

Écotoxicité et exposition à un nanomatériau de construction : le dioxyde de titane

Période : septembre 2011 à décembre 2011

Julien FATISSON* et Michèle BOUCHARD**

* Stagiaire Postdoctoral à l'École de Technologie Supérieure – Génie Mécanique – Montréal

** Université de Montréal – Département de santé environnementale et santé au travail – Montréal

Mots clés : **Construction, Écotoxicité, Environnement, Exposition, Nanomatériaux, Nanoparticules, Risques, TiO₂**

Chaque jour, la science démontre l'utilité des nanotechnologies et la fabrication des nanomatériaux fait partie d'une révolution industrielle (et médicale) qui est maintenant amorcée. Malgré leurs propriétés bénéfiques, de nouveaux problèmes, comme ceux relatifs à la santé humaine et à l'environnement, se manifestent. Malgré tout, bon nombre d'industries se lancent dans leur production sans que les impacts sanitaires et environnementaux aient été évalués.

Les nanotechnologies touchent tous les secteurs de production et en particulier l'industrie de la construction. Dans une revue récente, Lee *et al.* (2010) ont dressé la liste des principaux nanomatériaux utilisés dans le domaine du bâtiment. Il s'avère que le dioxyde de titane (TiO₂) figure parmi les plus utilisés de ces nanomatériaux de construction. Ce type de nanoparticules est utilisé notamment pour renforcer les matériaux existants ou leur apporter des propriétés intéressantes, comme d'auto-nettoyage (pour des vitres, des toits ou même des chaussées) ou d'antibuée. Du fait de l'usure relativement rapide de ces matériaux à l'air libre, le risque de relargage de ces nanoparticules dans l'environnement apparaît presque inévitable. C'est, entre autres, pour ces raisons, que le nano-TiO₂ (nTiO₂) a été beaucoup étudié jusqu'à présent et figure parmi la liste des nanomatériaux dans le champ de surveillance de l'OCDE⁽²⁾ (OECD 2010). Christensen *et al.* (2011) ont récemment répertorié les études de toxicologie du nTiO₂ et les risques pour la santé humaine associés à son exposition. D'un point de vue exposition, la littérature abonde et permet de mieux expliquer comment le nTiO₂ peut être transporté dans l'environnement. Néanmoins, les efforts de recherche doivent être poursuivis pour maîtriser tous les aspects liés à la toxicité et à l'écotoxicité de ce nanomatériau et en minimiser les risques associés.

D'autres nanoparticules sont aussi utilisées dans les matériaux de construction et ont fait l'objet d'études récemment publiées, comme les nanotubes de carbone ou les nanoparticules d'argent (voir autres publications identifiées). Il apparaît maintenant intéressant de rapporter les progrès en recherche sur l'interaction entre le nTiO₂ et l'environnement sous deux angles complémentaires : exposition (comportement colloïdal en milieu liquide dans le premier article) et écotoxicologie (toxicité envers des lombrics dans le deuxième article sélectionné).

Nanoparticules de dioxyde de titane commerciales dans l'eau synthétique et naturelle : analyse détaillée multidimensionnelle et prédiction du comportement d'agrégation

Ottofuelling S, Von Der Kammer F, Hofmann T. Commercial Titanium Dioxide Nanoparticles in Both Natural and Synthetic Water: Comprehensive Multidimensional Testing and Prediction of Aggregation Behavior. *Environ Sci Technol* 2011; 45: 10045-10052.

Résumé

Cette étude s'intéresse au comportement colloïdal de suspensions de nTiO₂ de 20 nm de diamètre et plus spécifiquement à leur propension à l'agrégation dans l'eau en fonction de la composition ionique et du pH, mais aussi de la présence de matière organique naturelle (MON) de la rivière Suwannee. Les auteurs ont utilisé

un produit commercial de nTiO₂ (Evonik P25), fabriqué pour l'OCDE pour leur programme d'expérimentation. Des tests de stabilité de suspensions de nTiO₂ (à une concentration de 25 mg L⁻¹) dans différentes matrices aqueuses ont été effectués. Plusieurs matrices aqueuses synthétiques ont été préparées à base de NaCl, de CaCl₂, ou de Na₂SO₄ (entre 0,01 et 500 mmol L⁻¹), en présence ou non de MON, couvrant un grand domaine de pH (7 valeurs entre 4 et 8). Une eau synthétique, préparée selon les recommandations de l'Agence américaine de protection environnementale (EPA) ainsi que 7 eaux naturelles provenant dans l'ensemble de diverses régions autrichiennes mais aussi d'une source française ont aussi été étudiées.

