Exposition et impact environnemental au cours du cycle de vie des nanomatériaux commercialisés

Mélanie Auffan, Perrine Chaurand, Céline Botta, Jérôme Labille, Armand Masion, Jean-Yves Bottero et Jérôme Rose

Résumé

De nombreuses applications de la vie courante utilisent des produits à base de nanomatériaux. La libération de nanoparticules dans les eaux naturelles à partir de ces nanomatériaux commercialisés est jusqu'à présent très peu étudiée. Cependant, une éventuelle contamination environnementale exposerait les individus directement ou par le biais des transferts trophiques. À l'heure actuelle, toutes les études de nano-(éco)toxicologie montrent qu'une réponse simple, rapide ou encore facilement généralisable à l'ensemble des groupes d'organismes exposés aux nanomatériaux tout au long de leur cycle de vie ne sera pas possible. Il est donc nécessaire d'anticiper les risques éventuels associés à ces nouveaux matériaux et de former une nouvelle génération de nanomatériaux préservant l'environnement, lors de la synthèse des nanoparticules, leur formulation de surface, leur incorporation dans les produits finaux, l'utilisation des nanoproduits, mais aussi lors de la fin de vie de ces produits.

Mots-clés

Nanotechnologie, écotoxicologie, environnement, dégradation, recyclage, mésocosmes, écoconception, développement durable, cycle de vie.

Abstract

Exposure and environmental impact during the life cycle of manufactured nanomaterials

The current and foreseen applications of manufactured nanomaterials embrace a wide range of technological domains. The release of nanoparticles from these nanomaterials in natural waters remains poorly investigated. However, such an environmental contamination will directly or indirectly (through trophic transfers) exposes the organisms to nanoparticles. Today, all nano-ecotoxicological studies performed towards organisms show that it is impossible to study the impacts of nanomaterials all along their life cycle with a case-by-case approach. Consequently, it is necessary to anticipate the risk related to these new materials and to develop a new generation of safer by design nanomaterials from the earliest production stages of nanoparticles, to their formulation, their incorporation in the final product, the use of this product, and also to their end of life (recycling, disposal).

Keywords

Nanotechnology, ecotoxicology, environment, degradation, end of life, mesocosms, eco-conception, sustainable development, life cycle.

es nanotechnologies constituent une innovation et un enjeu économique majeurs. La taille nanométrique des nanoparticules leur confère des propriétés particulières par rapport au matériau massif [1]. Cette spécificité favorise l'émergence de matériaux nouveaux qui répondent à des contraintes de réactivité, de conductivité ou encore de sensibilité optique non accessible autrement. Avec les nanotechnologies, nous sommes donc confrontés à des comportements moléculaires nouveaux et encore inconnus. C'est pourquoi un certain nombre d'interrogations sont posées aux niveaux national, européen et international sur les risques sur la santé et l'environnement potentiellement associés à ces nouvelles technologies. En particulier, la dissémination potentielle dans l'environnement de nanomatériaux manufacturés produits en masse soulève des interrogations [2]. L'histoire des risques sanitaires, technologiques et environnementaux montre que leur gestion a posteriori est

source de graves problèmes. Cela renvoie à l'importance d'une évaluation des risques liés aux nanotechnologies la plus précoce possible.

Les nanomatériaux ont attiré l'attention des scientifiques quant à leur dangerosité vis-à-vis de l'être humain, du fait de leur pénétration et des dommages créés dans les organismes. En effet, les données disponibles à ce jour montrent que certains nanomatériaux peuvent franchir les barrières biologiques et se distribuer dans les organismes [3-6]. D'autres études montrent qu'en fonction de leur stabilité physico-chimique (agrégation, complexation avec la matière organique, dissolution, oxydation, réduction, génération d'espèce réactive de l'oxygène...), les réponses écotoxicologiques seront différentes [7].

Cependant, les études actuelles sur la toxicité des nanomatériaux renseignent exclusivement sur la biodisponibilité et/ou la toxicité de nanoparticules pures, c'est-à-dire la

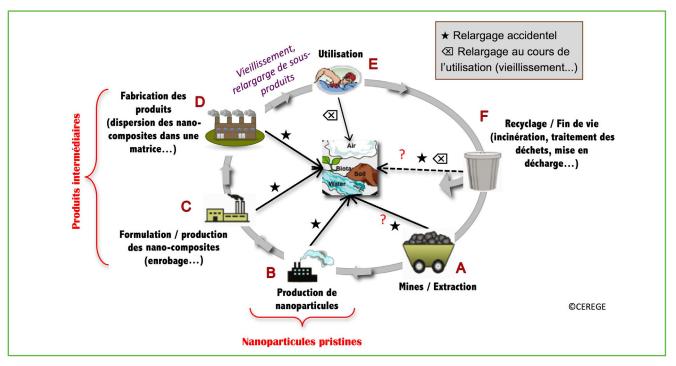


Figure 1 - Impact des nanomatériaux tout au long de leur cycle de vie.

