

Phytodisponibilité des nanomatériaux et impact sur le prélèvement d'éléments trace métalliques

Soutenue publiquement le lundi 11 décembre à 10h,
Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Aix Marseille,
Devant le jury composé de

Mme Corinne CHANEAC	Professeure des Universités, UPMC Paris	Rapportrice
Mme Géraldine SARRET	Directrice de Recherche, ISTERRE-UGA Grenoble	Rapportrice
Mme Isabelle DEPORTES	Docteure, Ingénieure ADEME Angers	Examinatrice
Mme Catherine KELLER	Professeure des Universités, Aix-Marseille Université, CEREGE Aix-En-Provence	Examinatrice
Mme Camille LARUE	Chargée de Recherche, Ecolab Toulouse	Examinatrice
Mr Emmanuel DOELSCH	Directeur de Recherche, CIRAD Aix-En- Provence	Directeur de thèse
Mme Mélanie AUFFAN	Directrice de Recherche, CNRS, CEREGE Aix- En-Provence	Co-directrice de thèse
Mme Catherine SANTAELLA	Chargée de Recherche, CNRS, LEMIRE Cadarache	Co-directrice de thèse

Résumé de la thèse

Un nanomatériau (NM) est un objet dont au moins une dimension est comprise entre 1 et 100 nm, ce qui lui confère une réactivité et des propriétés différentes du même matériau de plus grande taille. L'étendue des applications potentielles a amplifié la production de NMs au début des années 2000. Leur fabrication et leur utilisation dans de nombreux produits de consommation courante (cosmétiques, revêtements de surface...) ou pour des applications de hautes technologies conduit à leur relargage dans l'environnement (eau, sol, air). Le sol constitue un compartiment privilégié d'accumulation des NMs au cours de leur cycle de vie, en particulier via leur relargage à partir de produits de consommations dans les eaux usées, le traitement de ces eaux en stations d'épuration et l'épandage dans les sols de biosolides provenant des boues résiduelles, ou suite au rejet dans l'air lors de l'utilisation du produit (additif de carburant) ou par lessivage des surfaces extérieures (revêtements de façade). En fonction des scénarios de relargage, des propriétés physicochimiques des NMs, ainsi que des réglementations et usages dans les différents pays, la modélisation des concentrations environnementales de NMs dans les sols prédit des concentrations de l'ordre de 10^{-4} à $10^4 \mu\text{kg}^{-1}$ pour des NMs à base de Ag, de CeO₂ ou encore de TiO₂ dans des sols agricoles (sans ajout de biosolides). L'accumulation de NMs dans les sols cultivés pose donc la question du transfert des NMs dans les chaînes trophiques via les végétaux. L'objectif de cette thèse a été de déterminer la biodisponibilité pour les plantes (phytodisponibilité) de NMs, en fonction de propriétés intrinsèques aux NMs (chimie, taille, forme, charge de surface et enrobage), et de paramètres environnementaux (propriétés physicochimiques des sols), ou du type de plantes cultivées (monocotylédones vs dicotylédones). Nous avons pour cela adapté un biotest initialement conçu pour déterminer la phytodisponibilité de métaux présents dans les sols : le RHIZOtest. Il présente l'avantage de normaliser la surface de contact entre l'appareil racinaire et le sol via une membrane, ce qui permet de récupérer un système racinaire exempt de particules de sol. Nous avons déterminé l'influence de la nature chimique, la taille, la forme et l'enrobage, en utilisant des NMs de CeO₂, TiO₂ et Ag⁰, et en incluant dans la gamme de concentrations étudiées, des doses proches des concentrations environnementales prédites par la

modélisation. En s'affranchissant de l'architecture racinaire, nous avons montré que la sous-classe de plantes, monocotylédones (fétuque) ou dicotylédones (tomate) n'influence pas la phytodisponibilité de NMs de CeO_2 . De façon générale, la concentration d'exposition des plantes aux NMs, les propriétés des sols (texture et matière organique) et le comportement des NMs dans le sol et la solution de sol, sont les principaux facteurs influençant leur phytodisponibilité. Dans le cas des NMs de CeO_2 et d' Ag^0 , la phytodisponibilité des NMs est limitée par le taux d'argile. La concentration en matière organique, provenant du sol ou de l'enrobage favorise la phytodisponibilité de NMs de CeO_2 . La phytodisponibilité de NMs de TiO_2 pour la fétuque est inférieure à celle des NMs de CeO_2 et Ag^0 , et le principal facteur à l'origine du flux est la concentration d'exposition. La forme des nanoparticules et la surface spécifique n'ont pas d'impact significatif sur leur phytodisponibilité. L'utilisation du RHIZOtest nous a donc permis de cribler l'effet d'un grand nombre de facteurs environnementaux sur la phytodisponibilité des NMs à des concentrations proches de celles prédites dans les sols par la modélisation. Le RHIZOtest est proposé comme outil d'aide à la conception de NMs avec une phytodisponibilité contrôlée ou pour prévoir le transfert dans les chaînes trophiques en fonction de l'environnement de la plante.

Thesis resume

A nanomaterial (NM) is an object with at least one dimension between 1 and 100 nm. This gives specific properties, different compared to their micrometric counterparts. New industrial applications implied an increasing production since the 2000' s. Their use in several current products (cosmetics, paintings...) and for high technologies will lead to their release in the environment (water, air, soil). Soil is one the main compartment where NMs are accumulating during their life cycle, as a result of their release from product in waste waters, the wastewater treatment plant processes, biosolid land application, but also via their release in the air following use (as fuel additive), or the leaching from exterior surfaces (façade cladding). Depending on the scenarios of NMs release, the physicochemical properties of NMs, and the waste management rules of different countries, the modeled environmental concentrations in agricultural soils are ranged between 10^{-4} and $10^4 \mu\text{g.kg}^{-1}$ for Ag , TiO_2 and CeO_2 NMs. The release of NMs in soil raises concerns about their transfer in the trophic chain via plants. This work aimed at studying the bioavailability for plants (phytoavailability) of NMs, depending on NMs properties (chemical nature, size, shape, surface coating), on environmental parameters (physicochemical properties of soils), and on plant species (monocotyledon vs dicotyledon). We adapted a biotest, initially used to assess the phytoavailability of metals: the RHIZOtest. This biotest is able to compare phytoavailability of different plants with the same contact area between soils and plants via a membrane, which allows an easier harvest of roots without soil particles. Using the RHIZOtest, we were able to determine the influence of the chemical nature, size, shape and coating of NMs, using CeO_2 , Ag^0 , and TiO_2 NMs, with concentration exposure close to the one predicted by environmental modeling. Using CeO_2 NMs, we observed that there was no significant difference on CeO_2 NMs phytoavailability between plant species i.e. monocotyledon (fescue) and dicotyledon (tomato). Concentration exposure, soil properties (especially clay content and organic matter content) and NMs properties in soil and soil solution, were the main parameters which regulated the phytoavailability. With Ag^0 and CeO_2 NMs, phytoavailability was limited by increasing clay content. Organic matter content from soil or NMs coating enhanced the phytoavailability of CeO_2 NMs. TiO_2 NMs phytoavailability (whatever their shape) was lower than the ones of Ag^0 and CeO_2 NMs, and the main parameter regulating the flux of NMs in plant was the exposure concentration. The use of RHIZOtest allowed us to describe the effects of several environmental parameters at exposure

concentration close to the ones predicted in soil. The RHIZOtest can be used as a tool to design NNs for a controlled phytoavailability or for predicting the transfer in trophic chain as a function of the soil.