

Les nanoparticules synthétiques et leurs effets



Renata Behra, biochimiste, est chef du groupe «Populations et communautés algales» du département de Toxicologie de l'environnement de l'Eawag. Coauteurs: Ralf Kägi, Enrique Navarro, Michael Burkhardt, Laura Sigg

Les nanoparticules sont déjà employées dans un grand nombre de domaines. Il semble donc hautement probable qu'elles se retrouvent tôt ou tard dans l'environnement. Des études de l'Eawag ont démontré pour la première fois la réalité de ce phénomène et montrent d'autre part de quelle manière les nanoparticules synthétiques peuvent perturber les organismes aquatiques.

Les nanoparticules sont présentes dans un nombre toujours croissant de produits. La probabilité de les voir se déverser dans le milieu aquatique augmente donc elle aussi de jour en jour. Les contaminations peuvent se produire lors de la production, de l'utilisation ou de l'élimination des produits, soit directement (accidents par ex.), soit indirectement par le biais des eaux usées. Bien que dans l'environnement les nanoparticules manufacturées soient encore faiblement représentées par rapport à celles d'origine naturelle [1], il importe d'évaluer les risques qu'elles comportent. Il faut pour cela disposer d'une part de systèmes d'analyse quantitative, d'autre part d'informations sur la toxicité potentielle, les voies de dissémination, les quantités et le devenir des nanoparticules synthétiques dans le milieu aquatique. Quelques études ont déjà été menées sur les effets délétères des nanoparticules sur divers organismes aquatiques, mais la recherche en est encore à ses balbutiements dans ce domaine. Etant donné que le spectre des nanoparticules de synthèse est extrêmement large du fait de leur grande variété de forme et de nature (cf. encadré «Les nanoparticules synthétiques»), leur étude s'avère particulièrement difficile. Or si l'on souhaite comprendre la façon dont elles agissent sur les organismes, il faut impérativement pas-

ser par une caractérisation et une prise en compte de leurs propriétés autant physicochimiques que morphologiques puisqu'elles influent sur la biodisponibilité des particules et les mécanismes d'action toxique. L'Eawag mène actuellement des études sur les voies d'émission et la toxicité des nanoparticules manufacturées et travaille à l'élaboration de méthodes adaptées pour leur caractérisation et leur détection dans les milieux aquatiques.

Libération de nanoparticules de dioxyde de titane par les revêtements de façade. Il a fallu presque 100 ans pour que l'on reconnaisse définitivement la nocivité d'un autre type de particules, les fibres d'amiante. Aujourd'hui, l'amiante est interdit en Suisse, dans l'Union européenne et dans beaucoup d'autres pays. Si nous voulons éviter de revivre la même situation avec les nanoparticules, il nous faut évaluer le plus précocement possible dans quelles quantités elles sont réellement émises. S'il est unanimement admis que les nanoparticules se retrouvent tôt ou tard dans l'environnement, le phénomène n'a pas encore été démontré concrètement. Les données d'émission sont cependant indispensables pour pouvoir prédire leurs concentrations futures dans les différents compartiments environnementaux (eau, air, sol).

Les nanoparticules synthétiques

Les nanoparticules synthétiques sont des particules solides dont une des dimensions au moins est inférieure à 100 nm (1 nanomètre = 1 milliardième de millimètre) fabriqués par la voie des nanotechnologies dans une incroyable diversité de forme et de nature. Elles peuvent être constituées de métaux ou d'oxydes métalliques (nanoparticules inorganiques comme celles d'argent ou de dioxyde de titane) ou encore de carbone (nanoparticules organiques). Leur forme (tubulaire, sphérique, lamellaire, fibreuse) et leurs propriétés de surface (brute ou modifiée chimiquement) peuvent fortement varier. En suspension, elles peuvent d'autre part se présenter sous la forme de particules isolées ou d'agrégats, selon les conditions.

Ces nanoparticules manufacturées présentent du fait de leur important rapport surface/volume des propriétés mécaniques, électroniques, chimiques et optiques entièrement nouvelles qui les rendent très intéressantes pour certaines applications scientifiques, médicales, industrielles et commerciales. A l'heure actuelle, plus de 800 nano-produits sont déjà présents sur le marché: tissus déperlants, crèmes solaires absorbant les UV, cosmétiques et produits d'hygiène corporelle antibactériens, vernis et peintures conférant aux surfaces des propriétés autonettoyantes, antiseptiques ou anti-rayures etc. L'argent est l'un des nanomatériaux les plus souvent employés [2]. Or il n'est généralement pas précisé s'il est présent dans les produits sous forme de sel (nitrate ou chlorure par ex.) ou de nanoparticules synthétiques.

