formés (cassage, polissage, grattage, séchage).

5. RÉSULTATS

5.1 Écoles de soudage

5.1.1 École A

Les concentrations dans l'école A avant que débute les opérations de soudage étaient inférieures à 10 000 particules/cm³. Des concentrations de plus de 50 000 particules/cm³ ont été mesurées pour l'ensemble des procédés (tableau 3 et figure 1). Le procédé d'oxycoupage ayant généré le plus de particules (300 000 particules/cm³ en moyenne) suivi de GMAW aluminium (160 000 particules/cm³), GTAW aluminium (117 000 particules/cm³), FCAW aluminium (116 000 particules/cm³), GTAW acier inoxydable (94 000 particules/cm³), GMAW acier (89 000 particules/cm³) et SMAW (61 000 particules/cm³). Pour un même procédé, des différences de concentrations ont été mesurées en fonction du métal utilisé pour GTAW et GMAW. Dans les deux cas, lorsque l'aluminium était utilisé, des concentrations plus importantes de particules ont été mesurées.

Pour chaque mesure, des profils de concentrations ont été obtenus. Trois de ces profils sont présentés aux figures 2, 3 et 4. Ces profils nous indiquent que les étudiants sont essentiellement exposés à des pics de concentrations. La figure 3, enregistrée durant le procédé GMAW aluminium, indique aussi que le maximum de 500 000 particules/cm³ a été atteint à de nombreuses reprises.

Les évaluations de distribution des tailles des particules, présentées à la figure 5, montrent des différences entre les procédés. Le procédé GMAW étant celui qui a généré les particules de plus grosses tailles et le FCAW ayant généré essentiellement des particules de tailles nanométriques. Toutefois, pour les quatre procédés testés, plus de 60 % des particules étaient de tailles nanométriques et des distributions bimodales ont été identifiées avec le premier mode entre 20 et 30 nm et le second entre 200 et 300 nm.

Tableau 3 - Concentrations moyennes (particules/cm³) mesurées dans les deux écoles de soudage

Procédés	École A	École B
GMAW	Aluminium : 160 000 (7)	-
	Acier : 89 000 (10)	Acier : 92 000 (26)
FCAW	116 000 (6)	114 000 (31)
GTAW	Aluminium : 117 000 (15)	-
	Acier inox : 94 000 (6)	-
SMAW	61 000 (16)	177 000 (14)
Oxycoupage	300 000 (6)	-

(x) : Nombre d'échantillons pour chaque procédé et pour chaque école. Chaque échantillon est une concentration moyenne sur une période variant de 30 min à 2h.

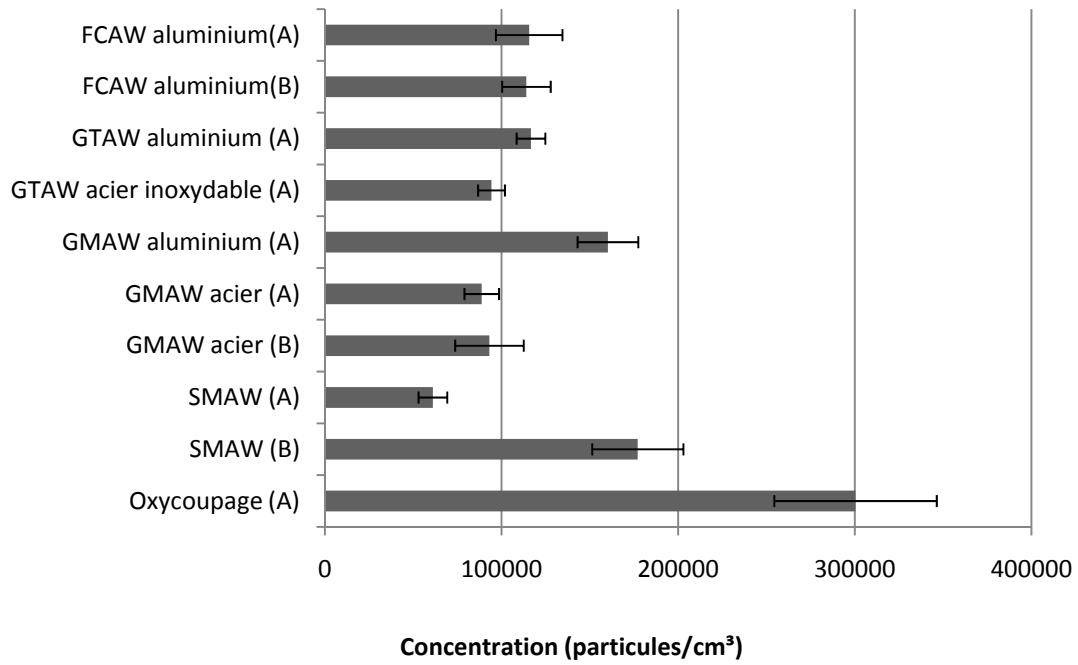


Figure 1 - Concentrations moyennes et erreurs types mesurées avec les P-Trak pour les procédés de soudage des écoles A et B (école indiquée entre parenthèses)

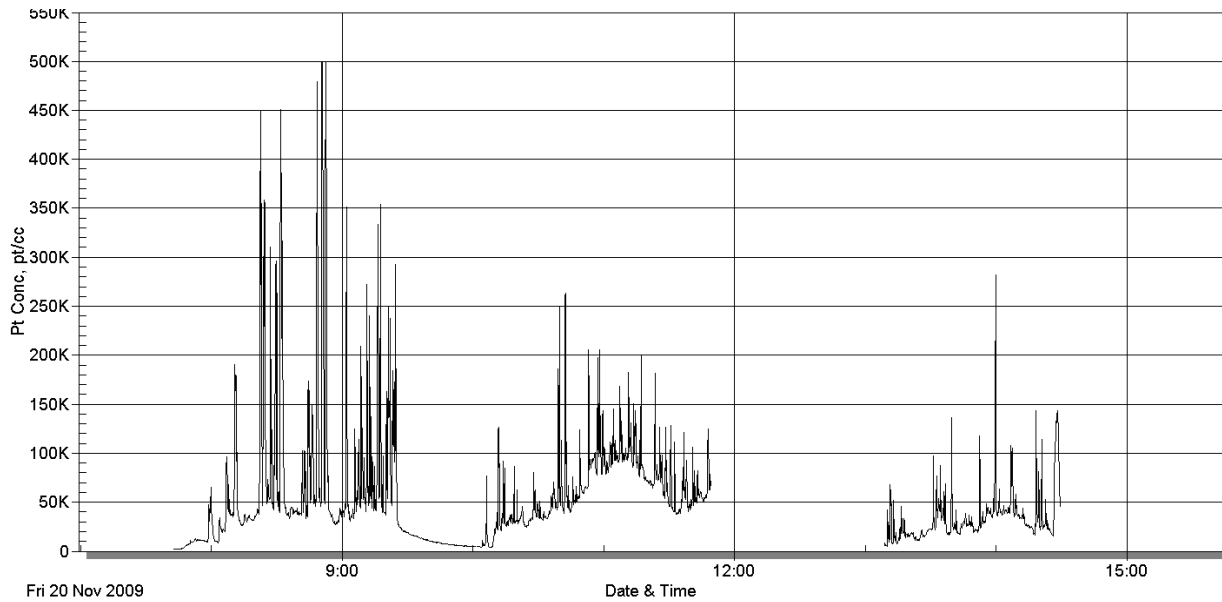


Figure 2 - Profil des concentrations enregistré durant une journée d'échantillonnage pendant le procédé SMAW de l'école de soudage A

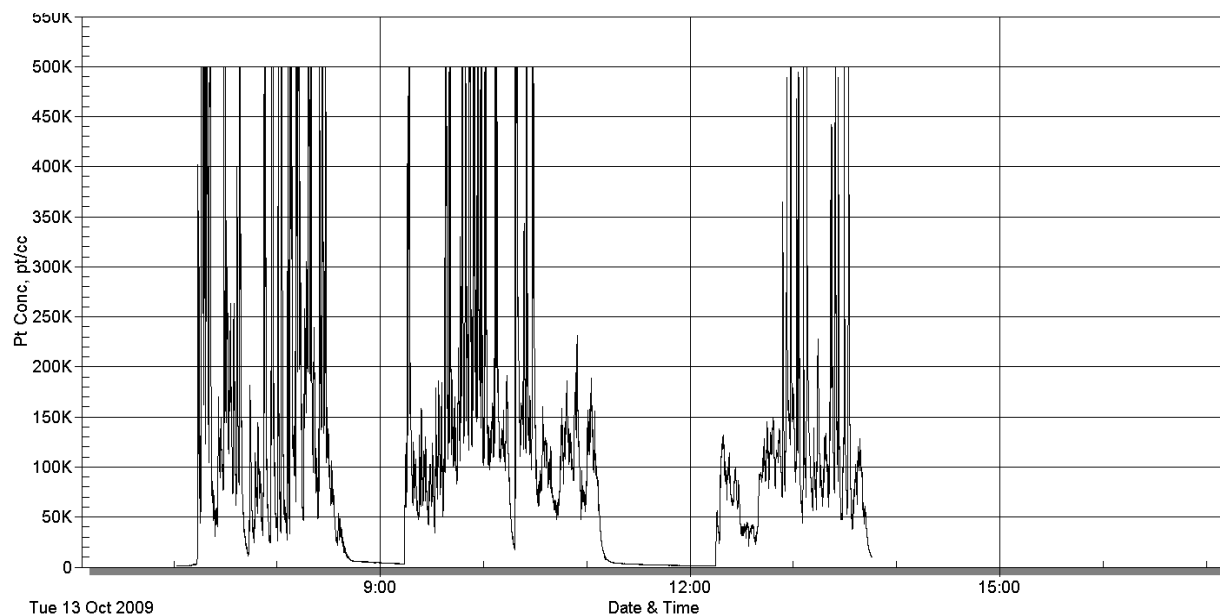


Figure 3 - Profil des concentrations enregistré durant une journée d'échantillonnage pendant le procédé GMAW aluminium de l'école de soudage A

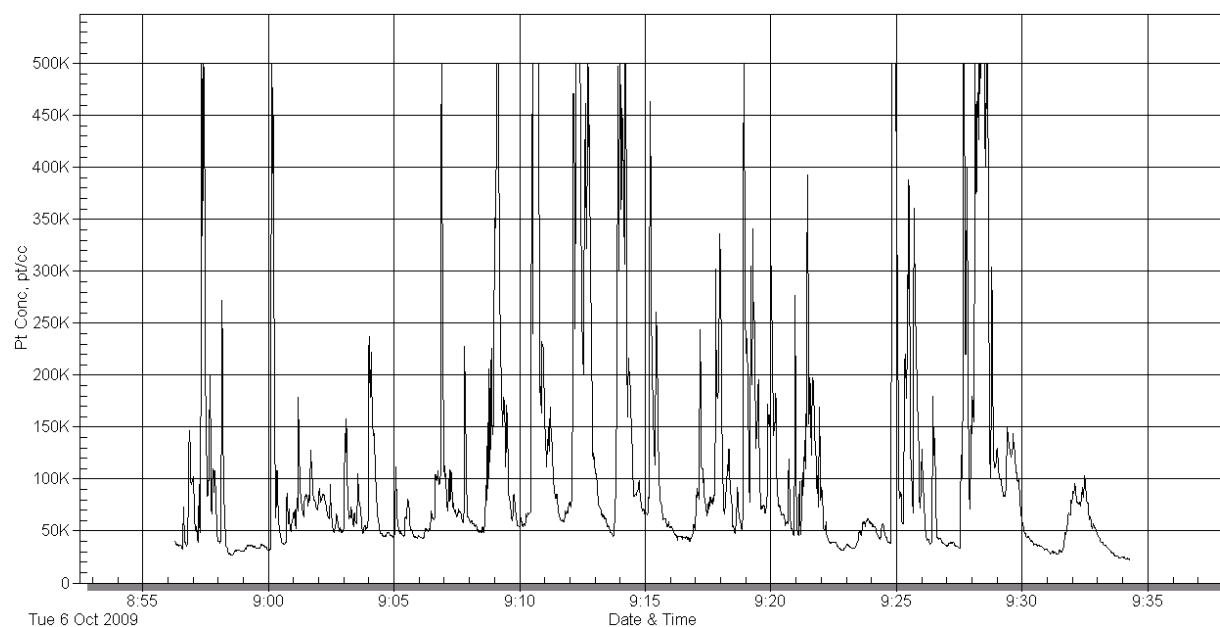


Figure 4 - Profil de concentrations enregistré durant 30 minutes d'échantillonnage pendant le procédé SMAW de l'école de soudage A

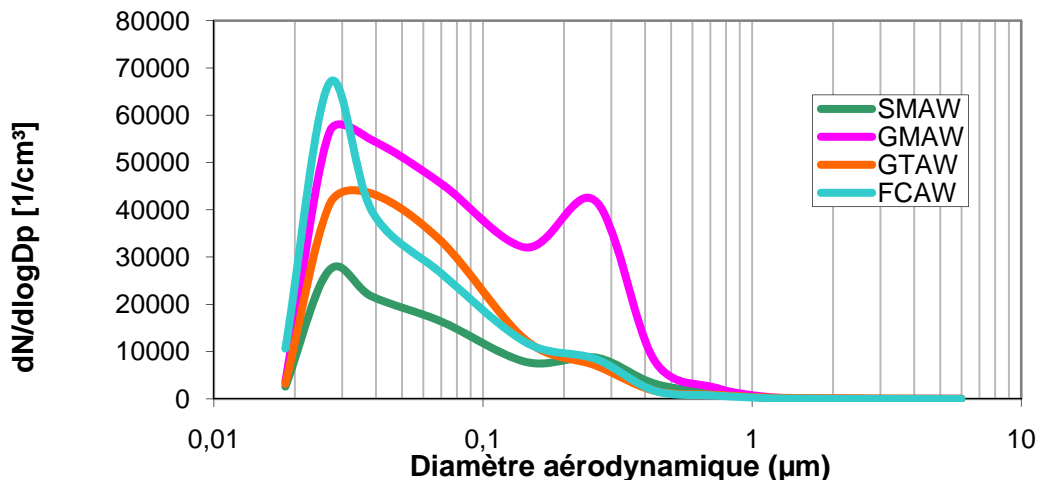


Figure 5 - Distribution de la taille des particules pour les procédés de soudage de l'école A

5.1.2 École B

Les concentrations mesurées dans l'école B avant que ne débute les opérations de soudage étaient inférieures à 10 000 particules/cm³. Des concentrations supérieures à 50 000 particules/cm³ ont été mesurées pour les trois procédés évalués (tableau 3 et figure 1). Contrairement à l'école A, les concentrations mesurées durant le procédé SMAW (177 000 particules/cm³) ont été les plus élevées suivies de FCAW (114 000 particules/cm³) et GMAW acier (92 000 particules/cm³). Les profils des concentrations présentent aussi de nombreux pics de concentration bien que ces pics soient moins marqués pour le procédé SMAW avec des concentrations toujours supérieures à 100 000 particules/cm³ durant les périodes de soudage (voir traits noirs, figure 6).

