

Ecotoxicité et comportement environnemental des lanthanides

Davide A.L. VIGNATI | david-anselmo.vignati@univ-lorraine.fr

CNRS - Laboratoire des environnements continentaux – LIEC UMR7360 - Metz

Mots clés : Lanthanides, écotoxicologie, stress, spéciation des éléments

Le nom lanthanides indique une série de quinze éléments du tableau périodique allant du lanthane (La) au lutétium (Lu). Les lanthanides font partie des éléments qualifiés de stratégiques à cause de leur importance dans plusieurs secteurs économiques tels que les énergies vertes, l'électronique et les applications médicales (1). L'utilisation croissante de ces éléments est en train d'en augmenter les concentrations environnementales et d'en altérer les cycles géochimiques (2) alors que les connaissances sur leur écotoxicité restent encore à affiner (3, 4). De plus, les effets des lanthanides sur les organismes dépendent aussi de leur spéciation* dans les milieux expérimentaux utilisés lors de tests d'écotoxicité (5), ce qui peut compliquer la transposition aux situations naturelles des résultats obtenus en laboratoire (4, 5).

Les publications choisies illustrent le potentiel des lanthanides d'induire des effets précoces sur le développement des organismes, la possibilité d'effets écotoxiques synergiques entre le La et le pH et des avancées sur la connaissance de spéciation des lanthanides avec des implications possibles pour leur impact environnemental.

Toxicité comparée de terres rares choisies : dommages sur l'embryogenèse et la fertilisation des oursins de mer en rapport avec des effets de stress oxydant et cytogénétiques

Pagano G. et al. (2016). Comparative toxicities of selected rare earth elements: Sea urchin embryogenesis and fertilization damage with redox and cytogenetic effects. *Environmental Research*, vol. 147 : p 453-460.

Résumé

L'écotoxicité de sept terres rares* (Y, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd) est examinée pour leur capacité à déterminer des effets sur le développement d'embryons, le taux de fertilisation et les marqueurs de stress oxydant dans une espèce d'oursin de mer (*Paracentrotus lividus*). Les expérimentations ont été effectuées dans de l'eau de mer filtrée et dopée avec des concentrations en lanthanides comprises entre 10^{-8} et 10^{-4} M (toutes expériences confondues). Pour Y, Ce et Gd, les concentrations dans les milieux d'exposition ont été vérifiées analytiquement.

Tous les éléments provoquent une altération du développement larvaire, les effets étant proportionnels à la concentration d'exposition. Gd, La et Y sont les éléments les plus toxiques avec des CE_{50} de l'ordre de 10^{-7} M. Des effets sur la mitose, les marqueurs de stress oxydant et le taux de fertilisation sont observés à des concentrations entre 10^{-6} et 10^{-4} M. Des effets toxiques transmissibles à la progéniture sont également observés après exposition du sperme de *P. lividus* à des concentrations de 10^{-6} à 10^{-4} M. La vérification analytique des concentrations d'exposition montre qu'elles sont généralement deux fois plus faibles par rapport aux valeurs attendues. Pour ce qui est des paramètres considérés, Gd, Y, Ce et La sont les éléments les plus toxiques, mais la toxicité de chaque élément diffère selon le paramètre pris en considération.

Commentaire

L'étude montre que les terres rares peuvent altérer le fonctionnement cellulaire et le développement des embryons de l'oursin de mer *P. lividus*. L'induction d'effets transmissibles à la progéniture est un point majeur du travail. L'étude a aussi le mérite d'utiliser une matrice (eau de mer filtrée) directement transposable à la réalité environnementale.

D'autre part, les intervalles de confiance sur les CE_{50} sont larges, ce qui doit inviter à la prudence dans l'utilisation des résultats présentés pour une évaluation du risque associé aux lanthanides en milieu marin. Selon les auteurs de l'article, la vérification analytique des concentrations d'exposition confirme les valeurs des CE_{50} obtenues. Toutefois, les valeurs attendues et mesurées diffèrent généralement d'un facteur 2 ; ceci montre l'importance et l'utilité des contrôles dans les études écotoxicologiques sur les lanthanides. Des indications sur la spéciation des éléments examinés dans la matrice d'exposition auraient facilité la comparaison avec des résultats obtenus (ou à venir) dans des milieux d'exposition différents. Un complément d'information pour d'autres lanthanides plus lourds (tels que Er, Yb et Lu) reste nécessaire.

