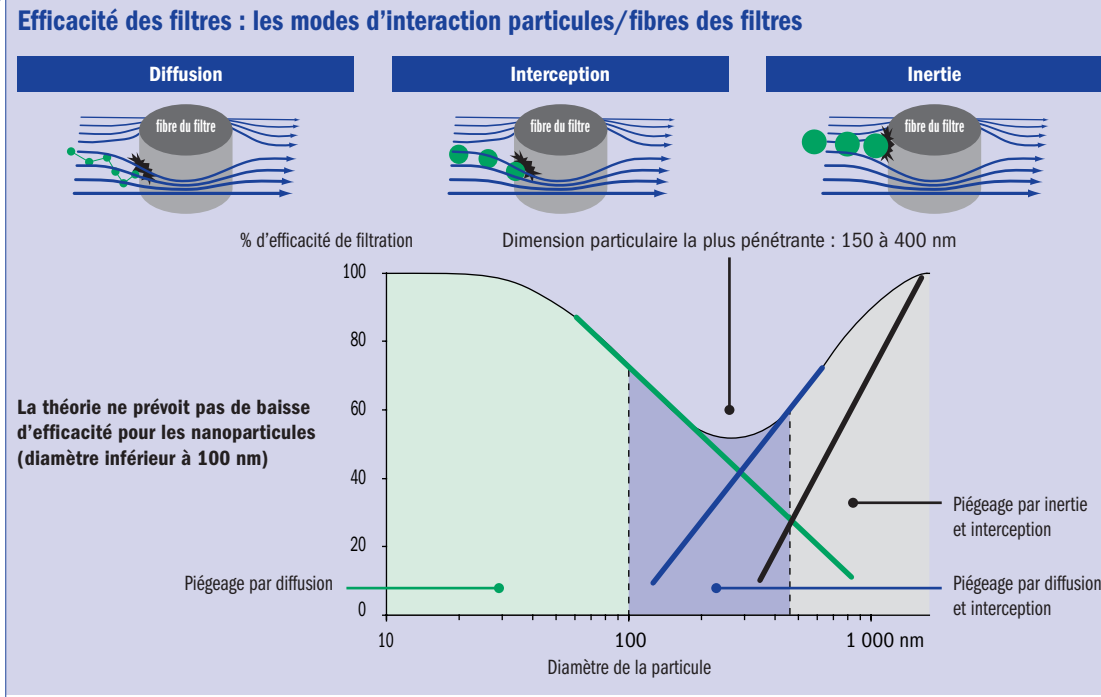


figure 1



moyens de protection aux très petites dimensions particulaires. Il faut souligner que, pour la première fois peut-être dans l'histoire des sciences et des techniques,

l'émergence d'un nouveau domaine d'activité s'accompagne, dès son commencement, d'une prise en compte des risques associés. ❖

Prévoir l'impact sur l'environnement

Aujourd'hui déjà de nombreux usages conduisent à une introduction de nanoparticules dans l'environnement soit directement (traitement de pollution de sols ou d'eaux par exemple), soit indirectement suite à l'altération de produits en contenant.

La prévision de l'impact environnemental des nanoparticules nécessite la connaissance d'une part de leur toxicité vis-à-vis des organismes et d'autre part du devenir et du comportement de ces particules dans l'environnement.

Compte tenu de leur taille, les nanoparticules pourraient être facilement dispersées par voie atmosphérique, être transportées sur de très longues distances puis redéposées sur les sols ou les milieux aquatiques, très loin de leur lieu d'émission.

Toutefois, la distance parcourue par une nanoparticule dans le milieu atmosphérique dépendra énormément de ses propriétés physico-chimiques et de sa réactivité chimique. En effet, si cette dernière est élevée, elle aura tendance à fixer d'autres polluants présents dans l'air et donc à se déposer plus rapidement sur le sol par sédimentation, la vitesse de sédimentation augmentant avec le diamètre des particules.

Ainsi les études réalisées avec des particules ultrafines (PUF) de diamètre inférieur à 100 nm, provenant souvent de la combustion (industrie, transport) ou de procédés industriels nécessitant de très hautes températures (métallurgie, incinération), montrent que ces particules ont tendance à former des agrégats et à se déposer au sol en quelques jours, contrairement aux nanoparticules de synthèse qui ont tendance à rester plus longtemps dans l'atmosphère (Hett, 2004). Toutefois, cette dissociation entre-temps de résidence atmosphérique des particules ultrafines et des nanoparticules industrielles est à manier avec beaucoup de prudence. En effet, chaque particule a des propriétés (taille, composition chimique, charges électriques, etc.) et un contexte de production propres, induisant un temps de résidence atmosphérique plus ou moins important.