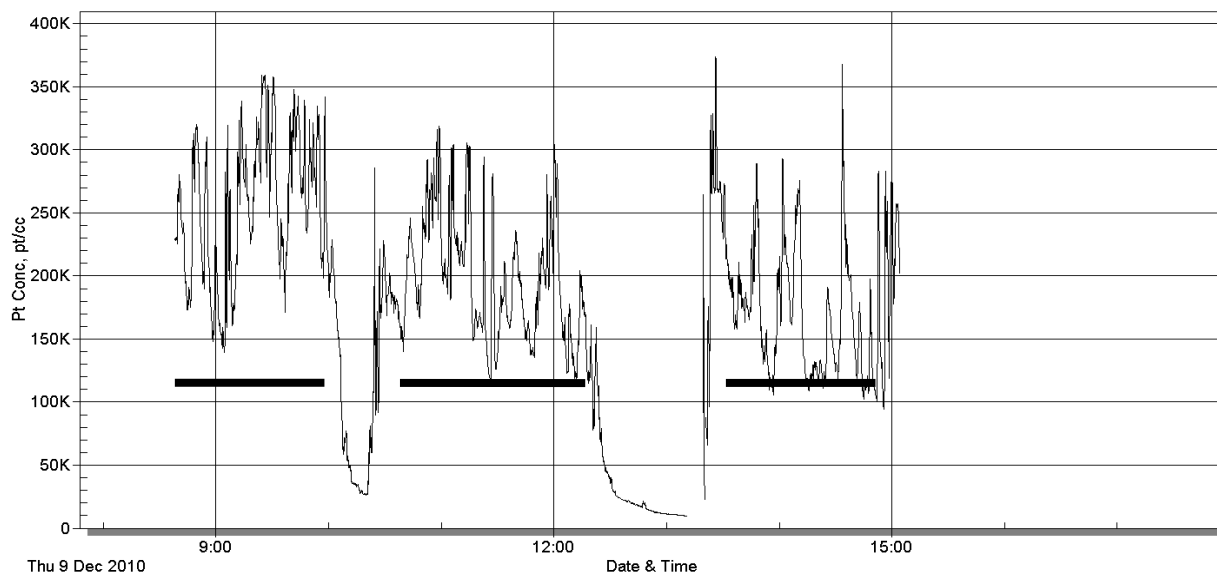
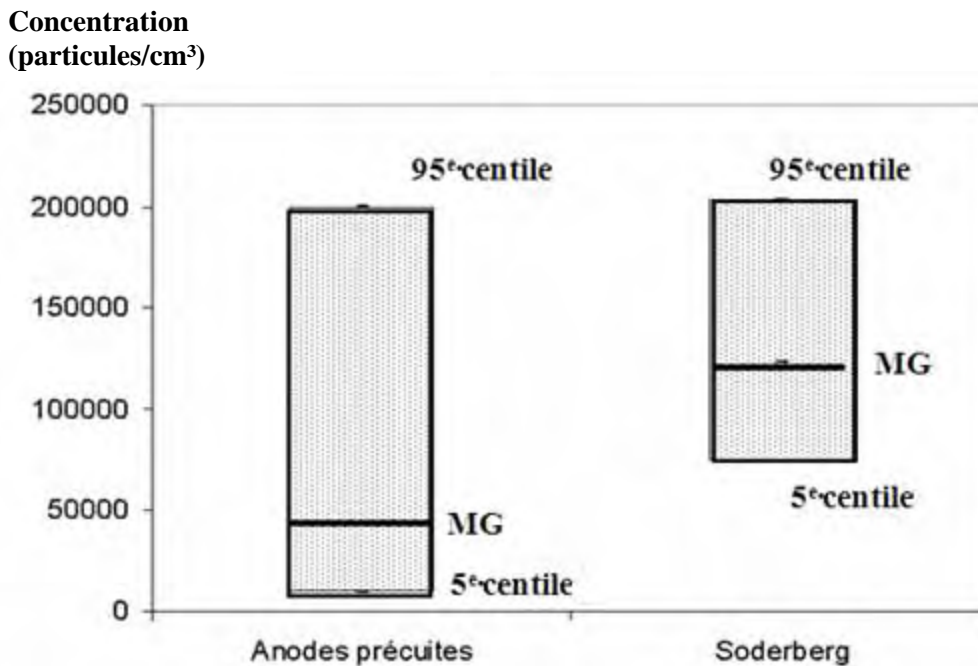


Figure 6 - Profil de concentrations enregistré durant une journée d'échantillonnage dans le procédé SMAW de l'école de soudage B

5.2 Aluminerie

Les concentrations de particules à l'extérieur de l'usine étaient toutes inférieures à 7000 particules/cm³. Les concentrations moyennes de particules mesurées avec le P-Trak lors de la cartographie étaient de 144 000 particules/cm³ dans le procédé Soderberg, de 70 000 particules/cm³ dans celui des anodes précuites et de 238 000 et 44 000 dans les salles de refroidissement des anodes (tableau 4). À noter que dans la salle B de refroidissement des anodes, il y avait des anodes sortant des bains électrolytiques ; il s'agissait d'anodes chaudes. Dans la salle A, il y a avait des anodes qui se trouvaient dans cette salle depuis un minimum de 12 heures ; il s'agissait d'anodes tièdes ou froides. La figure 7 présente les moyennes géométriques (MG) des mêmes mesures d'ambiance pour les deux procédés. La MG du procédé Soderberg y est environ trois fois supérieure à celle des anodes précuites et les 5^e et 95^e percentiles des mesures indiquent une plus grande étendue dans le procédé des anodes précuites, signe d'une plus grande variabilité. L'écart type géométrique (ETG) pour les anodes précuites est d'ailleurs de 2,6 alors que celui du procédé Soderberg n'est que de 1,7.



MG : Moyenne géométrique

Figure 7 - Concentrations de particules dans les procédés Soderberg et anodes précuites

Tableau 4 - Statistiques descriptives des concentrations des particules (particules/cm³) mesurées avec les P-Trak lors de la cartographie des procédés Soderberg et anodes précuites et dans les salles de refroidissement des anodes

	Soderberg	Anodes précuites	Salle A refroidissement	Salle B refroidissement
n	137	205	24	20
Moyenne	144 000	70 000	44 000	238 000
Maximum	450 000	500 000	120 000	500 000
Minimum	7 000	15 000	22 000	76 000
MG	123 000	42 000	37 000	213 000
ETG	1,7	2,6	1,7	1,6

* Les concentrations de bruit de fond étaient inférieures à 7000 particules/cm³

MG : moyenne géométrique

ETG : écart type géométrique

Tableau 5 - Statistiques descriptives des concentrations de particules (particules/cm³) mesurées avec les P-Trak lors des mesures quasi-personnelles dans i) le procédé Soderberg et ii) le procédé des anodes précuites

i		Soderberg				
Métiers	Opérateur pont roulant	Maintenance	Casseur de croûtes	Conducteur Releveur de cadres	Conducteur Briquettes	
N	4	11	3	5	4	
Moyenne	16 000	123 000	186 000	100 000	67 000	
Maximum	22 000	209 000	251 000	131 000	159 000	
Minimum	14 000	53 000	125 000	70 000	14 000	
MG	16 000	113 000	178 000	97 000	47 000	
ETG	1,2	2,0	1,4	1,3	2,7	

ii		Anodes précuites				
Métiers	Opérateur pont roulant	Maintenance	Conducteur « mules »	Conducteur transport d'anodes	Scellement	Nettoyeur d'hexapode
N	3	12	6	5	10	7
Moyenne	29 000	99 000	74 000	17 000	62 000	79 000
Maximum	46 000	217 000	113 000	31 000	131 000	133 000
Minimum	10 000	16 000	28 000	6000	27 000	25 000
MG	24 000	83 000	66 000	14 000	55 000	70 000
ETG	2,2	2,0	1,7	1,9	1,7	1,8

* Les concentrations de bruit de fond étaient inférieures à 7000 particules/cm³

MG : moyenne géométrique

ETG : écart type géométrique

Concernant les mesures quasi-personnelles, les concentrations étaient aussi plus élevées dans le procédé Soderberg que dans celui des anodes précuites. La MG des concentrations pour les travailleurs qui cassent les croûtes des bains électrolytiques était de 178 000 particules/cm³ suivie de celle des employées de maintenance avec 113 000 particules/cm³ puis des releveurs de cadres avec 97 000 particules/cm³. L'exposition des conducteurs de ponts roulants était inférieure aux autres travailleurs dans le procédé Soderberg (tableau 5).

Les conducteurs des transporteurs d'anodes (MG=14 000 particules/cm³) avaient les concentrations les plus faibles du procédé des anodes précuites suivies, par ordre croissant, de celles des opérateurs de ponts roulants pressurisés (MG=24 000 particules/cm³), des travailleurs qui scellent les anodes (MG=55 000 particules/cm³), des conducteurs de « mules » (MG=66 000 particules/cm³), des nettoyeurs d'hexapodes (MG=70 000 particules/cm³) et des employées de maintenance (MG=83 000 particules/cm³).

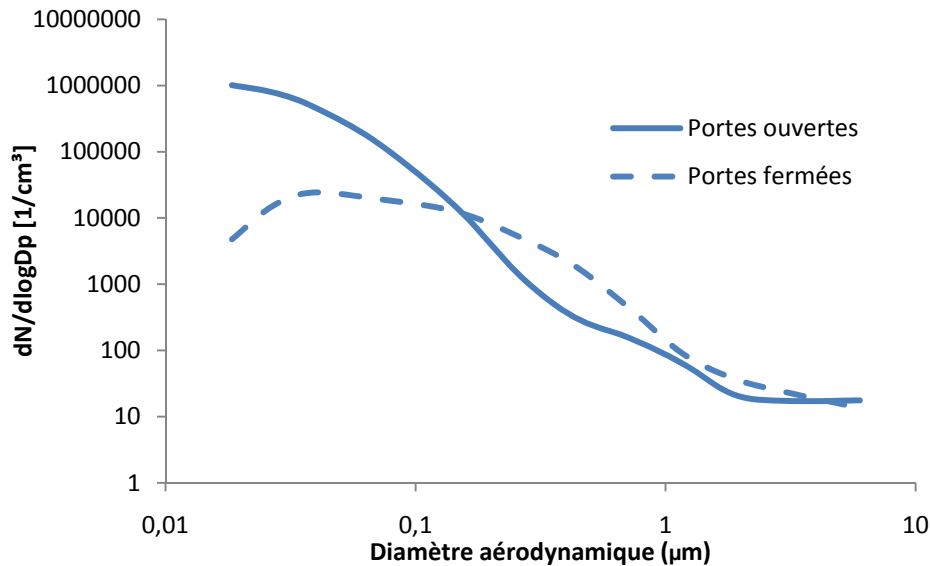
Le tableau 6 présente les proportions de particules mesurées sur chacun des 12 étages de l'impacteur ELPI pour les procédés Soderberg et anodes précuites. Le diamètre aérodynamique moyen des particules collectées dans les deux procédés était inférieur à 30 nm. De plus, de très fortes proportions (>97%) des particules avaient un diamètre aérodynamique plus petit que 98 nm dans les deux procédés.

La figure 8 indique que les fractions fines étaient plus importantes dans le procédé des anodes précuites lorsque les portes étaient ouvertes. De plus, la figure 9 montre des différences au niveau des distributions granulométriques en fonction de la température des anodes dans les salles de refroidissement. Il y a un croisement des courbes qui indiquent que malgré les différences de concentrations mesurées, des différences de distributions granulométriques ont aussi été identifiées. Ainsi, lorsque les anodes sortaient des bains, anodes très chaudes, elles généraient de fortes concentrations de particules dans l'air de taille nanométrique alors que lorsqu'elles étaient froides, des particules de plus grande taille avaient été mesurées (>100nm).

Les résultats des analyses effectuées au MET/EDS sont présentés au tableau 7. Les principaux éléments détectés sont classés par ordre décroissant pour les cinq plus petits étages de l'ELPI. Globalement, Al, Na et F sont les éléments retrouvés le plus souvent dans les analyses et les particules contenant simultanément les éléments Al, Na et F sont les plus communes dans les deux procédés avec des proportions respectives de 69% dans le procédé des anodes précuites et de 54 % dans le procédé Soderberg. Des particules contenant du Ti ont aussi été identifiées avec des proportions de 9% (précuites) et 33% (Soderberg). Notons également la présence d'arsenic dans les deux procédés. De plus, 25% (anodes précuites) et 31% (Soderberg) des particules examinées étaient des fibres et ont été identifiées sur les cinq étages de l'ELPI. Des particules en forme de fibres sont présentées aux figures 10 et 12, elles contiennent les éléments Al et Na (les pics de C, Si, O et Cu sont spécifiques au substrat et à la grille). D'autres particules de forme sphérique ou irrégulière sont présentées aux figures 11, 13 et 14. Ces particules contiennent les éléments Ti (figure 11), Al, F, Na, S (figure 13) et Al, Na, S, As (figure 14).

Tableau 6 - Proportions de particules sur les étages de l'ELPI (échantillonnage sans étage filtre) pour les procédés Soderberg et anodes précuites

Étages « cut-points » en nm	Proportion de particules (%)	
	Soderberg	Anodes précuites
24	42	77
30	32	18
50	19	3
98	4	<1
214	1	<1
321	<1	<1
583	<1	<1
902	<1	<1
1524	<1	<1
2272	<1	<1
3796	<1	<1
6351	<1	<1

**Figure 8 - Comparaison des distributions granulométriques des particules en fonction de l'ouverture des portes des cuves dans le procédé des anodes précuites**

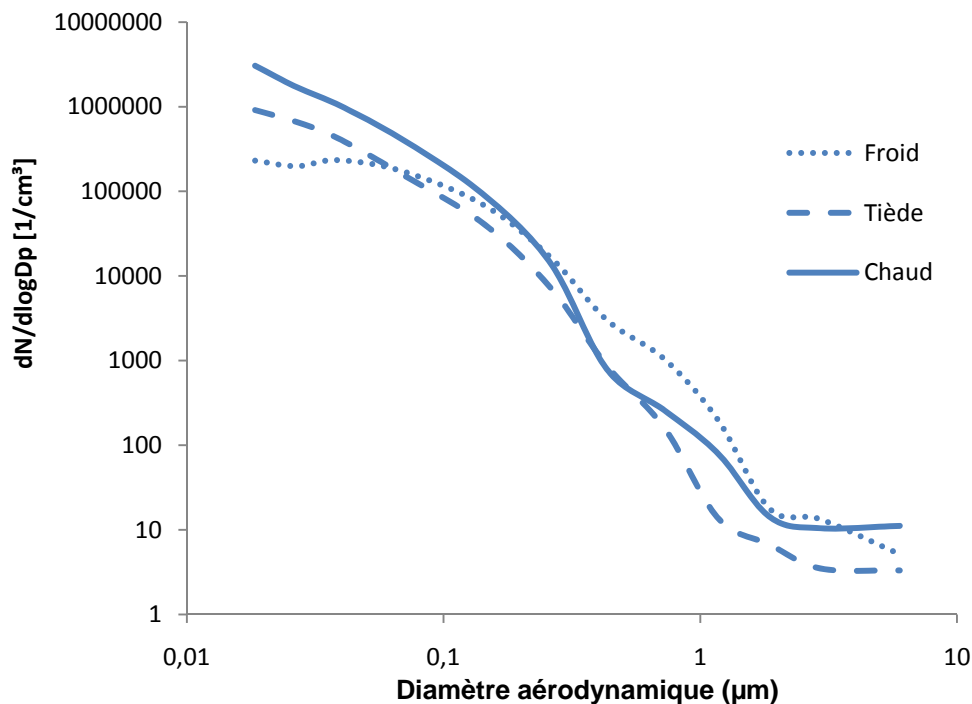


Figure 9 - Comparaison des distributions granulométriques des particules en fonction de la température des anodes dans les salles de refroidissement

Tableau 7 - Principaux éléments ultrafins détectés lors des analyses effectuées au MET/EDS dans les deux procédés d'électrolyse

	ELPI, "cut-points" en nm (montage en mode « prélèvement »)				
	28	55	93	156	263
Soderberg	Ti, Fe, Al, Na, S, K, F, Ca	Al, Na, K, Ti, S, Fe, Ca, F	Ti, S, Fe, Na, Al, K, Na, Ca	Al, Na, F, K, S, Cl, Ti, As	Al, Na, F, S, K, Fe, Ti, As, Cl, V, Au, Pb, Zn
Anodes précuites	Al, Na, F, K, S, Fe, Mn, Ti	Al, Na, F, K, S, Ti, As	Al, Na, F, K, S, Fe, Ti	Al, Na, F, K, Ti, S, Fe, Mn	Na, Al, F, K, S, Ti, As, Cl

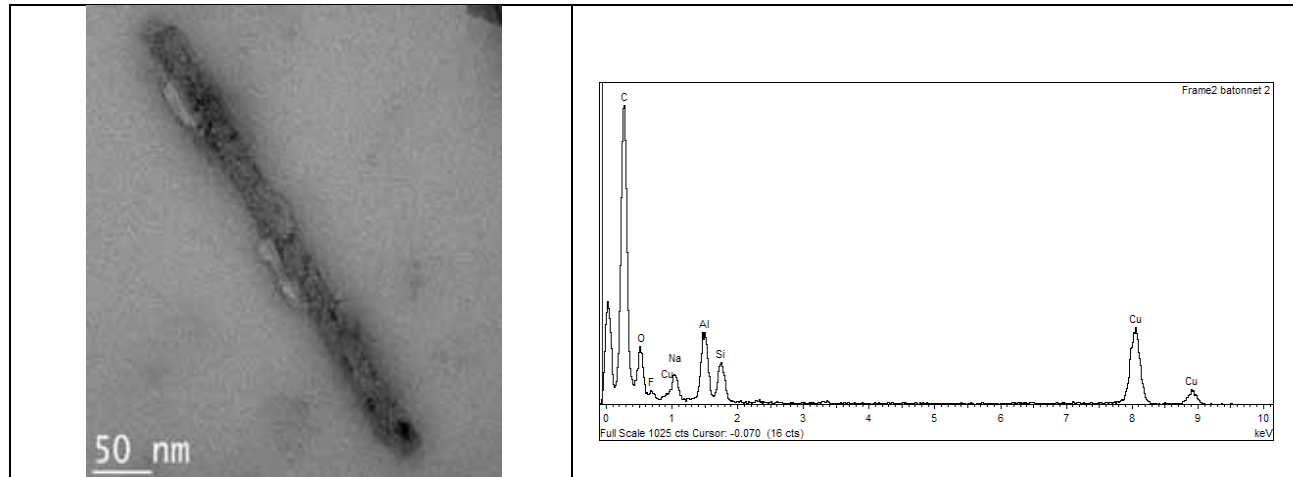


Figure 10 - Échantillon du procédé des anodes précuites sur l'étage 28 nm de l'ELPI