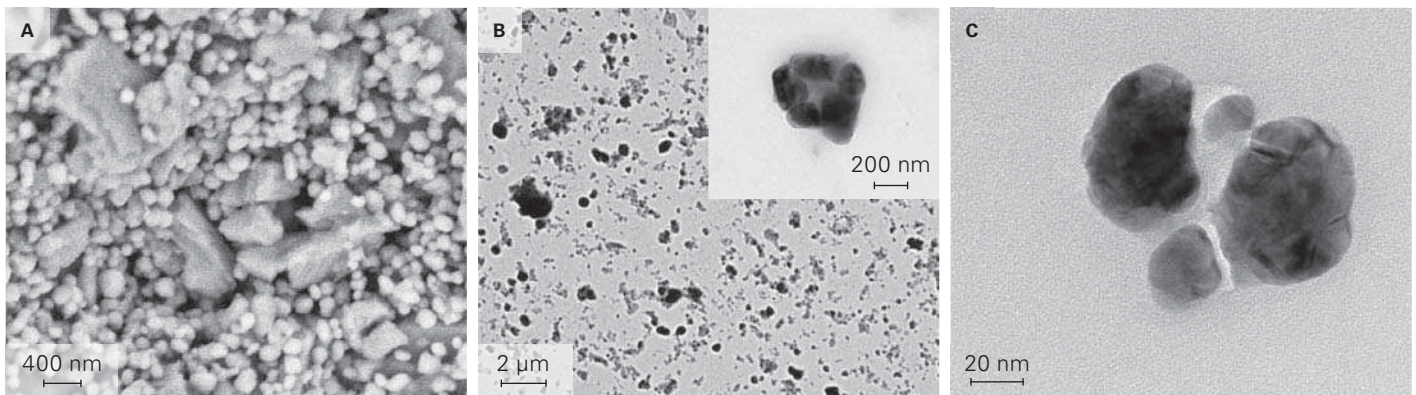


Fig. 1: Nanoparticules d'oxyde de titane présentes dans les revêtements de façade (A), les eaux de ruissellement des façades (B) et les eaux pluviales d'origine urbaine (C).

Dans une première étude, nous avons donc suivi le lessivage des pigments blancs de dioxyde de titane (TiO_2) à partir des revêtements de façade [3]. Ces particules synthétiques se répartissent dans différentes classes de taille selon une distribution gaussienne. Leur diamètre moyen est de 150 nm (classe la plus représentée) mais environ 10 % des particules de TiO_2 entrent dans la catégorie des nanoparticules (< 100 nm). Etant donnée leur forme plus ou moins sphérique, ces pigments blancs peuvent être facilement distingués des particules naturelles (géogènes) de TiO_2 . Dans le cadre de notre projet, nous avons étudié des revêtements de façade, des eaux de ruissellement écoulées à leur surface et des eaux pluviales provenant du milieu urbain. La figure 1A montre une façade neuve sur laquelle les pigments de TiO_2 sont facilement reconnaissables à leur forme sphérique. Nous avons retrouvé des particules fortement similaires dans les eaux de ruissellement de façade (Fig. 1B). De même, les eaux pluviales (Fig. 1C) renfermaient des particules de forme et de taille identiques, ce qui donne à penser qu'elles provenaient en grande partie du lessivage des façades. Les pigments blancs de titane sont jugés relativement inoffensifs d'un point de vue (éco)-toxicologique mais ils constituent un modèle intéressant pour étudier les voies de diffusion des nanoparticules à partir des zones urbaines. Il est en effet fort probable que les autres nanoparticules se comportent de manière similaire.

