

Silice cristalline dans des produits en laines d'isolation haute température (LIHT) après utilisation dans des applications haute température

Dans notre vie de tous les jours, nous sommes tous exposés à des poussières contenant de la silice cristalline (SC). Et bien qu'elle ne constitue que rarement un danger pour notre santé, les expositions professionnelles aux particules de SC qui sont suffisamment fines pour pénétrer dans les poumons (SC respirable), et produites généralement aux cours de travaux dans les mines et les carrières, ou lors d'opérations de taille de pierre et de sablage, peuvent provoquer des maladies chez les travailleurs exposés – et induire éventuellement un cancer du poumon.

L'industrie de l'isolation haute température se préoccupe depuis longtemps de tout effet possible de l'exposition aux poussières de ses produits pouvant survenir au cours de la maintenance ou du démontage de fours usagés. Ces poussières peuvent contenir de la SC respirable. De nombreuses études, indépendantes ou commandées par l'industrie, ont été réalisées sur cette éventualité et leurs résultats sont décrits ci-après. Globalement, les données disponibles indiquent que l'exposition à la SC libérée par des produits LIHT après utilisation, pouvant survenir à l'occasion de la maintenance ou du démontage d'un four, est peu susceptible de provoquer une maladie.

Contexte

Les matériaux réfractaires, y compris les briques, les bétons et les produits en fibres minérales artificielles sont habituellement composés de silicates – du silicium associé selon différentes combinaisons à

de l'oxygène ou à d'autres éléments. La plupart des laines d'isolation haute température sont constituées de fibres vitreuses amorphes composées soit de silicate alcalino-terreux (AES¹) ou de silicate d'aluminium (fibres céramiques réfractaires; FCR/LSA²). Un troisième groupe est constitué par les laines polycristallines (PCW). Même si certains types de silice peuvent être utilisés dans leur production, aucun de ces matériaux ne contient de silice cristalline libre dans le produit vendu ou installé. Toutefois, on sait maintenant que les AES et FCR/LSA peuvent se transformer en un mélange de phases cristallines, y compris de SC, lorsqu'elles sont chauffées de façon prolongée. Les PCW, toutefois, ne contiennent pas de SC même après utilisation.

Les LIHT amorphes (FCR/LSA et AES) sont produits à partir d'une masse vitreuse fondue qui est aérosolisée par un jet d'air à haute pression ou projetée sur des roues de centrifugation. Les gouttelettes sont étirées en fibres; la masse des fibres et des gouttelettes restantes refroidissent très rapidement de sorte qu'aucune phase cristalline ne peut se former.

Lorsque des produits LIHT amorphes sont installés et utilisés pour des applications haute température, telles que fours industriels, au moins une face (la face chaude) peut être exposée à des conditions provoquant une dévitrification partielle des fibres. En fonction de la composition chimique des fibres, du temps et de la température d'exposition de ces matériaux, différentes phases cristallines stables peuvent se former.

La dévitrification implique une séparation de la fibre vitreuse en phases de composition similaire et en minéraux de silicate stables comme la mullite, l'enstatite, la wollastonite ou la diopside. Ces phases cristallisent dans une matrice vitreuse riche en silice, à partir de laquelle, la silice va, à son tour, cristalliser, principalement sous forme de cristobalite³.

Réglementation et classification des poussières contenant de la poussière de silice cristalline respirable

En 1997, le CIRC⁴ a passé en revue la littérature disponible sur l'exposition à la silice cristalline et a conclu qu'il y avait suffisamment d'éléments probants chez l'être humain de la cancérogénicité de la silice cristalline inhalée sous forme de quartz ou de cristobalite d'origine professionnelle; dans ces circonstances, le CIRC a donc classé la silice cristalline dans le Groupe 1 comme substance cancérogène.

Lors de son évaluation globale, le groupe de travail du CIRC a fait remarquer que "pour l'homme, la cancérogénicité n'était pas détectée dans toutes les circonstances industrielles étudiées". La cancérogénicité "peut être dépendante de caractéristiques inhérentes à la silice cristalline ou à des facteurs externes affectant son activité biologique ou fonction de la distribution de ses polymorphes".

DETAILS DES FIBRES TESTÉES DANS LES ETUDES DE CYTOTOXICITE DE L'INSTITUT FRAUNHOFER

- Un certain nombre de fibres AES disponibles sur le marché ont été testées y compris des silicates de calcium-magnésium (AES 1, 2, 3) et un silicate de magnésium (AES 4).
- Les fibres étaient chauffées aux températures indiquées, représentant soit les conditions normales d'utilisation maximum en continu ou la température de classification.
- Des échantillons non chauffés ont également été testés.

