Détection de nanoparticules manufacturées dans l'eau potable et les additifs alimentaires

Yann Sivry

▶ **To cite this version:**

Yann Sivry. Détection de nanoparticules manufacturées dans l'eau potable et les additifs alimentaires. Bulletin de veille scientifique , 2017, 31, pp.8-12. anses-01532239

HAL Id: anses-01532239

https://anses.hal.science/anses-01532239

Submitted on 2 Jun 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Détection de nanoparticules manufacturées dans l'eau potable et les additifs alimentaires

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

Université Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité - Institut de physique du globe de Paris, UMR 7154, CNRS - Paris

Mots clés : **Additif alimentaire, détection, élimination, silice, single-particle ICPMS, nanoparticule, traitement de l'eau potable, techniques analytiques**

Les nanoparticules (NPs) manufacturées ont été développées et utilisées au cours de la dernière décennie dans de nombreux domaines, allant de l'optique jusqu'à la remédiation environnementale, en passant par l'électronique, les produits ménagers, les cosmétiques ou encore les produits de santé (1). Sur la base de la définition des nanomatériaux proposée par l'Union européenne (2), les NPs sont reconnues comme ayant au minimum une dimension dans la gamme 1-100 nm (3). La production de produits contenant des NPs augmente année après année, et on estime que ce marché devrait atteindre les 3000 milliards de dollars US en 2020 (4). Il en découle une inévitable dissémination des NPs dans le milieu naturel (5) et une potentielle exposition de l'homme. Le secteur agro-alimentaire est parmi les principaux vecteurs d'exposition identifiés (6) : les aliments, ainsi que l'eau de boisson, peuvent contenir de façon volontaire ou non des NPs manufacturées et donc impacter directement l'homme.
Il faut disposer des outils nécessaires « en aval » pour détecter et mesurer leur présence dans les produits de consommation courante tels que l'eau. L'enjeu est donc d'importance en termes de santé publique dans la mesure où l'on ne connait pas les effets à très long terme de cette exposition sur l'homme. D'autre part, les enjeux de la détection sont clairement posés « en amont » pour les producteurs dans le cadre de la mise en œuvre de la Réglementation européenne REACH (voir pour cela la page de la commission européenne: http://ec.europa.eu/environment/chemicals/).
Dans ce contexte, il apparaît indispensable de rechercher la présence de nanoparticules dans les produits de consommation ingérés par voie orale, mais aussi de développer des outils et des démarches analytiques permettant de lever les verrous de la nanométrologie (concentrations de l'ordre du bruit de fond analytique, présence naturelle des éléments constitutifs des NPs).
Les articles de recherche sélectionnés ici répondent à ces attentes : l'étude réalisée par Donovan et al. vise à évaluer, par la technique de la spICPMS*, l'efficacité des procédés couramment utilisés dans le traitement de l'eau potable pour éliminer les nanoparticules de dioxyde de titane, d'or et d'argent. Barahona et al. proposent quant à eux une approche systématique originale et multitechnique, afin de détecter la présence de nanoparticules dans une sélection d'échantillons d'additifs de silice amorphe de grade alimentaire (réf. E551).

Caractérisation par spICPMS de nanoparticules de dioxyde de titane, argent et or au cours du traitement de l'eau potable

Donovan AR. et al. (2016). Single particle ICP-MS characterization of titanium dioxide, silver and gold nanoparticles during drinking water treatment. Chemosphere, vol 144: p148-153.

Résumé

Dans cette étude, Donovan et al. évaluent l'efficacité des traitements conventionnels pour éliminer les nanoparticules de l'eau potable. Les principales étapes du traitement de l'eau potable sont reproduites en laboratoire (adoucissement à la chaux*, coagulation à l'alun*, adsorption sur charbon actif*, filtration puis désinfection à l'hypochlorite de sodium). Les nanoparticules considérées sont le dioxyde de titane (TiO_2NPs), d'argent (AgNPs) et d'or (AuNPs) contenues dans les eaux de surface (rivière Missouri). Pour cela ils utilisent la technique de comptage individuel de nanoparticules par ICPMS (spICPMS*), qui permet de déterminer les concentrations en métal dissous et en nombre de NPs ainsi que leur distribution en taille. Les limites de détection en taille sont calculées à 27-30 nm, 21-23 nm et 65-70 nm pour Au, Ag et TiO_2, respectivement.
Les auteurs montrent tout d'abord que des particules contenant du titane, modélisées en spICPMS sous forme de nanoparticules de TiO_2 sphériques, sont présentes dans l'eau de la rivière Missouri, mais pas de AuNPs ni de AgNPs. Dans un second temps, ils ajoutent dans l'eau non traitée des NPs manufacturées de Au, Ag et TiO_2 de tailles 100 nm, 100 nm et 160 nm respectivement.
Les résultats obtenus en spICPMS montrent une augmentation de la taille moyenne des TiO_2NPs après ajout de TiO_2 manufacturées à l'eau naturelle (pic élargi après 160 nm), ce qui indique une agrégation de ces particules. En revanche la taille des AuNPs et AgNPs ne change pas une fois disséminées dans l'eau brute. Le premier traitement à la chaux élimine une majorité des NPs de TiO_2, Ag et Au. Cependant, des TiO_2NPs de ~73 nm et AgNPs de 34 nm demeurent. La coagulation à l'alun suivie de l'adsorption sur charbon actif diminue encore le nombre de particules présentes, tandis que la filtration et la désinfection n'ont pas d'effets observables sur les concentrations en NPs.

