

# Dissémination de nanoparticules manufacturées dans l'environnement : du modèle au terrain... et vice versa

**Yann SIVRY** | sivry@ipgp.fr

Université Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, Institut de Physique du Globe de Paris, CNRS, 75205 Paris

Mots clés : **Compartiments naturels, détection, eau de rivière, modélisation, processus**

Les nanomatériaux manufacturés (NMMs\*) sont une classe de polluants en pleine expansion et en dépit du nombre élevé d'études sur leur comportement en milieu naturel et leur écotoxicité, leur impact sur l'environnement reste relativement peu décrit (1). L'utilisation croissante de NMMs\* et les émissions associées dans l'environnement génèrent la nécessité de déterminer leur impact potentiel, ce qui implique de connaître à la fois i) leur réactivité (physico-chimie, toxicité) et ii) leur concentration et leur distribution dans l'environnement. Pour le premier point, les expérimentations *in situ* ou *ex situ*, visant à fournir via l'observation et la mesure de leurs propriétés physico-chimiques, des données descriptives sur les NMMs\*, ont été depuis dix ans privilégiées par les scientifiques. Cela a permis de combler en partie le défaut de connaissances sur le comportement des NMMs\*. Cependant, la question de la concentration et de la distribution des NMMs\* dans l'environnement reste moins bien déterminée à l'heure actuelle. Les mesures de terrain des concentrations en NMMs\* en sont à leurs balbutiements (2) et requièrent le développement de techniques analytiques adaptées à la nanométrie\*. Parallèlement, ces dernières années des modèles d'exposition environnementale aux NMMs\* ont été développés afin d'obtenir l'estimation des concentrations environnementales (3-7), mais ceux-ci peinent à être validés, faute de mesures *in situ*.

Dans ce contexte, il apparaît indispensable de rechercher la présence de nanomatériaux manufacturés disséminés dans les milieux naturels et donc de relever le défi analytique associé (concentrations de l'ordre du bruit de fond analytique, présence naturelle des éléments constitutifs des NPs\*), mais également de développer des modèles dynamiques permettant de prédire la dissémination des NMMs\* et leur comportement dans les différents compartiments environnementaux. Les articles de recherche sélectionnés ici répondent à ces attentes :

- l'étude réalisée par Garner *et al.* porte sur le développement et l'application d'un modèle prédictif qui inclut non seulement le transport et l'accumulation de nanomatériaux dans l'ensemble des compartiments et sous-compartiments environnementaux, mais intègre également les différents processus physico-chimiques étudiés expérimentalement par la communauté scientifique et qui sont susceptibles d'affecter le devenir des NMMs\* ;
- Reed *et al.* ont recherché dans la zone de baignade d'une eau de rivière, la présence de nanomatériaux issus de crèmes écrans solaires, en effectuant fréquemment des prélèvements et en utilisant l'analyse par Single-Counting ICPMS (spICPMS\*) ainsi qu'un suivi des compositions élémentaires de l'eau amont vers l'aval de la rivière.

## Evaluation du risque des nanomatériaux manufacturés dans l'environnement : développement et application du modèle nanoFate

**GARNER K.L.** *et al.* (2017). Assessing the Risk of Engineered Nanomaterials in the Environment: Development and Application of the nanoFate Model. *Environ. Sci. Technol.*, 51 : p.5541–5551.

### Résumé

Dans cette étude, Garner *et al.* proposent le développement et l'application d'un modèle dynamique ayant pour vocation de prédire le comportement, le transport et l'accumulation des nanomatériaux manufacturés (NMMs\*) dans différents compartiments environnementaux. Ce modèle, nommé "NanoFate", intègre une large gamme de processus et de compartiments environnementaux de façon à simuler au mieux les différents comportements des NMMs\* en fonction de leur usage et de leur élimination au cours des différentes étapes de leur cycle de vie. Le modèle nanoFate permet de

