

Le directeur général

Maisons-Alfort, le 28 octobre 2021

AVIS de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail

relatif à l'évaluation des risques sanitaires liés à l'usage de masques contenant du graphène

*L'Anses met en œuvre une expertise scientifique indépendante et pluraliste.
L'Anses contribue principalement à assurer la sécurité sanitaire dans les domaines de l'environnement, du travail et de l'alimentation et à évaluer les risques sanitaires qu'ils peuvent comporter.
Elle contribue également à assurer d'une part la protection de la santé et du bien-être des animaux et de la santé des végétaux et d'autre part à l'évaluation des propriétés nutritionnelles des aliments.
Elle fournit aux autorités compétentes toutes les informations sur ces risques ainsi que l'expertise et l'appui scientifique technique nécessaires à l'élaboration des dispositions législatives et réglementaires et à la mise en œuvre des mesures de gestion du risque (article L.1313-1 du code de la santé publique).
Ses avis sont publiés sur son site internet.*

L'Anses a été saisie le 18 mai 2021 par la Direction générale de la santé (DGS) pour la réalisation de l'expertise suivante : demande d'avis relatif aux risques liés à l'usage de masques contenant du graphène.

1. CONTEXTE ET OBJET DE LA SAISINE

En avril 2021, les autorités canadiennes ont retiré du marché des masques de protection contenant du graphène, commercialisés pour la protection contre la COVID-19, à la suite de l'identification d'un potentiel risque pulmonaire pouvant être provoqué par l'inhalation de particules de graphène¹.

Des investigations menées par différents acteurs publics français (SpF, ANSM, LNE², etc.), notamment à propos de masques acquis pour le compte de l'État, mènent au constat que de tels masques sont présents sur le marché français ou ont été vendus à des acteurs français.

¹ <https://canadiensensante.gc.ca/recall-alert-rappel-avis/hc-sc/2021/75309a-fra.php>

² SPF : Santé publique France, ANSM : Agence nationale de sécurité du médicament, LNE : laboratoire national de métrologie et d'essais

En effet, les masques contenant du graphène mis en cause par les autorités canadiennes (masques FFP2 commercialisés par la société Shandong Shengquan) ont également été acquis en 2020 par les autorités françaises et distribués notamment aux professionnels de santé.

De plus, la Direction Générale de la Concurrence, de la Consommation et de la Répression des Fraudes (DGCCRF) a procédé au retrait de plusieurs lots de masques pour lesquels les boîtes mentionnaient la présence de graphène pour une activité biocide ce qui ne respecte pas la réglementation relative aux produits biocides en vigueur.

Ainsi, au regard du risque potentiel lié à l'usage de ces produits et de l'importance que revêt le port du masque en population générale et professionnelle dans le cadre de l'épidémie de COVID-19, la DGS a saisi l'Anses afin d'évaluer les risques sanitaires liés au port de **masques contenant du graphène**.

2. ORGANISATION DE L'EXPERTISE

L'expertise a été réalisée dans le respect de la norme NF X 50-110 « Qualité en expertise – Prescriptions générales de compétence pour une expertise (Mai 2003) ».

L'expertise relève du domaine de compétences du comité d'experts spécialisé (CES) « Évaluation des risques chimiques liés aux articles et produits de consommation » (CES CONSO). Compte tenu du délai imparti, l'expertise collective a été confiée à un groupe d'expertise collective d'urgence (GECU) « Masques » réuni entre le 26 août et le 15 octobre 2021. Les travaux ont été présentés au CES CONSO, tant sur les aspects méthodologiques que scientifiques, réuni les 27 mai, 9 juillet et 21 octobre 2021, qui a validé les travaux.

L'Anses analyse les liens d'intérêts déclarés par les experts avant leur nomination et tout au long des travaux, afin d'éviter les risques de conflits d'intérêts au regard des points traités dans le cadre de l'expertise.

Les déclarations d'intérêts des experts sont publiées sur le site internet : <https://dpi.sante.gouv.fr/>.

Pour répondre à la saisine et compte tenu du caractère d'urgence de la question posée, l'Anses s'est appuyée sur les données fournies par le fabricant, des rapports de synthèse réalisés par des organismes européens ou internationaux reconnus (IRSST³, Santé Canada, Université Autonome de Madrid), sur les résultats des essais réalisés par le LNE (2021) et la littérature scientifique. Ainsi, les données bibliographiques considérées ne sont pas exhaustives.

3. ANALYSE ET CONCLUSIONS DU GECU

3.1. Les différents types de masques

Il existe différents types de masques pouvant être portés par la population générale. Selon la DGCCRF⁴, les masques peuvent être répartis selon les catégories suivantes :

³ Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail

⁴ <https://www.economie.gouv.fr/faq-les-differents-types-de-masque#> - consulté le 09 septembre 2021

- Les masques de protection respiratoire (FFP), qui sont des **équipements de protection individuelle (EPI)**, répondant à des exigences de sécurité et de santé européennes vérifiées par la **norme NF EN 149** ou par des normes étrangères reconnues comme équivalentes. Cette norme spécifie les exigences minimales à respecter par les masques utilisés comme appareils de protection respiratoire contre les particules. Ce type de masque protège le porteur du masque contre l'inhalation à la fois de gouttelettes (qui pourraient contenir des agents infectieux) **et** de particules en suspension dans l'air. Plusieurs types de masques FFP existent (de FFP1 filtrant 80 % des aérosols jusqu'à FFP3 filtrant 99 % des aérosols). Classiquement ces masques étaient destinés à des professionnels exposés à des poussières ou des particules (par exemple BTP, menuisiers etc.). Suite à l'épidémie de la COVID-19, ces masques plus efficaces en termes de filtration par rapport aux masques chirurgicaux, ont été largement distribués et utilisés par les professionnels de santé. Selon l'Institut national de recherche et de sécurité (INRS)⁵, un masque FFP retiré ne doit pas être réutilisé. La durée de port doit être conforme à la notice d'utilisation. Dans tous les cas, elle sera inférieure à 8 heures sur une seule journée.
- Les masques chirurgicaux, qui sont des **dispositifs médicaux** répondant à des exigences européennes de sécurité et de santé vérifiées par la **norme NF EN 14683** ou par des normes étrangères reconnues comme équivalentes. Dans le cadre de cette norme et donc de la définition des masques chirurgicaux, leur couleur n'est pas prise en considération. Cette norme spécifie les exigences de fabrication, de conception et de performance (efficacité de filtration bactérienne, pression différentielle, pression de la résistance aux projections, propreté microbienne), ainsi que les méthodes d'essai relatives aux masques à usage médical destinés à limiter la transmission d'agents infectieux. En évitant la projection de gouttelettes émises par le porteur du masque, ce type de masque limite la contamination de l'environnement extérieur et des autres personnes. Il en existe plusieurs types (I, II et IIR) présentant des différences d'efficacité de filtration bactérienne, de pression différentielle et de pression de la résistance aux projections. À l'instar des masques de protection respiratoire, certains ont été réquisitionnés par l'État, notamment pour garantir l'approvisionnement des professionnels de santé. Ils sont aussi accessibles pour le grand public. La mise à disposition de ce type de masques chirurgicaux, lorsqu'ils répondent à des normes étrangères reconnues comme équivalentes, est encadrée par une instruction interministérielle des directeurs généraux de la santé (DGS), du travail (DGT), de la douane et des droits indirects (DGDDI) et de la concurrence, de la consommation et de la répression des fraudes (DGCCRF)⁶. Le respect de la norme ASTM F2100-19 de la réglementation américaine, ou les normes YY T 0969/2013- YY 0469-2011 de la réglementation chinoise suffisent également à la mise sur le marché de ces dispositifs médicaux.
- Les masques « textiles » :
 - o dits « grands publics », qui ont été développés dans le cadre de l'épidémie de la COVID-19. Il s'agit de masques textiles, à filtration garantie, la plupart du temps lavables et réutilisables. Ils sont réservés à un usage hors du système

⁵ <https://www.inrs.fr/risques/biologiques/faq-masque-protection-respiratoire.html#becb04ac-6bc8-48a7-8bff-fb851d035605>

⁶ Instruction interministérielle n° DGT/CT3/DGS/PP3/DGCCRF/DGDDI/2020/94 du 9 juin 2020 relative à la mise en œuvre de la recommandation (UE) 2020/403 de la Commission européenne du 13 mars 2020 relative aux procédures d'évaluation de la conformité et de surveillance du marché dans le contexte de la menace que représente le COVID-19.

de santé. La production de ces masques est encadrée par une note de la DGS, de la DGT, de la direction générale des entreprises (DGE), de la DGDDI et de la DGCCRF du 29 mars 2020, mise à jour le 26 avril 2020⁷. Ils ont été créés dans le respect des spécifications de l'ANSM, en lien avec l'Anses. Ces masques sont principalement destinés à des individus dans le cadre de leur activité professionnelle mais peuvent également être proposés au plus grand nombre à l'occasion de sorties autorisées dans les contextes du confinement et du déconfinement. Ces masques « grand public » ont des propriétés de filtration des particules de 3 µm supérieures à 90 % pour la catégorie 1 ou supérieures à 70 % de ces mêmes particules pour la catégorie 2.

- fabriqués par des professionnels du textile ou « faits maison » dans le respect de la spécification AFNOR (AFNOR SPEC S76-001:2020) en utilisant des matériaux testés ou choisis selon les experts conformément à la spécification AFNOR.
- enfin, les autres masques, fabriqués par des professionnels du textile ou « faits maison », dont les performances ne sont pas encadrées ou testées.

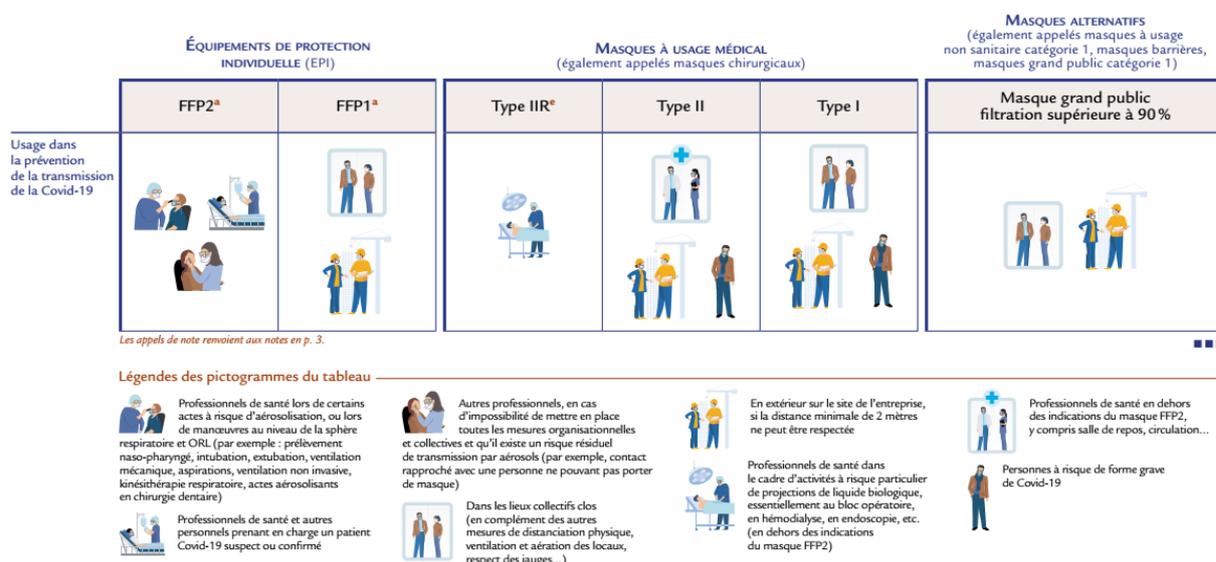


Figure 1 : Principaux usages de différents types de masques dans la prévention de la transmission de la COVID-19 (INRS, 2021)⁸

Du graphène a été identifié dans différents types de masques (tissu, FFP2 en France, chirurgicaux et FFP2 au Canada).

3.2. Procédés de fabrication des masques

Les masques sont presque exclusivement fabriqués en matériau non-tissé (PP - polypropylène) composés généralement de trois couches pour les masques chirurgicaux et de 4/5 couches pour les FFP2 :

- deux couches dites "SpunBond" (procédé par extrusion à froid) : une couche interne blanche et une couche externe pouvant être colorée (bleue, verte, violette, etc.) ;

⁷https://www.economie.gouv.fr/files/files/directions_services/dgccrf/Faq/masques_reservees_a_des_usages_non_sanitaires.pdf
⁸ <https://www.inrs.fr/media.html?refINRS=ED%206392>

- ces deux couches entourent une couche centrale de filtration dite "MeltBlown" (fusion/soufflage) (procédé par extrusion à chaud, le PP étant fondu puis soufflé).