Enfin, Donovan et al. recherchent la présence de Ti, Ag et Au sous formes dissoutes ou nanoparticulaires en conditions réelles du traitement de l'eau potable : les eaux de trois usines de traitement d'eau potable du Missouri sont analysées par spICPMS avant et après traitement. Alors que ni l'argent ni l'or ne sont détectés sous aucune forme, ni en entrée ni en sortie des trois usines, des TiO_2NPs sont systématiquement détectées. Il est à noter que les traitements réalisés par les trois usines permettent de réduire de plus de 90% les TiO_2NPs présentes initialement.

Commentaire

A l'heure actuelle, peu d'études ont abordé la question de l'élimination des NPs contenues dans les eaux potables ou usées et donc leur retour/dissémination dans le milieu naturel : l'étude proposée par Donovan et al. est en ce sens extrêmement novatrice. Les traitements conventionnels de l'eau sont-ils efficaces pour détecter et éliminer les nanoparticules ? Ces auteurs examinent par spICPMS l'efficacité des traitements conventionnels de l'eau potable pour éliminer les NPs de TiO_2, Ag et Au. Leurs résultats semblent démontrer que l'adoucissement à la chaux est l'étape qui permet d'éliminer la plus importante fraction de NPs, tandis que les étapes suivantes de coagulation à l'alun et d'adsorption sur charbon actif permettent d'éliminer la fraction de NPs restante.

Ces résultats très encourageants sont basés sur l'observation, mais on peut regretter que les auteurs n'aillent pas jusqu'à l'interprétation des processus physico-chimiques impliqués. Par exemple, l'adoucissement à la chaux provoque la précipitation de carbonates (de calcium, de magnésium...) mais aussi une forte élévation du pH>9,5-10. Il est peu probable que cela génère la dissolution des NPs, bien que les auteurs observent ensuite une taille moyenne plus faible pour TiO_2NPs et AgNPs (de 160 nm à 73 nm et de 100 nm à 34 nm, respectivement) sans pour autant l'expliquer. En effet le TiO_2 est habituellement dissout dans de l'acide fluorhydrique. Le processus à l'œuvre est sans doute une co-précipitation des NPs avec les carbonates, ce qui mériterait d'être approfondi. La coagulation doit, quant à elle, certainement permettre une hétéro-agrégation des NPs avec les flocs formés, suivie d'une sédimentation/filtration pour éliminer cette phase solide. L'adsorption sur charbon actif est un phénomène contrôlé par les forces de dispersion de London, un des nombreux types de d'interactions de van der Waals*. Concrètement, une substance polaire (soluble dans l'eau) est très mal supprimée par le charbon actif, alors qu'une substance non polaire peut être totalement supprimée. Or, la majorité des NPs manufacturées sont enrobées d'un surfactant qui définit leur caractère polaire ou apolaire. En conséquence, un même type de NPs peut se retrouver très, ou très peu, adsorbé par du charbon actif, selon la qualité polaire ou apolaire de son enrobage.

Cette étude met donc en lumière la nécessité de comprendre les processus physico-chimiques à l'œuvre à chaque étape du traitement de l'eau. Ces perspectives sont très prometteuses car elles ouvrent la voie à d'autres recherches sur la compréhension de l'efficacité et des limites de chaque processus de traitement conventionnel de l'eau, ce qui permettra d'élaborer à chaque étape de traitement une détection efficace sur un spectre large de NPs, tel que requis par l'UE.

http://ec.europa.eu/environment/chemicals/nanotech/).