prédire le devenir des NMMs\* dans les différents compartiments environnementaux, eux-mêmes divisés en sous-compartiments : atmosphère (air ou aérosols), sols (urbains, naturels et agricoles, avec ou sans amendement en biosolides, sol de surface, sol profond et eau interstitielle), eau (douce, de mer, matières en suspension), ainsi que sédiments d'eau douce et marins. Les auteurs ont simulé 10 ans de rejets de CeO<sub>2</sub>NPs\*, CuONPs\*, TiO<sub>2</sub>NPs\*, ZnONPs\* dans la baie de San Francisco. Leurs résultats démontrent que même les NMMs\* d'oxydes métalliques réputés solubles, tels que ZnO, peuvent être accumulés à l'état "Nano" dans l'environnement sur du long terme et ce à des teneurs dépassant les seuils toxiques dans les eaux de surface et les sols (8). Ce scénario est particulièrement plausible pour les NMMs\* produits en grande quantité tels que ZnO et TiO<sub>2</sub>. Les variations météorologiques conjuguées à certains scénarii de dissémination peuvent ponctuellement conduire à des accumulations de NMMs\* jusqu'à des concentrations pour lesquelles une toxicité aigüe a été révélée (9). D'après le modèle NanoFate développé dans cette étude, même un

scénario de faible rejet de NMMs\* conduit rapidement à leur transfert dans tous les compartiments environnementaux et ce, quel que soit leur point d'entrée. Les plus fortes accumulations se font sous forme d'agrégats, dans les aérosols, les sédiments de rivière ou marins, ainsi que dans les sols agricoles amendés en biosolides (boues d'épuration).

### Commentaire

Le modèle nanoFate développé et testé par Garner et al. est prédictif pour une large gamme de compartiments environnementaux, grâce à l'intégration de leurs caractéristiques physico-chimiques précises ainsi que de leur variabilité temporelle (dont l'hydrométéorologie). Il a la particularité d'intégrer, pour chaque type de NMMs\*, son utilisation principale, le type de déchet où l'on peut le trouver et sa voie d'entrée dans le milieu naturel. Cependant, la prise en compte de la variabilité spatiale au sein d'un même compartiment serait particulièrement pertinente pour les concentrations d'exposition prédites à court terme, par exemple en cas de contamination aiguë accidentelle et avant diffusion au sein même du compartiment naturel. En revanche, les concentrations prédites sur le long terme, issues en général d'un processus d'accumulation, devraient être particulièrement prédites par le modèle nanoFate.

Par ailleurs, la comparaison entre le modèle NanoFate et les modèles précédents (10-12) met en évidence le poids des aspects climatiques et temporels dans les paramètres d'entrée du modèle, de même que l'effet de la composition chimique du compartiment environnemental considéré pour la concentration en NMMs\* prédite. Tandis que le modèle nanoFate prend en compte une large gamme de processus de transformation affectant les NMMs\* dans le milieu, ainsi que le devenir des produits de la transformation elle-même, il apparaît toujours nécessaire de conduire des études expérimentales permettant la détermination du rôle du milieu sur ces processus afin, notamment, de réduire les incertitudes sur les paramètres d'entrée du modèle, ce qui est important pour les processus d'exposition à court terme dans certains compartiments.

### Suivi temporel de la dissémination du titane nanoparticulaire et de composés organiques issus d'écran solaire organique en période de baignade en eau naturelle

REED R.B. et al. (2017). Multi-day diurnal measurements of Ti-containing nanoparticle and organic sunscreen chemical release during recreational use of a natural surface water Environ Sci Nano, 4 (1) : p.69-77.

### Résumé

Dans cette étude, Reed et al. ont recherché la présence de composés issus d'écrans solaires dans une eau de rivière intensément utilisée pour la baignade. Pour cela, ils ont collecté toutes les heures, pendant 72 h, des échantillons d'eau dans la zone de baignade de la rivière Clear Creek à Golden, Colorado, USA. Ils ont ensuite recherché la présence, dans ces échantillons, de composés chimiques actifs issus d'écrans solaires, en particulier l'oxybenzone\* des filtres organiques et le dioxyde de titane nanoparticulaire pour les filtres minéraux. Une augmentation de la concentration en oxybenzone\* (de 100ng/L à environ 275ng/L) est observée

chaque jour lors du pic de fréquentation du site de baignade, soit approximativement entre 12h00 et 19h00. Simultanément, une augmentation des concentrations en titane est mesurée dans ces échantillons (de 10ng/L à environ 25ng/L) de même qu'une augmentation en aluminium et en fer, deux éléments naturellement co-localisés avec le titane. En période de baignade, les rapports élémentaires Ti/Al et Ti/Fe montrent une augmentation par rapport au bruit de fond géochimique (mesuré en amont de la zone de baignade). Les auteurs réalisent une estimation du bilan de masse en titane nanoparticulaire issu des filtres solaires et proposent que l'augmentation journalière en titane mesuré soit également liée à la remise en suspension des sédiments du fond par les baigneurs. Cela signifierait que les sédiments remis en suspension ont une teneur en Ti supérieure aux sédiments naturels (amont).

