



Recherches sur l'infiniment petit

19 juin 2018 | Christine Arnold

Catégories: Polluants | Écosystèmes

Les nanomatériaux sont constitués de minuscules particules de composition très variée. Ils sont par exemple utilisés dans l'industrie textile et peuvent être rejetés dans le milieu aquatique au niveau des usines ou plus tard, lors du port, du lavage ou de l'élimination des vêtements. Plusieurs équipes de recherche de l'Eawag travaillent depuis des années sur les effets de ces nanoparticules synthétiques sur l'homme et l'environnement. Conclusion provisoire : les nanoparticules ne méritent pas tout à fait leur mauvaise réputation.

Elles rendent les plastiques plus solides, filtrent les UV, neutralisent les odeurs de transpiration dans les T-shirts ou rendent les surfaces déperlantes : les nanoparticules synthétiques interviennent dans de nombreux produits. Elles mesurent entre un et cent nanomètres – le diamètre d'un cheveu est déjà de 10 000 nanomètres – et sont donc difficiles à appréhender, ce qui explique peut-être la méfiance du grand public à leur égard. Pourtant, les particules microscopiques ne sont en rien une invention exclusivement humaine. Les cendres volcaniques ou la fumée des feux de bois contiennent des nanoparticules naturelles ; de même, beaucoup de particules biologiques ou chimiques comme les gouttelettes de lipide dans le lait ou les petites protéines du sang sont de taille nanométrique.

Transformation dans les stations d'épuration

Les nanoparticules synthétiques peuvent être rejetées dans l'environnement – et ce, pendant tout le cycle de vie des produits. Quel est alors leur comportement et quels sont leurs effets ? Telles sont les questions qui occupent les chercheurs du monde entier depuis des années. L'un d'entre eux est Ralf Kägi, spécialiste des nanoparticules à l'Eawag. Dans une étude publiée en 2017, lui et son équipe ont

étudié la transformation des nanoparticules d'oxyde de cuivre dans les eaux usées. Elles sont par exemple utilisées dans les pistes de conduction ou de commutation mais également dans l'imprégnation du bois. Les chercheurs estimaient que l'oxyde de cuivre pouvait se transformer en sulfure de cuivre dans les procédés d'épuration et perdre ainsi la plus grande partie de sa toxicité. Les résultats leur ont donné raison : les particules de cuivre se transforment en quelques minutes en covelline, un sulfure de cuivre que l'on trouve souvent dans la nature sous forme de fines couches sur d'autres roches. Selon Kägi, «les ions de cuivre originellement dissous se retrouvent liés et les particules perdent alors leurs propriétés de nanomatériau».

Beaucoup de nanoparticules se retrouvent dans les boues d'épuration

D'autres nanoparticules subissent également une transformation rapide dans les stations d'épuration et se retrouvent à 95-99% dans les boues. «Ces dernières sont incinérées et mises en décharge – les nanoparticules synthétiques sont ainsi retirées de la circulation», indique Kägi. Avec son équipe, il a réalisé plusieurs études sur les risques de différents nanomatériaux pour l'homme et l'environnement. «Nous avons commencé par le nanoargent qui est surtout utilisé dans les textiles. Puis nous avons effectués des essais en reproduisant les conditions naturelles dans des pilotes de l'Eawag avec des nanoparticules à base de cuivre, de zinc, de titane ou de cérium», raconte le chercheur. Le cérium est utilisé dans les poudres d'abrasion et les lentilles en verre, le titane dans les crèmes solaires et le cuivre dans les vernis à bateaux. Les résultats sont similaires pour tous les matériaux : «Les traitements d'épuration convertissent les nanoparticules actives en particules moins préoccupantes et les retirent ainsi très efficacement des eaux usées.»

Étude écotoxicologique des réactions d'ordre biologique

De son côté, le département de toxicologie de l'environnement s'intéresse plutôt aux mécanismes fondamentaux sous la direction de Kristin Schirmer. «Nous étudions notamment l'influence des nanoparticules métalliques les plus fréquentes sur les êtres vivants à différents niveaux d'organisation biologique et écologique : des algues aux biofilms, des lignées cellulaires et des embryons aux poissons», explique l'écotoxicologue Ahmed Tlili. Ces études sont menées au laboratoire où les concentrations utilisées sont en général plus élevées que dans la nature bien que de nombreux effets se manifestent à très faible concentration.