Transfert de nanoparticules d'argent des façades vers les milieux aquatiques. Le cas des nanoparticules synthétiques d'argent également contenues dans les revêtements de façade est, lui, nettement plus préoccupant d'un point de vue écotoxicologique (cf. encadré « Ecotoxicité de l'argent »). Les nanoparticules synthétiques d'argent sont constituées d'atomes métalliques d'argent non chargés et leur surface peut être modifiée avec d'autres substances organiques ou inorganiques. Ce procédé leur confère une charge positive ou négative qui empêche l'agglomération des particules. Le relargage des nanoparticules synthétiques d'argent par lessivage des façades a tout d'abord été étudié dans une chambre de simulation climatique dans laquelle une surface a été soumise en conditions contrôlées à des épisodes de pluie et de soleil. L'analyse microscopique des eaux de ruisselle-

ment de la façade a révélé la présence de nanoparticules d'argent de 5 à 10 nm de diamètre effectivement entraînées par les pluies. Parallèlement à ces essais en chambre, la même peinture pour façades a été appliquée sur une maison modèle exposée aux conditions météorologiques naturelles. Curieusement, les premiers résultats de l'étude en plein air montrent que les quantités émises par la maison miniature sont plus importantes que celles lessivées en conditions contrôlées alors que celles-ci étaient plus rudes que les conditions naturelles. Il est ainsi démontré que, comme le TiO_2 , les nanoparticules d'argent peuvent être libérées dans les milieux aquatiques. Mais quel est alors leur effet sur le milieu récepteur?

Rôle des ions argent dans la toxicité des nanoparticules d'argent. Dans une autre étude de cas, nous avons évalué les effets des nanoparticules synthétiques d'argent sur l'acti-

Ecotoxicité de l'argent

Les propriétés antibactériennes de l'argent (Ag) sont connues depuis très longtemps: il fut ainsi utilisé comme antibiotique dès le XIX^{ème} siècle et nos ancêtres découvrirent très tôt que l'eau restait potable plus longtemps si elle était conservée dans des récipients en argent. L'utilisation de l'argent comme antiseptique repose sur sa toxicité générale vis-à-vis des bactéries et assez faible vis-à-vis de l'homme. Mais l'argent est aussi un métal très toxique pour de nombreux organismes aquatiques. Persistant, il peut s'accumuler dans les sédiments et les organismes lorsque ses concentrations dans l'eau sont trop élevées. Comme pour d'autres métaux, la toxicité de l'argent dépend de la biodisponibilité de ses ions (Ag^+) qui est elle-même influencée par la composition chimique de l'eau ou du milieu de culture. La présence d'agents complexants peut donc réduire cette toxicité en immobilisant les ions Ag^+ . D'un autre côté, le potentiel toxique de l'argent est justement lié à sa forte affinité pour les groupements sulfhydryle, amine et phosphate qui conduit dans les organismes à la formation de complexes avec diverses biomolécules.

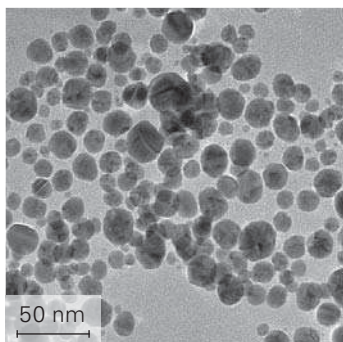


Fig. 2: Observation en microscopie électronique à transmission des nanoparticules synthétiques d'argent utilisées pour nos essais.

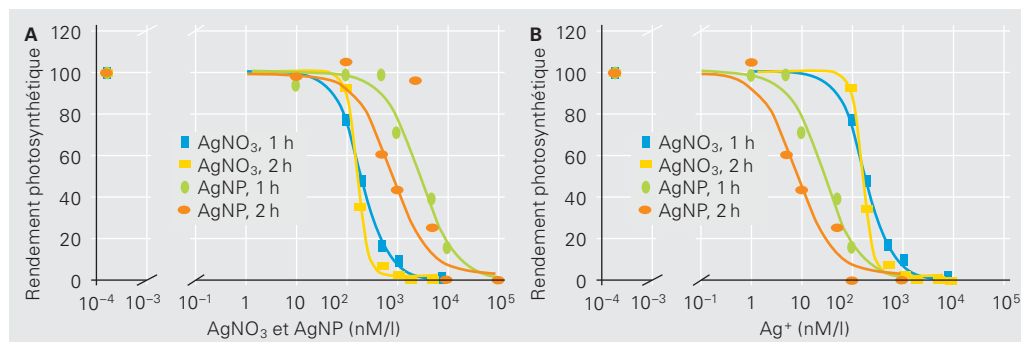


Fig. 3: Toxicité des nanoparticules d'argent et du nitrate d'argent sur l'activité photosynthétique de l'algue verte *Chlamydomonas reinhardtii* représentée en fonction de la concentration totale en argent = Ag métallique + Ag ionique (A) ou uniquement de la concentration en ions argent (B). NP = nanoparticules.