Parallèlement, la technique de Single-Counting ICPMS (spICPMS\*) utilisée pour distinguer le Ti colloïdal du titane dissous, ne révèle aucune variation journalière en terme de concentration en nombre de particules.

### Commentaire

Cette étude représente le premier suivi journalier de la dissémination des composés issus de filtres solaires, dans un système d'eau naturelle. Elle met en lumière le défi actuel de la détection des nanoparticules dans l'environnement et, plus particulièrement, leur distinction du bruit de fond géochimique. La mesure combinée de l'oxybenzone\* et du titane nanoparticulaire est d'ailleurs une approche originale qui permet aux auteurs de discuter la quantité de Ti réellement apportée par les baigneurs. Face à la difficulté de distinguer les sources anthropiques (filtres solaires ou autres sources en amont de la zone de baignade) du bruit de fond naturel, les auteurs proposent un calcul original visant à estimer la proportion de Ti issue des filtres (et donc potentiellement nanoparticulaire) et celle issue de la remise en suspension des sédiments. Or, il s'agit-là d'une extrapolation basée sur de multiples paramètres, dont certains, comme la quantité de crème solaire moyenne utilisée par baigneur est entachée d'incertitude. Par ailleurs, bien que l'interprétation proposée par Reed et al. au sujet de la remise en suspension des sédiments de fond soit des plus pertinentes pour expliquer les mesures en Ti et, en particulier, l'évolution des rapports élémentaires, les auteurs n'avancent aucune explication quant à la composition de ces sédiments qui diffère de celle du fond géochimique. Pourrait-il y avoir, dans cette zone de dissémination de TiO<sub>2</sub> nanoparticulaire, une sédimentation de ces NMMs\* sous forme d'agrégats, remobilisés ensuite par de nouveaux baigneurs ?

**CONCLUSION GÉNÉRALE**

Les Nanomatériaux Manufacturés (NMMs\*) sont de plus en plus produits et leur large gamme d'applications dans des domaines très variés, augmente leur dissémination dans les systèmes environnementaux. Les compartiments aquatiques (eaux et sédiments) et terrestres (sols) sont prédits comme étant les principaux réceptacles de ces NMMs\* (comme vecteurs et comme puits, respectivement). Dans ces compartiments, les particules sont sujettes à de nombreux processus dynamiques tels que les processus physiques, chimiques et biologiques, et peuvent donc subir des transformations profondes par rapport à leur état d'origine. Ces voies de transformations peuvent avoir de fortes implications sur le devenir, le transport, la persistance, la biodisponibilité et les effets toxiques des NPs\*. Les modèles de dissémination des NMMs\* en milieu naturel ont évolué depuis les premières évaluations des flux, auxquels manquaient les processus nano-spécifiques, jusqu'à des modèles plus sophistiqués qui incluent certains processus spécifiques (tels le non-équilibre ou l'équilibre dynamique), avec un focus sur des processus fondamentaux tels l'agglomération, la sédimentation et la dissolution, comme proposés par Garner et al. Les modèles développés jusqu'à présent nécessitent un paramétrage, une calibration et une validation des données expérimentales de laboratoire et/ou de mésocosme, avec celles acquises sur le terrain, plutôt qu'une extension vers des modèles plus complexes ou plus sophistiqués incluant de façon exhaustive l'ensemble des processus de transformation possibles. Dans ce contexte, une validation signifie la détermination du degré avec lequel un résultat de simulation est une représentation précise du monde réel. Une telle validation de modèle requiert en priorité des méthodes analytiques adaptées qui permettent l'obtention de données fiables. Une des principales limitations actuelles de la nanométrie\* est la multitude de nanomatériaux présents dans les systèmes naturels : tandis qu'une minorité sont des NMMs\*, de nombreuses autres particules d'origine naturelle sont présents dans les milieux. Les outils analytiques existants ne sont pas encore capables de distinguer les nanomatériaux naturels de ceux manufacturés, quand il s'agit de faibles concentrations attendues dans les matrices environnementales. L'utilisation des rapports élémentaires, tel que proposé par Reed et al., peut aider à détecter des augmentations élémentaires en présence de particules naturelles à l'échelle d'une semaine, mais ne sont pas assez sensibles pour des études journalières. La Single-particle ICPMS\* est une technique prometteuse pour la détection de NPs\* dans des échantillons naturels, mais le suivi d'un seul élément à la fois n'est pas suffisant pour différencier les nanoparticules manufacturées des naturelles. En revanche, la détection multi-élémentaire de particules discrètes par spICPMS\* est prometteuse pour de futures analyses environnementales (13). Des efforts conjoints entre les expérimentateurs et les modélisateurs pour produire des données de base fiables devraient à l'avenir permettre de faire progresser ces champs de recherche plus rapidement.