Les écotoxicologues ont ainsi étudié l'absorption des nanoparticules de cérium et d'oxyde de cérium par l'algue *Chlamydomonas reinhardtii*. Ces particules sont employées comme additifs, par exemple dans les inlays en céramique, les revêtements des fours autonettoyants ou les produits de polissage des verres spéciaux comme les pare-brises. Dans leur étude, les toxicologues ont comparé l'absorption des nanoparticules chez des algues de type sauvage et des algues mutantes sans paroi cellulaire. Ils n'ont observé aucune différence avec l'oxyde de cérium alors que le cérium dissous était plus facilement absorbé par les mutantes. Les scientifiques supposent que le cérium cellulaire se fixe à la paroi chez les algues non modifiées, ce qui l'empêche de la traverser.

«Les algues sont souvent dans l'incapacité d'absorber les nanoparticules, confirme Ahmed Tlili. Toutefois, si des constituants métalliques se dissolvent dans l'eau, ils peuvent avoir des effets sur les

algues et les bactéries. Il s'agit alors d'effets indirects des nanoparticules.» Les biofilms, en revanche, réagissent directement aux particules : «La croissance et le taux de respiration baissent chez les organismes microbiologiques. Les organismes de niveau supérieur disposent alors de moins de nourriture», explique Tlili.

La distinction entre sources naturelles et origine artificielle

Grâce à la pluralité des recherches déjà effectuées, on sait mieux aujourd'hui comment les nanoparticules les plus courantes sont rejetées dans l'environnement et où elles finissent par aboutir. De même, de nombreuses méthodes d'analyse sont aujourd'hui disponibles. Elles permettent par exemple de savoir si les nanoparticules sont d'origine naturelle ou synthétique. C'est par exemple le cas du dioxyde de titane. Utilisé dans les crèmes solaires, il se dissout en partie dans l'eau lors de la baignade. Les piscines couvertes peuvent l'éliminer grâce à leurs filtres mais les piscines ouvertes, les lacs et des rivières ne disposent pas de telles barrières. D'un autre côté, le dioxyde de titane existe aussi à l'état naturel : dans le milieu aquatique sa concentration est de l'ordre de 5000 particules par millilitre.

Dans une étude publiée récemment, des chercheurs de l'université de Vienne, de l'Eawag et de l'école supérieure suédoise d'agriculture ont étudié la part du dioxyde de titane des crèmes solaires présente dans les lacs et rivières et se déposant ensuite dans le sédiment. Ils se sont basés sur le fait que les particules naturelles de titane s'accompagnent souvent de fer, de manganèse, de plomb ou d'aluminium alors que les nanoparticules de synthèse ne présentent pas de «bruit de fond» typique. «Nous pouvons ainsi reconnaître d'où viennent les particules», commente Kägi. Les chercheurs ont constaté que les concentrations de dioxyde de titane augmentaient au cours de l'été dans le Danube. Cet apport à travers les crèmes solaires était cependant très faible comparé aux teneurs naturelles. Aujourd'hui, une telle distinction est également possible pour l'oxyde de cérium. Kägi explique le principe utilisé : «Contrairement à son homologue synthétique, l'oxyde de cérium naturel est généralement accompagné de lanthane. C'est ce qui nous permet de le reconnaître.»

Pas de toxicité aiguë en conditions naturelles

Des experts venus de tous les pays se sont réunis en mars 2017 au Monte Verità sous la houlette de l'Empa et de l'Eawag pour faire le point sur les progrès réalisés ces dix dernières années dans la recherche sur les nanomatériaux et discuter des pistes à suivre. Ils ont retenu que des effets pouvaient être observés au laboratoire chez divers organismes après une période assez courte d'exposition aux nanoparticules. Ces effets se manifestent cependant surtout à des concentrations élevées ne survenant jamais dans l'environnement. «Ces essais de laboratoire sont importants pour mieux comprendre les phénomènes mais ils sont souvent assez éloignés de la réalité, indique Kägi. En conditions réalistes, nous n'observons pas d'effets aigus sur les organismes ou les écosystèmes – à moins, bien sûr, que les nanomatériaux ne soient constitués d'éléments toxiques comme les métaux lourds.»