Une approche multi-méthodes pour la détection et la caractérisation de nanoparticules de silice amorphe de qualité alimentaire

Barahona F. et al. (2016). Multimethod approach for the detection and characterization of food-grade synthetic amorphous silica nanoparticles. J of Chromato A. vol.1432: p92-100**.**

Résumé

Barahona et al. proposent ici de détecter et caractériser les NPs de silice amorphe synthétique (SAS, SiO_2) contenues dans onze additifs de qualité alimentaire par l'utilisation séquencée et détaillée de plusieurs méthodes analytiques : Diffusion Dynamique de la Lumière* (DLS), Diffusion Multiangle de la Lumière* (MALS), Spectrométrie de Masse Couplée à un Plasma Induit (ICPMS), Flow Field Flow Fractionation asymétrique* (A4F) et Microscopie Electronique en Transmission* (MET). La séquence analytique établie pour chaque échantillon est la suivante : 1) préparation de la suspension aqueuse et mesure par DLS ; 2) filtration et mesure du filtrat par DLS ; 3) analyse du filtrat par A4F-MALS ; 4) analyse du filtrat par A4F-ICPMS ; 5) observation des suspensions au MET.

Les résultats montrent que la DLS n'est efficace que pour donner une information rapide mais préliminaire sur la distribution en taille des particules. En effet, la qualité des résultats est fortement influencée par la vitesse de sédimentation des agrégats et des agglomérats, dont la présence masque celle des NPs seules. L'A4F permet le fractionnement des particules en fonction de leur diamètre hydrodynamique. En la couplant à un détecteur de type MALS, il est ainsi possible d'obtenir la répartition par catégorie de taille des particules. Cependant, pour des échantillons de particules hautement polydispersées en taille, tels que les SAS, l'apport de l'A4F-MALS est assez limitée en raison du gradient de taille en sortie de l'A4F. En revanche, le couplage A4F-ICPMS précédé d'une calibration en taille de l'A4F avec des standards de SiO_2NPs monodispersées permet aux auteurs de détecter et quantifier des SiO_2NPs (<100 nm) dans dix des onze additifs testés. Finalement, l'utilisation du MET pour observer les suspensions permet l'obtention de résultats sur la gamme de taille la plus large (y compris des échantillons non filtrés) et de confirmer que l'ensemble des onze échantillons contiennent des NPs primaires ou même des agrégats de NPs de taille <100 nm.

Commentaire

En combinant de nombreuses techniques analytiques, Barahona et al. proposent une démarche structurée et cohérente ayant pour but la détection de particules de taille nanométrique dans des additifs alimentaires code E551 (silice amorphe). Cette détection est un résultat probant, mais finalement peu surprenant en soi: les voies de synthèse de ces additifs n'étant pas calibrées pour produire spécifiquement des particules de taille soit supérieure soit inférieure à 100 nm, les produits obtenus présentent logiquement un

gradient de taille, allant du nano au micro. De la même façon, l'observation au microscope d'un sable naturel révèlerait dans la plupart des cas une telle hétérogénéité en taille.

Par ailleurs, les conclusions proposées par Barahona et al. quand aux forces ou aux faiblesses de chacune des techniques analytiques étudiées sont déjà, pour la majorité, clairement établies dans la littérature (7). Il est aussi fréquemment admis qu'aucune des techniques analytiques aujourd'hui disponible ne permet, utilisée seule, de caractériser un produit comme "nano", selon la définition donnée par l'Union Européenne (voir ci-dessous). Comme le soulignent à juste titre les auteurs, toutes les techniques analytiques utilisées ne peuvent que servir de "test positif", autrement dit, elles peuvent révéler la présence de NPs, mais non garantir leur absence.

Finalement, c'est la démarche proposée qui constitue le principal apport de ce travail. En effet, une approche analytique méthodique, structurée et systématique, combinant des techniques adaptées mais surtout utilisées dans un ordre logique, est une chose moins fréquente qu'on pourrait le penser. Or, les aliments sont avec les matrices environnementales ou biologiques parmi les matériaux les plus complexes à analyser et de telles démarches sont indispensables pour espérer relever le défi de la détection des NPs dans ces milieux.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Développer notre capacité à détecter la présence de nanoparticules manufacturées dans les produits alimentaires de consommation courante apparaît aujourd'hui essentiel au vu des flux estimés de ces objets et de leurs effets potentiels sur la santé. Afin de définir un cadre, l'Union européenne (UE) à proposé la définition suivante pour le terme "nanomatériau": "Un matériau naturel, accidentel ou manufacturé contenant des particules individuelles ou agrégées ou agglomérées et où, 50% ou plus des particules ont au moins une dimension externe dans la gamme de taille 1 nm - 100 nm." (2).