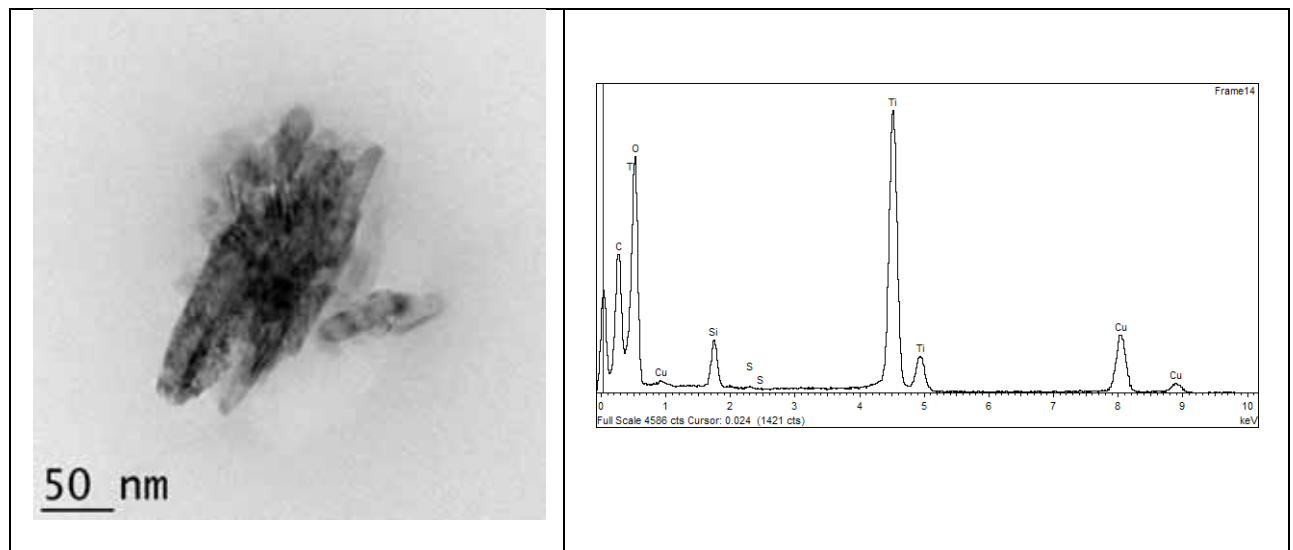


Figure 11 - Échantillon du procédé Soderberg sur l'étage 28 nm de l'ELPI

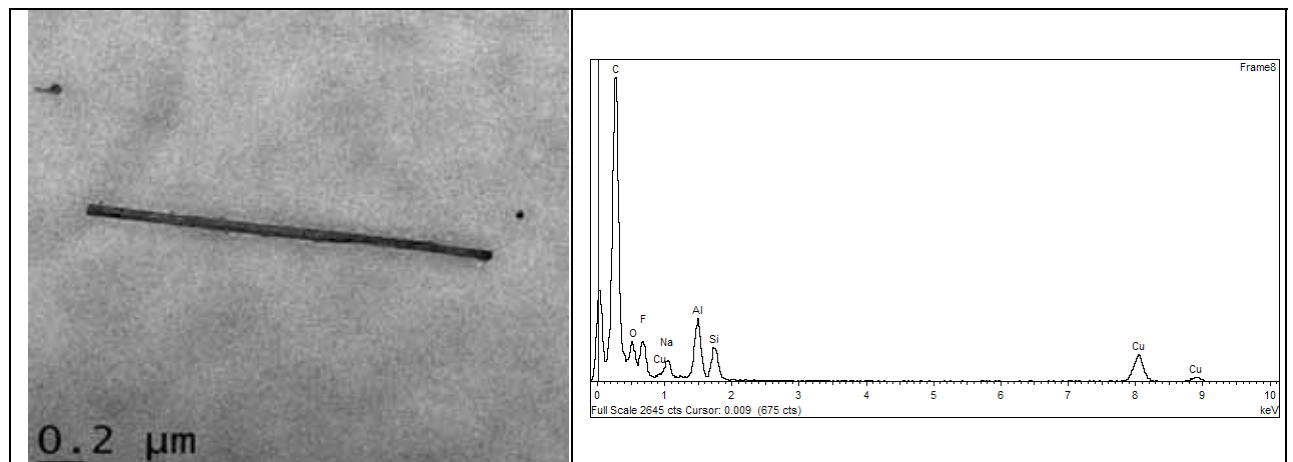


Figure 12 - Échantillon du procédé des anodes précuites sur l'étage 93 nm de l'ELPI

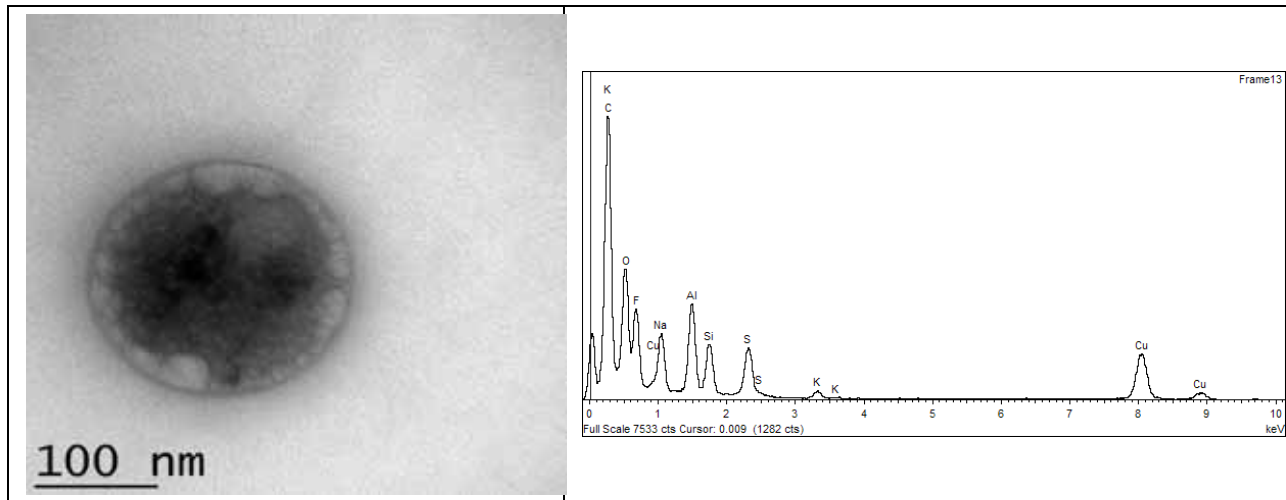


Figure 13 - Échantillon du procédé Soderberg sur l'étage 156 nm de l'ELPI

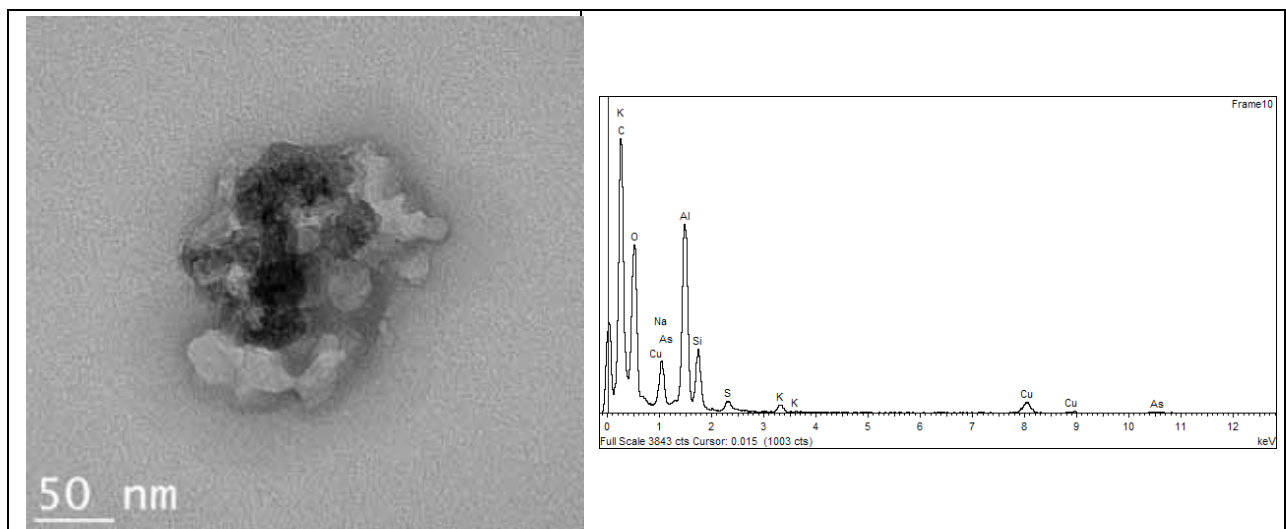


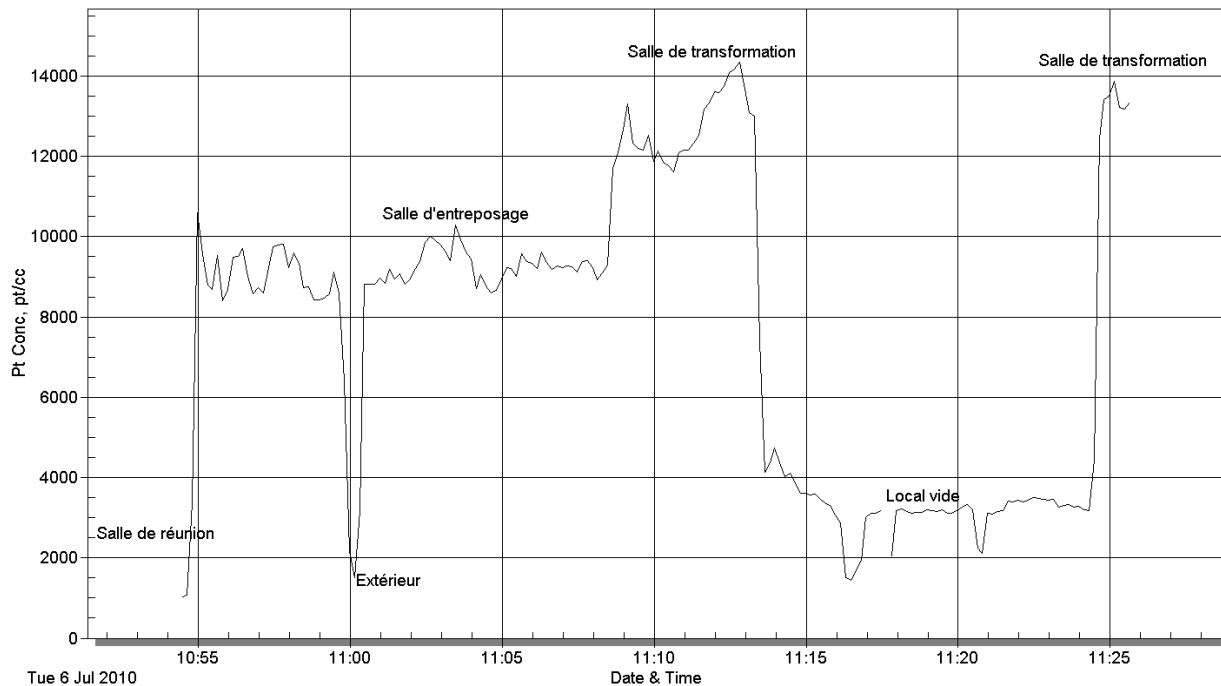
Figure 14 - Échantillon du procédé des anodes précurées sur l'étage 156 nm de l'ELPI

5.3 Industrie de transformation des matières thermoplastiques

Des niveaux importants de particules ont été mesurés même après plusieurs jours d'arrêt de l'installation au niveau des salles d'entreposage et de transformation. Le tableau 8 présente les résultats des concentrations de la cartographie des locaux et indique que celles-ci étaient en moyenne de 8100 (P-Trak#1) et 9160 (P-Trak#2) particules/cm³ dans la salle d'entreposage et de 11 200 (P-Trak#1) et 13 500 (P-Trak#2) particules/cm³ dans la salle de transformation. À titre de comparaison, la concentration à l'extérieur du bâtiment était de l'ordre de 1500 particules/cm³, de 1200 particules/cm³ dans la salle de réunion et de 900 particules/cm³ dans le laboratoire ventilé de contrôle de qualité. La figure 15 présente le profil en continu des concentrations de particules mesurées lors de la visite des locaux avant le fonctionnement de l'extrudeuse.

Tableau 8 - Niveaux moyens de particules dans les salles d'entreposage et de transformation

	Concentrations de particules (particules/cm ³) dans la salle d'entreposage moyenne [min-max] (n)	Concentrations de particules (particules/cm ³) dans la salle de transformation moyenne [min-max] (n)
P-Trak #1	8100 [7800-8900] (8)	11 200 [10 000-12 500] (9)
P-Trak #2	9160 [8500-9500] (8)	13 500 [12 000-14 000] (9)

**Figure 15 - Profil des concentrations de particules mesurées dans les différents locaux du centre de recherche**

Lors du fonctionnement de l'extrudeuse, une augmentation importante des niveaux de particules a été observée dans les salles d'entreposage et de transformation avec des concentrations atteignant les 100 000 particules/cm³ à une distance de 3 mètres de l'extrudeuse. La figure 16 présente les concentrations de particules mesurées de 11h à 15h avec une mise en service de l'extrudeuse à 13h50. Lors de cet enregistrement on peut également constater la diminution des concentrations entre 11h30 et 13h30 résultant d'une aération provoquée (ouverture des fenêtres) des salles d'entreposage et de transformation où les niveaux sont passés de 13 000 à 3500 particules/cm³.

La figure 17 présente l'enregistrement des concentrations quasi-personnelles de particules lors de la préparation des NTC et lors de la mise en service de l'extrudeuse. Il n'y a pas eu de

modification des concentrations de particules lors de la manipulation des NTC alors qu'une nette augmentation des concentrations a été observée lors de la mise en service de l'extrudeuse.

La concentration moyenne de particules mesurée en absence de NTC à une distance d'un mètre de l'extrudeuse était de 288 912 particules/cm³ alors qu'une concentration moyenne de 227 430 particules/cm³ a été mesurée lors du fonctionnement de l'extrudeuse avec les NTC.

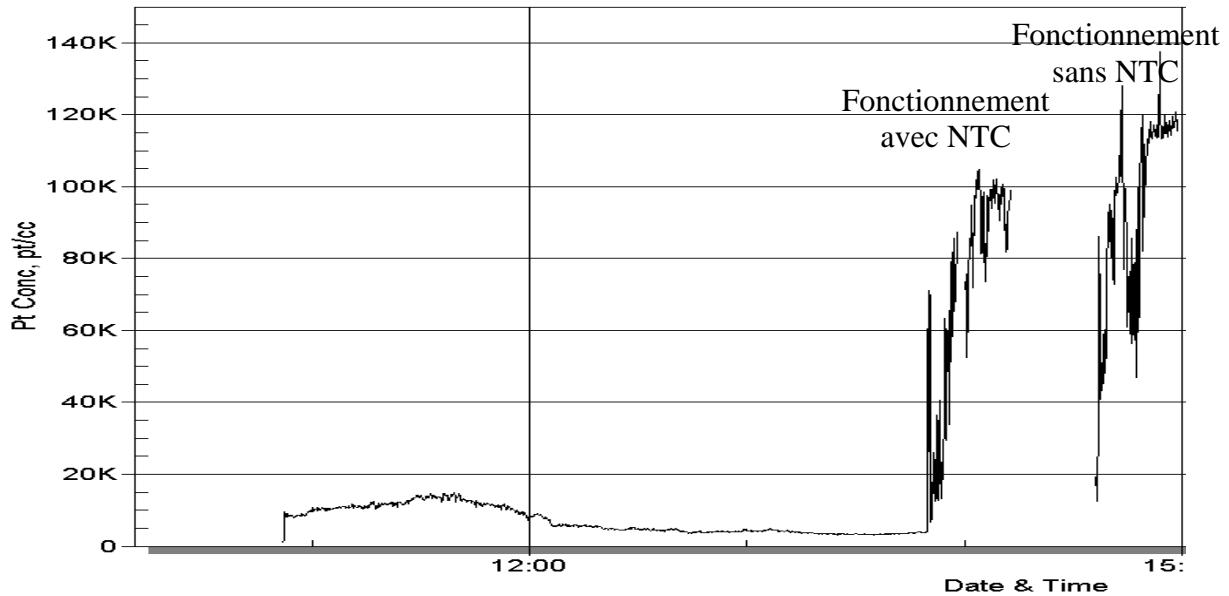


Figure 16 - Concentrations de particules mesurées dans la salle de transformation

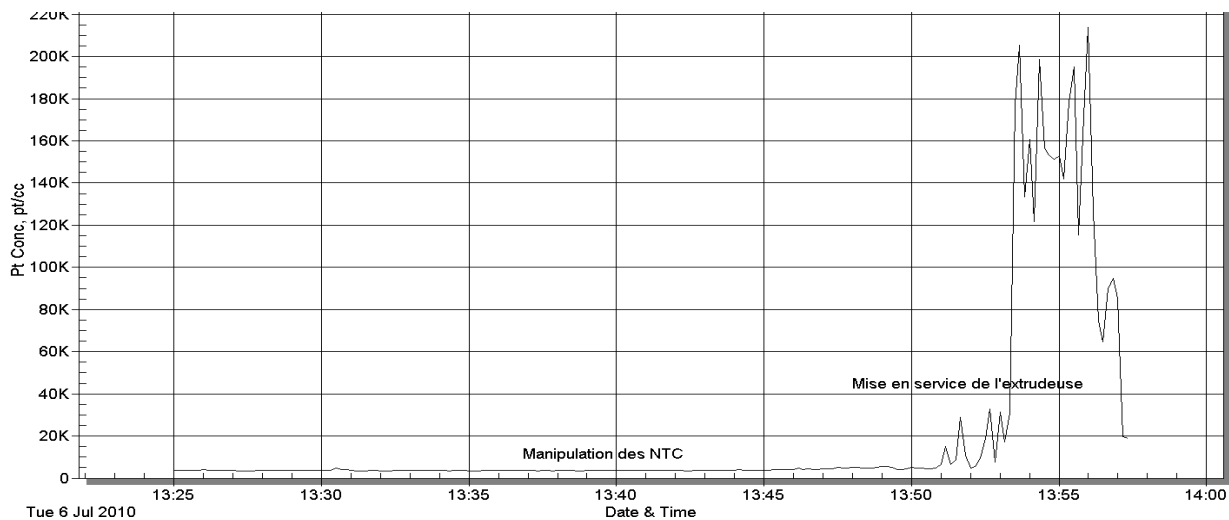


Figure 17 - Concentrations quasi-personnelles de particules mesurées lors de la manipulation des NTC et lors de la mise en service de l'extrudeuse

5.4 Laboratoires universitaires producteurs ou utilisateurs de nanoparticules

5.4.1 Laboratoire A

Les niveaux mesurés dans le procédé de broyage dans l'azote liquide sont faibles et sont identiques ou proches des concentrations bruit de fond du laboratoire (entre 4000 et 6000 particules/cm³). La figure 18 présente les concentrations mesurées durant le broyage, le démontage du broyeur et la manipulation des poudres ainsi que dans le panache gazeux d'azote liquide. Les concentrations les plus élevées ont été mesurées dans le panache gazeux d'azote liquide avec des concentrations supérieures à 10 000 particules/cm³. Des concentrations légèrement supérieures ont aussi été mesurées lors de la 3^e journée d'échantillonnage.