De nouvelles priorités pour la recherche

Les scientifiques de l'Eawag souhaitent maintenant se concentrer sur les nombreuses questions encore


```

0;padding:0;border:0;word-wrap:break-word;color:#999}.extbase-debugger-center .extbase-
debug-string{color:#ce9178;white-space:normal}.extbase-debugger-center .extbase-debug-
type{color:#569CD6;padding-right:4px}.extbase-debugger-center .extbase-debug-
unregistered{background-color:#dce1e8}.extbase-debugger-center .extbase-debug-
filtered,.extbase-debugger-center .extbase-debug-proxy,.extbase-debugger-center .extbase-
debug-ptype,.extbase-debugger-center .extbase-debug-visibility,.extbase-debugger-center
.extbase-debug-scope{color:#fff;font-size:10px;line-height:12px;padding:2px 4px;margin-
right:2px;position:relative;top:-1px}.extbase-debugger-center .extbase-debug-
scope{background-color:#497AA2}.extbase-debugger-center .extbase-debug-
ptype{background-color:#698747}.extbase-debugger-center .extbase-debug-
visibility{background-color:#698747}.extbase-debugger-center .extbase-debug-
dirty{background-color:#FFFFB6}.extbase-debugger-center .extbase-debug-
filtered{background-color:#4F4F4F}.extbase-debugger-center .extbase-debug-seeabove{text-
decoration:none;font-style:italic}.extbase-debugger-center .extbase-debug-
property{color:#f1f1f1}.extbase-debugger-center .extbase-debug-
closure{color:#9BA223;}Extbase Variable Dumparray(2 items) publications =>
'8024,16584,16550,15475' (22 chars) libraryUrl => '' (0 chars) Extbase Variable Dumparray(4
items) 0 => Snowflake\Publications\Domain\Model\Publicationprototypepersistent entity
(uid=8024, pid=124) originalId => protected8024 (integer) authors =>
protected'Gil-Allué,&nbsp;C.; Schirmer,&nbsp;K.; Tlili,&nbsp;A.; Gessner,&nbsp;M.&nbs
p;O.; Behra,&nbsp;R.' (96 chars) title => protected'Silver nanoparticle effects on stream
periphyton during short-term exposures' (76 chars) journal => protected'Environmental
Science and Technology' (36 chars) year => protected2015 (integer) volume => protected49
(integer) issue => protected'2' (1 chars) startpage => protected'1165' (4 chars) otherpage =>
protected'1172' (4 chars) categories => protected'' (0 chars) description => protected'Silver
nanoparticles (AgNP) are increasingly used as antimicrobials in consu
mer products. Subsequently released into aquatic environments, they are like
ly to come in contact with microbial communities like periphyton, which play
s a key role as a primary producer in stream ecosystems. At present, however
, very little is known about the effects of nanoparticles on processes media
ted by periphyton communities. We assessed the effects of citrate-coated sil
ver nanoparticles and silver ions (dosed as AgNO<SUB>3</SUB>) on five functi
onal end points reflecting community and ecosystem-level processes in periph
yton: photosynthetic yield, respiration potential, and the activity of three
extracellular enzymes. After 2 h of exposure in experimental microcosms, Ag
NP and AgNO<SUB>3</SUB> inhibited respiration and photosynthesis of periphyt
on and the activities of two of the three extracellular enzymes. Addition of
a chelating ligand that complexes free silver ions indicated that, in most
cases, toxicity of AgNP suspensions was caused by Ag(I) dissolved from the p
articles. However, these suspensions inhibited one of the extracellular enzy
mes (leucine aminopeptidase), pointing to a specific nanoparticle effect ind
ependent of the dissolved Ag(I). Thus, our results show that both silver nan
oparticles and silver ions have potential to disrupt basic metabolic functio
ns and enzymatic resource acquisition of stream periphyton.' (1427 chars) serialnumber
=> protected'0013-936X' (9 chars) doi => protected'10.1021/es5050166' (17 chars) uid =>
protected8024 (integer) _localizedUid => protected8024 (integer)modified _languageUid =>
protectedNULL _versionedUid => protected8024 (integer)modified pid => protected124
(integer) 1 => Snowflake\Publications\Domain\Model\Publicationprototypepersistent entity