Les outils et les démarches analytiques proposées par Donovan et al. ainsi que par Barahona *et al*. sont révélateurs des efforts actuels pour lever les verrous méthodologiques et technologiques de la nanométrologie.

En effet les enjeux de la détection sont importants car les propriétés physico-chimiques de ces substances nanométriques peuvent être différentes de celles de leur état micrométrique et ce en cas d'exposition sur l'homme et de dissémination dans l'environnement. Bien que la première étude révèle que les traitements couramment utilisés pour l'eau potable présentent des taux d'abattement (efficacité d'élimination) élevés pour les trois types de NPs testées, elle met également en évidence la nécessité de comprendre les processus physico-chimiques à l'œuvre à chaque étape du procédé, afin de maîtriser le traitement d'une gamme de NPs la plus large possible. Dans la deuxième étude, Barahona *et al.* proposent quant à eux une approche méthodique qui met surtout en lumière la nécessité d'utiliser plusieurs techniques afin de révéler la présence de nanoparticules dans des matériaux aussi complexes que les aliments, les matrices environnementales ou encore biologiques. Cependant, il faut noter que la chaîne analytique proposée exige beaucoup de temps et un équipement analytique approprié. En conséquence, les investigations pour déterminer si un échantillon doit être classé comme "nanomatériau" ou pas, au regard de la définition de l'UE peuvent aujourd'hui difficilement être réalisées en routine.

GENERAL CONCLUSION

Developing our capacity to detect engineered nanoparticles in oral consumption products appears essential regarding the NPs estimated flows and their potential health impacts. In order to define a framework, the European Union (EU) proposed the following definition of the term "nanomaterial": "A natural, incidental or manufactured material containing particles, in an unbound state or as an aggregate or as an agglomerate and where, for 50 % or more of the particles in the number size distribution, one or more external dimensions is in the size range 1 nm - 100 nm." (2).
The analytical tools and approaches proposed by Donovan et al. and by Barahona et al. are significant of the intense ongoing work to lift the nanometrology technological and methodological locks. Indeed, the detection stakes are high because the physico-chemical properties of these nanometrical substances can be strongly different from the micrometrical ones, in case of human exposure and dissemination in the environment.
Although the first study reveals that common drinking water processes efficiently remove the three selected type of NPs, it also highlights the necessity to understand the physico-chemical processes at work for each step, in order to fully control the removal of a broad range of NPs type. In the second study, Barahona et al. propose a methodological approach which mainly put into relief the necessity to combine, in a define sequence, many different analytical techniques to be able to reveal NPs occurrence in materials as complex as food, environmental or biological matrices. However, it has to be emphasized that the above suggested analytical chain is highly demanding in terms of time, cost and analytical equipment. Thus investigations into whether a sample is a nanomaterial or not based on the current suggestion of the EU definition can currently hardly be performed on a routine basis.

Lexique

Adoucissement à la chaux : La chaux éteinte ($Ca(OH)_2$) est utilisée pour éliminer la dureté due aux carbonates contenus dans l'eau. L'adoucissement à la chaux peut aussi être utilisé pour éliminer l'arsenic dans l'eau.
Adsorption sur charbon actif : Les charbons actifs sont des produits carbonés traités qui présentent une structure graphite rudimentaire, extrêmement poreuse et une grande surface interne. L'adsorption sur charbon actif est un phénomène au cours duquel les molécules d'un liquide ou d'un gaz sont piégées à sa surface, externe ou interne.
Asymetrical Flow Field Flow Fractionation (A4F): Technique analytique de séparation des particules/agrégats de particules selon leur taille, basée sur l'utilisation d'un flux croisé et d'une membrane perméable.
Coagulation à l'alun : L'alun ou disulfate d'aluminium et de potassium, est un sel de formule chimique $KAl(SO_4)_2 \bullet 12\ H_2O$. Au contact de l'eau, il libère des hydroxydes d'aluminium, ce qui entraine la floculation puis la décantation des polluants.
Dynamic Light Scattering (Diffusion Dynamique de la Lumière, DLS). Technique d'analyse spectroscopique où une lumière laser diffuse dans toutes les directions lorsqu'elle rencontre une particule, donnant accès à sa taille.
Interactions de van der Waals, force de London : interactions électriques de faible intensité entre atomes ou molécules. La force de London est une composante des interactions de van der Waals, qui consite en une attraction entre deux dipôles induits (effets de dispersion).
Microscopie électronique en transmission (MET). Technique de microscopie basée sur la transmission d'un faisceau d'électrons au travers d'un échantillon très mince. Les interactions entre électrons et échantillons donnent naissance à une image dont la résolution peut atteindre 0.08 nm.
Multiangle light scattering (Diffusion Multiangle de la Lumière, MALS). Technique d'analyse similaire à la DLS, sauf que la lumière diffusée par la particule dans toutes les directions est détectée pour un ensemble discret d'angles par un/des détecteur(s).
Single particle ICPMS (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.