Il existe, mais à titre plus exceptionnel, des masques multi-composants à base de PP, de polyéthylène téréphtalate (PET) et de polyester.⁹

Selon la fédération professionnelle EDANA¹⁰, les matières premières sont des polymères de grades spéciaux et de fort index de fluidité à chaud. Les procédés de fabrication des différentes couches du masque sont indiqués dans la Figure 2.

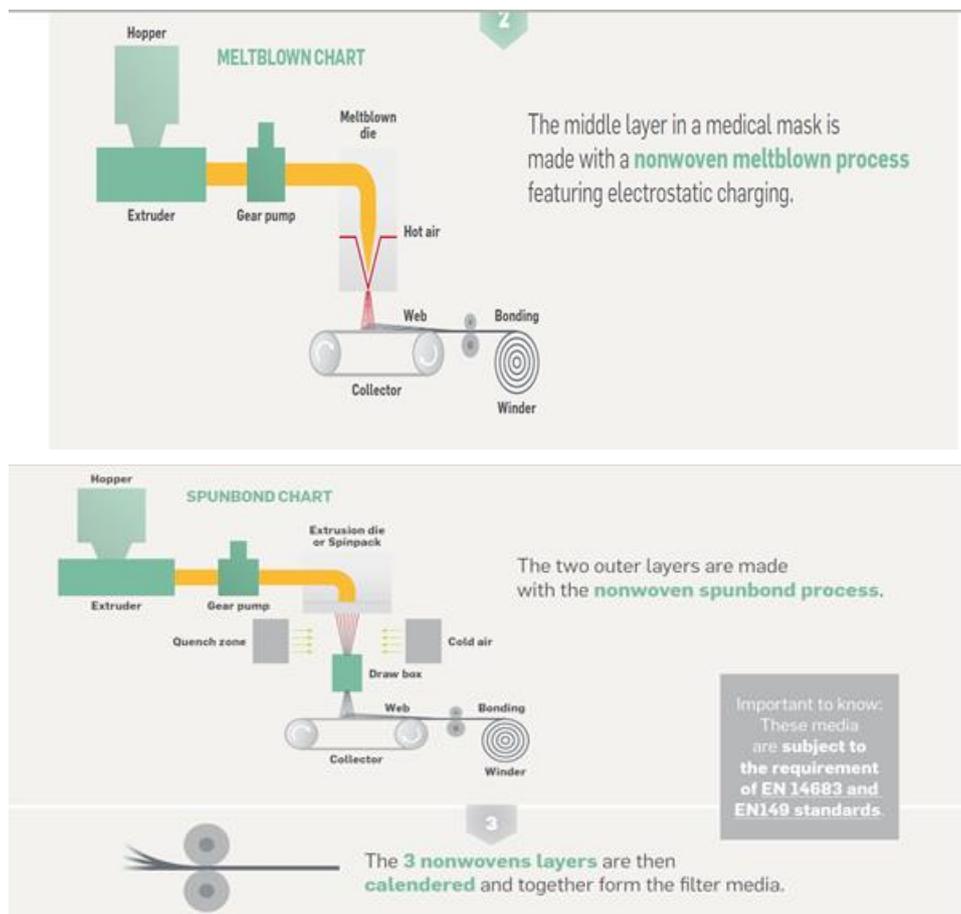


Figure 2 : Procédés de fabrication des différentes couches du masque chirurgical d'après EDANA

La composition des brides (élastiques) est, quant à elle, plus variée : caoutchouc, polyesters, élasthanne/spandex (polyuréthane) et nylon.

La barrette nasale est en acier, acier zingué ou aluminium entouré par du polyéthylène et plus rarement par du PVC (chlorure de polyvinyle).

L'ensemble, élastiques inclus, est soudé par ultrasons (de 20 à 40 kHz pendant moins d'une seconde) sous pression (environ 6 bars).

EDANA indique également que les masques de protection FFP2 ou FFP3 sont fabriqués de manière similaire à ce qui est décrit dans la figure 2 mais sont composés de 3 à 5 couches de non tissés. En effet, pour les masques FFP2 composés de 5 couches, la couche la plus extérieure est un PP imperméable (« Spunbond »), la deuxième couche est en coton, les

⁹ Informations obtenues notamment *via* les fiches produits des masques MEDLINE et GARRIDOU

¹⁰ European Disposable And Nonwovens Association ou EDANA regroupe des entreprises du non tissé et fournit des recommandations que les industriels adhérents s'engagent à suivre.

troisième et quatrième couches sont deux couches de filtration (« MeltBlown ») et la couche la plus intérieure est en PP (« SpunBond »). Pour les masques FFP2 composés de 4 couches, la composition est identique aux masques FFP2 composés de 5 couches mais sans la couche en coton.

Selon la documentation disponible sur le site internet du fabricant Shandong Shengquan¹¹, les masques de protection FFP2 sont composés de 5 couches allant de l'extérieur vers l'intérieur (contre la peau) comme indiqué dans la Figure 3.

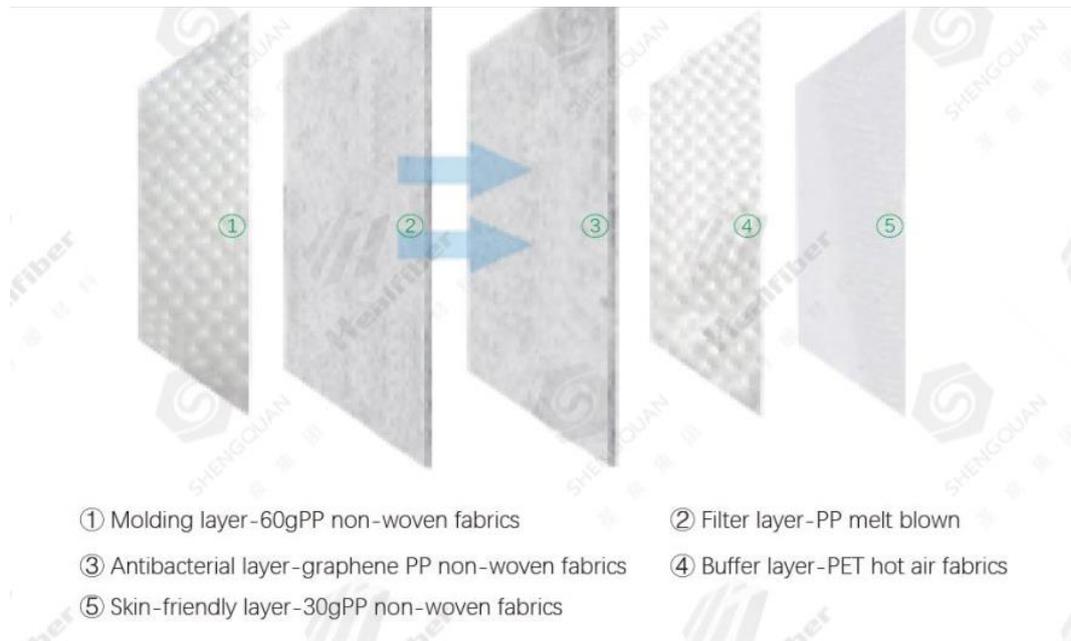


Figure 3 : Composition d'un masque FFP2 selon Shandong Shengquan

3.3. Nature du graphène

3.3.1. Différents types de graphène

Le graphène est un matériau bidimensionnel, composé d'atomes de carbone organisés en une simple couche atomique, où chaque atome de carbone est lié à 3 voisins, dans un réseau cristallin hexagonal. Le terme « graphène » regroupe (par abus de langage) une variété de nanomatériaux carbonés, classés selon le nombre de couches (ou feuillets), la taille moyenne latérale et la composition chimique exprimée par le ratio atomique carbone-oxygène (Compton et Nguyen, 2010 ; Kelly et Billups, 2013 ; Bianco, 2013 ; Fadeel *et al.*, 2018 ; Hou *et al.*, 2018 ; Giraud *et al.*, 2021). Ces matériaux sont principalement préparés à partir de graphite, mais peuvent être préparés par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ou synthèse solvothermale.

¹¹<https://www.medipment.pl/resources/3/187948?fileName=2-Karta-techniczna-Maska-ochronna%20FFP2.pdf> – consulté le 22/10/2021

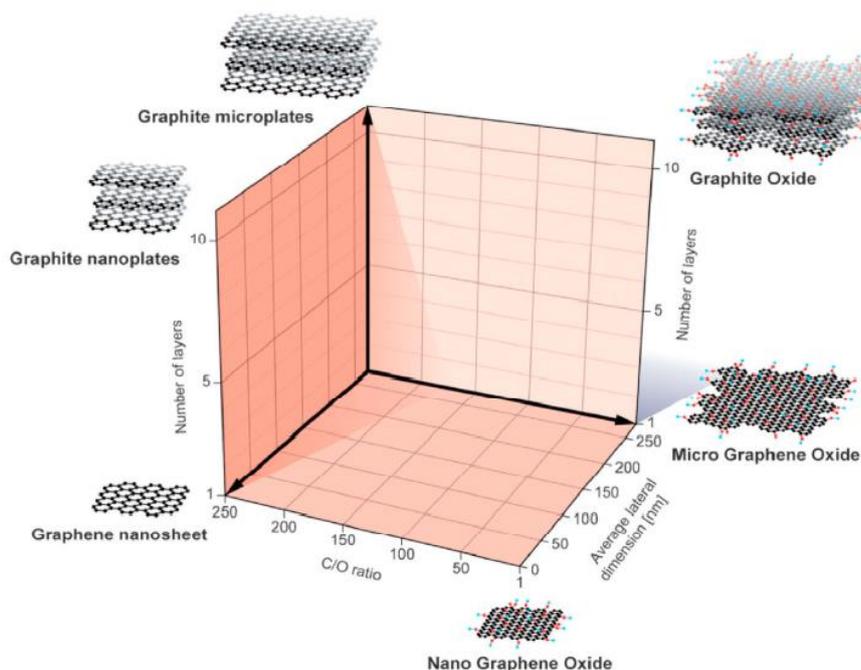


Figure 4 : Classification des différents types de matériaux à base de graphène (Wick, 2014). *

*Les trois axes représentent les trois principaux paramètres structuraux caractéristiques des dérivés du graphène : le ratio C/O (nombre moyen d'atomes de carbone/nombre moyen d'atomes d'oxygène) dans la formule chimique du composé, dépendant du procédé de préparation, du nombre de feuillets empilés et de la dimension latérale moyenne. Le graphène "idéal" correspondant à la structure théorique se situe vers le centre du repère (ratio C/O infini, un unique feuillet, dimension latérale importante).

Le **graphite** est l'un des allotropes naturels du carbone, dont la structure est constituée de l'empilement de plusieurs couches planes (feuillets) d'atomes de carbone disposés en un réseau hexagonal. Ces feuillets sont régulièrement espacés, avec une distance de 0,34 nm entre deux feuillets. À partir du graphite, on peut obtenir différents types de "graphène", dont la composition et la structure dépendent du procédé de synthèse utilisé :

- **Graphène ou SLG (Single Layer Graphene)** : composé fortement hydrophobe formé d'un seul feuillet d'atomes de carbone organisés en un réseau bidimensionnel en nid d'abeille avec une longueur de liaison C-C de 0,142 nm (épaisseur < 1 nm). Cette forme n'existe pas à l'état naturel. Le SLG pur (graphène « théorique ») est préparé essentiellement par synthèse chimique (CVD). L'exfoliation mécanique du graphite permet d'obtenir des dérivés du graphène multicouches (**Multi Layer graphene, MLG**), voire de quelques couches seulement (**Few Layer Graphene, FLG**). Ce dernier est composé de quelques feuillets de graphène seulement (5-10 couches de SLG), toujours espacés de 0,34 nm. Son épaisseur totale est de quelques nanomètres. On procède le plus souvent par utilisation d'ultrasons, dans l'eau, ou dans un solvant organique (isopropanol, *N*-méthyl-2-pyrrolidone) qui peut s'intercaler entre les couches de graphène. Une suspension est alors obtenue. Elle peut être utilisée telle quelle, ou le dérivé de graphène peut être obtenu sous forme de poudre après lyophilisation d'une suspension dans l'eau. La matière première utilisée est principalement le graphite naturel, ou le HOPG (highly ordered pyrolytic graphite) mais le graphite synthétique est aussi couramment utilisé.
- **Oxyde de graphène (ou GO pour graphene oxide)** est un composé hydrophile formé de feuillets d'atomes de carbone avec des fonctions oxygénées (hydroxy, époxyde,

ester, cétone, etc.) à la fois en périphérie et à l'intérieur des feuillets. Il peut se trouver à l'état de mono-feuillet, ou comporter plusieurs feuillets superposés, à l'image du FLG. Le GO ressemble donc à du FLG mais avec des défauts au niveau de la structure carbonée tels que des trous et des fonctions oxygénées.