```

(uid=16584, pid=124) originalId => protected16584 (integer) authors => protected'Gondikas, A.; Von Der Kammer, F.; Kaegi, R.; Borovinskaya, O.; Neubauer, E.; Navratilova, J.; Praetorius, A.; Cornelis, G.; Hofmann, T.' (180 chars) title => protected'Where is the nano? Analytical approaches for the detection and quantification of TiO₂ engineered nanoparticles in surface waters' (139 chars) journal => protected'Environmental Science: Nano' (27 chars) year => protected2018 (integer) volume => protected5 (integer) issue => protected'2' (1 chars) startpage => protected'313' (3 chars) otherpage => protected'326' (3 chars) categories => protected'' (0 chars) description => protected'Detecting and quantifying engineered nanoparticles (ENPs) in complex environmental matrices requires the distinction between natural nanoparticles (NNPs) and ENPs. The distinction of NNPs and ENPs for regulatory purposes calls for cost-efficient methods, but is hampered by similarities in intrinsic properties, such as particle composition, size, density, surface chemistry, etc. Titanium dioxide (TiO₂) ENPs, for instance, are produced in very large quantities but Ti also commonly occurs naturally in nano-scale minerals. In this work, we focus on utilizing particle size and composition to identify ENPs in a system with a significant background concentration of the target metal. We have followed independent approaches involving both conventional and state-of-the-art analytical techniques to detect and quantify TiO₂ ENPs released into surface waters from sunscreen products and to distinguish them from Ti-bearing NNPs. To achieve this, we applied single particle inductively coupled plasma mass spectrometry with single-element (spICPMS) and multi-element detection (time-of-flight) spICP-TOFMS, together with transmission electron microscopy (TEM), automated scanning electron microscopy (autoSEM), and bulk elemental analyses. A background concentration of Ti-bearing NPs (approximately 5×10^3 particles per ml), possibly of natural origin, was consistently observed outside the bathing season. This concentration increased by up to 40% during the bathing season. Multi-element analysis of individual particles using spICP-TOFMS revealed that Al, Fe, Mn, and Pb are often present in natural Ti-bearing NNPs, but no specific multi-element signatures were detected for ENPs. Our data suggests that TiO₂ ENPs enter the lake water during bathing activities, eventually aggregating and sedimenting. We found adhesion of the TiO₂ ENPs to the air-water interface for short time periods, depending on wind conditions. This study demonstrates...' (2325 chars) serialnumber => protected'2051-8153' (9 chars) doi => protected'10.1039/c7en00952f' (18 chars) uid => protected16584 (integer) _localizedUid => protected16584 (integer)modified _languageUid => protectedNULL _versionedUid => protected16584 (integer)modified pid => protected124 (integer) 2 => Snowflake\Publications\Domain\Model\Publicationprototypepersistent entity (uid=16550, pid=124) originalId => protected16550 (integer) authors => protected'Kosak née Röhder, L. A.; Brandt, T.; Sigg, L.; Behra, R.' (83 chars) title => protected'Uptake and effects of cerium(III) and cerium oxide nanoparticles to *Chlamydomonas reinhardtii*' (100 chars) journal => protected'Aquatic Toxicology' (18 chars) year => protected2018 (integer) volume => protected197 (integer) issue => protected'' (0 chars) startpage => protected'41' (2 chars) otherpage => protected'46' (2 chars) categories => protected'cerium; cerium oxide nanoparticles; calcium; uptake; cell wall free mutant;

algae' (81 chars) description => protected'Cerium (Ce) and cerium oxide nanoparticles (CeO₂ NP) are increasingly used in different applications. Upon their release into the aquatic environment, the exposure of aquatic organisms becomes likely. In this study, the uptake of CeO₂ NP and Ce³⁺ into the wild type and cell wall free mutant of *Chlamydomonas reinhardtii* was examined upon short term exposure. Separation of CeO₂ NP and Ce³⁺ not taken up or loosely bound to the cells was performed by washing algae with EDTA.
 Despite a concentration and time dependent increase of cellular Ce upon exposure to CeO₂ NP with the maximal calculated Ce concentration corresponding to 1.1 CeO₂ NP per cell, an internalization of CeO₂ NP with a mean size of 140 nm in *C. reinhardtii* was excluded. In contrast, dissolved Ce³⁺ (1 and 10 μM) was taken up both in the wild type and cell wall free mutant

