

Ecotoxicologie : à la source du problème

Camille LARUE | camille.larue@ensat.fr

CNRS – Ecolab – Toulouse - France

Mots clés : **environnement, exposition, libération, nano-composite, nanoparticule, polymère**

Les risques, qu'ils soient environnementaux ou pour la santé humaine, résultent de la combinaison de deux facteurs : la toxicité de la substance considérée et l'exposition des organismes à celle-ci. De nombreuses notes du BVS ont ciblé les aspects toxiques des nanoparticules (NPs). Cette note cible à présent ce qui concerne l'exposition et plus précisément la libération de nanoparticules (NPs) à partir de produits manufacturés. En effet, de récentes Revues de la littérature (1, 2) ont montré que cette phase est peu étudiée. Les chiffres du Conseil International pour les Nanotechnologies font état de la répartition suivante des études publiées: 83% portent sur la toxicité des nanomatériaux, 16% sur l'exposition et seulement 1% sur la libération de nanomatériaux à partir de nanocomposites*. Néanmoins cette proportion est en augmentation constante depuis 2008 (1). Ces études portent majoritairement sur les NPs d'Ag, de carbone et de TiO₂ (2). Les scénarios d'études ont pris en compte une libération pendant l'usinage des produits, le vieillissement (lié aux conditions climatiques ou au cycle de vie du produit), le nettoyage, l'utilisation et l'incinération. Les trois articles choisis pour illustrer cette note portent sur la libération de nanomatériaux notamment carbonés à partir de matériaux ignifugés conçus en laboratoire, la libération de NPs de TiO₂ à partir de crèmes solaires disponibles sur le marché et enfin sur la modélisation de la libération de NPs d'Ag tout au long du cycle de vie de vêtements antibactériens.

Quantification des nanoparticules libérées d'un revêtement en polymère nanocomposite après un stress environnemental

Kim YS, Davis R, Uddin N, Nyden M, Rabb SA. Quantification of nanoparticle release from polymer nanocomposite coatings due to environmental stressing. *J Occup Environ Hyg* 2015;

Résumé

Dans cette publication, les auteurs s'intéressent à la libération de trois nanomatériaux (nanofibres de carbone, nanotubes de carbone et montmorillonites sodées*) ajoutés en surface, à de la mousse polyuréthane et des tissus anti-feu, après exposition à un stress mécanique ou une simulation de mastication (salive + stress mécanique léger). Les résultats montrent que dans le premier scénario, le tissu libère plus de particules que la mousse, avec une quantité plus importante pour les nanofibres. L'expérience de mastication prouve que le revêtement des matériaux est beaucoup moins résistant dans ces conditions, les nanotubes étant, cette fois-ci, beaucoup plus libérés que les deux autres nanomatériaux. En général, les particules libérées correspondent aux nanomatériaux inclus dans la matrice des produits (particules : 1 à 10 µm) et, dans de très rares cas, des nanofibres de carbone libres sont également détectées. La libération de particules après ces stress est inférieure à 0,04% de la masse initiale totale de NPs pour le stress mécanique et inférieure à 0,5% pour la simulation de mastication.

Commentaire

Cet article présente plusieurs aspects intéressants. Les auteurs ont fait un travail appréciable d'optimisation, qui s'avère être nécessaire lorsque l'on aborde de nouvelles thématiques de recherche mettant en jeu un développement de techniques de séparation et de dosage. Ainsi les essais infructueux sont aussi présentés et la cause parfois expliquée. D'une manière générale, cette démarche par essai-erreur est importante pour la recherche car elle permet à d'autres scientifiques de ne pas refaire les mêmes erreurs. Mais ce type de résultats « négatifs » est très peu courant dans la littérature.

Le petit point négatif de l'étude réside dans le fait que les matériaux analysés ne correspondent pas à ceux disponibles sur le marché. En effet, les auteurs ont réalisé eux-mêmes en laboratoire le revêtement « nano » du tissu anti-feu et de la mousse polyuréthane. Ceci amène à se poser la question de la représentativité de ces résultats au regard de matériaux commerciaux.