première étape du cycle de vie des nanotechnologies (figure 1, stade B). On peut légitimement se poser la question de leur représentativité car la plupart des nanoparticules sont formulées en surface (figure 1, stade C) avant d'être incorporées dans des matrices liquides ou solides (par exemple : pneumatiques, peintures, verres, crèmes...; figure 1, stade D). Les nanoparticules auxquelles l'environnement et l'Homme seront les plus exposés seront issues de nanocomposites ou de nanoproduits les contenant initialement et/ou ayant subi une altération lors de leur utilisation (figure 1, stade E) ou de leur mise en décharge (figure 1, stade F).

Le vieillissement de nanoproduits commercialisés : l'exemple des crèmes solaires

À ce jour, plus de 1 300 produits commercialisés incorporent des nanomatériaux. Près de la moitié de ces produits (~ 600) concernent les domaines de la santé, du bien-être et des cosmétiques, les produits de haute technologie ne représentant que 20 % [8]. Les produits cosmétiques comme les crèmes solaires utilisent notamment des nanoparticules de dioxyde de titane TiO₂ pour leur pouvoir filtrant aux UV. Ces crèmes ont une très courte durée d'utilisation et sont éliminées dès le premier bain. Les formulations à base de nanoparticules de TiO2 (par exemple enrobages d'hydroxyde d'aluminium et de polydiméthyl siloxane PDMS, figure 2) sont ainsi déversées directement dans les eaux de baignade, les piscines et les eaux usées. Il existe très peu d'informations sur les quantités de TiO2 potentiellement relarguées par ces crèmes, les processus de dégradation et les propriétés de surface des résidus de dégradation. Pourtant, la biodisponibilité et la toxicité potentielle de ces résidus contenant des nanoparticules de TiO2 dépendent en grande partie des propriétés de surface (par exemple charge de surface, chimie de surface) et donc du degré d'altération du nanoproduit.

Nous nous sommes intéressés au comportement dans l'environnement de formulations à base de nanoparticules de TiO2 utilisées dans les crèmes solaires [9-11]. Quatre écrans solaires (indice de protection supérieur à 50) contenant 4 à 6 % de TiO2 ont été altérés dans des conditions environnementales douces (pH neutre, faible force ionique, spectre solaire, température ambiante) [9]. En 48 h, 30 % des nanoparticules de TiO2 initialement présentes dans ces crèmes sont relargués et se retrouvent dans une phase colloïdale stable (diamètre hydrodynamique moyen de ~ 700 nm). Ces formulations, initialement hydrophobes à cause de l'enrobage de PDMS acquièrent en moins de 2 h un caractère hydrophile via la désorption de 90 % de l'enrobage organique (figure 2). En revanche, la couche protectrice de AlOOH persiste en surface des nanoparticules de TiO2, ce qui empêche la génération d'espèces réactives de l'oxygène par le cœur photocatalytique de TiO2. Ce changement de comportement physico-chimique et de propriétés de surface jouera un rôle important en termes d'évaluation de l'exposition et de l'impact de ces résidus nanométriques issus de la dégradation de nanoproduits vis-à-vis des différents compartiments des écosystèmes (sols, eau, biota⁽¹⁾).

Exposition des organismes aquatiques aux nanomatériaux à différents stades de leur cycle de vie

En milieu aquatique, plusieurs voies d'exposition des organismes vivants peuvent être envisagées : la voie respiratoire (via les branchies), la surface tégumentaire, ou encore la voie trophique (via le système digestif). En fonction de la charge de surface, de l'état d'agrégation (taille et dimension fractale des agrégats) et de la stabilité chimique, certaines voies d'exposition seront favorisées. Ainsi, une modification

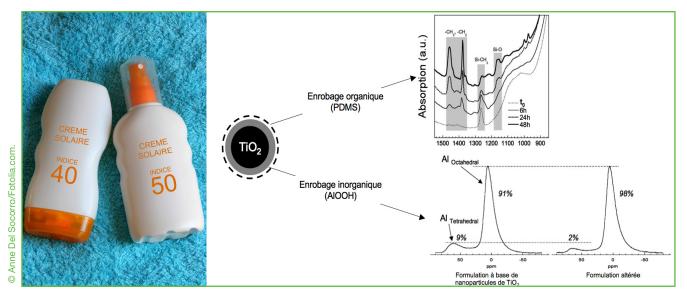


Figure 2 - Évolution des propriétés physico-chimiques de formulation à base de nanoparticules de TiO2 utilisées dans les crèmes solaires. La stabilité de l'enrobage organique a été suivie par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. La stabilité de la couche d'AlOOH protectrice a été suivie par résonance magnétique nucléaire de l'aluminium. D'après [11].

des propriétés de surface des nanomatériaux au cours de leur cycle de vie influencera fortement la composante « exposition » des risques environnementaux associés aux nanotechnologies.