cell⁻¹ (wild type) and 9.0 × 10⁻⁵ mol L⁻¹ cell⁻¹ (cell wall free mutant). Based on competition with Ca²⁺ for Ce³⁺ uptake, on the comparison of the wild type and the cell wall free mutant and on inhibition of photosynthetic yield, we suggest that no efficient uptake routes for Ce³⁺ are available in *C. reinhardtii* and that a fraction of the cellular

Ce in the wild type strongly sorbs to the algal cell wall.' (1655 chars) serialnumber => protected'0166-445X' (9 chars) doi => protected'10.1016/j.aquatox.2018.02.004' (29 chars) uid => protected16550 (integer) _localizedUid => protected16550 (integer)modified _languageUid => protectedNULL _versionedUid => protected16550 (integer)modified pid => protected124 (integer) 3 => Snowflake\Publications\Domain\Model\Publicationprototypepersistent entity (uid=15475, pid=124) originalId => protected15475 (integer) authors => protected'Gogos, A.; Thalmann, B.; Voegelin, A.; Kaegi, R.' (68 chars) title => protected'Sulfidation kinetics of copper oxide nanoparticles' (50 chars) journal => protected'Environmental Science: Nano' (27 chars) year => protected2017 (integer) volume => protected4 (integer) issue => protected'8' (1 chars) startpage => protected'1733' (4 chars) otherpage => protected'1741' (4 chars) categories => protected'' (0 chars) description => protected'Sulfidation of copper oxide nanoparticles (CuO NPs) in urban wastewater systems is expected to influence their impact on the environment. However, the kinetics of this reaction has not been studied to date and the reaction mechanism remains largely unexplored. We therefore investigated the sulfidation kinetics of CuO NPs reacted with bisulfide (HS⁻) at concentrations relevant to wastewater systems. Pristine CuO NPs (50 nm, 7.7 μM) were reacted with HS⁻ (26.4–105.6 μM) in oxic solutions buffered to pH 8.0. The reaction progress was monitored using silver nitrate to quench the reaction and selectively dissolve the copper sulfides (Cu_x) and zincon to spectrophotometrically quantify the released Cu²⁺. In addition, the reaction products were characterized at selected time points using analytical electron microscopy and X-ray absorption spectroscopy (XAS). The sulfidation rate of the CuO NPs was best described by a pseudo first order rate law and the corresponding half-life times ranged between 1 and 6 minutes. XAS results showed that crystalline CuO NPs rapidly transfor

med into amorphous Cu_xS and gradually into crystalline CuS (covellite). The comparable size of pristine and transformed primary particles, the similar morphology of their aggregates, and the initial formation of CuO–Cu_xS core–shell structures revealed by analytical electron microscopy suggest that the initial sulfidation occurred via a direct conversion reaction mechanism. Our findings suggest that CuO NPs released from various sources into wastewater will rapidly transform into amorphous Cu_xS and eventually recrystallize into covellite.' (1741 chars)

serialnumber => protected'2051-8153' (9 chars) doi => protected'10.1039/C7EN00309A' (18 chars) uid => protected15475 (integer) _localizedUid => protected15475 (integer)modified _languageUid => protectedNULL _versionedUid => protected15475 (integer)modified pid => protected124 (integer)