À partir de graphite auquel sont ajoutés des réactifs oxydants (permanganate de potassium, peroxyde d'hydrogène) et des acides (sulfurique et phosphorique, méthode de Hummer modifiée), l'oxyde de graphite formé est exfolié pour obtenir du GO. Cette méthode entraîne la formation de GO avec différents degrés d'oxydation en fonction des conditions exactes de synthèse et donc différents ratios C/O (nombre moyen d'atomes de carbone / nombre moyen d'atomes d'oxygène), ainsi que des impuretés nécessitant une étape de purification.

- **Oxyde de graphène réduit (rGO** pour Reduced Graphene Oxide) : le rGO est formé à partir de l'oxyde de graphène selon plusieurs méthodes : chimique par l'ajout d'agent réducteur (ex. : hydrazine), thermique ou électro/photochimique. La réduction (départ d'oxygène) entraîne des lacunes (trous) dans la structure carbonée. Par exemple, un chauffage à 200°C entraîne généralement la perte d'environ 50% de masse, et de 50% des atomes d'oxygène. En augmentant la température, et donc le niveau de réduction, on observe une diminution de la proportion d'oxygène entraînant une augmentation du nombre de trous dans le feuillet (départ de carbone en même temps que l'oxygène sous forme de CO, CO₂). La méthode de réduction chimique conduit souvent à du rGO fonctionnalisé (par exemple à l'azote lors de la réduction à l'hydrazine). Le rGO correspond donc à du graphène de moins bonne qualité (trous au niveau de la structure carbonée) que le graphène (SLG, MLG).

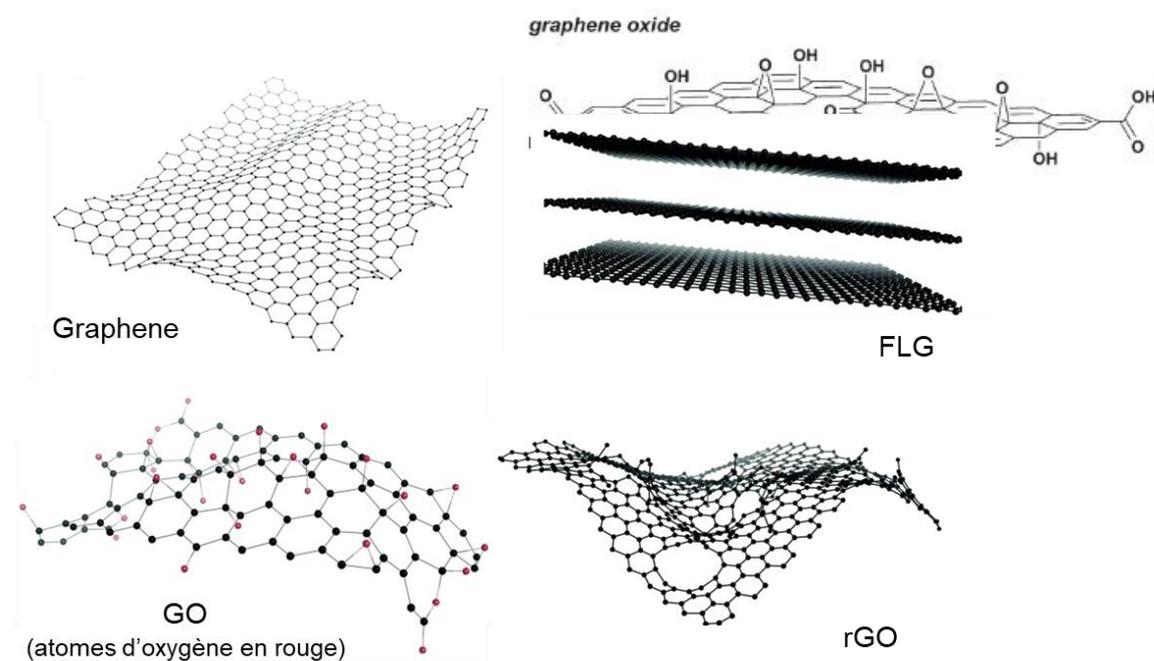


Figure 5 : Graphite et matériaux à base de graphène (Adapté de Bianco, 2013)

Le terme « graphène (ou graphite) nanoplatelet » est également utilisé et correspond à un matériau dont la composition se trouve entre le MLG et le graphite.

Enfin, le « graphène biomasse », également appelé « graphène biosourcé », est obtenu à partir de la biomasse végétale en raison de sa structure riche en carbone et de sa nature

renouvelable. Il est obtenu par une pyrolyse, suivie d'une étape de chauffage prolongé qui permet de restaurer au moins partiellement le réseau hexagonal du carbone ("graphitisation") (Kong *et al.*, 2020).

Dans le cadre de cette expertise, le terme « graphène » fait référence à la famille des composés dérivés du graphène. Lorsque l'information était disponible, le type de graphène considéré a été précisé.

3.3.2.Type de graphène présent dans les masques

Le laboratoire national de métrologie et d'essais (LNE) a effectué une étude sur la composition de masques FFP2 fabriqués par Shandong Shengquan, sur demande de Santé Publique France (SpF). L'objectif des analyses était de « *déterminer la présence de graphène (Biomass Graphene) dans des masques FFP2* ». Après une préparation des échantillons, des techniques de microscopie optique (photonique) et électronique à balayage (MEB), d'analyse élémentaire en utilisant la spectrométrie EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy, couplée à la MEB) et la spectrométrie Raman ont été mises en œuvre.

- Deux lots de masques FFP2 ont été réceptionnés par SpF. Chaque lot contient 10 boîtes contenant 20 sachets de 2 masques chacun. Un masque a été prélevé dans 3 boîtes différentes d'un des deux lots. Les analyses ont été réalisées sur ces trois masques.



Figure 6 : Masque FFP2 Shandong Shengquan testé par le LNE

- Les masques sont constitués de 5 couches, numérotés de 1 à 5 en partant de la couche en contact avec la peau vers la couche la plus externe (Figure 7). Les couches 1 et 5 sont translucides, la couche 2 est de couleur anthracite et les couches 3 et 4 sont de

couleur blanche. Un fragment de chaque couche a été soumis à l'analyse. Avant les analyses microscopiques et spectrométriques, des essais d'extraction d'éventuelles particules contenues dans les masques, au moyen de solvants, couplés à des techniques de sonication et de centrifugation, ont été effectués sans succès.

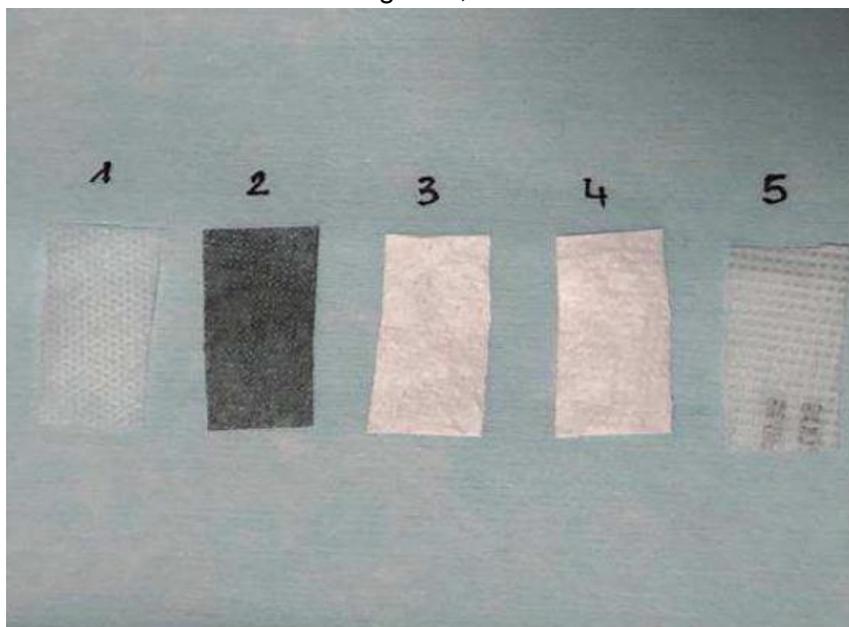


Figure 7 : Image des 5 couches consécutives d'un masque (LNE, 2021)

Le GECU note que les masques testés par le LNE et la documentation mentionnée en 3.2 sont discordantes.

- En microscopie électronique à balayage (MEB), les couches 1 et 5 présentent des aspects similaires avec un tissage relativement serré constitué de fibres dont le diamètre est voisin de $20\ \mu\text{m}$. La couche 2 est moins épaisse, avec un tissage plus lâche présentant des pores de plus de $100\ \mu\text{m}$ et des fibres dont le diamètre est légèrement supérieur à $20\ \mu\text{m}$. Les couches 3 et 4 sont très similaires, avec un tissage très serré et des fibres fines (de 1 à $2\ \mu\text{m}$) et quelques fibres plus épaisses (entre 10 et $15\ \mu\text{m}$). Il s'agit des couches filtrantes.
- La microscopie optique a révélé la présence de taches noires sur les fibres de la couche 2. Celles-ci sont réparties de manière hétérogène sur les fibres et la distribution de leur taille est très polydispersée. La MEB montre que des particules sont accrochées aux fibres de la couche 2 de chaque masque analysé. Les analyses en MEB n'ont pas permis de déterminer la nature chimique de chaque particule, par couplage à l'analyse élémentaire EDX, car tous les éléments des échantillons contiennent du carbone. Il n'a pas été possible de déterminer le profil granulométrique des particules car la polydispersité était trop importante et la discrimination chimique entre les particules était impossible. Toutefois, des particules en forme de feuillets, caractéristiques des feuillets de graphène, ont été observées.
- Des analyses par spectrométrie Raman ont été effectuées sur les fibres de la couche 2. Les spectres Raman obtenus sur des parties des fibres de la couche 2 ne présentant pas de taches noires sont parfaitement superposables avec le spectre de référence du polypropylène et montrent que les fibres sont constituées de polypropylène. L'analyse effectuée sur une tache noire révèle trois pics caractéristiques du graphène : le pic D à $1345 \pm 3\ \text{cm}^{-1}$, le pic G à $1585 \pm 4\ \text{cm}^{-1}$ et le pic 2D à $2695 \pm 6\ \text{cm}^{-1}$. Il est à noter que les pics obtenus sont légèrement décalés vers les fortes valeurs par rapport au pic

obtenu avec du « graphène biomass » synthétisé à partir de glucose (pic A à 1343 cm^{-1} , pic G à 1578 cm^{-1} et pic 2D à 2685 cm^{-1}). Ces décalages vers les hautes valeurs sont liés à la structure en multiples feuillets des particules de graphène : les déplacements Raman augmentent avec le nombre feuillets des particules, et le pic 2D se rapproche de 2700 cm^{-1} . Cette explication est étayée par le fait que d'autres spectres ont été obtenus, sur une autre fibre de la couche 2 d'un masque, avec des écarts de valeurs de pics négligeables (par exemple : pic D à $1341 \pm 3\text{ cm}^{-1}$, pic G à $1577 \pm 4\text{ cm}^{-1}$ et pic 2D à $2686 \pm 6\text{ cm}^{-1}$).

- Toutefois, il est à noter que l'analyse Raman a aussi révélé un pic important dont le déplacement Raman se situe aux alentours de 2750 cm^{-1} . Ce pic caractéristique pourrait être attribué à la présence de graphite, en forte proportion, dans les particules situées à la surface des fibres de la couche 2.

En conclusion, les masques testés par le LNE présentent une couche 2, de couleur grise anthracite, dont les fibres sont recouvertes de particules carbonées. La présence de graphène en feuillets multiples (FLG) est démontrée par l'analyse Raman qui révèle les trois pics distinctifs du graphène, décalés vers les valeurs typiques du graphène multicouches. Des échantillons de graphène préparés à partir de glucose avaient été analysés par ailleurs par spectrométrie Raman et des valeurs similaires avaient été obtenues (Figure 8). En outre, le pic Raman se situant à 2750 cm^{-1} montre que les particules carbonées contiennent aussi du graphite.