Les analyses du surnageant après une période de 15 h, laissant place à l'agrégation et la sédimentation des nanoparticules, montrent notamment que le point de charge zéro² du nTiO₂ semble changer avec la concentration de NaCl. Cette observation

intéressante indique que le Na^+ n'est peut-être pas aussi neutre que l'on l'imagine et qu'il peut interagir avec la surface des nanoparticules. Dans le cas des ions monovalents, une corrélation entre stabilité colloïdale et potentiel zéta⁽³⁾ négatif a pu être établie alors que l'utilisation d'ions divalents semble changer la charge de surface des nanoparticules vers les valeurs positives. Les auteurs ont même noté cet effet sur la stabilité relative des suspensions de $n\text{TiO}_2$ de façon non attendue. Les mesures confirment l'augmentation de l'agrégation des $n\text{TiO}_2$ lors de l'ajout d'ions sulfate, de même que l'effet stabilisateur de MON sur ce produit en suspension ainsi que l'effet déstabilisateur des ions calcium ajoutés. De façon générale et dans une certaine mesure, les résultats obtenus avec des matrices synthétiques ont permis de prédire le comportement de $n\text{TiO}_2$ suspendus dans des matrices naturelles.

Commentaire

L'objectif principal de cette étude est d'émettre des liens directs entre les différentes expérimentations réalisées sur le $n\text{TiO}_2$ en présence de matrices aqueuses synthétiques et naturelles pour mieux prédire le comportement d'un tel nano-colloïde dans l'environnement. En ce sens, Ottofuelling et ses collaborateurs (2011) ont atteint cet objectif en réalisant une étude très détaillée et approfondie de l'influence de plusieurs paramètres critiques sur l'agrégation et la sédimentation de $n\text{TiO}_2$. Cette étude présente une façon intéressante et inusitée de voir les domaines de pH et de force ionique où l'agrégation et la sédimentation semblent être plus significatives. De plus, les auteurs ont réussi à utiliser cette approche générique pour expliquer les observations faites dans des matrices aqueuses naturelles. Cette étude présente des avantages intéressants sur la façon dont les études scientifiques peuvent être menées dans ce domaine pour mieux comprendre le comportement des nanoparticules dans l'environnement. C'est un bon exemple de recherche permettant de mieux prédire les impacts et les risques environnementaux posés par le relargage contrôlé ou non de nanoparticules.

Toxicité aiguë et reprotoxicité d'oxydes métalliques (ZnO and TiO_2) de taille nanométrique envers des lombrics (*Eisenia fetida*)

Cañas JE, Qi B, Li S, Maul JD, Cox SB, Das S, Green MJJ. Acute and reproductive toxicity of nano-sized metal oxides (ZnO and TiO_2) to earthworms (*Eisenia fetida*). Environ Monit. 2011; 13: 3351–3357.

Résumé

Cet article présente une étude portant sur la toxicité de deux types de nanoparticules à base d'oxyde métallique ($n\text{TiO}_2$ et $n\text{ZnO}$) envers une espèce de lombric communément utilisée, testée dans deux types de sol (sable ou sol artificiel contenant du fumier de vache). De manière générale et comme dans toute approche de gestion de risques, il apparaît important et nécessaire d'étudier l'écotoxicité des nanotechnologies afin de supporter ou non leur développement durable.