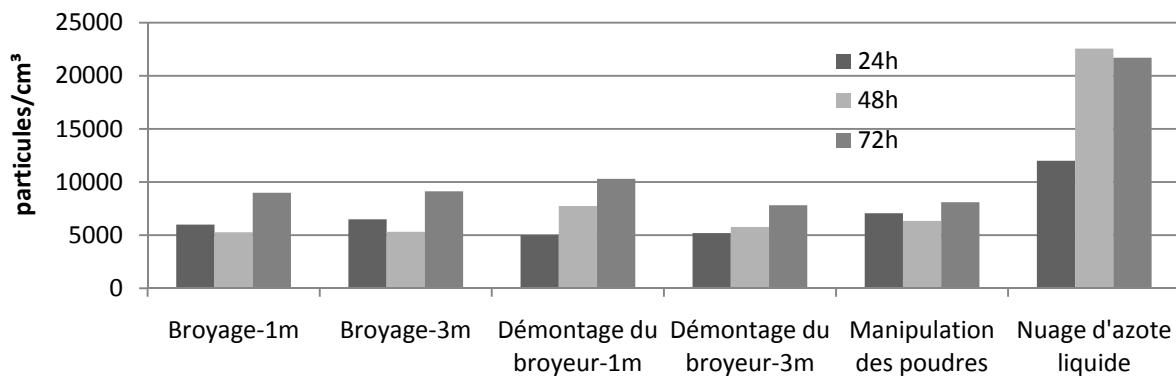


Figure 18 - Concentrations de particules dans le laboratoire de production de nanoparticules aluminium/cuivre (laboratoire A)

La figure 19 présente les profils des concentrations de particules, à proximité du broyeur (i) et à une distance de 3 m (ii), mesurées avec les P-Trak lors de la 3^e journée d'échantillonnage. De courts pics de concentrations sont visibles sur les deux profils lors de chaque prélèvement soit à 10h50, 12h, 13h, 14h, 15h et 16h. Seule l'étape de démontage complet (entre 17h et 17h30) montre des différences entre les deux postes d'échantillonnage avec des pics de concentrations proche de la source alors qu'il n'y en a pas eu à 3 m. Il faut noter que les prélèvements effectués à chaque heure étaient déposés au sol entre les deux zones de mesures. On constate aussi une diminution des concentrations au cours de la journée sur les figures i et ii attribuable à une diminution globale du bruit de fond dans le laboratoire.

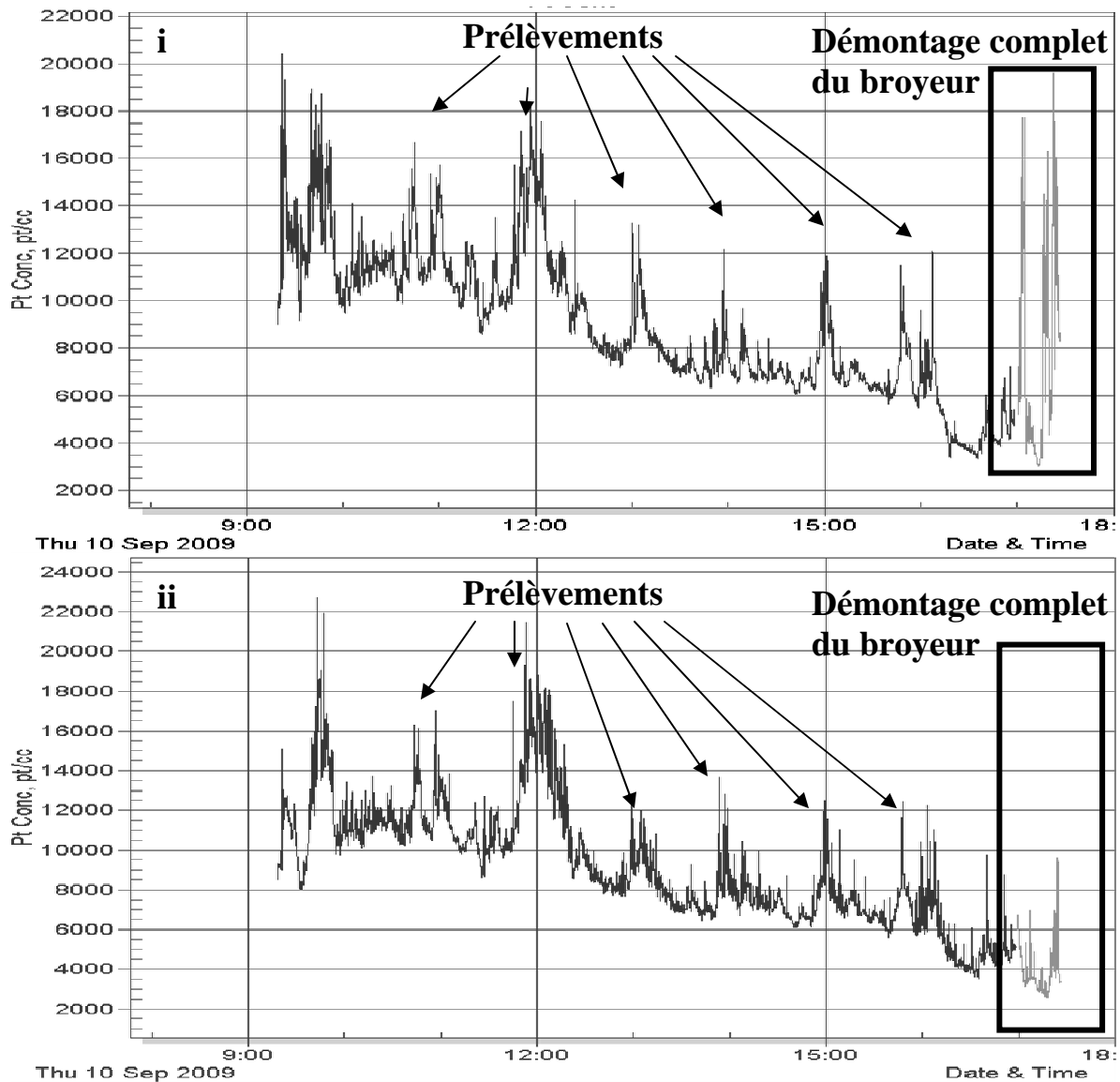


Figure 19 - Profils des concentrations de particules mesurées avec les P-Trak lors de la 3^e journée d'échantillonnage à proximité du broyeur (i) et à une distance de 3 m (ii) (laboratoire A)

5.4.2 Laboratoire B

La figure 20 présente le profil en continu des concentrations de particules mesurées lors de la manipulation des NTC dans la boîte à gants du laboratoire à une distance de 1 m alors que la figure 21 présente les mêmes données à une distance de 3 m. Il n'y a pas de différence significative entre les profils de concentrations alors que les concentrations moyennes pondérées mesurées sont aussi très similaires, soient 3832 particules/cm³ pour la zone proche de la boîte à gants et 3974 particules/cm³ pour la zone plus éloignée. La concentration bruit de fond correspond aux concentrations initiales des figures 20 et 21 soit environ 4000 particules/cm³.

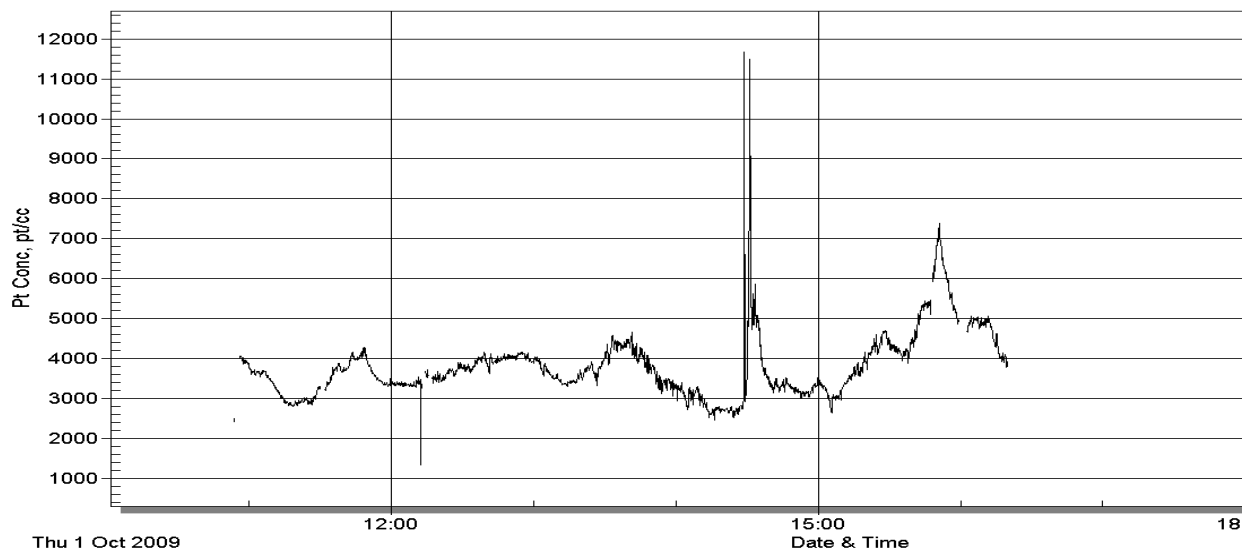


Figure 20 - Concentrations de particules mesurées à une distance de 1 mètre de la boîte à gants durant la manipulation des NTC dans le laboratoire B

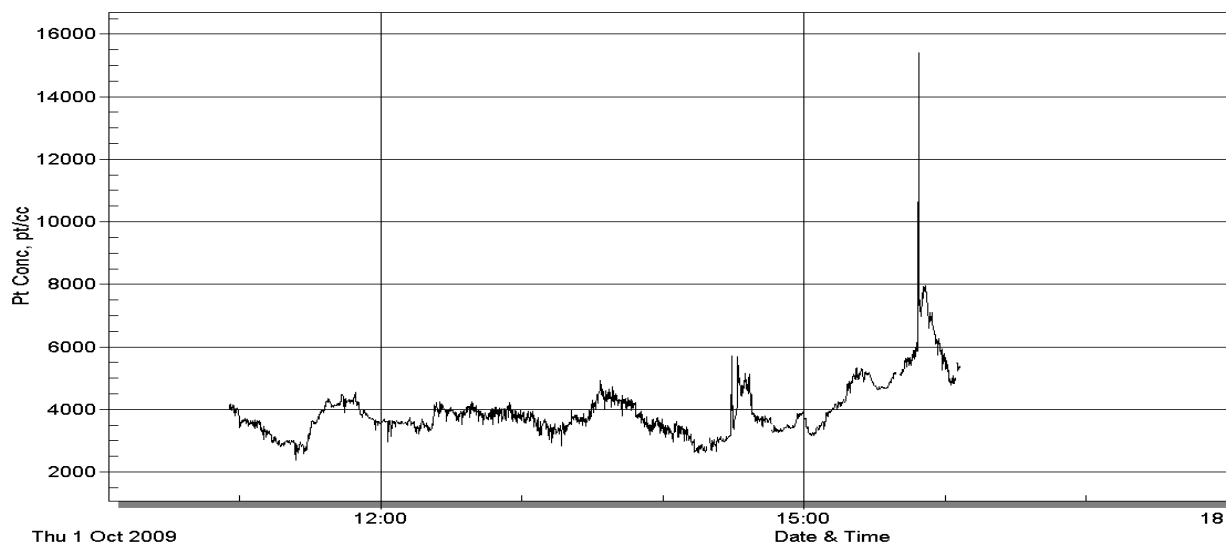


Figure 21 - Concentrations de particules mesurées à une distance de 3 mètres de la boîte à gants durant la manipulation des NTC dans le laboratoire B

5.4.3 Laboratoire C

Les figures 22 et 23 présentent les profils en continu des concentrations de particules (particules/cm³) et d'aérosols (mg/m³) mesurées lors de la manipulation des NTC dans la boîte à gants. Les concentrations de particules dans le laboratoire se situaient à environ 900 particules/cm³ d'air et les concentrations massiques étaient en moyenne de 0,016 mg/m³. Dans la boîte à gants, des concentrations beaucoup plus faibles ont été mesurées soit entre 20 et 30 particules/cm³ d'air et entre 0,001 et 0,005 mg/m³. Aucune augmentation du niveau de

particules n'a été mesurée avec le P-Trak (figure 22) alors que deux pics ont été enregistrés avec le DustTrak lors de la manipulation des NTC (figure 23). Toutefois, ces pics indiquent des concentrations relativement faibles de 0,02 et 0,04 mg/m³.