**GENERAL CONCLUSION**

*Engineered Nanomaterials (ENMs\*) are always more and more produced and their wide applications in various areas increase their release into the environmental systems. Aquatic (water and sediments) and terrestrial compartments are predicted to be the destination of the released NMMs\*. In these compartments, the particles are subjected to various dynamic processes such as physical, chemical and biological processes, and undergo transformations which drive them away from their pristine state. These transformation pathways can have strong implications for the fate, transport, persistence, bioavailability and toxic-effects of the NPs\*.*

*Fate models have evolved from substance flow analysis models that lack nano-specific processes to more advanced mechanistic models that (at least partially) take nano-specific (typically non-equilibrium, dynamic) processes into account, with a focus on key fate processes such as agglomeration, sedimentation and dissolution, as proposed by Garner et al. The models developed so far require parameterization, calibration and validation with available data, e.g. field data (if available), or experimental data (e.g. aquatic and terrestrial mesocosms), rather than extension to more complex and sophisticated models that include all possible transformation processes.*

*In this context, validation means to determine the degree to which the simulation results from a model are accurate representations of the real world by comparison with analytical data. Therefore, for such a model validation procedure, analytical methods need to be available which provide information in the same subject area. Currently, a major issue with nanometrology is that a multitude of nanomaterials are present in natural systems but only some are ENMs\*, various other particles of natural origin are abundant in the same systems. The analytical tools available are not yet capable to distinguish the natural from engineered nanomaterials at the low ENMs\* concentrations expected in complex environmental matrices. The use of element ratios, as proposed by Reed et al., can help to detect the increase of one element in the presence of natural particles over weekly time scales, but may not always be sensitive enough for a diurnal study. Single particle ICPMS\* is a promising technique for the detection of many NPs\* in environmental samples, but single-element monitoring by this technique is often not sufficient for differentiation of engineered from natural particles. Multi-element detection in each discrete particle by spICPMS\* is promising for future environmental analysis (13).*

*Collaborative efforts between experimentalists and modelers to generate appropriate ground-truth data would advance the field most rapidly.*

## Lexique

**MMs, ENMs** : Nanomatériaux manufacturés, Engineered Nanomaterials. Un nanomatériau est un matériau possédant des propriétés particulières à cause de sa taille et sa structure nanométrique. Les nanomatériaux sont - au sens commun du terme - habituellement issus de la nanotechnologie, à la différence des nanoparticules qui peuvent être d'origine naturelle ou résulter de procédés industriels.

**Nanométrie** : la nanométrie est l'ensemble des techniques visant à mesurer diverses dimensions (submicrométriques) du monde des nanomatériaux.

**spICPMS** : Single particle ICPMS, ou comptage individuel de particule par ICPMS. Technique analytique permettant de mesurer la composition, la quantité et la distribution en taille des nanoparticules métalliques en suspension dans des matrices aqueuses. Il s'agit de mesurer par ICPMS le signal émis par une suspension de particules sur une durée de plusieurs secondes, en intégrant successivement le signal sur un pas de temps très court (0,1-1ms). Cela permet de distinguer le signal, continu, des éléments sous forme dissoute, de celui, ponctuel et élevé (pic), correspondant au nuage d'ions généré lors du passage d'une particule dans le plasma. Voir Bulletin de veille scientifique - Agents Physiques. 26:8-12, Anses - 2015.