tivité photosynthétique d'une algue verte utilisée comme modèle, *Chlamydomonas reinhardtii* [4]. Nous avons alors travaillé avec une suspension de particules métalliques d'argent de 25 nm de diamètre (Fig. 2) recouvertes d'une couche de carbonates. Etant donné que les particules métalliques d'argent sont synthétisées à partir d'ions argent (Ag^+), les suspensions renferment encore une quantité résiduelle de ces ions (dans notre cas, environ 1 %). Nos essais écotoxicologiques devaient nous permettre de savoir si la suspension particulaire exerçait une action toxique sur la photosynthèse et dans le cas positif, si sa toxicité était due aux ions Ag^+ (cf. encadré « Ecotoxicité de l'argent ») ou aux nanoparticules elles-mêmes.

Les algues ont été mises en contact avec la suspension sur une durée d'une ou de deux heures. Pour comparer directement les effets des particules avec ceux des ions argent, nous avons effectué des essais parallèles avec du nitrate d'argent dissout. Les résultats révèlent une inhibition croissante de la photosynthèse algale à mesure que la concentration totale d'argent augmente et indiquent une toxicité plus élevée de la part du nitrate d'argent que des nanoparticules (Fig. 3A). Pour distinguer les effets des particules de ceux des ions argent, nous avons répété l'expérience en présence de cystéine. Cet acide aminé se complexe avec les ions Ag^+ et les rend ainsi non disponibles aux algues. Nous avons observé une suppression de l'effet toxique de la suspension après ajout de cystéine en excès: sa toxicité doit donc être due à l'action des ions argent.

Si maintenant on examine la toxicité des nanoparticules et du nitrate d'argent en fonction de la concentration en ions Ag^+ (Fig. 3B), on constate cette fois-ci que la suspension nanoparticulaire est plus toxique que la solution de nitrate d'argent. Cet effet ne peut cependant s'expliquer uniquement par les ions argent libres présents dans la suspension, leur concentration étant beaucoup trop faible. D'autres processus doivent entrer en jeu. Une explication logique serait qu'au contact des algues, les nanoparticules d'argent libèrent une quantité non négligeable d'ions d'argent. Etant donné que nous n'avons évalué la toxicité qu'au travers de l'activité photosynthétique, nous ne pouvons exclure que les nanoparticules aient également pénétré dans les algues

où elles ont pu déclencher d'autres mécanismes d'action toxique. Nous travaillons actuellement à la vérification de cette hypothèse. Les premiers résultats montrent que les nanoparticules d'argent peuvent effectivement être absorbées par les cellules algales.

Il faut éviter une dissémination des nanoparticules dans l'environnement!

Nos résultats montrent ainsi que les nanoparticules sont réellement distribuées dans le milieu naturel et que le risque écotoxicologique qu'elles représentent ne doit pas être négligé. Cette constatation ne se limite pas au milieu aquatique mais concerne tout autant les systèmes terrestres. Les recherches doivent être étendues à d'autres nanomatériaux. De plus, des méthodes standardisées doivent être mises au point pour la détection des nanoparticules et l'évaluation de leur toxicité (voir également p. 38 l'article sur le centre ecotox).

Les fabricants doivent s'imposer un usage raisonné des nanoparticules. D'autre part, l'information des consommateurs doit être améliorée: par une déclaration systématique des composants des produits et des instructions explicites sur les précautions d'emploi de même que par une information ciblée des associations de consommateurs sur les risques potentiels pour la santé et l'environnement. L'objectif de tous doit être d'éviter une dissémination des nanoparticules synthétiques dans l'environnement. ○○○

Merci beaucoup à N. Odzak, F. Piccapietra, I. Szivak, B. Wagner (tous Eawag).

[1] Kaegi R., Sinnet B. (2009): Les nanoparticules dans l'eau potable. *Eawag News* 66, 7-9.
 [2] www.nanotechproject.org
 [3] Kaegi R., Ulrich A., Sinnet B., Vonbank R., Wichser A., Zuleeg S., Simmler H., Brunner S., Vonmont H., Burkhardt M., Boller M. (2008): Synthetic TiO_2 -nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment. *Environmental Pollution* 156, 233-239.
 [4] Navarro E., Piccapietra F., Wagner B., Kägi R., Odzak N., Sigg L., Behra R. (2008): Toxicity of silver nanoparticles to *Chlamydomonas reinhardtii*. *Environmental Science & Technology* 42, 8959-8964.