Approche basée sur l'importance des preuves pour identifier les nanomatériaux dans des produits de consommation courante : le cas des nanoparticules dans les crèmes solaires

Cuddy MF, Poda AR, Moser RD, Weiss CA, Cairns C, Steevens JS. A weight-of-evidence approach to identify nanomaterials in consumer products: a case study of nanoparticles in commercial sunscreens. *J Expo Sci Environ Epidemiol* 2016; **26**: 26-34.

Résumé

Cet article traite de la présence et des dimensions de particules de TiO₂ et de ZnO dans quatre crèmes solaires disponibles sur le marché. Les auteurs croisent les résultats de plusieurs techniques analytiques : observations par microscopie électronique, caractérisation par diffraction des rayons X, fractionnement analytique, quantification par spectrométrie de masse. Grâce à ce croisement de données, ils sont capables de confirmer formellement que les NPs de TiO₂ (phase cristalline rutile) et/ou de ZnO, représentent au moins 10% de la masse des quatre crèmes. Les différentes techniques donnent des résultats complémentaires et globalement concordants.

Commentaire

Cette étude confirme la présence de NPs dans les crèmes solaires actuellement disponibles sur le marché. Ces NPs, incluses dans une matrice liquide, sont susceptibles d'être directement libérées dans l'environnement lors d'une baignade ou d'une douche. Les auteurs insistent sur la combinaison de techniques qui permet d'obtenir des certitudes sur la présence et la forme des NPs dans l'état où elles se trouvent dans le produit. En particulier, la préparation des échantillons pour chacune des techniques peut entraîner des biais (par exemple : séchage et possible agglomération des NPs pour la microscopie électronique). Le croisement de données permet donc de s'affranchir de ce genre d'incertitudes. Il est également rassurant de noter que ces analyses corroborent les informations fournies par les industriels concernant les quantités de Zn et de Ti présentes dans ces crèmes.

Néanmoins, la caractérisation de taille s'effectue sur une fraction extraite à l'eau : on ne sait pas quel est l'effet de cette extraction et les dosages montrent bien que la majorité du Ti et du Zn reste dans la partie non extraite. Même si les auteurs supposent que la fraction caractérisée est représentative de celle qui sera le plus probablement libérée dans l'environnement, cette extraction représente une limitation dans leur étude. Aucune information de diamètre n'est disponible sur la fraction non-extraite.

Influence de l'utilisation du produit et de la gestion des déchets sur la libération de nanoparticules manufacturées dans l'environnement

Wigger H, Hackmann S, Zimmermann T, Köser J, Thöming J, von Gleich A. Influences of use activities and waste management on environmental releases of engineered nanomaterials. *Sci Total Environ* 2015; **535**: 160-71

Résumé

Cette étude modélise la libération dans divers compartiments de l'environnement, de NPs d'Ag incluses dans des textiles. Les auteurs se focalisent sur deux types de tissus : le coton et le polyester contenant 110 µg Ag-NPs/g textile. Le rôle de