ECHAN-TILLON	DUREE DE CHAUFFAGE (JOURS)	TEMPERATURE DE CHAUFFAGE (° C)	TENEUR EN SILICE CRISTALLINE (% POIDS)
AES 1	28	950	0.3
	7	1100	18
AES 2	28	1050	10
	7	1200	23
AES 3	28	1150	34
	7	1300	32
AES 4	1	1260	18

AES 1/2/3/4 décrit les échantillons de laine de silicate de calcium-magnésium et de silicate de magnésium représentant une large gamme de produits AES disponibles sur le marché.

1 AES: Silicate alcalino-terreux, type de laine exonérée de la classification cancérogène dans le cadre de la Directive 97/69/CE et du Règlement (CE) 1272/2008.

2 FCR/LSA: laine d'aluminosilicate, également appelés, fibres céramiques réfractaires [FCR].

3 Brown TP, Harrison PTC [2014] Crystalline silica in heated man-made mineral fibres: a review. Reg. Toxicol. Pharmacol. 68, 152-159.

4 IARC Monograph on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans. Volume 68: Silica, some silicates, coal dust and para-aramid fibrils.

En Europe, depuis décembre 2010, les fournisseurs de matériaux doivent classer, étiqueter et emballer les substances dangereuses conformément au Règlement (EC) 1272/2008 relatif à la Classification, Etiquetage et Emballage. Par conséquent, les substances et mélanges ayant une teneur en SC (fraction fine) supérieure à 1% sont classés comme dangereux et doivent être étiquetés de manière appropriée. De plus, il existe des réglementations nationales dans presque tous les Etats membres de l'UE. Ces réglementations comportent différents contrôles y compris des valeurs limites réglementaires fixant les expositions maximum autorisées pour la silice cristalline respirable dans l'air.

Résumé des informations scientifiques disponibles sur la SC dans les FCR/LSA et les AES après utilisation

Lorsque, dans les années 80, les FCR ont été testées dans une série d'expériences d'inhalation chez l'animal (études dites de la RCC), parmi les échantillons testés il y avait un échantillon de FCR/LSA chauffé (dévitrifié ou cristallisé) dont on estimait qu'il contenait 27 % de cristobalite, pour simuler des fibres après utilisation. Cet échantillon a induit moins d'effets pulmonaires que tout autre échantillon testé et aucun excès de tumeurs.

D'autres études réalisées à l'IOM, Edimbourg, ont également établi que cet échantillon était inerte lorsqu'il était injecté dans le péritoine de rats⁵. Ces premiers résultats obtenus sur les FCR/LSA indiquaient déjà que les fibres après utilisation (dévitrifiées) ne constituaient pas un danger pour la santé.

Certaines formes de SC peuvent s'accumuler dans les poumons, entraîner une inflammation, des lésions tissulaires et une silicose. Ceci vaut particulièrement pour la SC fraîchement fracturée qui est toxique pour les cellules (macrophages) qui normalement éliminent les poussières des poumons. Ce phénomène empêche l'élimination de la silice. Les cellules lésées libèrent des substances qui attirent plus de macrophages et de cellules inflammatoires, et s'ensuit une cascade d'effets pernicieux.

La facilité avec laquelle les macrophages peuvent être maintenus en vie (par culture) en laboratoire – tout en gardant leur capacité à ingérer des particules – a permis d'étudier dans le détail leur interaction avec la silice dans le cadre d'expériences dites in vitro. Certaines formes de silice qui sont toxiques pour les macrophages provoquent des pathologies chez les animaux. Pour des raisons éthiques ou autre visant à éviter l'expérimentation animale, des fibres AES chauffées ont été testées in vitro en utilisant des macrophages de culture. A l'instar des FCR/LSA chauffées, les fibres AES n'étaient pas toxiques pour ces cellules⁶ même après complète dévitrification.

Plus récemment, à l'Institut Fraunhofer de Toxicologie et de Médecine expérimentale, quatre échantillons AES (trois laines de silicate calcium-magnésium et une laine de silicate de magnésium), ayant des températures de classification entre 1100°C et 1300°C, ont été chauffées pendant des périodes différentes à leur température de classification et/ou à leur température normale d'utilisation maximum en continu (environ 150°C en dessous de leur température de classification). Ces échantillons chauffés contenaient entre 0.3 et 32 % de SC (voir tableau).