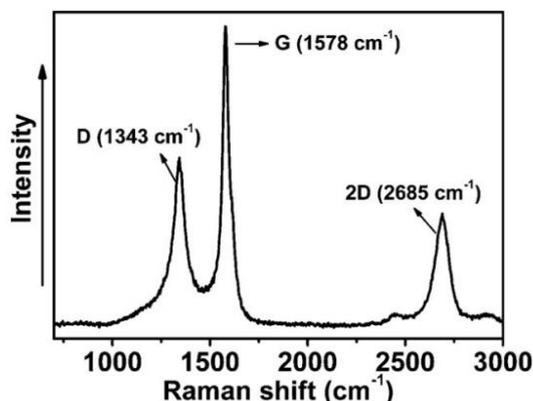


Figure 10 : Spectre Raman du Biomass Graphene synthétisé à partir de glucose d'après
L. Wu et coll. « Preparation of Ru/Graphene using Glucose as Carbon Source and
Hydrogenation of Levulinic Acid γ -Valerolactone », Chem. Asian J.2016,
DOI: 10.1002/asia.201600453

Figure 8 : Spectre Raman du « graphène biomass » (LNE, 2021)

3.4. Incorporation du graphène dans les masques

Le GECU n'a pas eu accès au détail des procédés de fabrication des masques au graphène. Néanmoins, selon les informations collectées et compte tenu des procédés généralement employés pour préparer des dérivés de PP (El Achaby, 2012), il est probable que le graphène soit mélangé à de la poudre de PP avec des adjuvants pour former un « masterbatch »¹². Des additifs comme des stabilisants, des colorants, des dispersants, des charges minérales, peuvent être communément ajoutés dans la formulation du PP. Pour des raisons de secret

¹² Une préparation dans le cadre du processus de fabrication

industriel, il est impossible d'obtenir la composition exacte de la formulation de masterbatch de PP utilisé.

Ce masterbatch est ensuite incorporé à des granules de PP pur selon le procédé classique de filage par fusion (Spunbond).

Le GECU n'est pas en mesure de connaître la proportion de graphène qui est située en surface des fibres de PP. Il est également difficile d'obtenir la composition du masque dans son ensemble.

3.5. Utilisation/utilité du graphène

A l'heure actuelle, certains fabricants introduisent du graphène dans les masques de protection. Cependant, si la présence de graphène est avérée, ou revendiquée par les fabricants, les objectifs de l'introduction du graphène dans les masques n'en demeurent pas moins incertains. De plus, il est à noter que le ou les types de graphène introduits dans les masques, qui conditionnent les propriétés finales du graphène, ne sont pas clairement indiqués. Ceci apporte donc une incertitude supplémentaire quant à la fonction finale de ce produit dans les masques. Selon la documentation disponible sur le site internet du fabricant de masques Shandong Shengquan, il semble que le graphène ait été introduit pour apporter des propriétés « *antibactériennes*¹³ » mais ce rôle n'a pas été mentionné sur la notice ou l'emballage des masques.

En l'absence de tout rôle du graphène clairement identifié ou revendiqué par le fabricant de masques, plusieurs hypothèses peuvent être émises pour expliquer la présence de graphène dans les masques :

- Introduire une propriété biocide dans les masques dans un but prophylactique lié à la limitation de la propagation des maladies induites par les agents infectieux. La présence de graphène a été observée, ou revendiquée, dans certains masques de protection développés et commercialisés dans le cadre de l'épidémie de la COVID-19. Ainsi, il est légitime de penser que le graphène puisse être introduit de façon à assurer au masque une action virucide, *a minima*, ou biocide vis-à-vis des agents infectieux, d'une manière générale. Cependant, les analyses effectuées par le LNE, sur des masques FFP2 Shandong Shengquan, montrent que sur les cinq couches qui composent le masque, seule la couche 2 contient des particules de graphène. Or, la couche 2 est tissée de façon lâche, avec des fibres épaisses (diamètre $\geq 20 \mu\text{m}$) et présente souvent des pores supérieurs à $100 \mu\text{m}$, ce qui ne permet pas de retenir les virus. Les couches 3 et 4, qui représentent les couches filtrantes et qui sont en position postérieure par rapport à la couche 2, sont dépourvues de graphène. Ainsi, il apparaît peu probable que le graphène soit destiné à exercer une action virucide afin de protéger le porteur du masque ou de détruire les virus qui auraient pu être exhalés. Cette hypothèse est renforcée par le fait que les virus qui auraient pu éventuellement traverser les couches 3 et 4 ne seront absolument pas retenus par la couche 2, ce qui limite l'efficacité d'une éventuelle action virucide.

¹³ « *The biomass graphene is derived from natural green resource-plant straw. Because of the biomass graphene added in the Healfiber® material, it has the comprehensive characteristics of far-infrared, bacteriostatic, moisture absorption, anti-static, anti-ultraviolet etc. Due to the special material in the respirator, this respirator can effectively filter dust, bacteria and other harmful substances, to achieve the effect of haze protections*”(cf note de bas de page n°11).

- Introduire une propriété biocide dans les masques en vue d'une meilleure conservation pendant le stockage et le transport. Des particules de graphène pourraient être introduites dans les masques de façon à ce que ces derniers ne fassent pas l'objet d'un développement microbien après le processus de fabrication. Cette utilisation du graphène aurait pu être envisagée en considérant que la plupart des masques de protection sont fabriqués en Asie, souvent dans des lieux où l'hygrométrie est élevée. Cependant, la répartition du graphène n'est pas homogène, à la fois sur les fibres et dans le masque, et reste limitée à une seule des trois couches internes. Aussi, tel qu'il est réparti dans le masque, le graphène n'empêcherait pas le développement microbien dans les deux couches externes, voire les deux autres couches internes. Ainsi, il est peu probable que le graphène soit utilisé pour la conservation des masques.
- Améliorer l'évacuation de l'humidité générée par la respiration lors du port du masque. Ces dix dernières années, l'industrie textile a fait l'objet de progrès considérables avec l'apparition de textiles techniques et de textiles (dits) intelligents. Dans ce domaine, le graphène fait l'objet d'une utilisation croissante avec des applications dont le nombre est en progression constante. Parmi ces dernières, le graphène est utilisé pour sa résistance mécanique et sa faculté à évacuer rapidement la transpiration et l'humidité des tissus. Cependant, dans les tissus, le graphène est utilisé sous forme de fibres qui participent à la structure des fils utilisés pour élaborer les tissus. Or, dans les masques, le graphène est employé sous forme de particules réparties de façon non homogène sur des fibres de PP et présentes que dans une seule des 4 couches. Ainsi, il apparaît peu concevable que le graphène soit utilisé pour accélérer l'évacuation de l'humidité générée dans les masques par la respiration.
- Développer un argument commercial de vente. A l'heure actuelle, la plupart des masques commercialisés sont en PP. Le PP n'est pas un matériau biosourcé, il est très stable et sa dégradation est difficile dans l'environnement. Ainsi, le PP ne peut pas être considéré comme un matériau qui bénéficie d'un label écologique. Le graphène utilisé dans les masques est appelé « graphène biomass » car les matériaux qui en sont la base sont biosourcés et proviennent principalement de végétaux (cf. §3.3.1). Ainsi, il est légitime de penser que l'utilisation du terme « biomass » puisse être utilisé comme argument de vente de façon à induire une confusion auprès du public en laissant penser que ce masque est conçu à partir de matériaux biosourcés selon un processus respectueux de l'environnement.

En conclusion, malgré les différents rôles possibles du graphène, aucune fonction n'a pu être clairement identifiée ou n'a fait l'objet d'une revendication non ambiguë par les fabricants de masques de protection.

3.6. Réglementation

3.6.1. Règlement biocide

Dans l'Union Européenne (UE), les produits biocides sont concernés par le règlement n° 528/2012 dit Règlement Produits Biocides (RPB). Il concerne à la fois la mise sur le marché et leur utilisation.

La définition d'un biocide est donnée dans l'article 3 du RPB : « *Toute substance ou tout mélange, sous la forme dans lequel il est livré à l'utilisateur, constitué d'une ou de plusieurs substances actives, qui est destiné à détruire, repousser ou rendre inoffensifs les organismes nuisibles, à prévenir l'action ou à les combattre de toute autre manière par une action autre*

qu'une simple action physique ou mécanique »... « Un article traité ayant une fonction principalement biocide est considéré comme un produit biocide ».

Ce règlement vise à améliorer le fonctionnement du marché des produits biocides dans l'UE, tout en garantissant un niveau élevé de protection de la santé humaine et de l'environnement. Tous les produits biocides destinés à être mis sur le marché requièrent une autorisation, et les substances actives contenues dans ces produits biocides doivent être préalablement approuvées.

Durant la mise œuvre progressive du règlement biocide en Europe, dite « période transitoire », les substances actives déjà sur le marché, inscrites au programme d'examen, constitué par l'annexe II du règlement (UE) n° 1062/2014, font l'objet d'une évaluation dans le cadre de la procédure d'approbation et les produits contenant ces substances actives ne sont pas encore soumis à autorisation de mise sur le marché.

Par ailleurs, et conformément au RPB, l'approbation d'une substance active ne concerne pas sa forme nanotechnologique, sauf lorsqu'il est indiqué la présence de ces nanomatériaux de manière explicite dans le programme d'examen. Si c'est le cas, l'évaluation de la substance active tient compte explicitement de sa forme nanotechnologique.

Selon le RPB, l'étiquette d'un produit biocide contenant des nanomatériaux doit inclure le nom de tous les nanomatériaux qu'il contient, suivi du mot « nano » entre parenthèses.

D'autre part, l'annexe 5 du RPB classe les produits biocides en 22 types de produits (TP). Ces derniers sont répartis en 4 grands groupes :

- **Groupe 1 : les désinfectants** : TP1 à 5 (ex. : désinfectants pour les mains, pour l'eau, etc.) ;
- **Groupe 2 : les produits de protection** : TP 6 à 13 (ex. : produits de protection du bois contre les insectes ou les champignons, produits de protection du cuir, etc.) ;
- **Groupe 3 : les produits de lutte contre les nuisibles** : TP 14 à 20 (ex. : rodenticides, insecticides, etc.) ;
- **Groupe 4 : les autres produits biocides** : TP 21 et 22 (peintures anti-salissures appliquées sur les bateaux, fluides utilisés dans la taxidermie et la thanatopraxie).

A ce jour, les propriétés virucides du graphène revendiquées par certains metteurs sur le marché de masques en contenant ne sont pas sous tendues par des données scientifiques permettant de démontrer que l'action virucide du graphène relève d'une « simple action mécanique ou physique » et serait, par conséquent, hors du champ d'application du règlement produits biocides. Aussi, par défaut, le graphène contenu dans ces masques peut être considéré comme relevant de la réglementation sur les biocides en Europe.

Concernant la substance graphène, les TP concernés sont *a priori* les suivants :

- TP2 : désinfections non destinées à l'application directe sur des êtres humains ou des animaux ;
- TP7 : produits de protection pour les pellicules, films et surfaces de matériaux et notamment pour la protection des peintures, enduits, adhésifs muraux, liants, etc. ;
- TP9 : produits de protection des fibres, du cuir, du caoutchouc et des matériaux polymérisés.

En ce qui concerne plus précisément les masques contenant du graphène, sont particulièrement concernés les TP 2 et 9 :

- TP2 : produits utilisés pour être incorporés dans les textiles, les tissus, les masques, les peintures et d'autres articles ou matériaux, afin de produire des articles traités possédant des propriétés désinfectantes ;
- TP9 : produits utilisés pour protéger les matières fibreuses ou polymérisées telles que le cuir, le caoutchouc, le papier ou les produits textiles par la maîtrise des altérations microbiologiques.

Or, le graphène n'est pas une substance active approuvée et n'est inscrit au programme d'examen pour aucun TP.

Conformément aux dispositions de l'article 89.2 du RPB, le graphène ne peut donc être incorporé à un produit en tant que substance active biocide quel que soit le TP envisagé.

3.6.2. « Réglementation » nano

En Europe, les règlements n°1907/2006, dit règlement REACH et n°1272/2008, dit règlement CLP, qui garantissent une utilisation sûre de tous les produits chimiques seuls, dans des préparations ou dans des articles, couvrent également les nanomatériaux et les nanoformes de substances. Ce cadre réglementaire garantit que les propriétés de danger et leurs utilisations sûres des nanoformes de substances doivent être évaluées. Dans la législation sectorielle, il existe également des dispositions spécifiques pour les nanomatériaux et les nanoformes de substances telles que la législation sur les aliments, les biocides et les cosmétiques.