Cañas *et al.* (2011) ont utilisé des $n\text{ZnO}$ entre 40 et 100 nm et des $n\text{TiO}_2$ d'environ 32 nm. Des suspensions de différentes concentrations (entre 0,1 et 10 000 mg L^{-1}) ont été préparées par sonication et selon les auteurs, ces suspensions pouvaient rester stables durant plusieurs semaines. La taille moyenne de ces colloïdes a été caractérisée par diffusion dynamique de la lumière (DLS), ainsi que par microscopie électronique à balayage (SEM). La caractérisation des nanoparticules en solution montre une augmentation de la distribution de la taille des colloïdes avec leur concentration, tel qu'attendu. Ces colloïdes ont aussi été dispersés dans du sable d'Ottawa et du sol artificiel, qui ont servi de milieux de vie et de reproduction pour les lombrics. Différents effets toxiques des nanoparticules ont été étudiés : la toxicité aiguë par le calcul du taux de mortalité et la toxicité reproductive par la mesure de la production de cocons chez les lombrics (*Eisenia fetida*). Les auteurs de cette étude montrent clairement l'absence de toxicité aiguë autant du $n\text{ZnO}$ que du $n\text{TiO}_2$ envers les lombrics dans le sable, après une période d'incubation de 14 jours. Cependant, même si le taux de mortalité n'a pas significativement changé, une diminution du nombre de cocons a été observée avec l'augmentation de la concentration de nanoparticules pour les deux types d'oxydes métalliques après 4 semaines d'incubation.

Commentaire

Cet article, parmi beaucoup d'autres depuis quelques années, démontre le besoin souligné par d'autres auteurs (Oberdöster *et al.*, 2005) de standardisation des tests de toxicité de façon plus générale et pour une caractérisation plus détaillée. L'utilisation de la méthode de mesure de taille par DLS (z-moyen⁽⁴⁾) et par SEM pour les agrégats a souvent été critiquée dans le passé par plusieurs groupes de recherche, en particulier pour les nanoparticules (Domingos *et al.*, 2009) car elles ne donnent pas d'indications représentatives de la distribution des nanoparticules en solution. Néanmoins, les valeurs de polydispersité⁽⁵⁾ présentées démontrent la diminution de stabilité colloïdale avec l'augmentation de la concentration de nanoparticules. Le manque de détails dans la caractérisation empêche parfois de corréler efficacement les résultats intéressants de toxicité chez les lombrics avec les paramètres intrinsèques des nanoparticules et leurs propriétés interfaciales.

Cependant, cet article montre la nécessité d'utiliser d'autres espèces que la *Daphnia* pour l'estimation de l'écotoxicité de nanomatériaux. Une comparaison de plusieurs études du même type reste à réaliser pour une meilleure évaluation des risques et de l'écotoxicité du TiO_2 envers les lombrics.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Alors que les nanoparticules, comme le $n\text{TiO}_2$, sont de plus en plus utilisées dans les matériaux de construction, on assiste à une recrudescence, depuis quelques années, d'études détaillant les enjeux écologiques et toxiques qui leur sont associés. Ces deux études montrent qu'une compréhension très détaillée du comportement de nano-colloïdes en milieu naturel et qu'une analyse originale de leur toxicité potentielle envers des organismes peu étudiés peut permettre de mieux appréhender les risques associés au relargage contrôlé ou non de nanoparticules. Ces deux articles diffèrent par le détail de caractérisation des nanoparticules et cela montre qu'une étude poussée dans ce sens peut permettre d'avancer des conclusions plus représentatives de la situation. Ces deux articles ouvrent la voix vers d'autres perspectives et une meilleure estimation des risques écologiques entraînés par l'utilisation de nanoparticules dans les matériaux de construction, dont notamment de $n\text{TiO}_2$. Les progrès méthodologiques obtenus dans ces articles sont avantageux en matière d'identification et de gestion des risques. La combinaison de ces deux études offre de nouveaux horizons et devrait se généraliser étant donné que beaucoup d'incertitudes entourant les nanoparticules et leurs risques subsistent.