De la difficulté à attribuer les causes des effets toxiques

Il existe peu d'études spécifiques concernant la mobilité des nanoparticules dans les sols. Néanmoins, du fait

Eric Thybaud
Responsable
du Pôle dangers et
impact sur le vivant,
Direction des risques
chroniques, Ineris

de leur taille, on peut penser que les nanoparticules sont potentiellement mobiles dans les sols.

Par ailleurs, du fait de leurs propriétés de surface, ces particules ont la propriété de fixer divers polluants comme les métaux lourds, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ou divers pesticides. Elles jouent donc un rôle important dans le transport des polluants dans les sols en favorisant le transport de polluants peu mobiles.

Enfin, la formation de ces complexes peut s'accompagner d'une modification des propriétés toxiques des nanoparticules et également de celles des polluants fixés.

La combinaison de tous ces phénomènes peut altérer la qualité du sol, mais aussi celle des eaux souterraines.

Des nanoparticules peuvent potentiellement se retrouver dans des eaux de surface suite au ruissellement et au lessivage de sols contaminés, aux dépôts de particules transportées par voie atmosphérique ou à un déversement accidentel.

Dans les eaux, la structure physique des nanoparticules peut être altérée, ce qui peut se traduire par des modifications des propriétés de ces particules, comme leur hydrosolubilité par exemple. Ainsi, il a pu être montré que le fullerène² (C60) réagit avec l'eau pour former des agrégats colloïdaux ayant des diamètres compris entre 5 et 500 nm (nC60). L'hydrosolubilité passant de < 10⁻⁹ mg/l pour le fullerène à 100 mg/l pour les agrégats. Ces agrégats sont relativement stables pendant quinze semaines dans des milieux aqueux présentant une force ionique représentative des eaux douces (surfaces et souterraines). Cependant, dans un milieu aqueux ayant une force ionique caractéristique des eaux salées, les agrégats sont instables et ne restent pas en solution.

De même, il a pu être observé que la présence de matière organique dans les eaux avait tendance à augmenter la persistance des agrégats dans la phase aqueuse.

Dans l'environnement, les nanoparticules sont donc soumises à différents mécanismes, agrégation, transformations biotiques ou abiotiques, adsorption sur des constituants des milieux affectant leur mobilité et leur devenir dans le milieu.

Les connaissances concernant l'écotoxicologie des nanoparticules restent à ce jour très fragmentaires et ce d'autant plus que beaucoup des études réalisées posent questions quant au protocole d'exposition employé. En effet, de nombreuses nanoparticules ayant tendance dans le milieu à former des agrégats, la question du mode de préparation des solutions d'essai est pri-

mordiale dans la mesure où on peut supposer que la toxicité des particules agrégées est différente de celle de particules non agrégées.

Dans ces conditions, certains auteurs, dans le but de limiter la formation d'agrégats, ont recours à un tiers solvant pour la préparation des solutions d'essai. Le solvant le plus couramment utilisé, le tétrahydrofurane (THF), est classé neurotoxique par les autorités réglementaires et la question de son influence sur les phénomènes de toxicité est souvent posée.

Les micro-organismes sont sûrement les organismes pour lesquels les connaissances sont les plus abondantes et ce vraisemblablement du fait de l'effet bactéricide de certaines nanoparticules. Ainsi, de nombreux nano-oxydes métalliques induisent la mortalité de *Escherichia coli* ou de *Bacillus megaterium*. De même, des nanoparticules de C60 fullerène inhibent la croissance d'*Escherichia coli* et de *Bacillus subtilis* pour des concentrations supérieures ou égales à 0,4 mg/l.

En revanche, très peu de travaux existent concernant la toxicité des nanoparticules vis-à-vis des plantes. Néanmoins, il peut être suggéré que, compte tenu de leur taille, les plantes pourraient absorber les nanoparticules présentes dans les sols par leur système racinaire et celles présentes dans l'air par leurs stomates. Par ailleurs, ces nanoparticules pourraient entraîner des effets indirects sur les végétaux du fait de la présence de polluants à leur surface ou piégés dans leur structure.

Une étude réalisée avec des nanoparticules d'alumine (13 nm) suggère que celles-ci peuvent entraîner une inhibition de la croissance racinaire chez 5 espèces de plantes tandis que cette inhibition n'est pas observée pour des particules de plus grande taille (200–300 nm).

Cette même étude met en évidence, à côté de l'effet taille, l'importance des caractéristiques de surface de ces nanoparticules. En effet la saturation des sites potentiels de liaison de surface de celles-ci avec du phénanthrène se traduit par une diminution de l'inhibition de la croissance racinaire. Cela est interprété par les auteurs comme le résultat d'une interaction HAP – groupe hydroxyl des nanoparticules conduisant à une altération des caractéristiques de surface de ces dernières.

Chez les organismes aquatiques, les expérimentations réalisées mettent pour la plupart en évidence une influence non nulle du mode de répartition des solutions d'exposition (tableau 1).