En 2008, la Commission européenne a analysé la législation de l'UE et la manière dont elle traitait les nanotechnologies et les nanomatériaux, aboutissant à une communication au Parlement européen sur les aspects réglementaires des nanomatériaux. Sur la base de cet examen, la Commission européenne a adopté, sur recommandation du Parlement, une recommandation sur la définition des nanomatériaux le 18 octobre 2011 (2011/696/UE) définissant un nanomatériau comme :

- une matière naturelle, fortuite ou manufacturée contenant des particules ;
- à l'état non lié ou sous forme d'agrégat ou d'agglomérat et où, pour 50 % ou plus des particules dans la distribution granulométrique en nombre, une ou plusieurs dimensions externes sont comprises entre 1 nm et 100 nm ;
- par dérogation à ce qui précède, les fullerènes, les flocons de graphène et les nanotubes de carbone à paroi simple avec une ou plusieurs dimensions externes inférieures à 1 nm doivent être considérés comme des nanomatériaux ;
- dans des cas particuliers et lorsque des préoccupations en matière d'environnement, de santé, de sécurité ou de compétitivité le justifient, le seuil de répartition par taille des nombres de 50 % peut être remplacé par un seuil compris entre 1 et 50 % ;
- la surface spécifique en volume du matériau est supérieure à 60 m²/cm³. Cependant, un matériau qui, sur la base de sa distribution granulométrique, est un nanomatériau doit être considéré comme conforme à la définition du point 2 même si le matériau a une surface spécifique inférieure à 60 m²/cm³.

Cette recommandation de définition est fondée uniquement sur la taille des particules constitutives d'un matériau, sans égard au danger ou au risque. Dans certains domaines

législatifs, le moteur des obligations légales pour les nanomatériaux est qu'ils peuvent avoir des propriétés différentes de celles des particules plus grosses. En Europe, l'enregistrement des substances dans le cadre de REACH est obligatoire pour que ces dernières puissent être fabriquées ou importées légalement. Les mêmes obligations s'appliquent aux nanomatériaux. Des informations doivent être soumises dans le cadre de l'enregistrement (par les fabricants et/ou les importateurs) sur les caractéristiques physico-chimiques, le devenir dans l'environnement, la santé environnementale et la santé humaine. Lorsque la quantité mise sur le marché augmente, le niveau d'information à soumettre augmente aussi. En se concentrant spécifiquement sur les nanoformes d'une substance, les fabricants et/ou les importateurs doivent indiquer clairement comment la sécurité des nanoformes a été abordée, y compris les mesures nécessaires pour contrôler de manière adéquate le risque potentiel.

Le 3 décembre 2018, la Commission Européenne a adopté les modifications des annexes du règlement REACH clarifiant ainsi significativement les requis pour l'enregistrement des nanomatériaux.

La législation relative à la protection de l'environnement, des travailleurs et des consommateurs est généralement mise en œuvre dans l'UE par le biais de directives. Si les nanomatériaux présentent un risque pour l'environnement, les travailleurs ou les consommateurs, les règles génériques fixées dans la législation s'appliquent de la même manière aux nanomatériaux qu'aux autres formes d'une substance. Les nanomatériaux qui remplissent les critères de classification comme dangereux selon le règlement CLP doivent être classés et étiquetés. Cela s'applique aux nanomatériaux en tant que substances à part entière, ou aux nanomatériaux en tant que formes spéciales de la substance. Bon nombre des dispositions connexes, y compris les fiches de données de sécurité et la classification et l'étiquetage, s'appliquent déjà aujourd'hui, indépendamment du tonnage dans lequel les substances sont fabriquées ou importées. Il est possible que la classification ne s'applique qu'à des formes spécifiques, y compris des nanoformes de la substance.

La France a créé, un dispositif national rendant obligatoire la déclaration des nanomatériaux pour les fabricants, importateurs et distributeurs de plus de 100 grammes par an de substances à l'état nanoparticulaire. Les données déclarées dans le registre R-Nano, permettent de mieux connaître les nanomatériaux mis sur le marché, les quantités manipulées et les usages prévus, de disposer d'une traçabilité des filières d'utilisation et de rassembler des connaissances à des fins d'évaluation des risques et d'information du public.

Dans le registre R-nano, ont été déposées des déclarations concernant le graphite, les nanotubes de carbone et le graphène. Une recherche a été effectuée pour le graphène et son numéro CAS : 1034343-98-0. Elle a permis d'identifier 6 déclarations réalisées depuis 2018 et concernant ce numéro CAS spécifiquement, réalisées par 4 acteurs.

Les usages de cette substance sont prévus¹⁴ pour deux catégories de produits déclarées :

- « Préparations et composés à base de polymères »,
- « Matériaux de construction ».

Les secteurs d'utilisation sont les suivants :

- SU24 - Recherche scientifique et développement,
- SU10 - Formulation [mélange] de préparations et/ou reconditionnement (sauf alliages).

¹⁴ Pour la description des usages, c'est le système de descripteurs des utilisations de l'ECHA qui est disponible dans le registre français R-nano.

Enfin, les quantités déclarées sont relativement faibles car inférieures à 1 tonne (Figure 9).

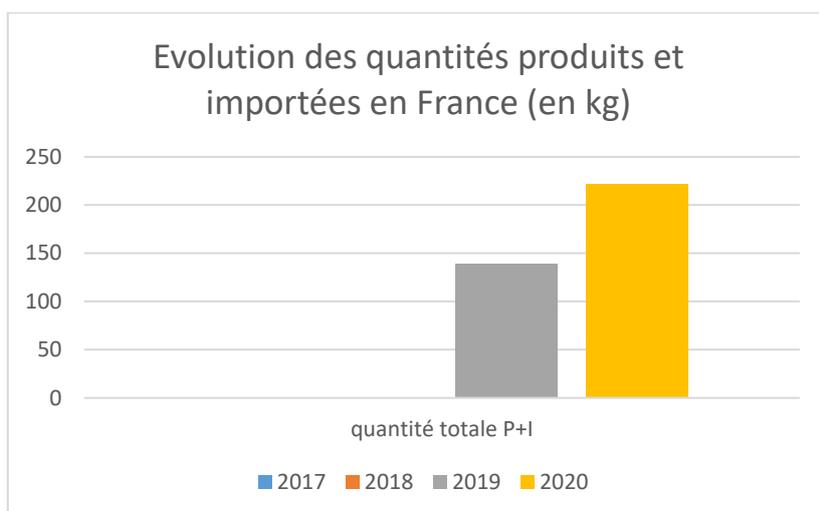


Figure 9 : Evolution des quantités produits et importées en France (en kg) - extraction de la base R Nano (septembre 2021)

3.7. Dangers du graphène

Les revues bibliographiques effectuées par Santé Canada et l'IRSST, dans le cadre de leur évaluation des risques relatifs aux masques contenant du graphène, ont été reprises dans la présente expertise en urgence.

Les articles scientifiques sur la toxicité du graphène à la suite d'une exposition par voie respiratoire sont peu nombreux. Aucune étude de toxicité chronique, ni aucune étude humaine n'a été recensée. Trois études de toxicité par inhalation de nanofeuillets de graphène ont été identifiées (Kim *et al.*, 2016 ; Shin *et al.*, 2015 ; Ma-Hock *et al.*, 2013). Elles ont été menées chez des rats exposés 6 heures par jour pendant 5 ou 28 jours. Kim *et al.* (2016) rapportent la présence de graphène dans les ganglions lymphatiques pulmonaires, suggérant la translocation du graphène dans d'autres tissus. Les deux autres études montrent une augmentation des marqueurs inflammatoires dans les liquides de lavage broncho-alvéolaire (Shin *et al.*, 2015 ; Ma-Hock *et al.*, 2013). Dans les trois études, la plupart du graphène inhalé est ingérée par les macrophages et est toujours présente 21, 28 et 90 jours après la fin de l'exposition.

Deux autres études se sont intéressées à la toxicité du graphène oxydé chez le rat exposé par inhalation 6 heures par jour pendant 1 ou 5 jours (Kim *et al.*, 2018 ; Han *et al.*, 2015). Ces études n'ont pas montré de toxicité pulmonaire mais rapportent la présence de graphène oxydé dans les macrophages alvéolaires, 14 et 21 jours après l'exposition.

Ces cinq études ne permettent pas d'établir une relation dose-réponse ni de définir une dose sans effet adverse (NOAEL).

Deux autres études ont été menées chez des souris, exposées à des nanofeuillets de graphène par instillation intratrachéale. Mao *et al.* (2016) rapportent des lésions pulmonaires réversibles 28 jours après l'instillation. Park *et al.* (2015) montrent une augmentation des marqueurs inflammatoires dans les liquides de lavage broncho-alvéolaire jusqu'à 14 jours après l'instillation puis une diminution de ces marqueurs au fil du temps. En parallèle, il est rapporté une diminution de la viabilité cellulaire *in vitro* dans une lignée de cellules épithéliales bronchiques humaines. Dans ces deux études, la présence de graphène était persistante 28 jours après une seule instillation intratrachéale. Mao *et al.* (2016) rapportent en outre qu'une

petite partie du graphène instillé par voie intratrachéale est présente dans le foie et la rate après 14 jours (1 % et 0,18 %, respectivement), indiquant le passage dans la circulation sanguine *via* les alvéoles pulmonaires.

Toutefois, les effets observés sur les cellules récoltées au moyen d'un lavage broncho-alvéolaire sont à considérer avec prudence. La récolte de ces cellules implique des étapes de prélèvement, de centrifugation, de lavage et de mise en suspension des cellules. Ainsi, les cellules ne se trouvent plus dans un environnement identique à celui qu'elles avaient dans les poumons et acquièrent une nouvelle physiologie. Aussi, il ne peut pas être exclu que les effets observés sur les cellules ne soient pas spécifiques d'une exposition au graphène ou puissent être exacerbés ou diminués par la procédure de préparation de ces cellules.

La revue de Fadeel *et al.* (2018), qui explore les effets des matériaux contenant du graphène ou du graphène oxydé, souligne également que les études sont limitées et insuffisantes pour conclure sur les dangers. Globalement, la toxicité pulmonaire du graphène semble moins forte que celle des nanotubes de carbone. Quelques études ont rapporté l'induction d'une fibrose après exposition pulmonaire mais des études supplémentaires sont nécessaires pour confirmer ce résultat. Les auteurs indiquent que la toxicité des matériaux à base de graphène dépend de trois paramètres : le nombre de couches de graphène, la taille latérale moyenne et le rapport atomique carbone-oxygène.

Les études sur la toxicité cutanée des matériaux à base de graphène sont encore moins nombreuses. Seules quelques données sur des modèles *in vitro* simplifiés montrant la capacité du FLG et du GO à pénétrer les kératinocytes primaires humains et à exercer de faibles effets cytotoxiques sur des fibroblastes ou des kératinocytes sont disponibles (Pelin *et al.*, 2018).

Fusco *et al.* (2020) ont réalisé une autre étude *in vitro*, sur un modèle cutané humain plus complexe. Cette étude examine les propriétés d'irritation cutanée de plusieurs matériaux différents, dont le FLG, des disques de monocouches de graphène CVD, du GO et sa forme chimiquement réduite rGO. Il est à noter qu'en l'absence de lignes directrices OCDE sur des tests cutanés pour des nanomatériaux, les auteurs ont suivi les lignes directrices OCDE 439 validés pour des substances chimiques. Les tissus RhE (épiderme humain reconstruit) ont été exposés de manière topique à 16 mg de FLG, GO ou rGO sous forme de poudre à l'interface air-liquide pendant 42 minutes, suivies de 42 heures de post-incubation sans les matériaux. Des disques de graphène CVD ont été appliqués sur les surfaces de tissus épidermiques pendant le même temps d'exposition. Les matériaux à base de graphène testés dans cette étude n'ont pas réduit la viabilité cellulaire à des niveaux inférieurs au seuil fixé par l'OCDE. L'analyse histologique n'a montré aucun signe d'irritation de l'épiderme ou d'autres altérations. Seuls de légers dommages ont été observés dans les couches les plus externes du *stratum corneum* de l'épiderme traité par GO. De plus, l'analyse histochimique a révélé la présence de petits dépôts de matériaux à base de graphène dans l'épiderme pour tous les matériaux, à l'exception du graphène CVD. Dans tous les cas, ces dépôts étaient limités à la couche cornée et étaient beaucoup plus petits que les agrégats observables au-dessus des surfaces de l'épiderme. Par ailleurs, les matériaux à base de graphène testés n'ont pas induit d'effet significatif sur la libération des cytokines par rapport au contrôle négatif. Les résultats démontrent que les FLG ne semblent pas induire d'irritation cutanée après une seule exposition aiguë.

En conclusion, les données toxicologiques disponibles montrent une faible toxicité aiguë du graphène chez l'animal mais l'absence de données de toxicité chronique et/ou de données humaines conduit à des incertitudes quant à la toxicité du graphène en

conditions réelles. Par ailleurs, les caractéristiques physicochimiques du graphène (taille, forme oxydée, nombre de couches, etc.) peuvent influencer sur la toxicité de ce dernier.