Altérations du calcium libre dans le cytosol des racines de raifort exposées simultanément au lanthane(III) et aux pluies acides

Zhang X. et al. (2016). Alterations in cytosol free calcium in horseradish roots simultaneously exposed to lanthanum (III) and acid rain. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 126: p 62-70.

Résumé

Ce travail examine les effets combinés d'une exposition au La (irrigation des plantes avec des solutions contenant 20, 100 et 300 mg/L de La) et aux dépôts acides (arrosage

des plantes avec des solutions ajustées à un pH de 4,5 et 3,0) sur la concentration cytosolique du calcium dans les cellules racinaires de raifort (*Armoracia rusticana*). L'activité racinaire, l'accumulation des métaux (La, K, Mg, Ca, Fe, Mn et autres), la biomasse et le pH cytosolique sont déterminés.

L'exposition sur 7 jours à 20 mg/L de La, à des dépositions acides (pH de 4,5) ou à une combinaison des deux montre un effet sur les paramètres examinés, alors que les autres conditions utilisées provoquent une baisse de la concentration du Ca intracellulaire et ont un effet néfaste sur tous les paramètres mesurés. Sept jours après l'interruption du traitement, les paramètres mesurés dans des plantes précédemment exposées au La à 20 mg/L, à des pluies de pH 4,5 ou à une combinaison de deux étaient comparables aux contrôles. Dans les autres cas, une amélioration a été observée, mais les différences par rapport aux contrôles persistaient encore.

Commentaire

Les terres rares, dont le La, sont souvent utilisées pour améliorer le rendement des cultures. Leur utilisation peut donc être effectuée en présence d'autres agents de stress environnemental. En effet, des situations combinant l'exposition aux terres rares et aux pluies acides sont documentées dans des zones agricoles, particulièrement aux USA et en Chine. Les résultats obtenus montrent la présence d'effets synergiques entre les lanthanides et les pluies acides ; ceci confirme le besoin de développer, si possible, des scénarios d'exposition proches de la réalité environnementale. L'attention portée à la spéciation du La dans la préparation des conditions d'exposition reste un exemple à suivre, même si une vérification analytique des concentrations aurait pu être effectuée.

Spéciation de l'Al, du Fe, d'éléments traces et de terres rares selon la méthode de dialyse par membrane de Donnan, dans des eaux de drainage impactées par des sols côtier de plaine riches en sulfates acides

Jones AM. et al. (2016). Donnan membrane speciation of Al, Fe, trace metals and REEs in coastal lowland acid sulfate soil-impacted drainage waters. *Science of the Total Environment*, vol. 547: p 104-13.

Résumé

Les concentrations et la spéciation de plusieurs éléments traces (dont 10 lanthanides) ont été déterminées dans des eaux d'écoulement (40 échantillons de pH moyen < 4) issues de zones caractérisées par la présence de sols acides riches en sulfates. La spéciation obtenue par dialyse, en utilisant des membranes de type Donnan, est comparée avec celle issue d'un modèle de spéciation (Visual MINTEQ). Les teneurs de Co, Mn, Ni et Zn dépassent les normes fixées par les autorités australiennes et néozélandaises. Les niveaux des lanthanides sont également élevés mais il n'existe pas de valeurs de référence pour ces éléments. La spéciation du Co, Mn, Ni et Zn est dominée par les formes cationiques libres et des complexes avec les sulfates, généralement en accord avec les résultats obtenus par modélisation. En revanche, la spéciation mesurée du Fe, de l'Al et des lan-

thanides est dominée par des espèces neutres ou chargées négativement. Dans ces cas, les résultats expérimentaux sont différents des prévisions obtenues par modélisation. La présence de nombreux complexes chargés négativement implique une plus forte mobilité environnementale pour ces éléments avec des conséquences écotoxicologiques qui restent à investiguer.