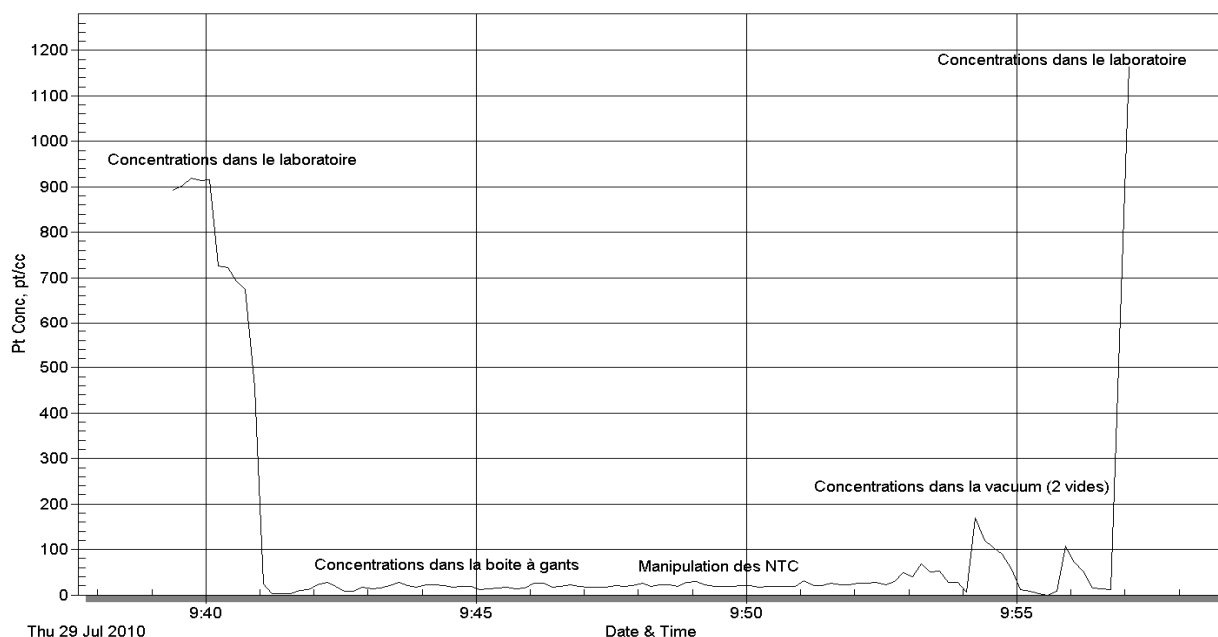


Figure 22 - Concentrations de particules mesurées dans la boîte à gants durant la manipulation des NTC dans le laboratoire C

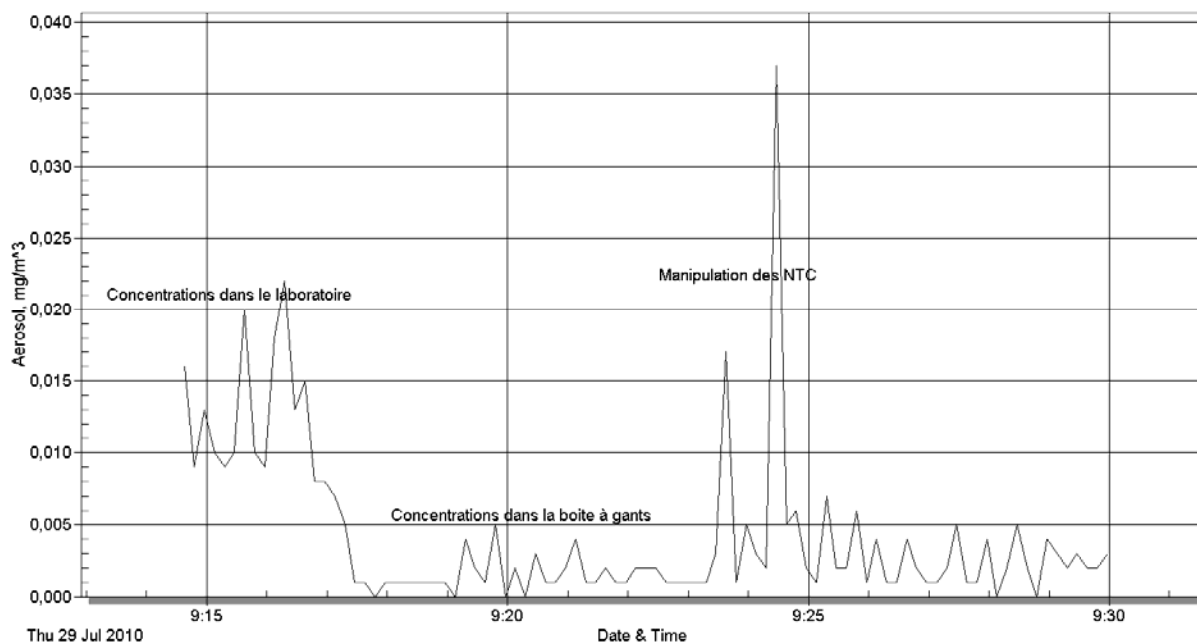


Figure 23 - Concentrations d'aérosols mesurées dans la boîte à gants durant la manipulation des NTC dans le laboratoire C

Les figures 24 et 25 présentent les profils en continu des concentrations de particules (particules/cm³) et d'aérosols (mg/m³) mesurées lors de la manipulation des polymères dans la hotte de laboratoire. Les concentrations de particules et d'aérosols sont similaires à celles mesurées dans le laboratoire soit entre 800 et 1000 particules/cm³ et entre 0,01 et 0,02 mg/m³, respectivement. On note toutefois un pic dans chacune des figures faisant référence à deux tâches distinctes, soit le polissage des polymères pour la concentration numérique (figure 24) et le cassage des polymères pour les concentrations massiques (figure 25).

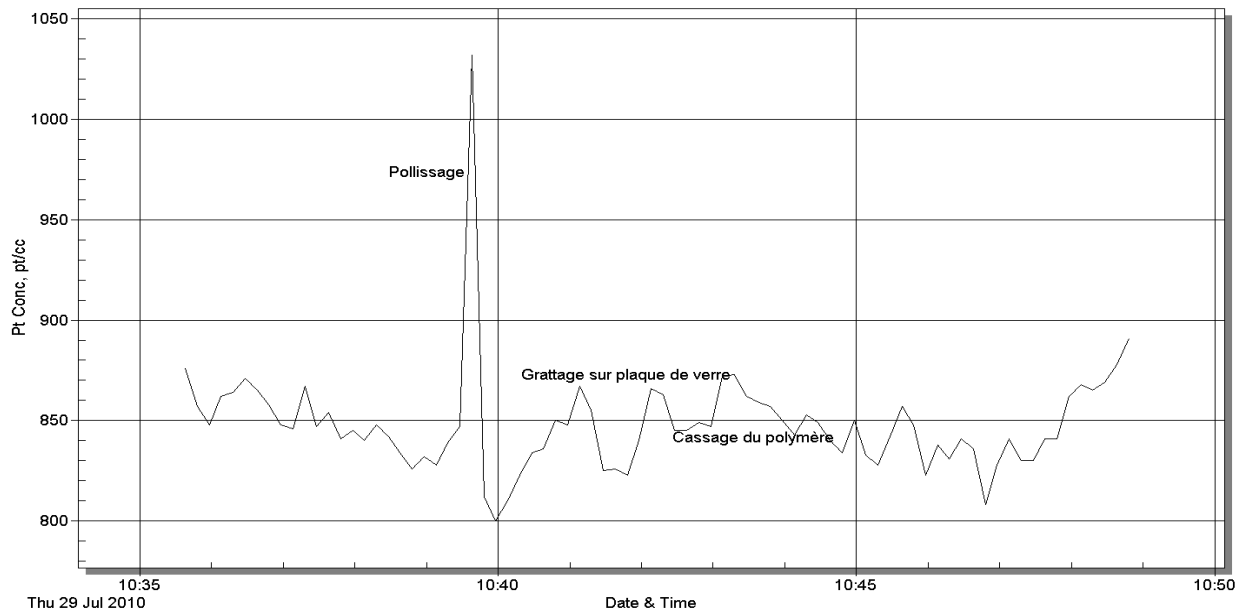


Figure 24 - Concentrations de particules mesurées dans la hotte de laboratoire lors de la manipulation des polymères dans le laboratoire C

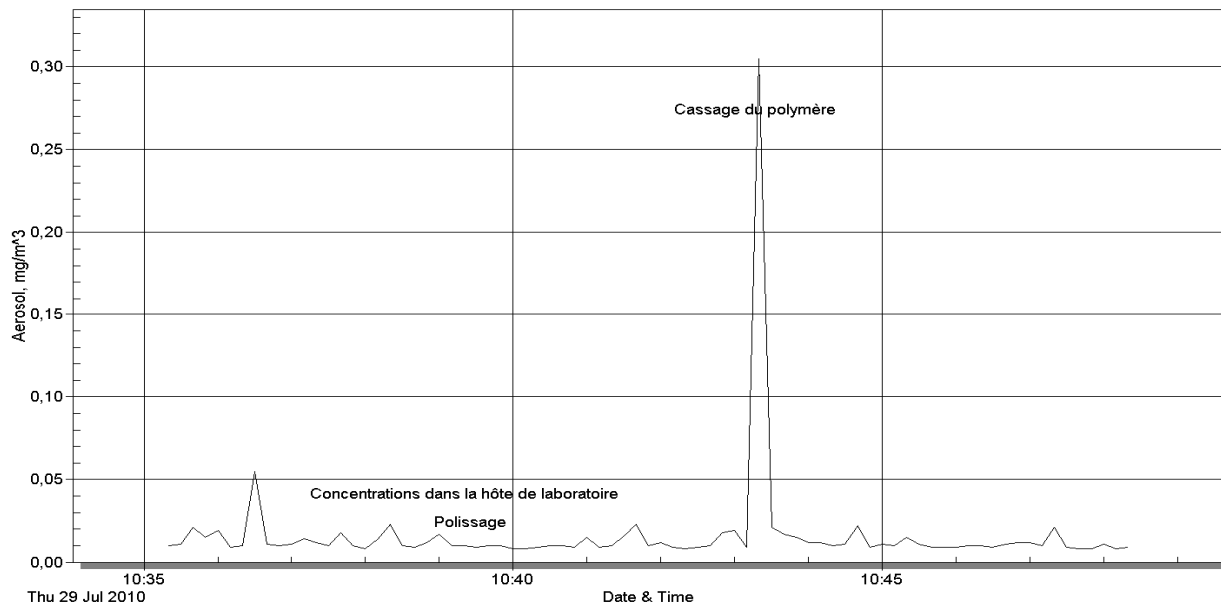


Figure 25 - Concentrations d'aérosols mesurées dans la hotte de laboratoire lors de la manipulation des polymères dans le laboratoire C

6. DISCUSSION

6.1 Écoles de soudage

Les mesures effectuées dans les deux écoles de soudage indiquent que les apprentis soudeurs sont exposés à des niveaux importants de particules (entre 61 000 et 300 000 particules/cm³). Ces particules sont pour la majorité des particules possédant un diamètre aérodynamique inférieur à 100 nm. De plus, les profils de distribution granulométrique des quatre procédés évalués montrent des distributions bimodales avec le premier mode se situant entre 20 et 30 nm et le second entre 200 et 300 nm. Pfefferkorn et coll. [100] ont aussi mis en évidence une distribution bimodale pour un procédé de soudage par friction-malaxage de l'aluminium avec le premier pic à environ 30 nm et le second à 550 nm, mesuré avec un EEPS. Les mêmes auteurs indiquent que deux types de particules se trouvent dans les aérosols de ce procédé : des particules générées mécaniquement par arrachage à la matière et des particules métalliques de condensation, pour la plupart sphérique, de diamètre unitaire de 30 nm. Ces dernières forment d'ailleurs des chaînes de particules agglomérées [100]. Dans notre étude, les procédés utilisés n'entraînaient pas l'arrachage de particules comme dans le procédé de soudage par friction-malaxage. Les deux modes identifiés résulteraient alors essentiellement de l'effet d'agglomération des particules unitaires d'oxydes métalliques formées par nucléation [58]. Une nouvelle étude de caractérisation par MET/EDS utilisant l'impacteur ELPI pour le prélèvement sélectif des particules permettrait de valider cette hypothèse.

Les résultats indiquent aussi que les procédés de soudage et le métal utilisé sont des déterminants importants de l'exposition aux particules fines et ultrafines. D'autres déterminants sont aussi rapportés dans la littérature. Ainsi, au sein du procédé SMAW, Soward et coll. [137] ont démontré que le type d'électrode était un déterminant des concentrations d'exposition aux particules. Hovde et Raynor ont démontré que le voltage utilisé pour le soudage était aussi un déterminant important de l'exposition aux fumées et que les concentrations de particules étaient 3 fois plus élevées à 23,5 V qu'à 16 V pour un procédé de soudage GMAW [23]. Dans notre étude, les étudiants ont été suivis sur plusieurs semaines de travail réparties sur plusieurs mois et durant lesquelles de nombreux exercices étaient effectués. Seul l'environnement de travail, le procédé et le métal d'apport ont été contrôlés mais différents voltages, différentes électrodes (p. ex. E7018, E4918, E6011 pour SMAW) ou encore différents types de fil-électrodes pouvaient être utilisés par les étudiants. Ces paramètres n'ont pas pu être contrôlés dans le cadre de cette étude. Ces paramètres non considérés pourraient expliquer en partie les différences obtenues pour les concentrations du procédé SMAW entre les deux écoles, soit 61 000 particules/cm³ pour l'école A et 177 000 particules/cm³ pour l'école B. En revanche, dans nos mesures, des concentrations très proches ont été mesurées dans les deux écoles pour les procédés FCAW et GMAW acier avec des concentrations de 116 000 (école A) et 114 000 particules/cm³ (école B) pour le premier procédé et de 89 000 (école A) et 92 000 (école B) particules/cm³ pour le deuxième procédé. Ces résultats suggèrent que malgré les paramètres non contrôlés évoqués précédemment, le procédé lui-même apparaît comme un déterminant important de l'exposition. Schoonover et coll. [138] ont démontré que les expositions aux fumées métalliques de soudage des travailleurs effectuant les procédés GMAW et SMAW étaient plus importantes que celles du procédé GTAW. Ces mesures ont été effectuées en unité massique avec des cassettes 37 mm alors que les mesures effectuées dans notre étude ne considéraient que les concentrations en

nombre de particules ayant des diamètres inférieurs à 1 µm. Ces différences conceptuelles ne permettent pas une comparaison entre les deux méthodes de mesure mais suggèrent des différences en fonction de celles-ci.

Quatre profils de concentrations ont été présentés dans cette étude (figures 2, 3, 4 et 6). Les résultats indiquent que les apprentis sont exposés à des pics de fortes concentrations de particules lors des activités de soudage. Une différence a toutefois été notée entre les profils de SMAW des écoles A et B. En effet, les concentrations dans l'école B restent à des niveaux relativement élevés, supérieurs à 100 000 particules/cm³, entre les activités de soudage. Ceci pourrait être le reflet d'une ventilation locale insuffisante dans cette école, expliquant alors en partie les différences obtenues pour les concentrations du procédé SMAW. Toutefois, de manière générale, les pics de concentrations indiquent une bonne efficacité des installations de ventilation locale puisque les pics de concentrations sont de courte durée. Ceci implique que s'il y a mise en place d'un programme de protection respiratoire, il devrait se focaliser directement sur les périodes de soudage. Le P-Trak et l'ELPI sont des instruments à lecture directe avec une très bonne vitesse de réponse, permettant de caractériser précisément ces pics. Toutefois, à plusieurs reprises, les résultats sous-estimaient l'exposition réelle puisque plusieurs pics de concentrations de particules dépassaient la limite de l'instrument de 500 000 particules/cm³. D'autres auteurs ont reconnu l'importance de procéder à des évaluations des expositions aux fumées de soudage avec des instruments à lecture directe afin de caractériser ces pics [138].

Finalement, les données présentées dans cette étude permettent de caractériser les expositions des apprentis aux particules fines et ultrafines et de mieux comprendre les différents déterminants de ces expositions professionnelles. Ces données sont d'autant plus importantes que des études épidémiologiques suggèrent que les apprentis soudeur peuvent développer des symptômes respiratoires précoces, signe précurseur de la possibilité de développer un asthme professionnel [139].

6.2 Aluminerie

Les résultats confirment la présence majeure de particules à l'échelle nanométrique dans les deux procédés de production d'aluminium. En moyenne, le procédé des anodes précuites génère moins de particules que le procédé Soderberg bien que des niveaux importants de particules aient été mesurés durant des activités spécifiques comme celles du changement des anodes. De plus, des concentrations importantes de particules ont aussi été mesurées dans les salles de refroidissement des anodes et dans les procédés de fabrication des anodes précuites avec des concentrations atteignant 500 000 particules/cm³. Ces résultats indiquent qu'il est important de considérer les expositions professionnelles dans ces salles. Nous avons aussi démontré dans cette étude que les travailleurs les plus exposés étaient ceux qui cassaient manuellement les croûtes au dessus des bains d'électrolyse. Gylseth et coll. [95] indiquaient déjà que ces travailleurs étaient exposés à des niveaux importants de particules fibreuses sans toutefois les quantifier en terme de nombre de particules.

L'évaluation de la distribution granulométrique confirme la présence majeure de PUF dans ce milieu de travail. Nos résultats indiquent que plus de 90 % des particules sont à une échelle nanométrique donc inférieure à 100 nm. Ces résultats concordent avec des mesures effectuées

avec des SMPS dans d'autres études [17, 19]. Plus spécifiquement, Thomassen et coll. [19] ont rapporté que les diamètres de mobilité électrique étaient environ de 40 nm dans le procédé Soderberg et de 20 nm dans celui des anodes précuites.

Plusieurs déterminants de l'exposition aux PUF ont été identifiés dans cette étude. Les particules les plus fines se retrouvent ainsi en fortes concentrations proches des cuves, lorsque les portes sont ouvertes et/ou lors de la manipulation des anodes chaudes. Ces résultats confirment que plus le temps de vie des particules augmente, plus elles se rassemblent par agglomération donc croissent en taille alors que la concentration globale numérique diminue. Ces phénomènes sont connus mais ne sont encore que peu documentés en milieu de travail. Finalement, la compréhension de ces déterminants est essentielle afin de procéder à des évaluations des expositions professionnelles à des PUF puisque l'emplacement des prélèvements et la vitesse de réponse des instruments deviennent alors des éléments cruciaux de ces évaluations.

Les études de microscopie (MET/EDS) présentées dans ce rapport ne concernent que les fractions fines et ultrafines de l'aérosol, elles ne sont donc pas représentatives de l'exposition globale des travailleurs. De plus, les éléments C, Si, O et Cu n'ont pas pu être évalués puisqu'ils font parties du bruit de fond (substrat et grille d'analyse). Toutefois, l'étude de MET/EDS indique que les travailleurs sont exposés majoritairement à des particules contenant les éléments Al, Na et F avec des proportions de 69 % (anodes précuites) et de 54 % (Soderberg). Ces résultats sont en accord avec l'étude de Höflich et coll. [140] qui indiquait que le sodium β -alumina ($\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$) et la cryolite (Na_3AlF_6) étaient les oxydes et les fluorures les plus présents dans les alumineries. D'autres compositions similaires ont été rapportées dans les études de Gylseth et coll. [95] et de Thomassen et coll. [19].