**NPs, CeO<sub>2</sub>NPs, CuONPs, TiO<sub>2</sub>NPs, ZnONPs** : Nanoparticule, i.e. particule ayant ses trois dimensions inférieures à 100 nm. Nanoparticule de dioxyde de cérium, d'oxyde de cuivre, de dioxyde de titane, d'oxyde de zinc.

**Oxybenzone** : Composé chimique organique de formule brute C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, se présentant comme un solide blanc très soluble dans la plupart des solvants organiques et classé parmi les cétones aromatiques (aussi dénommées benzophénones). Il est utilisé comme filtre ultraviolet dans les crèmes solaires.

## Publications de référence

- 1 **Cornelis G.** (2015). Fate descriptors for engineered nanoparticles: the good, the bad, and the ugly. *Environmental Science: Nano*, 1 : p.928-935.
- 2 **Gondikas AP.** et al. (2014). Release of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles from Sunscreens into Surface Waters: A One-Year Survey at the Old Danube Recreational Lake. *Environmental Science & Technology*, 48 : p.5415-5422.
- 3 **Gottschalk F.** et al. (2011). Engineered nanomaterials in rivers – Exposure scenarios for Switzerland at high spatial and temporal resolution. *Environmental Pollution*, 159 : p.3439-3445.
- 4 **Gottschalk F.** et al. (2009). Modeled Environmental Concentrations of Engineered Nanomaterials (TiO<sub>2</sub>, ZnO, Ag, CNT, Fullerenes) for Different Regions. *Environmental Science & Technology*, 43 : p.9216-9222.
- 5 **Mueller NC.** et al. (2013). Modeling the flows of engineered nanomaterials during waste handling. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 15 : p.251-259.

## Liens d'intérêts

Les auteurs déclarent n'avoir aucun lien d'intérêt

6 **Nowack B.** et al. (2013). Analysis of the occupational, consumer and environmental exposure to engineered nanomaterials used in 10 technology sectors. *Nanotoxicology*, 7 : p.1152-1156.

7 **Mueller NC.** et al. (2008). Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment. *Environmental Science & Technology*, 42 : p.4447-4453.

8 **Rousk J.** et al. (2012). Comparative Toxicity of Nanoparticulate CuO and ZnO to Soil Bacterial Communities. *PLoS ONE*, 7

9 **Waalewijn-Kool PL.** et al. (2014). Bioaccumulation and toxicity of silver nanoparticles and silver nitrate to the soil arthropod *Folsomia candida*. *Ecotoxicology*, 23 : p.1629-1637.

10 **Praetorius A.** et al. (2012). Development of Environmental Fate Models for Engineered Nanoparticles: A Case Study of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles in the Rhine River. *Environmental Science & Technology*, 46 : p.6705-6713.

11 **Liu HH.** et al. (2014). Multimedia Environmental Distribution of Engineered Nanomaterials. *Environmental Science & Technology*, 48 : p.3281-3292.

12 **Meesters JAJ.** et al. (2014). Multimedia Modeling of Engineered Nanoparticles with SimpleBox4nano: Model Definition and Evaluation. *Environmental Science & Technology*, 48 : p.5726-5736.

13 **Praetorius A.** et al. (2017). Single-particle multi-element fingerprinting (spMEF) using inductively-coupled plasma time-of-flight mass spectrometry (ICP-TOFMS) to identify engineered nanoparticles against the elevated natural background in soils. *Environmental Science: Nano*, 4 : p.307-314.

## Revue de la littérature

**Amde M.** et al. (2017). Transformation and bioavailability of metal oxide nanoparticles in aquatic and terrestrial environments. A review. *Environmental Pollution*, 230 : p.250-267.

**Yu S.** et al. (2017). Interactions between engineered nanoparticles and dissolved organic matter: A review on mechanisms and environmental effects. *Journal of Environmental Sciences*, 63 : p.198-217

**Baalousha M.** et al. (2016). Modeling nanomaterial fate and uptake in the environment: current knowledge a future trends. *Environmental Science: Nano*, 3 : p.323-345.

**Holden PA.** et al. (2016). Considerations of Environmentally Relevant Test Conditions for Improved Evaluation of Ecological Hazards of Engineered Nanomaterials. *Environmental Science & Technology*, 50 : p.6124-6145.