Commentaire

La connaissance de la spéciation des éléments traces, en plus de leur concentration totale, est indispensable pour en prévoir correctement le devenir dans l'environnement. La détermination analytique de la dite spéciation n'est pas toujours possible et les informations correspondantes sont généralement obtenues avec des modèles de spéciation. Ces modèles se basent sur l'utilisation des constantes de complexation* entre un élément et les ligands* présents dans l'environnement. Puisque ces constantes de complexation sont obtenues en laboratoire dans des conditions souvent éloignées de celles du terrain, les résultats obtenus par modélisation nécessitent d'être corroborés, au fur et à mesure des développements méthodologiques, par des vérifications analytiques. Cette étude montre en effet que l'utilisation de résultats issus de la modélisation, et en absence de mesures de la spéciation, peut amener à des conclusions erronées sur la mobilité (et peut être sur les effets) des éléments considérés.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les publications examinées montrent que les lanthanides peuvent induire des effets néfastes à des concentrations variables (de 10⁻⁷ à 10⁻⁶ M pour l'oursin de mer *P. lividus* et jusqu'à 10⁻³ M pour la plante *A. rusticana* – raifort) selon l'élément et les organismes considérés. Cette variabilité justifie le besoin de travaux supplémentaires pour examiner les effets écotoxiques des éléments, en vue de définir des normes de qualité environnementale. Les possibles synergies entre les effets écotoxiques de ces éléments et d'autres facteurs environnementaux (par exemple les dépositions acides examinées dans la publication de Zhang et al.) doivent aussi être considérées dans la gestion du risque pour les différents milieux naturels. Il serait aussi judicieux d'associer les études écotoxicologiques sur les lanthanides à l'examen de leur spéciation qui influence fortement les effets biologiques et leur devenir environnemental. Même si la spéciation peut être modélisée à l'aide de logiciels dédiés, un couplage entre approches analytiques et outils de modélisation reste préférable ; les modèles de spéciation les plus couramment utilisés pouvant donner des résultats erronés.

GENERAL CONCLUSION

*The selected publications show that lanthanides can negatively affect living organisms at concentrations ranging between 10-7-10-6 M for the sea urchin *P. lividus* and 10-3 M for the terrestrial plant *A. rusticana* (horseradish). Such variability justifies the need for more studies examining the ecotoxicity of these elements in order to establish the corresponding environmental quality standards.*

Synergistic effects between lanthanides and other environmental stressors seem likely to occur (at least in the case of the interaction between La and acid rain examined in publication number 2) and might be considered to help in the appropriate risk management strategies for various natural environments.

It is also advisable to couple ecotoxicological investigations on lanthanides with the study of their chemical speciation which strongly influences the biological activity and environmental fate of these elements. Depending on technical constraints, the simultaneous use of analytical and modelling approaches to the study of chemical speciation is highly recommended, because the most commonly used chemical speciation models may produce erroneous results.

3 Pagano G, Guida M, Tommasi F, Oral R. Health effects and toxicity mechanisms of rare earth elements Knowledge gaps and research prospects. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 2015; 115: 40-48.

4 Herrmann H, Nolde J, Berger S, Heise, S. Aquatic ecotoxicity of lanthanum – A review and an attempt to derive water and sediment quality criteria. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 2016; 124: 213-38.

5 Gonzalez V, Vignati DAL, Leyval C, Giamberini L. Environmental fate and ecotoxicity of lanthanides: Are they a uniform group beyond chemistry? *Environment International* 2014; 71 : 148-57.

Liens d'intérêts :

Les auteurs déclarent n'avoir aucun lien d'intérêt

Lexique

CE₅₀ (concentration efficace médiane) : représente la concentration d'une molécule qui provoque 50% de l'effet étudié, dans un cadre biologique et un temps d'exposition définis.

Constante de complexation : dans le cas d'éléments traces, le complexe est un composé chimique formé par l'atome d'un élément lié à d'autres molécules ou ions. Une constante de complexation indique la force de la liaison chimique entre l'atome de l'élément d'intérêt et le ligand.

Ligand : dans ce contexte un ion lié à un élément trace par une liaison chimique.

Spéciation : l'ensemble des formes chimiques (y inclus la répartition entre matière en suspension, colloïdes et solution proprement dite) que peut prendre un élément chimique dans une matrice environnementale (ou dans un milieu de laboratoire).

Terres rares : groupe d'éléments ayant des propriétés similaires et qui comprend le scandium (Sc), l'yttrium (Y) et 15 lanthanides.

Publications de référence

1 US Environmental Protection Agency. Rare Earth Elements: a Review of Production, Processing, Recycling, and Associated Environmental Issues. EPA 600/R-12/572, 2012.

2 Kulaksız S, Bau M. Anthropogenic dissolved and colloid/nanoparticle-bound samarium, lanthanum and gadolinium in the Rhine River and the impending destruction of the natural rare earth element distribution in rivers. *Earth and Planetary Science Letters* 2013; 362 :43-50.