Tel est le cas des formulations à base de nanoparticules de TiO2 utilisées dans les crèmes solaires (figure 2). Avant altération, le caractère hydrophobe de la surface des nanoparticules de TiO₂ fait qu'elles ne se dispersent pas dans le milieu aquatique. Les risques pour que les organismes vivant dans la colonne d'eau ou à la surface des sédiments soient exposés à ces formulations sont donc faibles. En revanche, une fois altérées, les nanoparticules de TiO2 enrobées d'AlOOH sont hydrophiles et se dispersent facilement dans le milieu aquatique [10-11]. Ces formulations altérées ont été incubées avec Daphnia magna (puce d'eau) [12]. Le transfert au sein de cet organisme a été étudié par spectromicroscopie à rayons X. En moins de 2 h, une ingestion de TiO2 est observée (figure 3). Cette internalisation via la voie trophique induit une diminution de la croissance et du taux de reproduction de daphnies [12]. En revanche, à l'inverse des nanoparticules de TiO₂ pures (non enrobées), aucune mortalité n'est observée suite à l'incubation de Daphnia magna avec ces formulations altérées [2].

Cependant, la majeure partie des études en nano-écotoxicologie concernent des organismes modèles exposés aux nanomatériaux dans des milieux bien contrôlés. À ce jour, il est nécessaire pour les industriels et les agences gouvernementales que des recherches soient menées dans des conditions d'exposition plus proches de la réalité. Depuis peu, des études sont menées en mésocosmes (2) (aquatiques et terrestres) afin de prendre en compte les transferts trophiques, la distribution des nanoparticules entre le sédiment, l'eau et le biota, l'hétéroaggrégation avec les colloïdes naturels, l'accumulation dans les biofilms et les mécanismes de (bio)dégradation dans les études d'impacts des nanomatériaux. Ces études permettront de comprendre les mécanismes gouvernant le comportement et les effets des nanomatériaux dans des écosystèmes et de développer des

> modèles de risques environnementaux pertinents.

D. Magna s formulations nanoparticules de TiO₂ vieillies Tube digestif Carte du Ti 1mm

Figure 3 - Ingestion par Daphnia magna de nanoparticules de TiO2 provenant de formulations utilisées dans les crèmes solaires altérées dans des conditions physico-chimiques douces. Images obtenues par microscopie de fluorescence X. D'après [12].

Vers l'éco-conception de nanomatériaux innovants, durables et sûrs

L'utilisation de produits commercialisés incorporant des nanomatériaux ne cesse de croître. À l'heure actuelle, toutes les études d'(éco)toxicologie montrent qu'une réponse simple, rapide ou encore facilement généralisable à l'ensemble des groupes d'organismes exposés aux nanomatériaux tout au long de leur cycle de vie ne sera pas possible. Il se dégage néanmoins plusieurs paradigmes: (i) l'importance de l'internalisation des nanomatériaux qui contrôle quels sont les organes ou les fonctions biologiques les plus affectés; (ii) l'importance de leur réactivité intrinsèque et des propriétés de surface des nanomatériaux ; (iii) le stress oxydant induit par les nanomatériaux (oxydation, réduction, dissolution, génération d'espèce réactive de l'oxygène) qui est un point commun fréquent de leurs effets biologiques.

Il est donc nécessaire d'anticiper les risques éventuels associés à ces nouveaux matériaux et de former une nouvelle génération de nanomatériaux préservant l'environnement, lors de la synthèse des nanoparticules, leur formulation de surface, leur incorporation dans les produits finaux, l'utilisation des nanoproduits, mais aussi lors de la fin de vie de ces produits. Parmi les multiples enjeux autour de l'écoconception des nanomatériaux, la question du devenir en fin de vie (recyclage, réutilisation, biodégradation, devenir dans l'environnement, etc.) est importante et n'a actuellement pas de réponse. L'interdisciplinarité imposée par cette écoconception demande de comprendre les mécanismes d'interactions entre la matière inerte (nanoparticule pure) et la matière vivante (de l'échelle de l'ADN aux chromosomes, aux cellules et aux organismes), afin de diminuer l'exposition et le danger liés aux nanomatériaux. Les principaux challenges à moyen terme se situent principalement au niveau de la détection et de l'identification des nanoparticules anthropiques dans des systèmes complexes, de la quantification des nanoparticules produites et de l'efficacité des technologies d'élimination.

Ces recherches ont été menées dans le cadre du groupement de recherche international iCEINT (« International consortium for the environmental implications of nanotechnology »). Les auteurs remercient le CNRS et le CEA pour le financement d'iCEINT ainsi que l'Agence nationale de la recherche pour le financement des programmes AgingNano&Troph et Mesonnet.