Lexique

- (1) OECD (anglais), OCDE (français) : Organisation de coopération et de développement économique.
- (2) Point de charge zéro : valeur de pH où les charges positives contrebalancent les charges négatives d'une particule, résultant en une charge apparente nulle.
- (3) Potentiel zéta : charge électrique d'une particule qui interagit avec les ions qui l'entourent lorsque celle-ci se trouve en solution.
- (4) z-moyen : moyenne d'une multitude de mesures du diamètre hydrodynamique, en se basant sur l'intensité de lumière diffusée par une distribution de particules.
- (5) Polydispersité (PD) : paramètre calculé par intégration de la distribution des valeurs de diamètre hydrodynamique⁽⁶⁾, indicatif de l'étalement de ces valeurs et donc de la présence de peu ou de nombreuses variétés de taille de particules.
- (6) Diamètre hydrodynamique : diamètre calculé à partir du mouvement brownien des particules, et tenant de la sphère d'hydratation des particules en suspensions.

Publications de référence

Christensen FM, Johnston HJ, Stone V et al. Nano-TiO₂ – feasibility and challenges for human health risk assessment based on open literature. *Nanotoxicology*. 2011; 5: 110–124.

Domingos RF, Baalousha MA, Ju-Nam Y et al. Characterizing manufactured nanoparticles in the environment: multimethod

determination of particle sizes. *Environ Sci Technol* 2009; 43: 7277-7294.

Lee J, Mahendra S, Alvarez PJJ. Nanomaterials in the construction industry: A review of their applications and environmental health and safety considerations. *ACS Nano*. 2010; 4: 3580-3590.

Oberdoster G, Maynard A, Donaldson K et al. A report from the ILSI Research Foundation/Risk Science Institute Nanomaterial Toxicity Screening Working Group. Principles for characterizing the potential human health effects from exposure to nanomaterials: elements of a screening strategy. *Part Fibre Toxicol*. 2005; 2: 8-42.

OECD 2010. List of Manufactured Nanomaterials and List of Endpoints for Phase One of the Sponsorship Program for the Testing of Manufactured Nanomaterials: Revision. In: *Nanomaterials, S.o.t.S.o.M. (Ed.)*, vol. 27.

Autres publications identifiées

Park JW, Henry TB, Ard S et al. The association between nC60 and 17 α -ethinlestradiol (EE2) decreases EE2 bioavailability in zebrafish and alter nanoaggregate characteristics. *Nanotoxicology*. 2011; 5: 406-416.

Cette étude contribue à la compréhension de l'interaction entre fullerènes (nC₆₀) et substances chimiques et la possibilité de diminuer l'impact négatif de ces substances sur l'environnement, en évoquant la fonction « d'éponges à contaminants » des nC₆₀, aussi utilisés dans l'industrie du bâtiment.

Shoultz-Wilson WA, Reinsch BC, Tsyusko OV et al. Effect of silver nanoparticle surface coating on bioaccumulation and reproductive toxicity in earthworms (*Eisenia fetida*). *Nanotoxicology*. 2011; 5: 432-444.

Les résultats présentés dans cet article montrent que la modification de surface de nanoparticules d'argent a un impact positif sur leur toxicité envers des lombrics et que cette toxicité est liée au possible relargage d'ions d'argent.

Taurozzi JS, Hackley VA, Wiesner MR. Ultrasonic dispersion of nanoparticles for environmental, health and safety assessment – issues and recommendations. *Nanotoxicology*. 2011; 5: 711-729
Ce travail avait notamment pour but d'examiner les effets de l'ultra-sonication sur les propriétés biologiques et physico-chimiques de nanoparticules dispersées dans un liquide. Cette étude propose également certains tests pour pallier au manque de standardisation des étapes d'ultra-sonication.

Demir ER, Vales G, Kaya B et al. Genotoxic analysis of silver nanoparticles in *Drosophila*. *Nanotoxicology*. 2011; 5: 417-424
Les auteurs de cette recherche démontrent la capacité de nanoparticules d'argent à causer des effets génotoxiques sur des mouches, en particulier via un mécanisme d'induction de cancer. Leur étude renforce la validité du modèle de mouche utilisé pour tester la toxicité de nanoparticules.

Mots clés utilisés pour la recherche bibliographique

Construction, Ecotoxicité, Environnement, Exposition, Industrie, Nanomaterial, Nanoparticle, Risk.