Publications de référence

1 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.

2 Commission E. Commission recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial (2011/696/EU). . *Official Journal of European Commission* 2011;**L 275**:38-40.

3 Lee S, Bi XY, Reed RB, Ranville et al. Nanoparticle Size Detection Limits by Single Particle ICP-MS for 40 Elements. *Environmental Science & Technology* 2014;**48**:10291-10300.

4 Roco MC. The long view of nanotechnology development: the National Nanotechnology Initiative at 10 years. *Journal of Nanoparticle Research* 2011;**13**:427-445.

5 Nowack B. The behavior and effects of nanoparticles in the environment. *Environmental Pollution* 2009;**157**:1063-1064.

6 Nowack B, Brouwer C, Geertsma RE et al. Analysis of the occupational, consumer and environmental exposure to

engineered nanomaterials used in 10 technology sectors. *Nanotoxicology* 2013;**7**:1152-1156.
7 Domingos RF, Baalousha MA, Ju-Nam Y et al. Characterizing Manufactured Nanoparticles in the Environment: Multimethod Determination of Particle Sizes. *Environmental Science & Technology* 2009;**43**:7277-7284.

Revues de la littérature

Laborda F, Bolea E, Cepriá G et al. Detection, characterization and quantification of inorganic engineered nanomaterials: A review of techniques and methodological approaches for the analysis of complex samples. Analytica Chimica Acta 2016;904:10-32.

Laborda F, Bolea E, Jiménez-Lamana J. Single particle inductively coupled plasma mass spectrometry for the analysis of inorganic engineered nanoparticles in environmental samples. Trends in Environmental Analytical Chemistry 2016;9:15-23.

Majedi SM, Lee HK. Recent advances in the separation and quantification of metallic nanoparticles and ions in the environment. TrAC Trends in Analytical Chemistry 2016;75:183-196.

Rodrigues SM, Trindade T, Duarte AC, Pereira E, Koopmans GF, Römkens PFAM. A framework to measure the availability of engineered nanoparticles in soils: Trends in soil tests and analytical tools. TrAC Trends in Analytical Chemistry 2016;75:129-140.

Autres publications identifiées

Guo H, Xing B, Hamlet LC, Chica A, He L. Surface-enhanced Raman scattering detection of silver nanoparticles in environmental and biological samples. *Science of the Total Environment* 2016;554–555:246-252.
Etude qui développe la détection de nanoparticules d'argent dans des échantillons environnementaux et biologiques en spectroscopie par effet de surface (SERS).

Guo H, Xing B, He L. Development of a filter-based method for detecting silver nanoparticles and their heteroaggregation in aqueous environments by surface-enhanced. *Raman spectroscopy. Environmental* Pollution 2016;211:198-205.
Etude de l'hétéroagrégation de nanoparticules d'argent/sels de $CaCl_2$ ou $AlCl_3$ en solutions aqueuses naturelles par SERS.

Ramos K, Gómez-Gómez MM, Cámara C, Ramos L. Silver speciation and characterization of nanoparticles released from plastic food containers by single particle ICPMS. *Talanta* 2016;151:83-90.
Les nanoparticules d'argent issues de plastiques utilisés comme contenant alimentaire (biberons...) sont détectées par SEM-EDX puis mesurées et comptées par spICPMS.

Mandyla SP, Tsogas GZ, Vlessidis AG, Giokas DL. Determination of gold nanoparticles in environmental water samples by second-order optical scattering using dithiotreitol-functionalized CdS quantum dots after cloud point extraction. Journal of Hazardous Materials.

Cette étude développe la méthode du "cloud point extraction" pour la détection de nanoparticules d'or dans des eaux de rivière naturelles.

Liens d'intérêts :

☒ Les auteurs déclarent n'avoir aucun lien d'intérêt