plusieurs étapes sur la quantité de NPs libérée est étudié : port du vêtement (plus ou moins d'utilisations), lavage (plus ou moins de passages en machine), séchage (en extérieur), repassage, et le devenir du vêtement après utilisation (décharge, incinération, ré-utilisation), dans deux pays (Suède et Allemagne). La combinaison de ces différents facteurs aboutit à la simulation de neuf scénarios à l'issue desquels les auteurs déterminent les concentrations environnementales prédites « dans les sols amendés en boues de station d'épuration (0,03 à 0,13 µg/kg), l'air (0,04 à 0,38 ng/m³) et les eaux de surface (0,16 à 0,71 ng/L). Ils mettent en évidence (i) l'influence du type de tissu sur l'étape de libération (ie. pour le coton 30 à 45% de libération pendant le port du vêtement vs. quelques pourcents pour le polyester), (ii) l'étape de libération majoritaire (le lavage avec libération vers les eaux usées), (iii) l'influence du schéma de gestion des déchets, selon le pays notamment (en Suède 30 à 50% des NPs finissent en décharge, contre 20 à 35% en Allemagne). Dans ces scénarios, la totalité des NPs d'Ag est détachée du tissu avant le 20^{ème} cycle d'utilisation. Pour prendre en compte les incertitudes à tous les niveaux de la modélisation (quantité de NPs dans les tissus, libération à chaque étape,...), les auteurs créent également deux autres scénarios dans lesquels ils fixent chacun des facteurs à 50 ou 90% de leur valeur initiale. Les scénarios minimalistes (50% de la valeur initiale) montrent une accumulation plus importante de NPs dans l'air.

Commentaire

L'approche basée sur l'ensemble du cycle de vie du tissu est particulièrement intéressante et donne une vision globale. La modélisation permet également de faire varier facilement certains paramètres pour étudier leur influence sur les concentrations en NPs libérées dans l'environnement. Pour être plus complet, le cycle de vie aurait également pu prendre en compte la production du tissu ainsi que le devenir des NPs dans l'environnement. En effet, selon la littérature (3), les NPs d'Ag ont tendance à réagir avec les composés soufrés dans l'environnement ce qui modifie leurs propriétés et toxicité. Une autre faiblesse réside dans le manque de données disponibles pour alimenter le modèle, ce qui entraîne des approximations. En particulier, très peu de données fiables sont disponibles concernant les volumes de production. Les connaissances issues de ce type de modèle pourraient être utiles pour formuler des recommandations en vue de limiter les risques sanitaires liés à l'utilisation de ce type de vêtements (aussi bien pour l'environnement que pour la santé humaine si l'on s'intéresse à la fraction libérée pendant l'utilisation du vêtement c'est-à-dire au contact de la peau).

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'étude de la littérature met en évidence quelques points importants concernant la libération des NPs. (i) Dans la majorité des cas les NPs libérées dans l'environnement le sont sous forme de particules micrométriques et incluses dans la matrice initiale (1). (ii) Il n'existe pas de protocoles standardisés pour caractériser la libération de particules, ce qui rend difficile toute comparaison ou réutilisation de données (ainsi seulement 40 % des études sont utilisables pour implémenter la législation dans REACH* Mackevica et al. 2). (iii) La plupart des tests d'écotoxicologie porte sur les effets de NPs à l'état brut* dans l'environnement ; or il semble que ce ne soit pas le scénario le plus probable (31% des études). Il serait donc important de suivre le devenir des assemblages matrice-NP pour évaluer la libération ultérieure de NPs individualisées sous l'action conjuguée du vieillissement, des conditions climatiques et environnementales. (iv) Il ressort aussi un manque flagrant de données provenant des industriels sur la caractérisation des particules incorporées dans les produits de consommation courante. Même si des progrès ont été réalisés dans ce domaine avec la mise en place de la base de déclaration R-nano (4) et l'obligation de déclaration des NPs dans les cosmétiques, les produits alimentaires et les biocides, ces règles ne sont actuellement pas respectées par tous les industriels (5). Il est important que ces informations deviennent disponibles pour le consommateur afin qu'il puisse faire des choix éclairés. Par exemple, est-on prêt à accepter la présence de NPs dans une crème solaire pour avoir un liquide transparent et non pas blanc à s'appliquer sur la peau ? Le manque d'information est également handicapant pour la modélisation qui dispose souvent de trop peu de données pour obtenir des résultats fiables et faire progresser le savoir dans ce domaine. Si l'exposition est mal (ou pas) évaluée, on ne pourra pas arriver à une conclusion sur les risques réels.