De même, des solutions de C60 ou de TiO₂ préparées par solubilisation à l'aide de THF sont plus toxiques pour *Daphnia magna* que des solutions de ces mêmes particules préparées par agitation aux ultrasons. La question se pose alors de savoir si la plus forte toxicité des nanoparticules solubilisées dans le THF est due à une meilleure dispersion des nanoparticules ou à une toxicité propre du solvant.

Chez les crustacés, et pour diverses nanoparticules (TiO₂, noir de carbone, C60), différentes voies d'exposition sont observées, ingestion suivie d'une accumu-

2. Les fullerènes sont des molécules composées de carbone et pouvant prendre la forme d'une sphère, d'un ellipsoïde, d'un tube ou d'un anneau. Ils sont similaires au graphite, qui est composé de feuilles d'anneaux hexagonaux liés, mais contiennent des anneaux pentagonaux, et parfois heptagonaux, ce qui empêche la feuille d'être plate. Les fullerènes tubulaires sont appelés nanotubes.

lation dans le tractus gastro-intestinal et adsorption sur l'exosquelette.

Si la toxicité aiguë des nanoparticules est en général faible, des phénomènes de toxicité sublétales sont observés, altération de la mue ou augmentation du stress oxydant par exemple.

Chez le poisson *Micropterus salmoides*, Oberdörster [43] ne constate aucune mortalité après une exposition à 0,5 mg/l de nC60 pendant 48 heures. À cette même concentration, une augmentation de la peroxydation lipidique a été constatée dans le cerveau, tandis que celle-ci est diminuée dans le foie et les œufs. Cette différence d'effet selon les organes pourrait s'expliquer d'une part par une accumulation préférentielle des nanoparticules dans les organes riches en lipides (cerveau) et d'autre part par une meilleure défense anti-oxydante dans le foie et les œufs. Cette expérimentation, qui est historiquement la première réalisée chez des vertébrés non mammifères avec ce type de composés, est sujette à controverse compte tenu de l'utilisation de THF pour la préparation des solutions d'exposition.

Plus récemment, il a été montré qu'à la concentration d'exposition de 1,5 mg/l les nC60 induisent des altérations du développement embryonnaire de *Danio rerio* (diminution du rythme cardiaque, induction d'œdème péricardique, allongement du temps de développement et finalement mort des embryons). Cette toxicité sur le développement embryonnaire est atténuée par la présence de glutathion, supportant l'idée que la toxicité serait due, au moins en partie, à la production de radicaux libres.

Par ailleurs, des altérations des capacités respiratoires dues très vraisemblablement à une hyper/sécrétion de mucus au niveau branchial ont été relevées chez des truites arc-en-ciel exposées à des nanotubes de carbone monoparois (SWNT). Sont observés également des dépôts de nanotubes de carbone sur les branchies (NTC associés à des mucoprotéines) et des altérations histologiques sur les lamelles branchiales secondaires.

Par ailleurs, à côté de ces phénomènes de toxicité directe des nanoparticules, un effet indirect sur la toxicité ou la disponibilité d'autres polluants est à envisager.

Ainsi, la présence de fullerène dans des solutions d'atrazine, methyl parathion, pentachlorophénol et phénanthrène modifie la disponibilité de ces derniers pour les algues ou les daphnies, augmentant leur toxicité (phénanthrène) ou la réduisant (pentachlorophénol, par exemple). Par ailleurs, il a été montré que la présence d'oxyde de titane augmentait l'accumulation du cadmium et de l'arsenic chez la carpe en particulier (tableau 2).

Conclusion

Compte tenu de la faiblesse de nos connaissances concernant l'écotoxicité de ces nanoparticules, des études relatives à différents niveaux de complexité biologique (cellule, individu et population) et différents milieux doivent être menées. Celles-ci devront de plus prendre en compte des voies d'exposition pertinentes au regard de scénarios environnementaux réalistes et des critères d'effets variés létaux, ou sublétaux. ☹️

tableau 1

L'influence du mode de répartition des solutions d'exposition sur les organismes aquatiques

		Daphnies	Algues
ZnO	Sonication	19,1 mg/l	0,36 mg/l
	Agitation	38,7 mg/l	0,814 mg/l
TiO ₂	Sonication	> 500,0 mg/l	400 mg/l
	Agitation	5,5 mg/l	25 mg/l
Fullerène	Sonication	7,9 mg/l	-
	Agitation	0,46 mg/l	-

tableau 2

Facteurs de bioaccumulation du cadmium dans différents organes de carpes exposées à du cadmium seul ou en mélange avec des nanoparticules de TiO₂

	Peau et écailles	Muscle	Branchies	Viscères
Cadmium seul	4,11	0,31	33,6	213
Cadmium + TiO ₂	11,1	3,49	152	1679