3.8. Exposition

Les expositions aux particules de graphène pourraient concerner **potentiellement** plusieurs voies d'exposition :

- l'inhalation de particules lors de la respiration des personnes portant des masques ;
- le contact cutané possible avec la surface des masques en contact avec la peau ;
- l'ingestion lors de succions ou mastications des masques lorsqu'il sont portés. Ces phénomènes, réels, ne correspondent pas néanmoins à une utilisation conforme aux préconisations des fabricants ;
- la déglutition des particules qui pourraient être inhalées et qui se seraient déposées dans la sphère bucco-pharyngo-laryngée ou qui seraient remontées des poumons par les mécanismes muco-ciliaires.

Les experts du GECU ont analysé les données de la bibliographie et les résultats d'analyse disponibles avec l'objectif d'évaluer ces potentielles expositions.

3.8.1. Analyse de la bibliographie

Plusieurs organismes européens et internationaux ont publié les résultats de leurs analyses sur des masques jetables contenant du graphène, notamment des études sur les masques commercialisés par la société Shandong Shengquan.

- Santé Canada (2021)

En avril 2021, Santé Canada a alerté sur les risques potentiels pour la santé liés au port de masques contenant du graphène suite à l'inhalation possible de particules de graphène et a conseillé aux canadiens de ne pas porter ces masques.

« Le graphène est un nouveau nanomatériau (matériau constitué de minuscules particules) qui aurait des propriétés antivirales et antibactériennes. Santé Canada a mené une analyse scientifique préliminaire après avoir été informé que des masques contenant du graphène, qu'on affirme protéger contre la COVID-19, ont été vendus et que ces masques ont été portés par des adultes et des enfants dans des écoles et des garderies. Santé Canada croit qu'ils pourraient aussi avoir été utilisés dans des établissements de soins de santé.

Santé Canada a procédé à l'analyse préliminaire des études disponibles. Celle-ci a révélé que l'inhalation de particules de graphène pourrait causer une toxicité pulmonaire précoce chez les animaux. Cependant, on ne connaît pas encore le potentiel d'inhalation de ces particules par les masques chez les humains ni les risques pour la santé qui en découlent, lesquels peuvent varier en fonction de la conception du masque. On ne connaît pas le risque pour la santé des humains selon l'âge. Des variables, telles que la quantité et la durée de l'exposition, ainsi que le type et les caractéristiques du matériau graphène utilisé, influent toutes sur le potentiel d'inhalation de particules et les risques pour la santé qui en découlent. Santé Canada a fait une demande d'information auprès des fabricants de masques pour évaluer les risques pour la santé liés aux masques contenant du graphène.

Tant que le Ministère n'aura pas effectué une analyse scientifique approfondie et établi la sécurité et l'efficacité des masques contenant du graphène, il agira selon le principe de précaution : les retirer du marché tout en continuant à recueillir et à évaluer les données. Santé Canada a demandé à tous les distributeurs, importateurs et fabricants connus de cesser la vente et de rappeler les produits concernés. De plus, Santé Canada a écrit aux provinces et aux territoires leur conseillant de cesser la distribution et l'utilisation de masques contenant du graphène. Le Ministère continuera à prendre les mesures appropriées pour mettre fin à l'importation et à la vente de masques contenant du graphène. »

En juillet 2021, après étude des données fournies par le fabricant et de la documentation scientifique connue, Santé Canada a mis à jour son opinion et a conclu que les masques de Shandong Shengquan « *ne dégagent pas des quantités de particules de biomasse de graphène susceptibles d'entraîner des effets pulmonaires néfastes* ». Santé Canada a ainsi permis « *la reprise de la vente au Canada des quatre modèles de masques fabriqués par la Shandong Shengquan* ».

En complément, « *Santé Canada a aussi déterminé que le degré de filtration de ces masques est conforme à la norme de filtration indiquée sur l'étiquette. Le Ministère n'a pas trouvé d'élément probant montrant que la biomasse de graphène offre une protection antimicrobienne ou antivirale additionnelle* ».

- IRSST (2021)¹⁵

L'IRSST a publié le 26 mai 2021 les résultats de son évaluation du risque pour les travailleurs ayant porté un masque contenant du graphène mis sur le marché par la société Shandong Shengquan. L'IRSST a documenté la toxicité du graphène puis a évalué l'exposition au graphène lors du port du masque, c'est-à-dire le potentiel détachement des particules de graphène (relargage) et pouvant être inhalées. Il est à noter que les masques testés par l'IRSST sont des masques chirurgicaux et non de type FFP2.

Ainsi, suite à une recherche bibliographique relative à la toxicologie sur les nanoparticules de graphène, l'IRSST indique que : « *il y a très peu d'articles scientifiques sur la toxicité des nanoparticules de graphène selon le contexte d'exposition en question. D'ailleurs, aucune donnée toxicologique ou épidémiologique n'a été retracée chez l'humain. Les quelques études pertinentes chez l'animal indiquent toutefois que l'inhalation de courte durée chez le rat provoquerait de l'inflammation et d'autres effets toxiques dans les poumons. De plus, lorsque les nanoparticules de graphène sont déposées directement dans les voies respiratoires (p. ex. : avec une seringue), l'inflammation et les dommages aux poumons varient selon les formes physicochimiques du graphène. L'absorption et le déplacement des particules vers d'autres organes ont aussi été observés. On ne connaît pas, à ce jour, la dose ou le seuil sous lequel les nanoparticules de graphène ne causent aucun effet sur la santé.* »

Afin d'évaluer l'exposition aux nanoparticules de graphène lors du port de masque, l'IRSST a réalisé des essais consistant à faire « *passer un jet d'air à vitesse contrôlée au travers d'un masque et à mesurer la quantité de particules relarguées dans l'air. Ces essais consistaient donc à évaluer le nombre de particules auquel le porteur du masque peut potentiellement être exposé. Les essais ont permis de constater que le relargage de tous types de particules n'est pas significativement différent entre les masques contenant du graphène et les masques de procédure/médicaux certifiés conventionnels (qui ne contiennent pas de graphène). Pour les*

¹⁵ <https://www.irsst.qc.ca/covid-19/avis-irsst/id/2844/les-masques-jetables-gris-contenant-des-nanoparticules-de-graphene-sont-ils-dangereux-pour-la-sante> - consulté en septembre 2021

deux types de masques, le relargage de tous types de particules de diamètre inférieur à 5 µm est d'environ 0,1 particule/cm³ d'air. » L'IRSST indique également que les particules de graphène présentes dans les masques ont une taille de près de 5 µm et représentent environ 30% des particules recueillies.

L'IRSST conclut son évaluation de risque en indiquant que « les essais de laboratoire ont montré que le potentiel d'exposition aux particules de graphène par inhalation lors du port d'un masque SNN200642 est très faible. Il est donc peu probable que le relargage de particules de graphène respirables soit à l'origine des désagréments rapportés par des travailleurs. Cependant, l'incertitude quant à la toxicité des nanoparticules de graphène chez l'humain suggère que le risque est bel et bien présent et pourrait ne pas être négligeable. Ainsi, le risque pourrait dépendre de facteurs tels que, et sans s'y limiter, la fréquence et la durée d'utilisation des masques. Il serait également pertinent de s'interroger sur d'autres modes d'exposition pour le porteur du masque comme l'ingestion des particules relarguées ou le contact cutané (sur la peau). »

Suite à une mise à jour de son opinion le 3 août 2021 prenant en compte la modification de l'avis de Santé Canada, l'IRSST maintient ses conclusions décrites ci-dessus.

- RIVM

Le rapport n'a pas été publié avant la fin de l'expertise du GECU et n'a donc pu être pris en compte.

- Université Autonome de Madrid

En 2021, l'Université autonome de Madrid (UAM) a réalisé une évaluation de la dégradation du composé graphène-polypropylène des masques tissés/non-tissés dans des conditions de travail sévères (UAM, 2021).

L'UAM a étudié en particulier les masques provenant du fabricant Shandong Shengquan. Les essais ont été structurés selon 2 objectifs :

- déterminer la composition et la morphologie des filtres des masques contenant le composé graphène-polypropylène. L'étude a révélé que les filtres sont composés de fibres de PP avec de faibles charges de particules de graphène ayant une taille comprise entre 0,5 et 3,5 µm. Les fibres sont homogènes, leur structure correspond à une structure caractéristique tissée-non-tissée de la couche « MeltBlown » utilisée dans la fabrication des masques FFP2.
- étudier la possible dégradation des filtres contenant le graphène-PP dans des conditions extrêmes d'utilisation selon la norme NF EN 149 : 2001+standard. A1 : 2010 et en ajoutant deux paramètres, à savoir l'humidité relative à 100% et la température à 50°C pendant 8 h de travail et en utilisant une énergie (ultrasons) 5 fois plus forte que celle utilisée dans les conditions standard de la norme. Les filtres, ainsi que l'eau utilisée lors de la réalisation de l'expérimentation, ont été analysés. Les auteurs concluent que les filtres n'ont pas été altérés et que le détachement des particules de graphène-PP des filtres n'a pas été observé.

En conclusion, l'UMA indique que les particules de graphène-PP contenues dans les masques de Shandong Shengquan sont hautement stables et qu'ainsi les effets toxiques qui pourraient être induits par l'inhalation de ces particules ne sont pas possibles si les conditions d'utilisation préconisées par le fabricant sont respectées.

3.8.2. Conclusion sur les expositions potentielles

A la lecture des données disponibles, les experts du GECU apportent les conclusions suivantes :

Exposition par inhalation

Les trois études disponibles (Santé Canada, 2021 ; IRSST, 2021 ; UAM, 2021) partagent les mêmes conclusions : l'exposition aux particules relarguées par les masques serait faible ou comparable à l'exposition aux émissions des masques n'en contenant pas. Les particules de graphène semblent être stables et rester fixées dans les fibres traitées. **Aucune donnée quantitative d'exposition permettant d'estimer précisément le niveau d'exposition au graphène n'est disponible. Cependant, les données de la littérature semblent rassurantes et cohérentes entre elles, quant au faible potentiel d'exposition aux particules de graphène contenues dans les masques par inhalation. Il faudrait réaliser des tests d'émission mesurant les particules émises avec une identification spécifique ces particules (nature chimique et granulométrie).**

Exposition cutanée

Le graphène est situé dans la deuxième couche des masques qui n'est théoriquement pas en contact direct avec la peau. Néanmoins, la couche en contact avec la peau est poreuse et une migration théorique des particules de graphène à travers celle-ci est possible. Un contact cutané n'est donc pas totalement à exclure.

La taille des particules de graphène, proche du micromètre, permet raisonnablement d'exclure l'hypothèse d'un passage percutané de ces particules.

Le GECU rappelle que ces particules de graphène ne contiennent pas uniquement du graphène mais aussi des co-formulants utilisés lors de l'enduction des fibres. Les questions d'allergies ou d'irritations ne seraient donc pas à exclure et resteraient possibles en fonction de la toxicité cutanée de ces composés.

À ce jour, le GECU n'a aucune donnée qui lui permettrait de se prononcer sur la réalité d'une exposition cutanée à ces particules ou de faire un lien direct entre l'apparition de pathologies cutanées et l'exposition cutanée à des particules de graphène contenues dans les masques.

Exposition par ingestion

L'exposition par ingestion, lors d'éventuelle succion ou mastication des masques, pourrait être possible mais ne correspond pas à un usage attendu. Il ne peut être exclu une exposition par déglutition de particules inhalées qui se seraient déposées dans la sphère bucco-pharyngo-laryngée. Ces deux types d'exposition n'ont pas été considérés par le GECU.

3.9. Incertitudes

Afin de pouvoir apprécier les limites de cette expertise, une analyse des sources d'incertitudes et des limites associées à la démarche mise en œuvre a été réalisée.

Incertaines liées aux analyses

La nature exacte du graphène contenu dans les masques n'est pas connue. Elle est difficile à établir en raison des difficultés de caractérisation des différents types de graphène, qui

nécessitent de croiser diverses analyses de pointe (microscopie électronique en transmission, spectrométrie Raman). Or, cette caractéristique conditionne les propriétés physico-chimiques du graphène et, par voie de conséquence, les propriétés toxicologiques de ce dernier.

Incertitudes liées au corpus de connaissances

Compte tenu des délais pour traiter la saisine, le GECU a fait le choix de réaliser une synthèse des effets sur la santé sur la base de rapports d'organismes reconnus mais n'a pas pu réaliser une revue de la littérature récente.

Le GECU souligne que la synthèse de l'ensemble des études toxicologiques traitant du graphène est complexe à effectuer, car il ne s'agit pas d'une unique substance bien définie, mais d'une famille de matériaux de caractéristiques physico-chimiques très diverses.

Le GECU souligne les incertitudes liées à l'évaluation des expositions au graphène dans les masques.