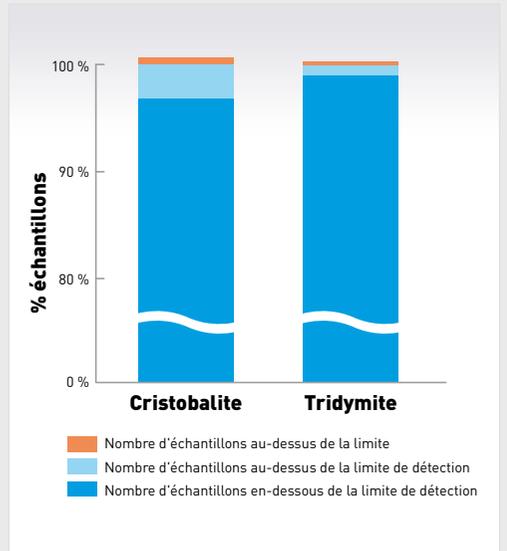
Les fibres non chauffées et chauffées ont été ensuite testées en cultures de macrophages. Deux moyens de mesure de l'activité toxique ont été utilisés. Le premier pour évaluer la capacité des fibres à provoquer un épanchement cellulaire en mesurant la quantité d'enzyme (lactate déshydrogénase; LDH) normalement présente dans les cellules mais libérée dans le milieu de culture par épanchement cellulaire. Le second (Comet assay) mesurait les altérations provoquées sur l'ADN en quantifiant le nombre de ruptures de brins d'ADN dans chaque cellule.

L'échantillon témoin de quartz (DQ12) était clairement positif dans les 2 essais alors qu'aucune des fibres chauffées ou non chauffées ne montrait d'activité significative. Les résultats de cytotoxicité des quatre types de laines AES sont présentés dans le graphique. Les auteurs de cette étude⁷ ont conclu que le fait de chauffer des laines AES déclenche des modifications de leur teneur en SC (principalement sous forme de cristobalite) et en général plus sous forme de particules que les formes originales non chauffées. Alors que les modifications de morphologie des fibres affectaient l'activité biologique, avec des matériaux chauffés présentant moins d'activité, la teneur en SC dans les laines AES chauffées n'a que peu ou pas d'impact sur les réactions cellulaires mesurées.

L'ECFIA a élaboré, en tant que partie intégrante de son programme de suivi des produits, le Programme appelé CARE (Controlled and Reduced Exposure) tel que décrit ailleurs⁸. Les hygiénistes industriels du programme CARE ont pu recueillir environ 190

MESURES SUR LE LIEU DE TRAVAIL

Données CARE sur la poussière respirable de SC lors d'opérations d'enlèvement (~ 190 mesures)



TYPE	CRISTOBALITE	TRIDYMITÉ
NOMBRE TOTAL D'ÉCHANTILLONS	187	163
ECHANTILLON AU-DESSUS DE LA LIMITE DE DÉTECTION	6 (3%)	2 (1%)
VALEUR LIMITE APPLIQUÉE (mg/m³)	0.05	0.05
ECHANTILLON AU-DESSUS DE LA VALEUR LIMITE DU LIEU DE TRAVAIL	1 (0.5%)	0 (0%)

5 Miller BG, Searl A, Davis JMG, Donaldson K, Cullen RT, Bolton RE, Buchanan D, Soutar CA (1999) Influence of fiber length, dissolution and biopersistence on the production of mesothelioma in the rat peritoneal cavity. *Ann Occup Hyg*; 43:155-66.

6 Brown, R.C. (1999). Regulation of crystalline silica: where next? *Indoor and Built Environment* 8: 113-120.

7 Ziemann C, Harrison PTC, Bellmann B, Brown RC, Zitois BK, Class P (2014) Lack of marked cyto- and genotoxicity of cristobalite in devitrified [heated] silicate alkaline earth wools in short-term assays with cultured primary rat alveolar macrophages. *Inhalation Toxicol.* 26, 113-127.

8 Maxim LD, Allshouse JN, Deadman J, Kleck C, Kostka M, Webster D, Class P and Sébastien P. (1998) CARE – A European programme for monitoring and reducing refractory ceramic fibre dust at the workplace: initial results. *Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft.* 58(3):97-103.

échantillons au cours d'opérations de réparation ou d'enlèvement de matériaux d'isolation LIHT après utilisation. De la cristobalite a été détectée dans seulement six échantillons, et seul un échantillon a présenté un niveau de cristobalite respirable dans l'atmosphère supérieur à 0.05 mg/m³, la limite d'exposition professionnelle recommandée par le Comité scientifique en matière de limites d'exposition professionnelle de l'UE (SCOEL). Ceci confirme que dans la plupart des cas la SC respirable n'est pas détectable et ne dépasse que très rarement les valeurs limites d'exposition professionnelle.

Pourquoi la SC dans les LIHT après utilisation ne constitue pas un risque pour la santé?