Notes et références

- (1) Biota: ensemble des êtres vivants (faune et flore) d'une région ou d'une période géologique.
- (2) Mésocosme: écosystème artificiel clos destiné aux études écologiques.
 [1] Auffan M., Rose J., Bottero J.Y., Lowry G., Jolivet J.P., Wiesner M.R., Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health, and safety perspective, Nature Nanotech., 2009, 4, p. 634.
- Kahru A., Dubourguier H.-C., From ecotoxicology to nanoecotoxicology, Toxicology, 2010, 269(2-3), p. 105.
- [3] Hull M.S., Chaurand P., Rose J., Auffan M., Bottero J.Y., Jones J.C., Schultz I.R., Vikesand P.J., Filter-feedling bivalves store and biodeposit colloidally stable gold nanoparticles, *Environ. Sci. Technol.*, 2011, 45(15), p. 6592
- [4] Yang X., Gondikas A., Marinakos S.M., Auffan M., Liu J., Hsu-Kim H., Meyer J., Mechanism of silver nanoparticle toxicity is dependent on dissolved silver and surface coating in *Caenorhabditis elegans*, *Environ*. *Sci. Technol.*, 2012, 46, p. 1119.
- [5] Yin L., Cheng Y., Espinasse B., Colman B.P., Auffan M., Wiesner M., Rose J., Liu J., Bernhardt E.E., More than the ions: the effects of silver nanoparticles on *Lolium multiflorum*, *Environ. Sci. Technol.*, 2011, 45, p. 2360.

- [6] Kwok K., Auffan M., Badireddy A.R., Nelson C.M., Wiesner M., Chilkoti A., Liu J., Marinakos S.M., Hinton D.E., Uptake of silver nanoparticles and toxicity to early life stages of Japanese medaka (*Oryzias latipes*): Effect of coating materials. *Aguatic Toxicology*, 2012, 120-121, p. 59
- of coating materials, *Aquatic Toxicology*, **2012**, *120-121*, p. 59.

 [7] Auffan M., Bottero J.Y., Chaneac C., Rose J., Inorganic manufactured nanoparticles: how their physico-chemical properties influence their biological effects in aqueous environments, *Nanomedicine*, **2010**, *5*(6), p. 999.
- [8] Afsset, Nanomatériaux et produits de consommation, Saisine Afsset, 2010, n° 2010/003.
- [9] Botta C., Labille J., Auffan M., Borschneck D., Miche H., Cabié M., Masion A., Rose J., Bottero J.-Y., TiO₂-based nanoparticles released in water from commercialized sunscreens in a life-cycle perspective: structures and quantities, *Environ. Pollut.*, 2011, 159(6), p. 1543.
- [10] Labille J., Feng J., Botta C., Borschneck D., Sammut M., Auffan M., Rose J., Bottero J.Y., Aging of TiO₂ nanocomposites used in sunscreen creams: Dispersion and fate of the byproducts in aqueous environment, *Environ Pollut* 2010 158(12) p. 3482
- Environ. Pollut., 2010, 158(12), p. 3482.
 [11] Auffan M., Pedeutour M., Rose J., Masion A., Ziarelli F., Borschneck D., Chaneac C., Botta C., Chaurand P., Labille J., Bottero J.Y., Surface structural degradation of a TiO₂-based nanomaterial used in cosmetics, Environ. Sci. Technol., 2010, 44(7), p. 2689.
- [12] Fouqueray M., Dufils B., Vollat B., Chaurand P., Botta C., Abacci K., Labille J., Rose J., Garric J., Effects of aged TiO₂ nanomaterial from sunscreen on *Daphnia magna* exposed by dietary route, *Environ. Pollut.*, 2012, 163, p. 55.









M. Auffan

J. Labille

A. Masion

P. Chaurand







J.-Y. Bottero

J. Rose

C Botta

Mélanie Auffan (auteur correspondant), Jérôme Labille et Armand Masion sont chargés de recherche au CNRS, Perrine Chaurand est ingénieur de recherche AMU, Jean-Yves Bottero et Jérôme Rose sont directeurs de recherche. Ils travaillent tous au CEREGE (Aix-Marseille Université) 1-2, où Céline Botta a effectué un post-doctorat.

- Aix-Marseille Université, CEREGE UMR 7330 CNRS/AMU, Équipe « Interfast : interfaces et transferts », Europole de l'Arbois, BP 80, F-13545 Aix-en-Provence Cedex 4.
 - Courriel: auffan@cerege.fr
- ² GDRi iCEINT (International Consortium for the Environmental Implications of Nanotechnology).



Rejoignez le réseau des chimistes : votre association ! www.societechimiquedefrance.fr