Enfin, le GECU note qu'il n'y a pas de méthodologie standardisée d'évaluation des expositions aux particules/substances relarguées par les masques (et les polymères en général).

3.10. Conclusion

L'Anses a été saisie le 18 mai 2021 afin d'évaluer les risques liés à l'usage de masques dont la fabrication a fait appel à du graphène. Le GECU rappelle que l'ensemble des masques respectant la réglementation en vigueur (chirurgicaux, FFP2, etc.) et contenant du graphène sont concernés par cette expertise.

Le graphène est un matériau bidimensionnel, composé d'atomes de carbone organisés en une simple couche atomique, dans un réseau cristallin hexagonal. Le terme « graphène » (par abus de langage) est un terme générique qui regroupe une variété de nanomatériaux carbonés, variant selon leur épaisseur (nombre de couches ou feuillets) et leur composition (présence de groupements fonctionnels oxygénés et réactifs). Le graphène doit donc satisfaire aux exigences relatives à l'état nanoparticulaire des substances visés par les règlements « REACH » (n°1907/2006) et « CLP » (n°1272/2008) (dite « réglementation » nano).

Les masques contenant du graphène mis sur le marché français doivent respecter la réglementation en vigueur : conformément aux dispositions de l'article 89.2 du règlement produits biocides (n°528/2012), le graphène ne peut donc être incorporé à un produit en tant que substance active biocide quel que soit le type de produit envisagé. Ainsi, la DGCCRF a procédé au retrait du marché de masques au graphène lorsque des propriétés biocides du graphène étaient revendiquées.

Les données disponibles tendent à prouver que du graphène a été utilisé pour la fabrication de masques de protection respiratoire. Du graphène a été détecté, probablement sous forme de feuillets multiples, et en mélange avec du graphite. Néanmoins, le GECU s'est heurté dans son analyse, en vue de la conduite d'une évaluation quantitative des risques sanitaires (EQRS), à un réel manque de données :

- la quantité et la qualité (nature chimique et granulométrie), l'homogénéité de l'incorporation du graphène contenu dans les masques ne sont pas connues ;
- la toxicité par voies respiratoire et cutanée des matériaux à base de graphène est peu documentée. Les données toxicologiques disponibles montrent une faible toxicité aiguë du graphène chez l'animal, mais l'absence de données de toxicité chronique

et/ou de données humaines (chroniques ou aiguës) conduit à des incertitudes quant à la toxicité du graphène. Par ailleurs, les caractéristiques physicochimiques du graphène (taille, forme oxydée, nombre de couches, etc.) peuvent influencer sur la toxicité de ce dernier. En l'état actuel des connaissances, le GECU juge que, dans le cadre de cette expertise, il n'est pas possible d'établir une valeur toxicologique de référence ;

- aucune donnée quantitative d'exposition, permettant d'estimer précisément le niveau d'exposition au graphène, n'est disponible à ce jour. Cependant, les données de la littérature semblent rassurantes et cohérentes entre elles, quant au faible potentiel d'exposition par inhalation. A la connaissance du GECU, l'IRSST est le seul organisme qui a publié une estimation de l'exposition au graphène lors du port de masque respiratoire. Dans ses conclusions, l'IRSST indique que « *les essais de laboratoire ont montré que le potentiel d'exposition aux particules de graphène par inhalation lors du port d'un masque SNN200642 est très faible, [et qu'il est] peu probable que le relargage de particules de graphène respirables soit à l'origine des désagréments rapportés par des travailleurs.* »
- Le GECU n'a aucune donnée lui permettant de se prononcer sur la possibilité d'une exposition cutanée au graphène.

Même si les données d'exposition disponibles à ce jour ne mettent pas en évidence de situations préoccupantes, le GECU n'a pas pu mener une EQRS en lien avec une exposition à long terme des masques contenant du graphène. Le GECU relève un manque de connaissances sur les effets potentiels à long terme des différents types de graphène. En outre, les motivations de l'incorporation du graphène dans ces masques apparaissent contradictoires, même si l'hypothèse d'une utilisation à des fins biocides semble la plus plausible. Le polypropylène utilisé pour la fabrication des masques est formulé avec des additifs dont le graphène peut faire partie. Mais à ce jour, le GECU n'a pas de données quant à la nature ou au rôle de l'ensemble de ces additifs¹⁶.

Recommandations :

Sur la base des conclusions précédentes, le GECU émet les recommandations suivantes :

Recommandations à destination des autorités publiques, des entreprises ou à tout détenteur de stocks de masques au graphène

En raison :

- de l'existence de masques sans graphène respectant les normes et ayant démontré leur efficacité de filtration particulaire,
- de l'absence de certitude sur le potentiel de relargage du graphène lors du port des masques,
- du manque de données sur la toxicité du graphène (sous ses différentes formes),

Il semble peu pertinent au GECU de mettre sur le marché des masques contenant du graphène, aussi bien pour le grand public que pour les professionnels.

¹⁶ Des conclusions en ce sens sont disponibles dans l'avis issu de la saisine n°2021-SA-0087 relative à l'évaluation des risques sanitaires liés à la présence de substances chimiques dans des masques chirurgicaux mis à la disposition du grand public

De plus, compte tenu de l'utilisation suspectée du graphène en tant que substance active biocide, le GECU souligne les enjeux de conformité de ces produits vis-à-vis du règlement produits biocides n°528/2012.

Recommandations à destination des fabricants et metteurs sur le marché

Néanmoins, si des industriels souhaitent utiliser, à l'avenir, le graphène dans les masques (ou pour toute autre utilisation), le GECU recommande qu'ils apportent toutes les données nécessaires permettant de juger de la nature exacte du matériau, de son utilité dans le produit et de son innocuité dans les conditions d'utilisation (relargage, toxicité). Le GECU rappelle, qu'en tout état de cause, les industriels ne peuvent pas actuellement incorporer le graphène dans des masques en tant que substance active biocide. Dans le cas où les industriels souhaiteraient utiliser le graphène comme biocide, le GECU rappelle qu'ils devront, en premier lieu, déposer un dossier complet de demande d'approbation en tant que substance active biocide auprès des autorités compétentes européennes.

Avant la mise sur le marché, il serait judicieux d'analyser les impacts environnementaux de la fin de vie des masques et notamment pour tous les aspects concernant la présence de graphène dans les masques, et de proposer des solutions de recyclage.

Recommandations de recherche

Les données sur la toxicité du graphène étant peu nombreuses, le GECU incite à poursuivre les études toxicologiques sur les effets des différents types de graphène sur la santé humaine.

Le GECU recommande également de développer les études sur l'impact de la formulation de polymères sur les problèmes de relargage de particules et substances néfastes pour la santé.

Recommandation sur l'évolution des normes

Le GECU recommande en complément de la mesure de filtration et de respirabilité que des analyses d'émissions puissent être ajoutées dans la norme NF EN 149 : 2001 A1+ 2009 afin de quantifier le relargage de substances toxiques potentiellement contenues dans les masques.

Ces conclusions ont été discutées, amendées et validées par le CES CONSO en séance les 21 et 22 octobre 2021.

4. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS DE L'AGENCE

L'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail endosse les conclusions et recommandations du GECU validées par le CES « Évaluation des risques chimiques liés aux articles et produits de consommation ».

Cette expertise en urgence s'est attachée à évaluer les risques sanitaires potentiels liés aux masques contenant du graphène. En effet, du graphène a été identifié dans des masques FFP2, acquis par les autorités françaises, par le Laboratoire National d'Essais (LNE).

En partant des résultats des analyses du LNE, de la littérature disponible quant à la potentielle toxicité du graphène et des études réalisées sur l'exposition potentielle au graphène *via* les masques en contenant, une évaluation quantitative de risques sanitaires n'a pu être menée, même si les données d'exposition disponibles ne mettent pas en évidence de situations préoccupantes. L'Anses rappelle le manque de données toxicologiques sur le graphène.

Au-delà, l'Agence souligne que les objectifs visés par l'ajout de graphène dans les masques de protection ne sont ni clairement exprimés par les metteurs sur le marché, ni démontrés. Une utilisation en tant que substance active biocide, suspectée, induirait quant à elle des enjeux de conformité de ces produits vis-à-vis du règlement produits biocides n°528/2012. Il apparaît donc que cet ajout de graphène ne puisse pas être considéré comme justifié, dans le sens où il procurerait des avantages pouvant être estimés majoritaires rapportés aux risques inhérents auxquels cet ajout est susceptible de soumettre les personnes.

L'Anses rappelle la responsabilité des fabricants et metteurs sur le marché en matière de composition des masques et de risque potentiel sur la santé et recommande qu'ils apportent toutes les données nécessaires permettant de juger de la nature exacte du matériau, de son utilité dans le produit, de son innocuité dans les conditions d'utilisation (relargage, toxicité) et des éventuelles conséquences sur la fin de vie des masques (mise en déchet, recyclage éventuel) s'agissant d'autant plus de produits avec un très large usage.

Dans l'attente, des masques sans graphène respectant les normes et ayant démontré leur efficacité de filtration particulière étant également disponibles sur le marché, l'Agence considère qu'il n'est pas pertinent que soient mis sur le marché des masques contenant du graphène, aussi bien pour le grand public que pour les professionnels.

Dr Roger Genet

MOTS-CLÉS

Graphène, masque, FFP2, évaluation de risques, COVID-19, exposition inhalée, exposition cutanée.

BIBLIOGRAPHIE

Normes

NF X 50-110 (mai 2003) Qualité en expertise – Prescriptions générales de compétence pour une expertise. AFNOR (indice de classement X 50-110).

NF EN 149 (septembre 2009) Demi masques filtrants contre les particules

NF EN 14683 (août 2019) Masques à usage médical – exigences et méthodes d'essai

AFNOR SPEC S76-001 : 2020 (Mars 2020) Masques barrières : Guide d'exigences minimales, de méthodes d'essais, de confection et d'usage.

Réglementation

Règlement (UE) n°528/2012 du Parlement européen et du conseil du 22 mai 2012 concernant la mise à disposition sur le marché et l'utilisation des produits biocides

Règlement (CE) n° 1272/2008 du Parlement européen et du conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n°1907/2006

Règlement n°2006/1278 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques

Rapport/études scientifiques

Bianco A. (2013). Graphene : Safe or Toxic ? The two faces of the medal. *Angegewandte Minireviews*.52(19), 4986-4997.

Compton O. et al. (2010). Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene : versatile building blocks for carbon-based materials. *Small*6(6) : 711-723.

Kim J.K. et al. (2016). 28-Day inhalation toxicity of graphene nanoplatelets in Sprague-Dawley rats. *Nanotoxicology*. 10(7) : 891-901.

El Achaby M. (2012). Nanocomposites graphène-polymère thermoplastique: Fabrication et étude des propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université Mohammed V-Agdal, Faculté des Sciences de Rabat; Faculté des sciences de Rabat, 2012.

Fadeel B. et al. (2018). Safety assessment of graphene-based materials: Focus on human health and the environment. *ACS Nano*, 12(11), 10582-10620.

Fusco L. et al. (2020). Skin irritation potential of graphene-based materials using a non-animal test. *Nanoscale*.12 : 610.

Giraud L. et al. (2021). Carbon nanomaterials-based polymer-matrix nanocomposites for antimicrobial applications: a review. *Carbon*, 182, 463-483.

Han S.G. et al. (2015). Pulmonary responses of Sprague-dawley rats in single inhalation exposure to graphene oxide nanomaterials. *BioMed research international*, Vol 2015.

Hou D. et al. (2018). Facile synthesis of graphene via reduction of graphene oxide by artemisinin in ethanol. *Journal of materiomics*, 4, 256-265.