Plusieurs particules de formes fibreuses ont été identifiées lors de l'évaluation par MET. Les proportions de fibres étaient de 25 % dans la procédé Soderberg et de 31 % dans celui des anodes précuites, ce qui correspond au taux de 30 % évoqué par Thomassen et coll. [19]. Certaines de ces particules ont été identifiées dans le procédé des anodes précuites lorsqu'il n'y avait pas de changement d'anodes en cours, suggérant là encore que les travailleurs peuvent être exposés à ces fibres dans toutes les salles de cuves et à tous moments. Gylseth et coll. [95] rapportaient déjà que des concentrations importantes de fibres allant de 9 à 720 fibres/cm³ avaient été mesurées dans les procédées Soderberg et anodes précuites. Ces fibres étaient décrites comme ayant des tailles inférieures à 0,1 μm de diamètre et plus courtes que 5 μm . Voisin et coll. [141] ont aussi confirmé la présence de fibres courtes d'aluminium (avec des longueurs moyennes de 1 à 2 μm) dans le liquide broncho-alvéolaire de quatre travailleurs d'aluminerie, et les auteurs considéraient ces fibres comme différentes formes d'oxydes d'aluminium. Ces mêmes auteurs [141] indiquaient également que ces fibres étaient fortement biopersistantes dans les voies respiratoires puisqu'elles ont été retrouvées dans les échantillons biologiques plus de cinq ans après la fin de l'exposition. Notre étude a démontré que ces fibres peuvent avoir des diamètres aérodynamiques dans l'échelle nanométrique puisque plusieurs fibres ont été observées par MET dans les étages les plus fins du ELPI.

Finalement, les forts taux de Ti observés et la présence d'arsenic dans les échantillons sont des éléments nouveaux. Höflich et coll. [140] indiquaient déjà la présence d'oxydes de Ti lors de leur caractérisation des poussières des salles de cuves. Toutefois, les proportions étaient

nettement inférieures à celles obtenues dans cette étude. Ces différences pourraient s'expliquer par le fait que seules les fractions fines et ultrafines des aérosols ont été considérées dans cette étude. Le faible nombre de particules analysées par MET/EDS (environ 170 particules) et le choix aléatoire des particules fait par le technicien qui a réalisé les analyses pourraient aussi avoir introduit des biais de sélection. Puisque notre étude est la première à avoir effectué une analyse par MET/EDS en utilisant une présélection des fractions fines et ultrafines de l'aérosol, de nouvelles études sont nécessaires afin de confirmer ces résultats.

6.3 Industrie de transformation des matières thermoplastiques

Les résultats indiquent la présence majeure de particules fines et ultrafines dans le procédé d'extrusion étudié. Les niveaux importants de particules mesurés alors qu'il n'y avait pas eu de fonctionnement, ainsi que l'augmentation progressive et importante des concentrations présentée dans les figures 16 et 17 résultent d'un manque de ventilation générale dans les salles d'entreposage et de transformation. L'aération provoquée des locaux (ouverture des portes et fenêtres) sur une durée approximative de deux heures a d'ailleurs fait diminuer les concentrations pour arriver à des niveaux proches des concentrations extérieures.

L'évaluation de l'exposition des travailleurs lors de la manipulation des NTC n'a pas montré d'augmentation des concentrations mesurées avec les P-Trak. Ceci s'explique probablement par le fait que les NTC utilisés se présentent sous la forme d'agglomérats de grosses dimensions (>100 micromètres), qui sont largement supérieurs à la limite de détection supérieure du P-Trak (1 micromètre). Il est alors possible que des niveaux importants de particules de plus grandes tailles puissent être mesurés par des méthodes massiques. Des mesures massiques sont d'ailleurs proposées par le NIOSH pour évaluer les expositions aux nanotubes et nanofibres de carbone, basées sur la méthode de mesure des particules diesel (méthode NIOSH 5040) [125]. Toutefois, il n'existe pas de méthode équivalente à l'IRSST bien qu'un document synthèse du Programme minier d'évaluation des émissions de diesels (PMEED) ait été publié en 2001 sur le sujet [142].

Des niveaux de plus de 200 000 particules/cm³ d'air ont été mesurés lors de la mise en marche de l'extrudeuse (1 mètre) avec ou sans nanotubes. Des auteurs rapportent des expositions à des mélanges complexes de vapeurs et de fumées lors de différents procédés dans l'industrie de la transformation des matières plastiques [143-145]. On y retrouve notamment des hydrocarbures à chaîne courte (C2-C6), à chaîne longue (C9-C11) ainsi que des hydrocarbures aromatiques et cycliques [144]. Forrest et coll. [143] indiquent aussi que les procédés d'extrusion sont des procédés qui génèrent d'importantes quantités de fumées en comparaison des procédés de moulage par injection. Toutefois, il n'existe pas, à notre connaissance, d'étude spécifique sur les expositions des travailleurs de ce secteur aux PUF. Les données préliminaires présentées dans ce rapport constituent ainsi des informations nouvelles.

6.4 Laboratoires universitaires producteurs ou utilisateurs de nanoparticules

6.4.1 Laboratoire A

Les niveaux mesurés dans ce laboratoire sont faibles et sont bien en dessous des niveaux rapportés dans d'autres procédés de synthèse de nanoparticules qui peuvent atteindre des concentrations de 106 000 particules/cm³ [64]. Le procédé étudié est un procédé clos et le broyage est effectué dans l'azote liquide, ce qui limite grandement la pulvérencence des particules et qui explique que les niveaux de particules soient relativement stables et similaires aux deux postes d'échantillonnage. On note toutefois de légères augmentations des concentrations de particules au cours de l'expérimentation pour l'ensemble des tâches échantillonnées. De plus, les concentrations mesurées dans la phase gazeuse d'azote montrent que des particules quittent la phase liquide en étant entraînées par le flot de gaz qui se dirige vers le sol. Maynard et coll. avaient aussi proposé que certaines nanoparticules (NTC) pouvaient être entraînées par des mouvements d'air [146]. Finalement, lors du démontage du broyeur, des différences de concentrations apparaissent entre la zone proche du broyeur et la zone plus éloignée. La différence la plus marquée a été enregistrée lors de la troisième journée lorsque les particules sont à une échelle nanométrique. Ces résultats indiquent la possibilité d'exposition aux NP lors des étapes spécifiques d'ouverture et de prélèvement de NP dans le broyeur ainsi que celle de démontage et nettoyage. Ce procédé nécessite des évaluations approfondies mais il apparaît à cette étape que des moyens de prévention spécifiques devraient être mis en place.

6.4.2 Laboratoire B

L'évaluation des concentrations lors de la manipulation des NTC dans la boîte à gants n'a pas montré d'augmentation des concentrations en nombre de particules dans le laboratoire aux deux postes échantillonnés. Bien que ces données ne permettent pas de conclure sur le potentiel de génération de particules dans l'air de la boîte à gants, elles démontrent qu'il n'y a pas de génération de particules en dehors de celle-ci. Ces conclusions sont valables pour des particules dont les dimensions sont comprises dans la plage de détection du P-Trak, soit de 20 nm à 1000 nm.

6.4.3 Laboratoire C

L'évaluation des concentrations lors de la manipulation des NTC, que ce soit dans la boîte à gants ou encore dans la hotte de laboratoire, n'a pas montré d'augmentation des concentrations en nombre de particules. Ceci s'explique probablement par le fait que les NTC utilisés se présentent sous la forme d'agglomérats de grosses dimensions (>100 micromètres), qui sont largement supérieurs à la limite de détection du P-Trak (<1 micromètre). Ces résultats vont aussi dans le même sens que d'autres mesures faites en laboratoire durant des manipulations de NTC [146, 147]. Maynard et coll. indiquaient d'ailleurs que la simple manipulation de poudres de NTC n'entraînait pas suffisamment d'énergie pour vaincre les forces de van der Waals présentes dans ces particules [146]. Toutefois, les auteurs indiquaient aussi que des incertitudes demeuraient pour des procédés plus énergétiques susceptibles de générer des concentrations importantes de NP.

Bien que les concentrations mesurées soient faibles, deux pics de concentrations massiques d'aérosols ont été mesurés lors de la manipulation des nanotubes dans la boîte à gants avec le DustTrak. Ces résultats suggèrent que des particules de plus grandes dimensions, avec un diamètre >1000nm correspondant à la limite de détection du P-Trak, pourraient se retrouver momentanément dans l'air. Ces résultats nécessitent des évaluations approfondies afin de confirmer l'efficacité des mesures massiques pour évaluer l'exposition à des NTC mais il apparaît que la méthode de prévention en place dans ce laboratoire, soit l'isolation des NTC dans une boîte à gants, est adaptée.

7. CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES ET RECOMMANDATIONS

Les évaluations des concentrations de NM effectuées dans ce projet sur des cas réels d'exposition professionnelle sont les premières publiées par l'IRSST. Les résultats présentés dans ce rapport permettront de compléter certaines données sur les expositions professionnelles aux NM et de préciser les outils d'évaluation de l'exposition à ces produits en fonction de certains paramètres « terrains ».

7.1 Expositions professionnelles

Les travailleurs des fonderies d'aluminium, les personnes qui effectuent des tâches de soudage et les travailleurs de l'industrie de transformation des matières thermoplastiques sont des personnes exposées à des concentrations importantes de PUF. Puisque plusieurs auteurs reconnaissent les PUF comme des causes possibles de problèmes respiratoires et cardiovasculaires [11-16] il est important de continuer d'évaluer la nature et les niveaux d'exposition aux PUF des groupes de travailleurs à risque. Ces données seront essentielles à la réussite des enquêtes épidémiologiques sur les effets sur la santé de ces contaminants.

Les évaluations effectuées dans le cadre de ce rapport ne permettent pas de mettre en évidence d'importantes concentrations de NP dans les laboratoires de recherche. Seul le procédé de broyage a généré des concentrations détectables de NP. La manipulation de NTC dans les boîtes à gants des deux autres laboratoires semble prévenir adéquatement l'exposition des travailleurs. Des incertitudes demeurent toutefois dans les étapes qui suivent la manipulation des poudres. Dans le laboratoire C, des pics de concentrations de particules ont d'ailleurs été mesurés lors du polissage du polymère. Des études de caractérisation pourraient permettre d'identifier la nature de ces particules ainsi que leur état d'agglomération.

7.2 Outils d'évaluation de l'exposition

Il n'y a actuellement aucun consensus concernant les mesures d'évaluation de l'exposition des PUF et des NP. Il a toutefois été démontré dans cette étude que le P-Trak était adapté à l'évaluation des concentrations de PUF. Dans une étude terrain de comparaison, Zhu et coll. [148] ont aussi démontré que le P-Trak est un instrument efficace pour comparer des expositions aux PUF par rapport à d'autres instruments plus perfectionnés mais non portables. Toutefois, les auteurs indiquent qu'une attention particulière doit être apportée aux mesures proches de sources de combustion. Park et coll. indiquent d'ailleurs que le P-Trak pourrait surestimer, par un facteur de 3, certaines expositions à de fortes concentrations [86]. La rapidité de réponse de cet appareil nous a aussi permis de mettre en évidence les pics d'exposition lors des opérations de soudage. Finalement, toutes les études « terrains » qui visent à évaluer des expositions à des PUF devraient intégrer une évaluation de la distribution granulométrique des aérosols afin de confirmer la présence de PUF. En effet, les limites de détection du P-Trak sont telles qu'il mesure simultanément des particules fines et ultrafines.

Les évaluations effectuées durant la manipulation de NTC n'ont pas montré d'augmentation des concentrations de particules mesurées avec les P-Trak que ce soit durant les manipulations de

poudres dans un milieu ouvert (thermoplastique), dans un laboratoire universitaire (laboratoire B) ou même à l'intérieur d'une boîte à gants (laboratoire C). Bello et coll. [147] ont aussi montré que dans un laboratoire de dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD pour l'anglais chemical vapor deposition) et pour les étapes subséquentes de manipulation des NTC, il n'y avait pas de quantité détectable de NP générée dans le laboratoire. Les mesures avaient été effectuées avec des CNC et un FMPS. Tsai et coll. indiquent aussi que les concentrations numériques mesurées durant différentes activités de manipulation de nanopoudres étaient proches des niveaux de bruit de fond [69]. Ces résultats n'indiquent pas que les travailleurs ne sont pas susceptibles d'être exposés aux NP mais que la mesure avec le P-Trak ne permet pas de mesurer ces particules. Dans le laboratoire C, lorsqu'un DustTrak avait été placé dans la boîte à gants, des pics avaient été enregistrés en relation avec les opérations de manipulation des NTC. Les NTC utilisés dans l'usine de transformation de matières thermoplastiques et dans le laboratoire C étaient les mêmes, soit des nanotubes Baytubes® Carbon Nanotubes (C150HP) de la compagnie Bayer MaterialScience (BMS) [135]. Ces nanotubes ont des tailles agglomérées de plus de 100 micromètres leur conférant, selon la compagnie, un potentiel d'exposition par inhalation limité [136]. Nos résultats indiquent que la mesure avec les P-Trak n'est alors pas appropriée à ces étapes de manipulation des poudres brutes. Toutefois, il reste possible que des niveaux importants de particules agglomérées puissent être mesurés par d'autres méthodes d'échantillonnage. Des mesures massiques sont d'ailleurs proposées par le NIOSH pour évaluer les expositions aux nanotubes et nanofibres de carbone [125]. Tsai et coll. concluent aussi de leur étude que la mesure massique des poussières respirables est nécessaire pour l'évaluation de l'exposition professionnelle aux NP [69]. Finalement, les résultats présentés confirment que des évaluations massiques devraient être envisagées lors de la manipulation de nanopoudres.

Au vu de cette recherche, il apparaît qu'une étude de caractérisation et de contrôle de l'exposition professionnelle aux NP et PUF devrait inclure une évaluation des concentrations massique et numérique, une mesure de la distribution granulométrique ainsi qu'une caractérisation en microscopie électronique des particules de taille nanométrique [149].

Les conclusions et recommandations présentées dans ce rapport ne sont qu'un des aspects de l'évaluation des risques à la santé humaine posés par les PUF et les NP. L'aspect de toxicité mais aussi l'incertitude scientifique devraient être considérés au moment de se prononcer sur le risque lui-même et les moyens de prévention à mettre en place.

8. BIBLIOGRAPHIE

1. Ostiguy, C., B. Roberge, L. Ménard, et C.-A. Endo, "Guide de bonnes pratiques favorisant la gestion des risques reliés aux nanoparticules de synthèse". Vol. R-596. 2008, Montréal: Études et recherches, Guide technique R-586, Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail. 63.
2. Afsset, "Évaluation des risques liés aux nanomatériaux pour la population générale et pour l'environnement". Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail. Rapport d'expertise collectif, Comité d'experts spécialisés « Agents physiques, nouvelles technologies et grands aménagements », Groupe de Travail « Nanomatériaux - exposition du consommateur et de l'environnement ». Saisine n°2008/005. 2008.
3. Schmid, K., B. Danuser, et M. Riediker, "Nanoparticle Usage and Protection Measures in the Manufacturing Industry-A Representative Survey". *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 2010. 7(4), p. 224-232.
4. Lee, J., S. Mahendra, et P.J.J. Alvarez, "Nanomaterials in the Construction Industry: A Review of Their Applications and Environmental Health and Safety Considerations". *Acc Nano*, 2010. 4(7), p. 3580-3590.
5. NanoQuébec. "Les nanos au Québec". 2011; Disponible à : <http://www.nanoquebec.ca/fr/les-nanos-au-quebec.php>, 2011/03/04.
6. Youtie, J., A. Porter, P. Shapira, T. L., et T. Benn, "The use of environmental, health and safety research in nanotechnology research". *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 2011. 11(1), p. 158-166.
7. NIOSH. "NANOTECHNOLOGY, 10 Critical Topic Areas, National Institute Of Occupational Safety & Health". 2011; Disponible à : <http://www.cdc.gov/niosh/topics/nanotech/critical.html>, 2011/03/04.
8. Aitken, R.J., K.S. Creely, et C.L. Tran, "Nanoparticles: an occupational hygiene review". Research report 274. 2004, Edinburg, UK: Institute of Occupational Medicine, Research report 274, HSE Books. 102.
9. Schneider, T., A. Jansson, K.A. Jensen, V. Kristjansson, V. Luotamo, O. Nygren, K. Savolainen, V. Skaug, Y. Thomassen, A. Tossavainen, T. Tuomi, et H. Wallin, "Evaluation and control of occupational health risks from nanoparticles". 2007, Copenhagen: TemaNord 2007:581, Nordic Council of Ministers. 96.
10. Kaluza, S., J.K. Balderhaar, B. Orthen, B. Honnert, E. Jankowska, P. Pietrowski, M.G. Rosell, C. Tanarro, J. Tejedor, et A. Zugasti, "Workplace exposure to nanoparticles", ed. J. Kosk-Bienko. 2009, Bilbao, Spain: European Agency for Safety and Health at Work (EU-OSHA). 89.
11. Donaldson, K., V. Stone, P. Gilmour, D. Brown, et W. MacNee, "Ultrafine particles: Mechanism of lung injury". *Phil Trans R Soc Lond A*, 2000. 358, p. 2741-2749.
12. Oberdorster, G., E. Oberdorster, et J. Oberdorster, "Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles". *Environ Health Perspect*, 2005. 113(7), p. 823-39.
13. Oesterling, E., N. Chopra, V. Gavalas, X. Arzuaga, E.J. Lim, R. Sultana, D.A. Butterfield, L. Bachas, et B. Hennig, "Alumina nanoparticles induce expression of endothelial cell adhesion molecules". *Toxicol Lett*, 2008. 178(3), p. 160-6.