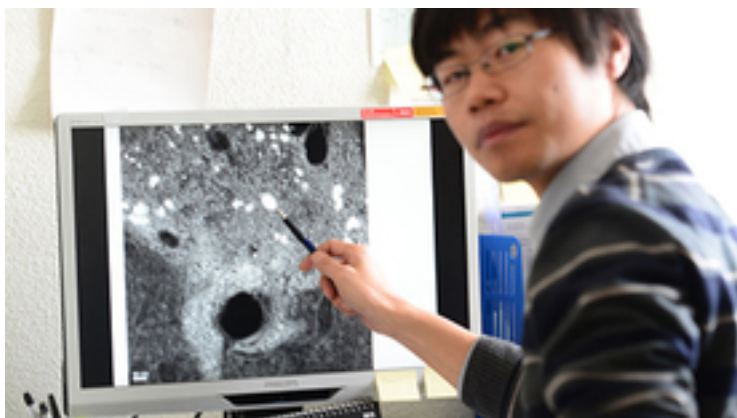
Gil-Allué, C.; Schirmer, K.; Tlili, A.; Gessner, M. O.; Behra, R. (2015) Silver nanoparticle effects on stream periphyton during short-term exposures, *Environmental Science and Technology*, 49(2), 1165-1172, doi:10.1021/es5050166, [Institutional Repository](#)
Gondikas, A.; Von Der Kammer, F.; Kaegi, R.; Borovinskaya, O.; Neubauer, E.; Navratilova, J.; Praetorius, A.; Cornelis, G.; Hofmann, T. (2018) Where is the nano? Analytical approaches for the detection and quantification of TiO₂ engineered nanoparticles in surface waters, *Environmental Science: Nano*, 5(2), 313-326, doi:10.1039/c7en00952f, [Institutional Repository](#)

Kosak née Röhder, L. A.; Brandt, T.; Sigg, L.; Behra, R. (2018) Uptake and effects of cerium(III) and cerium oxide nanoparticles to *Chlamydomonas reinhardtii*, *Aquatic Toxicology*, 197, 41-46, doi:10.1016/j.aquatox.2018.02.004, [Institutional Repository](#)

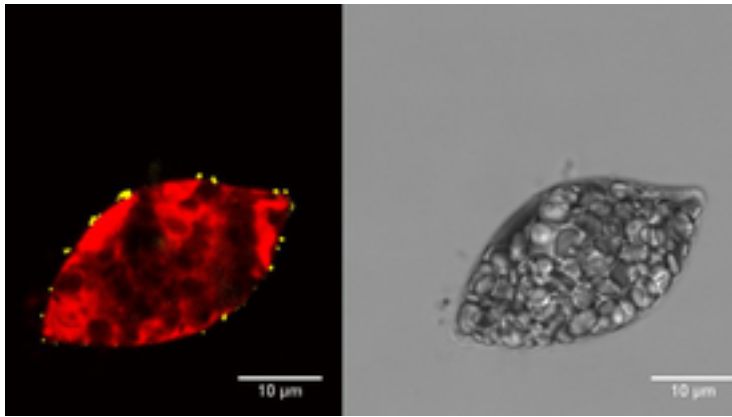
Gogos, A.; Thalmann, B.; Voegelin, A.; Kaegi, R. (2017) Sulfidation kinetics of copper oxide nanoparticles, *Environmental Science: Nano*, 4(8), 1733-1741, doi:10.1039/C7EN00309A, [Institutional Repository](#)

Nowack, B., 2009. The behavior and effects of nanoparticles in the environment. *Environ. Pollut.* 157, 1063–1064.

Photos



L'écotoxicologue Xiaomei Li montrant des nanoparticules absorbées par des cellules.



Vues de l'algue *Euglena gracilis* après deux heures d'exposition à des nanoparticules fluorescentes. Des particules fluorescentes (gauche, jaune) se trouvent à l'extérieur de la cellule d'algues, dont l'intérieur est rouge fluorescent (par rapport à l'aspect en microscopie à transmission à droite). (Source: Eawag, Xiaomei Li)



À l'Eawag, les scientifiques testent différentes méthodes pour l'analyse des nanoparticules de dioxyde de titane libérées dans l'eau par les crèmes solaires lors de la baignade.



Après la baignade, les chercheurs prélèvent des échantillons d'eau afin de rechercher les nanoparticules synthétiques de dioxyde de titane provenant de la crème solaire.

Contact



Ralf Kägi

Tel. +41 58 765 5273

ralf.kaegi@eawag.ch



Kristin Schirmer

Chef d'équipe et chef de département adjoint

Tel. +41 58 765 5266

kristin.schirmer@eawag.ch



Alexander Gogos

Tel.

alexander.gogos@eawag.ch



Andri Bryner

Responsable médias

Tel. +41 58 765 5104

andri.bryner@eawag.ch

<https://www.eawag.ch/fr/portail/dinfo/actualites/news-archives/detail-de-larchive/recherches-sur-linfiniment-petit>