Des cas de fibrose et de cancer liés à la silice chez les êtres humains ont été très clairement observés à la suite d'expositions à des poussières de silice respirable fraîchement fracturée. Dans les LIHT après utilisation, les cristaux de silice cristalline sont enfermés dans une matrice composée d'autres éléments cristallins et vitreux et ne semblent pas être susceptibles ou capables biologiquement de causer des dommages au poumon⁹. Il a été suggéré qu'une telle silice "passivée" pourrait être attaquée dans le corps et son revêtement éventuellement enlevé, en réactivant ainsi le potentiel nocif de cette poussière déposée. Toutefois, les particules de silice qui ne causent pas de dommages aux macrophages seraient éliminées par les processus normaux et ne s'accumuleraient donc pas dans les poumons.

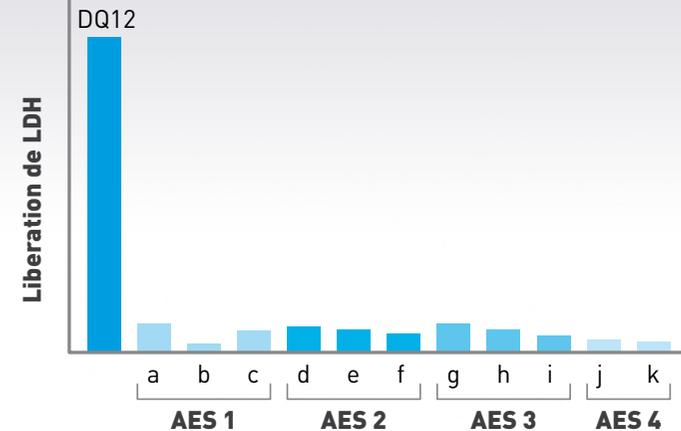
La plupart des effets des fibres inhalées ou injectées ne sont pas dus à la teneur en silice mais à leur forme et à leur taille. L'absence d'effets des fibres dévitrifiées dans les expérimentations animales est

probablement due à la nature friable des fibres chauffées. Elles se fragmentent facilement en morceaux plus petits qui sont ensuite facilement et rapidement éliminés du poumon. Un récent examen méthodique de la littérature sur la silice cristalline dans les fibres vitreuses synthétiques chauffées³ a confirmé que la formation de SC dans les LIHT ne les rendait pas plus toxiques mais que des altérations concomitantes de leur forme fibreuse avaient pour résultat de réduire leur activité biologique.

Globalement, les études expérimentales sur l'activité biologique des LIHT après utilisation n'ont donc démontré aucune activité dangereuse qui pourrait être reliée à une forme quelconque de silice qu'elles pourraient contenir. Ce facteur, combiné au fait que la SC est indétectable dans l'air au cours de la plupart des opérations après utilisation, signifie qu'il est improbable qu'un risque de maladie liée à l'exposition à la SC puisse exister pour les travailleurs chargés de la maintenance ou du démontage de fours. Néanmoins, les mesures de protection du travailleur conformes aux réglementations doivent être appliquées. En cas d'absence de réglementation ou de code de bonne pratique, l'ECFIA recommande de consulter ses conseils de manipulation disponibles sur www.ecfia.eu.

Note: Le contenu de la présente publication est donné exclusivement à titre informatif et ne prétend pas être exhaustif et son utilisation n'engage pas la responsabilité de l'ECFIA. Pour plus d'informations sur les sujets mentionnés dans la présente édition, veuillez contacter l'ECFIA (3 rue du colonel Moll, 75017 Paris) ou vous connecter à son site: www.ecfia.eu

CYTOTOXICITE DES LAINES AES STANDARD (NON CHAUFFEES) ET CHAUFFEES DANS LES CULTURES DE MACROPHAGES ALVEOLAIRES CHEZ LE RAT



Tous les échantillons de laine, qu'ils soient chauffés ou non, ont présenté une faible activité biologique. La chauffe a, en général, réduit plutôt qu'augmenté leur toxicité.

La libération de LDH dans des surnageants de culture cellulaire après 2 h d'incubation avec 200 µg/cm² d'échantillons de laine standard ou chauffée AES 1, AES 2, AES 3 et AES 4 ou du témoin positif de quartz DQ12, était supérieure à celle trouvée pour l'Al₂O₃, un témoin négatif de particules (non présenté).

ECHANTILLON	TEMPERATURE DE CHAUFFAGE (° C)	DUREE DE CHAUFFAGE (SEMAINES)
AES 1	a	-
	b	950
	c	1100
AES 2	d	-
	e	1050
	f	1200
AES 3	g	-
	h	1150
	i	1300
AES 4	j	-
	k	1260

⁹ Les techniques utilisées pour évaluer les niveaux de silice cristalline sur le lieu de travail ne permettent pas de différencier entre la SC libre et les formes où la SC est enfermée dans une particule de composition différente (mélange). La plupart des réglementations s'appliquent par conséquent à toutes les formes de SC qu'elles soient biologiquement disponibles ou non, ou qu'elles soient âgées ou fraîchement fracturées.