14. Sioutas, C., R. Delfino, et M. Singh, "Potential role of ultrafine particles in associations between airborne particle mass and cardiovascular health". *Environ Health Perspect*, 2005. 113, p. 934-46.
15. Warheit, D.B., C.M. Sayes, K.L. Reed, et K.A. Swain, "Health effects related to nanoparticle exposures: environmental, health and safety considerations for assessing hazards and risks". *Pharmacol Ther*, 2008. 120(1), p. 35-42.
16. Wittmaack, K., "In search of the most relevant parameters for quantifying lung inflammatory response to nanoparticle exposure: Particle number, surface area or what?". *Environ Health Perspect*, 2007. 114, p. 187-194.
17. Elihn, K. et P. Berg, "Ultrafine Particle Characteristics in Seven Industrial Plants". *Annals of Occupational Hygiene*, 2009. 53(5), p. 475-484.
18. Evans, D.E., W.A. Heitbrink, T.J. Slavin, et T.M. Peters, "Ultrafine and Respirable Particles in an Automotive Grey Iron Foundry". *Annals of Occupational Hygiene*, 2008. 52(1), p. 9-21.
19. Thomassen, Y., W. Koch, W. Dunkhorst, D.G. Ellingsen, N.-P. Skaugset, L. Jordbekken, P.A. Drabløs, et S. Weinbruch, "Ultrafine particles at workplaces of a primary aluminium smelter". *Journal of Environmental Monitoring*, 2006. 8(1), p. 127-133.
20. Cunningham, E., W. Jablonski, et J. Todd, "Electron Microscopy Studies of Silica Fume Emissions From a Silicon Smelter in Southern Tasmania, Australia". *Am Ind Hyg Assoc J*, 1996. 57, p. 1024-1034.
21. Brouwer, D.H., J.H.J. Gijsbers, et M.W.M. Lurvink, "Personal Exposure to Ultrafine Particles in the Workplace: Exploring Sampling Techniques and Strategies". *Annals of Occupational Hygiene*, 2004. 48(5), p. 439-453.
22. Hewett, P., "The Particle Size Distribution, Density, and Specific Surface Area of Welding Fumes from SMAW and GMAW Mild and Stainless Steel Consumables". *American Industrial Hygiene Association Journal*, 1995. 56(2), p. 128-135.
23. Hovde, C.A. et P.C. Raynor, "Effects of Voltage and Wire Feed Speed on Weld Fume Characteristics". *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 2007. 4(12), p. 903-912.
24. Zimmer, A.T., P.A. Baron, et P. Biswas, "The influence of operating parameters on number-weighted aerosol size distribution generated from a gas metal arc welding process". *Journal of Aerosol Science*, 2002. 33(3), p. 519-531.
25. Zimmer, A.T. et A.D. Maynard, "Investigation of the Aerosols Produced by a High-speed, Hand-held Grinder Using Various Substrates". *Annals of Occupational Hygiene*, 2002. 46(8), p. 663-672.
26. Handy, R.G., M.J. Jackson, G.M. Robinson, et M.D. Lafreniere, "The Measurement of Ultrafine Particles: A Pilot Study Using a Portable Particle Counting Technique to Measure Generated Particles During a Micromachining Process". *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2006. 15(2), p. 172-177.
27. Baxter, C.S., C.S. Ross, T. Fabian, J.L. Borgerson, J. Shawon, P.D. Gandhi, J.M. Dalton, et J.E. Lockey, "Ultrafine Particle Exposure During Fire Suppression-Is It an Important Contributory Factor for Coronary Heart Disease in Firefighters?". *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, 2010. 52(8), p. 791-796.
28. Weichenthal, S., A. Dufresne, et C. Infante-Rivard, "Indoor ultrafine particles and childhood asthma: exploring a potential public health concern". *Indoor Air*, 2007. 17(2), p. 81-91.

29. Ostiguy, C., B. Soucy, G. Lapointe, C. Woods, L. Ménard, et M. Trottier, "Les effets sur la santé reliés aux nanoparticules". 2e Édition ed. Vol. R-558. 2008, Montréal: Études et recherches, Rapport R-558, Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail.
30. Wang, J., W.G. Shin, M. Mertler, B. Sachweh, H. Fissan, et D.Y.H. Pui, "Measurement of Nanoparticle Agglomerates by Combined Measurement of Electrical Mobility and Unipolar Charging Properties". *Aerosol Science and Technology*, 2010. 44, p. 97-108.
31. Wang, J., C. Asbach, H. Fissan, T. Hülser, T.A.J. Kuhlbusch, D. Thompson, et D.Y.H. Pui, "How can nanobiotechnology oversight advance science and industry: examples from environmental, health, and safety studies of nanoparticles (nano-EHS)". *Journal of Nanoparticle Research*, 2011. 13(4), p. 1373-1387.
32. Yli-Ojanperä, J., J. Kannosto, M. Marjamäki, et J. Keskinen, "Improving the Nanoparticle Resolution of the ELPI". *Aerosol and Air Quality Research*, 2010. 10, p. 360-366.
33. Lee, S.-B., J.-H. Lee, et G.-N. Bae, "Size response of an SMPS-APS system to commercial multi-walled carbon nanotubes". *Journal of Nanoparticle Research*, 2010. 12(2), p. 501-512.
34. Schmoll, L.H., T.M. Peters, et P.T. O'Shaughnessy, "Use of a Condensation Particle Counter and an Optical Particle Counter to Assess the Number Concentration of Engineered Nanoparticles". *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 2010. 7(9), p. 535-545.
35. Pelzer, J., O. Bischof, W. van den Brink, M. Fierz, H. Gnewuch, H. Isherwood, M. Kasper, A. Knecht, T. Krinke, et A. Zerrath, "Geräte zur Messung der Anzahlkonzentration von Nanopartikeln: Aktueller Überblick über die Messtechnik". *Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft*, 2010. 70(11/12), p. 469-477.
36. Justino, C.I.L., T.A. Rocha-Santos, et A.C. Duarte, "Sampling and characterization of nanoaerosols in different environments". *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2011. 30(3), p. 554-567.
37. Kuhlbusch, T.A.J., C. Asbach, H. Fissan, D. Gohler, et M. Stintz, "Nanoparticle exposure at nanotechnology workplaces: A review.". *Particle and Fibre Toxicology*, 2011. 8(22), p. 1-18.
38. Nash, D.G. et D. Leith, "Ultrafine Particle Sampling with the UNC Passive Aerosol Sampler". *Aerosol Science and Technology*, 2010. 44(12), p. 1059-1064.
39. Marra, J., M. Voetz, et H.-J. Kiesling, "Monitor for detecting and assessing exposure to airborne nanoparticles". *Journal of Nanoparticle Research*, 2010. 12(1), p. 21-37.
40. Khan, A.H., A. Mishra, P. Pandey, A. Singh, et G.C. Kisku, "Measurement Techniques and Instruments for Airborne Nanoparticles". *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 2011. 7(1), p. 165.
41. Fierz, M., C. Houle, P. Steigmeier, et H. Burtscher, "Design, Calibration, and Field Performance of a Miniature Diffusion Size Classifier". *Aerosol Science and Technology*, 2011. 45(1), p. 1-10.
42. Fierz, M., A. Keller, et H. Burtscher, "Charge-based personal aerosol samplers". *Inhalation Toxicology*, 2009. 21(s1), p. 30-34.
43. Thayer, D., K.A. Koehler, A. Marchese, et J. Volckens, "A Personal, Thermophoretic Sampler for Airborne Nanoparticles". *Aerosol Science and Technology*, 2011. 45(6), p. 734-740.

44. Gjonnes, K., A. Skogstad, S. Hetland, D.G. Ellingsen, Y. Thomassen, et S. Weinbruch, "Characterization of workplace aerosols in the manganese alloy production industry by electron microscopy". *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011. 399(3), p. 1011-1020.
45. Sielicki, P., H. Janik, A. Guzman, M. Broniszewski, et J. Namiesnik, "Oil refinery dusts: morphological and size analysis by TEM". *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011. 399, p. 3261-3270.
46. Moroni, B. et C. Viti, "Grain size, chemistry, and structure of fine and ultrafine particles in stainless steel welding fumes". *Aerosol Science*, 2009. 40, p. 938-949.
47. Göhler, D., M. Stintz, L. Hillemann, et M. Vorbau, "Characterization of Nanoparticle Release from Surface Coatings by the Simulation of a Sanding Process". *Annals of Occupational Hygiene*, 2010. 54(6), p. 615-624.
48. Vorbau, M., L. Hillemann, et M. Stintz, "Method for the characterization of the abrasion induced nanoparticle release into air from surface coatings". *Journal of Aerosol Science*, 2009. 40(3), p. 209-217.
49. Dewalle, P., J. Vendel, J.-M. Weulersse, P. Hervé, et G. Decobert, "Characterization of Aerosols Generated by Nanosecond Laser Ablation of an Acrylic Paint". *Aerosol Science and Technology*, 2010. 44, p. 902-915.
50. Sivapirakasam, S.P., J. Mathew, et M. Surianarayanan, "Constituent analysis of aerosol generated from die sinking electrical discharge machining process". *Process Safety & Environmental Protection*, 2011. 82(2), p. 141-150.
51. Myojo, T., T. Oyabu, K. Nishi, C. Kadoya, I. Tanaka, M. Ono-Ogasawara, H. Sakae, et T. Shirai, "Aerosol generation and measurement of multi-wall carbon nanotubes". *Journal of Nanoparticle Research*, 2009. 11(1), p. 91-99.
52. Ogura, I., H. Sakurai, K. Mizuno, et M. Gamo, "Release potential of single-wall carbon nanotubes produced by super-growth method during manufacturing and handling". *Journal of Nanoparticle Research*, 2011. 13(3), p. 1265-1280.
53. Tsai, S.-J., M. Hofmann, M. Hallock, E. Ada, J. Kong, et M.J. Ellenbecker, "Characterization and Evaluation of Nanoparticle Release during the Synthesis of Single-Walled and multiwalled Carbon Nanotubes by Chemical Vapor Deposition". *Environmental Science & Technology*, 2009. 43(15), p. 6017-6023.
54. R'mili, B., C. Dutouquet, J.B. Sirven, O. Aguerre-Chariol, et E. Frejafon, "Analysis of particle release using LIBS (laser-induced breakdown spectroscopy) and TEM (transmission electron microscopy) samplers when handling CNT (carbon nanotube) powders". *Journal of Nanoparticle Research*, 2011. 13 (2), p. 563-577.
55. Tsai, C.-J., C.-H. Wu, M.-L. Leu, S.-C. Chen, C.-Y. Huang, P.-J. Tsai, et F.-H. Ko, "Dustiness test of nanopowders using a standard rotating drum with a modified sampling train". *Journal of Nanoparticle Research*, 2009. 11(1), p. 121-131.
56. Schneider, T. et K.A. Jensen, "Relevance of aerosol dynamics and dustiness for personal exposure to manufactured nanoparticles". *Journal of Nanoparticle Research*, 2009. 11(7), p. 1637-1650.
57. Capanelli, G., E. Castello, A. Comite, C. Costa, et G. Mamolini, "Electron microscopy characterization of airborne micro- and nanoparticulate matter". *Journal of Electron Microscopy*, 2011. 60(2), p. 117-131.

58. Hämeri, K., T. Lähde, T. Hussein, J. Koivisto, et K. Savolainen, "Facing the key workplace challenge: Assessing and preventing exposure to nanoparticles at source". *Inhalation Toxicology*, 2009. 21(SUPPL. 1), p. 17-24.
59. Brouwer, D., "Exposure to manufactured nanoparticles in different workplaces". *Toxicology*, 2010. 269(2-3), p. 120-127.
60. Lee, J.H., S.-B. Lee, G.N. Bae, K.S. Jeon, J.U. Yoon, J.H. Ji, J.H. Sung, B.G. Lee, J.H. Lee, J.S. Yang, H.Y. Kim, C.S. Kang, et I.J. Yu, "Exposure assessment of carbon nanotube manufacturing workplaces". *Inhalation Toxicology*, 2010. 22(5), p. 369-381.
61. Takaya, M., F. Serita, M. Ono-Ogasawara, Y. Shinohara, H. Saito, et S. Koda, "Airborne Particles in a Multi-wall Carbon Nanotube Production Plant: Observation of Particle Emission and Personal Exposure 1: Measurement in the Packing Process]". *Sangyo Eiseigaku Zasshi*, 2010. 52(4), p. 182-8.
62. Cena, L.G. et T.M. Peters, "Characterization and Control of Airborne Particles Emitted During Production of Epoxy/Carbon Nanotube Nanocomposites". *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 2011. 8(2), p. 86-92.
63. Bello, D., B.L. Wardle, J. Zhang, N. Yamamoto, C. Santeufemio, M. Hallock, et M.A. Virji, "Characterization of Exposures to Nanoscale Particles and Fibers During Solid Core Drilling of Hybrid Carbon Nanotube advanced composites". *International Journal of Occupational & Environmental Health*, 2010. 16(4), p. 434-50.
64. Demou, E., L. Tran, et C. Housiadas, "Effective biological dose from occupational exposure during nanoparticle synthesis". *Journal of Physics: Conference Series*, 2009. 151(1/012016), p. 1-5.
65. Plitzko, S., "Workplace exposure to engineered nanoparticles". *Inhalation Toxicology*, 2009. 21(S1), p. 25-29.
66. Huang, C.-H., C.-Y. Tai, C.-Y. Huang, C.-J. Tsai, C.-W. Chen, C.-P. Chang, et T.-S. Shih, "Measurements of respirable dust and nanoparticle concentrations in a titanium dioxide pigment production factory". *Journal of Environmental Science & Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 2010. 45(10), p. 1227-1233.
67. Methner, M.M., "Effectiveness of a Custom-fitted Flange and Local Exhaust Ventilation (LEV) System in Controlling the Release of Nanoscale Metal Oxide Particulates During Reactor Cleanout Operations". *International Journal of Occupational & Environmental Health*, 2010. 16(4), p. 475-487.
68. van Broekhuizen, P., F. van Broekhuizen, R. Cornelissen, et L. Reijnders, "Use of nanomaterials in the European construction industry and some occupational health aspects thereof". *Journal of Nanoparticle Research*, 2011. 13 (2), p. 447-462.
69. Tsai, C.J., C.Y. Huang, S.C. Chen, C.E. Ho, C.H. Huang, C.W. Chen, C.P. Chang, S.J. Tsai, et M.J. Ellenbecker, "Exposure assessment of nano-sized and respirable particles at different workplaces". *J Nanopart Res*, 2011. 13, p. 4161-4172.
70. Curwin, B. et S. Bertke, "Exposure Characterization of Metal Oxide nanoparticles in the Workplace". *Journal of Occupational & Environmental Hygiene*, 2011. 8(10), p. 580-587.
71. Tsai, S.-J., R.F. Huang, et M.J. Ellenbecker, "Airborne Nanoparticle Exposures while Using Constant-Flow, Constant-Velocity, and Air-Curtain-Isolated Fume Hoods". *Annals of Occupational Hygiene*, 2010. 54(1), p. 78-87.
72. Vartiainen, J., T. Pohler, K. Sirola, L. Pylkkanen, H. Alenius, J. Hokkinen, U. Tapper, P. Lahtinen, A. Kapanen, K. Putkisto, P. Hiekkataipale, P. Eronen, J. Ruokolainen, et A.