GENERAL CONCLUSION

The literature survey highlights some important points on NP release. (i) Most of the NPs are released in the environment as micro particles still included in their initial matrix (1). (ii) There are no standardized protocols to properly assess particle release which makes it difficult for comparison or data re-use (only 40% of the studies are usable to implement REACH legislation Mackevica et al. 2). (iii) Most tests in ecotoxicology are performed with pristine NPs which is not so likely (31% of studies (1)). It would be important to characterize matrix-NP behavior in the environment to determine if eventually individualized NPs can be released under the combined action of aging, climate and environmental conditions. (iv) This survey also shows the lack of data from industrials about NP characterization in consumer products. Progresses have been made in that direction in France with the implementation of the database R-nano (4) and the obligation to declare the presence of NPs in biocides, cosmetics and food products (5). It is important that the consumer is aware of this information to make his own choices. For example, are we ready to accept the presence of NPs in a sunscreen to have transparent liquid rather than white? Lack of information is also a problem for modeling: with too little data it is difficult to obtain reliable results and thus to advance our knowledge in this area. If NP exposure is not well-assessed, then no conclusion can be reached about their risk.

Lexique

Montmorillonite sodée : La montmorillonite est un argile minéral composé de silicate d'aluminium et de magnésium hydraté, de formule $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Elle est aussi appelée Terre de Sommières.

A l'état brut (pristine en anglais) : Ici, les NPs telles qu'elles ont été produites (en opposition à celles qu'elles seront libérées dans l'environnement)

REACH : acronyme pour Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals. C'est le règlement européen qui permet le suivi des substances chimiques, à savoir leur autorisation ou interdiction d'être commercialisé, importé en Europe.

Publications de référence

1 Froggett SJ, Clancy SF, Boverhol DR, et al. A review and perspective of existing research on the release of nanomaterials from solid nanocomposites. *Part Fibre Toxicol* 2014;11:17

3 Levard C, Hotze EM, Lowry GV, et al. Environmental transformations of silver nanoparticles: impact on stability and toxicity. *Environ Sci Technol*. 2012;46(13):6900-14.

4 <https://www.r-nano.fr/>

5 <http://veillenanos.fr/wakka.php?wiki=EthiquetageNano>

Reuves de la littérature

2 Mackevica A, Hansen SF. Release of nanomaterials from solid nanocomposites and consumer exposure assessment – A forward looking review. *Nanotoxicology* 2016; Aug;10(6):641-53.

Autres publications identifiées

Adam V, Loyaux-Lawniczak S, Quaranta G. Characterization of engineered TiO_2 nanomaterials in a life cycle and risk assessments perspective. *Environ Sci Pollut Res* 2015;22:11175-92.

Cet article, paru un peu en amont de la période de veille, se focalise sur les NPs de TiO_2 , produites en grande quantité et sur la détermination des paramètres physico-chimiques pouvant le plus influencer leur (éco)toxicité. Il insiste également sur l'utilisation de plusieurs techniques pour valider des résultats expérimentaux.

Kim KH, Kim JB, Ji JH, et al. Nanoparticle formation in a chemical storage room as a new incidental nanoaerosol source at a nanomaterial workplace. *J Hazard Mater* 2015;298:36-45. *Dans cette étude, les auteurs montrent la formation de NPs dans les espaces de stockage de produits chimiques. Cet article est analysé dans une autre note du bulletin.*

Donovan AR, Adams CD, Ma Y et al. Single particle ICP-MS characterization of titanium dioxide, silver, and gold

nanoparticles during drinking water treatment. *Chemosphere* 2016;144:148-53.

Cette technique du « single particle ICP-MS » est en plein essor pour la détection, la quantification et la détermination de la taille de particules. Les auteurs montrent la présence de particules nanométriques de Ti (≈ 150 nm) dans des échantillons d'eau prélevés après traitement de potabilisation.

Liens d'intérêts :

Les auteurs déclarent n'avoir aucun lien d'intérêt