IRSST. (2021). Les masques jetables gris contenant des nanoparticules d'egraphène sont-ils dangereux pour la santé ? <https://www.irsst.qc.ca/covid-19/avis-irsst/id/2844/les-masques-jetables-gris-contenant-des-nanoparticules-de-graphene-sont-ils-dangereux-pour-la-santeSante>

- Kelly K.F., Billups W.E. (2013). Synthesis of soluble graphite and graphene. *Accounts of chemical research*. 46(1).
- Kim J.K. et al. (2016) 28-Day inhalation toxicity of graphene nanoplatelets in Sprague-dawley rats. *Nanotoxicology*. 10(è) 891-901.
- Kim Y.H. et al. (2018). Short-term inhalation study of graphene oxide nanoplatelets. *Nonotoxicology* : 12(3), 224-238.
- Kong X. et al. (2020). Synthesis of graphene-like carbon from biomass pyrolysis and its application. *Chemical Engineering Journal* (399).
- LNE (2021). Détermination de la présence de graphene dans des masques de type FFP2 par MEB-EDX et par spectroscopie Raman. Rapport d'essai. 16p
- Ma-Hock L. et al. (2013). Comparative inhalation toxicity of multi-wall carbon nanotubes, graphene, graphite nanoplatelets and low surface carbon black. *Particle and Fiber Toxicology*. 10(23).
- Mao L. et al. (2016). Biodistribution and toxicity of radio-labeled few layer graphene in mice after intratracheal instillation. *Particle and fiber technology*. 13(7).
- Park E.J. et al. (2015). Toxic response of graphene nanoplatelets in vivo and in vitro. *Arch. Toxicol*, 89, 1557-1568.
- Pelin et al. (2018). Occupational exposure to graphene based nanomaterials : risk assessment. *Nanoscale*. (10)15894-15903
- Santé Canada (2021). Masques contenant du graphène. <https://canadiensensante.gc.ca/recall-alert-rappel-avis/hc-sc/2021/75309a-fra.php>
- Shin J.H. et al. (2015). 5-day repeated inhalation and 8-day post-exposure study of graphene. *Nanotoxicology*. 9(8) : 1023-1031.
- UAM. (2021). Evaluation of the degradation of the woven non-woven graphene-polypropylene composite of the masks in harsh working conditions. 25p.
- Wick P. et al. (2014). Classification framework for graphene-based material. *Angew. Chem. Int.*(53) : 7714-7718.

LISTE DES ABREVIATIONS

AFNOR	Association française de normalisation
ANSM	Agence nationale de sécurité du médicament et des produits de santé
CES	Comité d'experts spécialisés
CLP	Classification, Labelling and Packaging
CVD	dépôt chimique en phase vapeur
DGE	Direction générale des entreprises
DGCCRF	Direction générale de la concurrence, de la consommation et de la répression des fraudes
DGDDI	Direction générale de la douane et des droits indirects
DGE	Direction générale des entreprises
DGS	Direction générale de la santé
DGT	Direction générale du travail
ECHA	European Chemical Agency
EDANA	European Disposables And Nonwovens Association
EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
EPI	Equipement de protection individuelle
EQRS	Evaluation quantitative de risques sanitaires
FFP	Filtering facepiece
FLG	Few Layer Graphene
GECU	Groupe d'expertise collective en urgence
GO	Graphene oxide
HOPG	Highly Ordered Pyrrolytic Graphite
INRS	Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles
IRSST	Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité au travail
LNE	Laboratoire National d'Essais
NOAEL	No Observed adverse effect level (en français niveau de dose sans effet adverse observé)
MEB	Microscopie électronique à balayage
MLG	Multi Layer Graphene
OCDE	Organisation de coopération et de développement économiques
PET	Polyéthylène téréphtalate
PP	Polypropylène
PVC	chlorure de polyvinyle
REACH	Registration Evaluation Authorisation and restriction of Chemicals
RPB	Règlement Produits Biocides
RIVM	Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu
rGO	Reduced Graphene Oxide
SLG	Single Layer Graphene
SpF	Santé Publique France
TP	Type de produit
UAM	Université autonome de Madrid
UE	Union européenne

ANNEXE 1

Présentation des intervenants

PRÉAMBULE : Les experts membres de comités d'experts spécialisés, de groupes de travail ou désignés rapporteurs sont tous nommés à titre personnel, intuitu personae, et ne représentent pas leur organisme d'appartenance.

GRUPE D'EXPERTISE EN URGENCE

Président

M. Luc BELZUNCES -- Directeur de Recherche et Directeur du Laboratoire de Toxicologie Environnementale à l'INRAE – Compétences : Toxicologie, chimie analytique, évaluation des risques.

Membres

M. Alain AYMARD – Ingénieur et enquêteur retraité de la DGCCRF – Compétences : Chimie, Réglementation.

M. Damien BOURGEOIS – Chargé de recherche au CNRS à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule – Compétences : Chimie moléculaire, chimie des métaux (d et f), physico-chimie.

M. Nicolas BERTRAND – Chef du Service Prévention - Service Santé au travail Haute Corse – Compétences : Chimie, Modélisation, Risques professionnels, Réglementation.

Mme Catherine PECQUET – Retraitée - Praticien hospitalier en dermatologie et allergologie à l'hôpital Tenon - Compétences : Dermato-allergologie - Allergies - Dermatologie cutanée

M. Jean-Marc SAPORI – Médecin - Pôle 7 Gériatrie – Hôpital Nord-Ouest de Villefranche sur Saône - Compétences : Médecine, Toxicologie clinique, Urgences, Gériatrie

COMITÉ D'EXPERTS SPÉCIALISÉ

Les travaux, objets du présent rapport ont été suivis et adoptés par le CES suivant :

- CES « Produits de Consommation » – 21-22 Octobre 2021

Président

M. Damien BOURGEOIS – Chargé de recherche au CNRS à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule – Compétences : Chimie moléculaire, chimie des métaux (d et f), physico-chimie.

Vice-président

M. Christophe YRIEIX – Ingénieur et responsable technique au FCBA – Compétences : Qualité de l'air, émissions des matériaux, Normalisation.

Membres

M. Alain AYMARD – Ingénieur et enquêteur retraité de la DGCCRF – Compétences : Chimie, Réglementation.

M. Luc BELZUNCES -- Directeur de Recherche et Directeur du Laboratoire de Toxicologie Environnementale à l'INRAE – Compétences : Toxicologie, chimie analytique, évaluation des risques.

M. Nicolas BERTRAND – Chef du Service Prévention - Service Santé au travail Haute Corse – Compétences : Chimie, Modélisation, Risques professionnels, Réglementation.

Mme Isabelle BILLAULT –Maître de conférence- Université Paris Saclay -Compétences : Chimie, physico-chimie, Chimie analytique.

Mme Isabelle DESPORTES – Ingénieure impacts sanitaires et environnementaux de la gestion des déchets - ADEME – Compétences : Traitement des déchets, recyclage, évaluation des risques, analyse du cycle de vie.

M. Jérôme HUSSON – Enseignant chercheur - Université de Franche-Comté – Compétences : Chimie moléculaire – Physico-chimie – Chimie des matériaux –Chimie analytique

M. Guillaume KARR – Ingénieur Études et Recherche- INERIS – Compétences : Risques sanitaires, expositions, Santé environnementale

Mme Alexandra LEITERER – Pharmacienne - Ingénieure en prévention des risques professionnels - CEA – Compétences : Prévention des risques professionnels

M. Jean-Pierre LEPOITTEVIN – Professeur des universités et Directeur du laboratoire de dermatochimie à l'Université de Strasbourg – Compétences : Chimie, toxicité et allergies cutanées.

Mme Mélanie NICOLAS – Chercheur CSTB – Compétences : Physico-chimie, chimie analytique, émissions, COV, Air intérieur

Mme Adèle PAUL – Médecin Hospices Civils de Lyon / Université Claude Bernard Lyon 1 – Compétences : Toxicologie, Expositions professionnelles, Troubles de la reproduction, Santé-environnement, effets sanitaires

Mme Catherine PECQUET – Retraitée - Praticien hospitalier en dermatologie et allergologie à l'hôpital Tenon - Compétences : Dermato-allergologie - Allergies - Dermatologie cutanée

Mme Sophie ROBERT – Docteur es sciences - Experte assistance Risques chimiques et toxicologiques - Coordinatrice des fiches toxicologiques à l'INRS – Compétences : Toxicologie, Réglementation, Risques professionnels, Études de filières, Santé travail, Prévention des risques

M. Patrick ROUSSEAU – Professeur - Université de Poitiers - Compétences : Recyclage – Évaluation environnementale des procédés – Risques environnementaux

M. Jean-Marc SAPORI – Médecin - Pôle 7 Gériatrie – Hôpital Nord-Ouest de Villefranche sur Saône - Compétences : Médecine, Toxicologie clinique, Urgences, Gériatrie

PARTICIPATION ANSES

Coordination scientifique

Mme Céline DUBOIS- Chef de projets scientifiques ANSES

Contribution scientifique

Mme Céline DUBOIS- Chef de projets scientifiques ANSES

Mme Charlotte LEGER – Chargée de projets scientifiques ANSES

Mme Aurélie MATHIEU-HUART – Adjointe à la cheffe d'unité - ANSES

Secrétariat administratif

Mme Patricia RAHYR – Anses

AUDITION DE PERSONNALITÉS EXTÉRIEURES

M. Emmanuel FLAHAUT – Directeur de recherche au Centre national de la recherche scientifique (CNRS).

ANNEXE2 : LETTRE DE SAISINE



2021-SA-0089

Direction générale de
la santé

Le Directeur général de la santé

Paris, le 18 MAI 2021

Nos réf. : D 21-016287

Monsieur le Directeur général,

Nous avons été alertés du retrait de masques de protection contenant du graphène, commercialisés pour la protection contre le SARS-CoV-2, par les autorités canadiennes à la suite de l'identification d'un risque de toxicité pulmonaire pouvant être provoqué par l'inhalation de particules de graphène (<https://canadiensensante.gc.ca/recall-alert-rappel-avis/hc-sc/2021/75309a-fra.php>).

Des investigations menées par différents acteurs publics (SpF, ANSM, LNE, ...), notamment à propos de masques acquis pour le compte de l'Etat, mènent au constat que de tels masques sont présents sur le marché français ou ont été vendus à des acteurs français.

Au regard du risque potentiel lié à l'usage de ces produits, à l'importance que revêt le port du masque en population générale et professionnelle dans le cadre de la pandémie, nous sollicitons de la part de l'ANSES une évaluation des risques liés à l'usage de masques dont la fabrication a fait appel à du graphène et la formulation de recommandations associées.

D'une part, les masques concernés peuvent relever, de différentes réglementations selon la catégorie de produits pour laquelle ils ont été commercialisés : dispositif médical, équipement de protection individuel de type FFP2, masques en tissu grand public. D'autre part, il importe de clarifier le rôle et les motifs qui ont conduit à recourir au graphène dans la conception de ces masques.

Aussi, vous êtes invités à vous rapprocher des autorités compétentes ou détenteurs publics pour identifier les produits et pour qu'ils sollicitent, auprès des acteurs de leur mise sur le marché, les éléments nécessaires à l'évaluation demandée relevant de leur responsabilité. En particulier : la fonctionnalité recherchée dans l'ajonction de graphène, la forme retenue pour le graphène compte tenu de ce rôle attendu, les éléments réunis pour la caractérisation du danger de cette substance, les éléments déterminés sur les risques de relargage pendant l'utilisation, enfin les préconisations d'utilisation de ces produits.

Roger GENET
Directeur Général
Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation,
de l'environnement et du travail
14 rue Pierre et Marie Curie
94701 Maisons-Alfort Cedex

14 avenue Daumesnil – 75350 Paris 07 SP
Tél. 01 40 56 93 93 - www.solidarites-sante.gouv.fr

Le traitement de vos données est nécessaire à la gestion de votre demande et entre dans le cadre des missions confiées aux ministères concernés.
Conformément au Règlement général sur la protection des données (RGPD), vous pouvez exercer vos droits à l'adresse dsr-2021@anses.gouv.fr ou par voie postale.
Pour en savoir plus : <https://solidarites-sante.gouv.fr/ministere/la-protection-des-donnees-personnelles-et-citoyennes>

Dans ce cadre, il sera également utile de préciser les éléments concernant le potentiel mode d'action antiviral du graphène dans les masques afin de déterminer, le cas échéant, si le règlement biocide fait partie du cadre réglementaire dont relèvent certains masques.

Pour les masques appartenant à la catégorie des dispositifs médicaux, l'ANSM étant l'autorité compétente pour la surveillance de la mise sur le marché, vous veillerez à la complémentarité des travaux que vous menez par rapport à ceux d'ores et déjà effectués.

Nous souhaiterions également pouvoir bénéficier des échanges que vous pourrez avoir avec d'autres agences européennes et nationales sur la caractérisation des dangers et des risques ainsi que les recommandations émises.

Dans la mesure où vous venez d'être saisis à brève échéance pour une évaluation de risques relative à la présence de substances chimiques dans des masques chirurgicaux mis à la disposition du grand public, la méthodologie pourra être commune aux deux saisines.

Il nous serait utile de pouvoir disposer, peu après le rendu de cette précédente saisine, d'un point de situation sur les masques contenant du graphène au plus tard en septembre 2021. Vous pouvez compter sur l'appui des services de l'Etat pour l'obtention des données nécessaires auprès des acteurs économiques. Nous escomptons une mobilisation de ces données en vue de l'évaluation de risques associés au port des masques concernés sous 3 mois après leur obtention.

Je vous prie d'agréer, Monsieur le Directeur général, l'expression de ma considération distinguée.

Jérôme SALOMON