- Laukkanen, "Health and environmental safety aspects of friction grinding and spray drying of microfibrillated cellulose". *Cellulose*, 2011. 18(3), p. 775-786.
73. Jankovic, J.T., S.M. Hollenbeck, et T.L. Zontek, "Ambient Air Sampling During Quantum-Dot Spray Deposition". *International Journal of Occupational & Environmental Health*, 2010. 16(4), p. 388-398.
 74. Heitbrink, W.A., D.E. Evans, B.K. Ku, A.D. Maynard, T.J. Slavin, et T.M. Peters, "Relationships Among Particle Number, Surface Area, and Respirable Mass Concentrations in Automotive Engine Manufacturing". *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 2009. 6(1), p. 19-31.
 75. Zaghbani, I., V. Songmene, et R. Khettabi, "Fine and Ultrafine Particle Characterization and Modeling in High-Speed Milling of 6061-T6 Aluminum Alloy". *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2009. 18(1), p. 38-48.
 76. Khettabi, R., V. Songmene, et J. Masounave, "Effects of Speeds, Materials, and Tool Rake Angles on Metallic Particle Emission During Orthogonal Cutting". *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2010. 19(6), p. 767-775.
 77. Cheng, Y.-H., Y.-C. Chao, C.-H. Wu, C.-J. Tsai, S.-N. Uang, et T.-S. Shih, "Measurements of ultrafine particle concentrations and size distribution in an iron foundry ". *Journal of Hazardous Materials*, 2008. 158(1), p. 124-130.
 78. Miller, A., P.L. Drake, P. Hintz, et M. Habjan, "Characterizing Exposures to Airborne Metals and Nanoparticle Emissions in a Refinery". *Annals of Occupational Hygiene*, 2010. 54(5), p. 504-513.
 79. Bemer, D., R. Régnier, I. Subra, B. Sutter, M.T. Lecler, et Y. Morele, "Ultrafine Particles Emitted by Flame and Electric Arc Guns for Thermal Spraying of Metals". *Annals of Occupational Hygiene*, 2010. 54(6), p. 607-614.
 80. Zhu, Y.F., A. Eiguren-Fernandez, W.C. Hinds, et A.H. Miguel, "In-Cabin Commuter Exposure to Ultrafine Particles on Los Angeles Freeways". *Environmental Science & Technology*, 2007. 41(7), p. 2138-2145.
 81. Knibbs, L.D., R.J. De Dear, et L. Morawska, "Effect of Cabin Ventilation Rate on Ultrafine Particle Exposure Inside Automobiles". *Environmental Science & Technology*, 2010. 44(9), p. 3546-3551.
 82. Hammond, D., S. Jones, et M. Lalor, "In-vehicle Measurement of Ultrafine Particles on Compressed Natural Gas, Conventional Diesel, and Oxidation-catalyst Diesel Heavy-duty Transit Buses". *Environmental Monitoring and Assessment*, 2007. 125(1-3), p. 239-246.
 83. Liu, L.-J.S., H.C. Phuleria, W. Webber, M. Davey, D.R. Lawson, R.G. Ireson, B. Zielinska, J. Ondov, C.S. Weaver, C.A. Lapin, M. Easter, T.W. Hesterberg, et T. Larson, "Quantification of self pollution from two diesel school buses using three independent methods". *Atmospheric Environment*, 2010. 44, p. 3422-3431.
 84. Zhang, Q. et Y. Zhu, "Measurements of ultrafine particles and other vehicular pollutants inside school buses in South Texas". *Atmospheric Environment*, 2010. 44, p. 253-261.
 85. Ramachandran, G., D. Paulsen, W. Watts, et D. Kittelson, "Mass, surface area and number metrics in diesel occupational exposure assessment". *Journal of Environmental Monitoring*, 2005. 7(7), p. 728-735.
 86. Park, J.Y., G. Ramachandran, P.C. Raynor, L.E. Eberly, et G. Olson Jr, "Comparing Exposure Zones by Different Exposure Metrics Using Statistical Parameters: Contrast and Precision". *Annals of Occupational Hygiene*, 2010. 54(7), p. 799-812.

87. Park, J.Y., G. Ramachandran, P.C. Raynor, et G.M. Olson Jr, "Determination of Particle Concentration Rankings by Spatial Mapping of Particle Surface Area, Number, and Mass Concentrations in a Restaurant and a Die Casting Plant". *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 2010. 7(8), p. 466-476.
88. Yeganeh, B., C.M. Kull, M.S. Hull, et L.C. Marr, "Characterization of Airborne Particles During Production of Carbonaceous Nanomaterials". *Environmental Science & Technology*, 2008. 42(12), p. 4600-4606.
89. Elihn, K., B. Ulvestad, S. Hetland, A. Wallen, et B.G. Randem, "Exposure to Ultrafine Particles in Asphalt Work". *Journal of Occupational & Environmental Hygiene*, 2008. 5(12), p. 771-779.
90. Vosburgh, D.J.H., D.A. Boysen, J.J. Oleson, et T.M. Peters, "Airborne Nanoparticle Concentrations in the Manufacturing of Polytetrafluoroethylene (PTFE) Apparel.". *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 2011. 8(3), p. 139-146.
91. Szymczak, W., N. Menzel, et L. Keck, "Emission of ultrafine copper particles by universal motors controlled by phase angle modulation". *Journal of Aerosol Science*, 2007. 38(5), p. 520-531.
92. Cheng, Y.-H., C.-H. Huang, H.-L. Huang, et C.-J. Tsai, "Concentrations of ultrafine particles at a highway toll collection booth and exposure implications for toll collectors". *Science of the Total Environment*, 2010. 409(2), p. 364-369.
93. Wang, Y., P.K. Hopke, D.C. Chalupa, et M.J. Utell, "Long-Term Characterization of Indoor and Outdoor Ultrafine Particles at a Commercial Building". *Environmental Science & Technology*, 2010. 44, p. 5775-5780.
94. Lee, C.-W. et D.-J. Hsu, "Measurements of fine and ultrafine particles formation in photocopy centers in Taiwan". *Atmospheric Environment*, 2007. 41(31), p. 6598-6609.
95. Gylseth, B., O. Bjørseth, Ø. Dugstad, et J. Gjønnes, " Occurrence of fibrous sodium aluminumtetrafluoride particles in potrooms of the primary aluminum industry". *Scand J Work Environ Health*, 1984. 10 p. 189-195.
96. Weichenthal, S., A. Dufresne, C. Infante-Rivard, et L. Joseph, "Characterizing and predicting ultrafine particle counts in Canadian classrooms during the winter months: Model development and evaluation". *Environmental Research*, 2008. 106(3), p. 349-360.
97. Morawska, L., C. He, G. Johnson, H. Guo, E. Uhde, et G. Ayoko, "Ultrafine Particles in Indoor Air of a School: Possible Role of Secondary Organic Aerosols". *Environmental Science & Technology*, 2009. 43(24), p. 9103-9109.
98. Mullen, N.A., S. Bhangar, S.V. Hering, N.M. Kreisberg, et W.W. Nazaroff, "Ultrafine particle concentrations and exposures in six elementary school classrooms in northern California". *Indoor Air*, 2011. 21, p. 77-87.
99. Isaxon, C., J. Pagels, A. Gudmundsson, C. Asbach, A.C. John, T.A.J. Kuhlbusch, J.E. Karlsson, R. Kammer, H. Tinnerberg, J. Nielsen, et M. Bohgard, "Characteristics of Welding Fume Aerosol Investigated in Three Swedish Workshops". *Journal of Physics: Conference Series*, 2009. 151(1/012059), p. 1-5.
100. Pfefferkorn, F.E., D. Bello, G. Haddad, J.-Y. Park, M. Powell, J. McCarthy, K.L. Bunker, A. Fehrenbacher, Y. Jeon, M.A. Virji, G. Gruetzmacher, et M.D. Hoover, "Characterization of Exposures to Airborne Nanoscale Particles During Friction Stir Welding of Aluminum". *Annals of Occupational Hygiene*, 2010. 54(5), p. 486-503.
101. Buonanno, G., L. Morawska, et L. Stabile, "Exposure to welding particles in automotive plants". *Journal of Aerosol Science*, 2011. 42(5), p. 295-304.

102. Liu, S. et S.K. Hammond, "Mapping Particulate Matter at the Body Weld Department in an Automobile Assembly Plant". *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 2010. 7(10), p. 593-604.
103. Tsai, S.J., E. Ada, J.A. Isaacs, et M.J. Ellenbecker, "Airborne nanoparticle exposures associated with the manual handling of nanoalumina and nanosilver in fume hoods". *Journal of Nanoparticle Research*, 2009. 11(1), p. 147-161.
104. Shaffer, R.E. et S. Rengasamy, "Respiratory protection against airborne nanoparticles: a review". *Journal of Nanoparticle Research*, 2009. 11(7), p. 1661-1672.
105. Mostofi, R., B. Wang, F. Haghighat, A. Bahloul, et J. Lara, "Performance of Mechanical Filters and Respirators for Capturing nanoparticles - Limitations and Future Direction". *Industrial Health*, 2010. 48(3), p. 296-304.
106. Dolez, P.I., N. Bodila, J. Lara, et G. Truchon, "Personal protective equipment against nanoparticles". *International Journal of Nanotechnology*, 2010. 7(1), p. 99-117.
107. Rengasamy, S. et B.C. Eimer, "Total Inward Leakage of Nanoparticles Through Filtering Facepiece Respirators". *Annals of Occupational Hygiene*, 2011. 55(3), p. 253-263.
108. Yokel, R.A. et R.C. MacPhail, "Engineered nanomaterials: exposures, hazards, and risk prevention". *Journal of Occupational Medicine and Toxicology*, 2011. 6(7), p. 1-27.
109. Eninger, R.M., T. Honda, T. Reponen, R. McKay, et G. S.A., "What Does Respirator Certification Tell Us About Filtration of Ultrafine Particles?". *Journal of Occupational & Environmental Hygiene*, 2008. 5(5), p. 286-295.
110. Ostiguy, C., B. Roberge, L. Menard, et C. Endo, "A good practice guide for safe work with nanoparticles: The Quebec approach". *Inhaled Particles X, Journal of Physics: Conference Series*, 2009. 151(1/012037), p. 1-5.
111. van der Laan, G., "Tracing New Occupational Diseases in Nano-Workers". *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 2011. 7(1), p. 18.
112. Dhawan, A., R. Shanker, D. M., et K.C. Gupta, "Guidance for Safe Handling of Nanomaterials". *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 2011. 7(1), p. 218-224.
113. Schulte, P.A., V. Murashov, R. Zumwalde, E.D. Kuempel, et C.L. Geraci, "Occupational exposure limits for nanomaterials: State of the art". *Journal of Nanoparticle Research*, 2010. 12(6), p. 1971-1987.
114. Genaidy, A., R. Sequeira, M. Rinder, et A. A-Rehim, "Risk analysis and protection measures in a carbon nanofiber manufacturing enterprise: An exploratory investigation". *Science of the Total Environment*, 2009. 407(22), p. 5825-5838.
115. Beaudrie, C.I.H. et M. Kandlikar, "Horses for courses: risk information and decision making in the regulation of nanomaterials". *Journal of Nanoparticle Research*, 2011. 13(4), p. 1477-1488.
116. Woskie, S.R., D. Bello, M.A. Virji, et A.B. Stefaniak, "Understanding Workplace Processes and Factors that Influence Exposures to Engineered Nanomaterials". *International Journal of Occupational & Environmental Health*, 2010. 16(4), p. 365-377.
117. van Broekhuizen, P., "Dealing with Uncertainties in the Nanotech Workplace Practice: Making the Precautionary Approach Operational.". *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 2011. 7(1), p. 15-17.
118. Stone, D., B.J. Harper, I. Lynch, K. Dawson, et S.L. Harper, "Exposure Assessment: Recommendations for Nanotechnology-Based Pesticides". *International Journal of Occupational & Environmental Health*, 2010. 16(4), p. 467-74.

119. Maynard, A.D., "Commentary: Oversight of engineered nanomaterials in the workplace". *The Journal of Law, Medicine & Ethics*, 2009. 37(4), p. 651-658.
120. Howard, J., "Dynamic oversight: implementation gaps and challenges". *Journal of Nanoparticle Research*, 2011. 13(4), p. 1427-1434.
121. EPA, "Nanoscale materials stewardship program - Interim Report - January 2009". 2009, Washington DC: U.S. Environmental Protection Agency - Office of Pollution Prevention and Toxics. 38.
122. Woskie, S., "Workplace practices for engineered nanomaterial manufacturers". *Wiley Interdisciplinary Reviews. Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 2010. 2(6), p. 685-92.
123. Guidotti, T.L., "The Regulation of Occupational Exposure to Nanomaterials: A Proposal". *Archives of Environmental and Occupational Health*, 2010. 65(2), p. 57-58.
124. Pauluhn, J., "Multi-walled carbon nanotubes (Baytubes): Approach for derivation of occupational exposure limit". *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2010. 57(1), p. 78-89.
125. NIOSH, "Current Intelligence Bulletin (Draft): Occupational Exposure to Carbon Nanotubes and Nanofibers". 2010, Cincinnati, OH: National Institute for Occupational Safety and Health.
126. NIOSH, "Current Intelligence Bulletin 63: Occupational Exposure to TiO₂". 2011, Cincinnati, OH: National Institute for Occupational Safety and Health.
127. Murashov, V. et J. Howard, "The US must help set international standards for nanotechnology". *Nature Nanotechnology*, 2008. 3(11), p. 635-636.
128. Murashov, V., S. Engel, K. Savolainen, B. Fullam, M. Lee, et P. Kearns, "Occupational safety and health in nanotechnology and Organisation for Economic Cooperation and Development". *Journal of Nanoparticle Research*, 2009. 11(7), p. 1587-1591.
129. ISO, "Air des lieux de travail -- Caractérisation des aérosols ultrafins/nanoaérosols -- Détermination de la distribution granulométrique et de la concentration en nombre à l'aide de systèmes d'analyse différentielle de mobilité électrique. ISO 28439:2011". 2011, Genève: International Organization for Standardization. 15.
130. ISO, "Air des lieux de travail -- Particules ultrafines, nanoparticules et aérosols nanostructurés -- Caractérisation et évaluation de l'exposition par inhalation. ISO/TR 27628:2007". 2007, Genève: International Organization for Standardization. 34.
131. ISO, "Nanotechnologies -- Nanomaterial risk evaluation. ISO/TR 13121:2011". 2011, Genève: International Organization for Standardization.
132. ISO, "Nanotechnologies -- Health and safety practices in occupational settings relevant to nanotechnologies. ISO/TR 12885:2008". 2008, Genève: International Organization for Standardization.
133. ISO, "Nanotechnologies -- Terminology and definitions for nano-objects -- Nanoparticle, nanofibre and nanoplate. ISO/TS 27687:2008". 2008, Genève: International Organization for Standardization.
134. McCann, M., "La transformation et le travail des métaux", in *Encyclopédie de sécurité et de santé au travail*, J.M. Stellman, Editor. 2002, Bureau international du travail: Genève.
135. Bayer MaterialScience LLC, "Material Safety Data Sheet, BAYTUBES C 150 HP, Material Number: 82232770". 2010, Pittsburgh, PA.
136. Bayer MaterialScience, "Baytubes® Carbon Nanotubes, Safe Handling Guidelines". 2009, Pittsburgh, PA.

137. Soward, J.W., J.C. Lippold, D.W. Dickinson, et A.J. Ramirez, "Characterization of Welding Fume from SMAW Electrodes — Part I. Size and mass distributions, fume generation rates, and chemistry are compared for three SMAW electrodes". *Welding research*, 2008. 87, p. 106-112.
138. Schoonover, T., L. Conroy, S. Lacey, et J. Plavka, "Personal Exposure to Metal Fume, NO₂, and O₃ among Production Welders and Non-welders". *Industrial Health*, 2011. 49, p. 63-72.
139. El-zein, M., J.L. Malo, C. Infante-Rivard, et D. Gaurin, "Incidence of probable occupational asthma and changes in airway calibre and responsiveness in apprentice welders". *Eur Respir J*, 2003. 22, p. 513-518.
140. Höflich, B., S. Weinbruch, R. Theissmann, H. Gorzawski, M. Ebert, H. Ortner, A. Skogstad, D. Ellingsen, P. Drabløs, et Y. Thomassen, "Characterization of individual aerosol particles in workroom air of aluminium smelter potrooms". *J Environ Monit*, 2005. 7(419-424).
141. Voisin, C., F. Fisekci, B. Buclez, A. Didier, B. Couste, F. Bastien, P. Brochard, et J. Pairon, "Mineralogical analysis of the respiratory tract in aluminium oxide-exposed workers". *Eur Respir J*, 1996. 9, p. 1874-1879.
142. Grenier, M., M. Gangal, N. Goyer, S. McGinn, J. Penney, et J. Vergunst, "Mesure de la matière particulaire diesel dans les mines". 2001: Programme minier d'évaluation des émissions de diesels (PMEED).
143. Forrest, M.J., A.M. Jolly, S.R. Holding, et S.J. Richards, "Emissions from processing thermoplastics". *Annals of Occupational Hygiene*, 1995. 39(1), p. 35-53.
144. Meijster, T., I. Burstyn, B. Van Wendel de Joode, M.A. Posthumus, et H. Kromhout, "Evaluating Exposures to Complex Mixtures of Chemicals During a New Production Process in the Plastics Industry". *Annals of Occupational Hygiene*, 2004). . 48(6), p. 499-507.
145. Vainiotalo, S. et P. Pfäffli, "Air impurities in the PVC plastics processing industry". *Annals of Occupational Hygiene*, 1990. 34(6), p. 585-90.
146. Maynard, A.D., P.A. Baron, M. Foley, A.A. Shvedova, E.R. Kisin, et V. Castranova, "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(1), p. 87-107.
147. Bello, D., A.J. Hart, K. Ahn, M. Hallock, N. Yamamoto, E.J. Garcia, M.J. Ellenbecker, et B.L. Wardle, "Particle exposure levels during CVD growth and subsequent handling of vertically-aligned carbon nanotube films". *Carbon*, 2008. 46(6), p. 974-977.
148. Zhu, Y., Y. Yu, T. Kuhn, et W.C. Hinds, "Field Comparison of P-Trak and Condensation Particle Counters". *Aerosol Science and Technology*, 2006. 40(6), p. 422-430.
149. Debia, M., S. Weichenthal, R. Tardif, et A. Dufresne, "Ultrafine Particle (UFP) Exposures in an Aluminium Smelter : Soderberg vs. Prebake Potrooms". *Environment and Pollution*, 2012. 1(1), p. 2-12.