



Open Archive Toulouse Archive Ouverte (OATAO)

OATAO is an open access repository that collects the work of Toulouse researchers and makes it freely available over the web where possible.

This is an author-deposited version published in: <http://oatao.univ-toulouse.fr/>
Eprints ID: 3935

To link to this article: doi: 10.1684/ers.2009.0215
URL: <http://dx.doi.org/10.1684/ers.2009.0215>

To cite this version: Mouchet, Florence and Landois, Perine and Flahaut, Emmanuel and Pinelli, Eric and Gauthier, Laury (2009) *Écotoxicité des nanotubes de carbone dans l'environnement : contexte et état de l'art*. Environnement, Risques & Santé, vol. 8 (n° 1). pp. 47-55. ISSN 1952-3398

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository administrator: staff-oatao@inp-toulouse.fr

Écotoxicité des nanotubes de carbone dans l'environnement : contexte et état de l'art

FLORENCE MOUCHET¹
PÉRINE LANDOIS²
EMMANUEL FLAHAUT²
ÉRIC PINELLI¹
LAURY GAUTHIER¹

¹ Laboratoire d'écologie fonctionnelle EcoLab
Écotoxicologie et génotoxicologie environnementale
UMR-UPS-INPT-CNRS 5245
Campus INP-ENSAT
Avenue de l'Agrobiopole
31326 Toulouse
France
<flore.mouchet@orange.fr>

² Centre interuniversitaire de recherche et d'ingénierie des matériaux (Cirimat)
UMR-UPS-INPT-CNRS 5085
Université Paul-Sabatier
Bâtiment 2R1
118, route de Narbonne
31062 Toulouse cedex 09
France

Résumé. Parmi les nombreux nanomatériaux existants, les nanotubes de carbone (NTC), dont la production mondiale annuelle atteint plusieurs centaines de tonnes, font partie d'une catégorie de matériaux à part, tant leur potentiel d'application est vaste et leurs propriétés exceptionnelles. La toxicité des NTC est depuis peu étudiée en santé humaine, avec pour preuve de nombreuses publications disponibles, à ce jour, sur des études *in vitro* et indique que leur innocuité n'est pas démontrée. En revanche, la bibliographie dénote incroyablement par ses lacunes au niveau de leur impact potentiel sur les écosystèmes et sur les espèces qui les peuplent. Or, il paraît raisonnable d'envisager la dissémination des NTC dans l'environnement à chacune des étapes de leur cycle de vie (conception, production, utilisation et fin de vie de produits finis). Par conséquent, il paraît tout aussi raisonnable d'en étudier les risques sur la composante biologique du milieu réceptacle et « concentrateur » de pollution tel que le compartiment aquatique. Dans ce contexte, cette synthèse a pour objectif premier de réaliser un état de l'art des connaissances disponibles concernant les effets écotoxicologiques des NTC chez divers organismes, et notamment aquatiques. Le contexte actuel souligne l'importance de ce type de synthèse, qui répond à de réels besoins d'information de la société. Cette synthèse se veut motrice dans un domaine encore peu exploré, celui de l'écotoxicité des NTC chez les organismes aquatiques. Les études disponibles indiquent divers effets toxiques liés à l'ingestion par les organismes des NTC présents dans les milieux d'exposition.

Mots clés : écotoxicologie ; fullerènes ; nanotubes de carbone.

Abstract

Carbon nanotubes in the environment and their potential ecotoxicity: Context and state of the art

Of the numerous existing nanomaterials, carbon nanotubes (CNTs), with a worldwide production of a few hundreds of tons per year, have a vast potential for applications due to their outstanding properties. Although investigation of their toxicity to human health has only recently begun, abundant literature already indicates that it is difficult to demonstrate their safety. The study of their potential impact on ecosystems and the species living in them, however, is notable mainly for its absence. It looks quite likely that CNTs will be disseminated into the environment during their life-cycle (from production through use in commercial products and then disposal). Accordingly, it is essential to investigate the risks they may pose for biological species in the areas affected by and concentrating this pollution. In this context, and taking into account the very limited amount of information available in France, Europe or international levelly, this review is aimed mainly at describing the state of the art on the topic of the ecotoxicological effects of CNTs in aquatic organisms. The current situation highlights the importance of an overview of the available research and corresponds to a real societal demand for information. This review seeks to serve as an engine in this almost unexplored research field – the ecotoxicity of CNTs and especially their impact on aquatic organisms. Available studies show a variety of toxic effects related to the ingestion of CNTs present in the water to which these organisms are exposed.

Key words: carbon nanotubes; ecotoxicology; fullerenes.

Contexte

Les nanotechnologies constituent une innovation et un enjeu économique majeurs. Cependant, un certain nombre d'interrogations sont posées aux niveaux national, européen, et international sur les risques sur la santé et l'environnement pouvant être associés à ces nouvelles technologies. L'histoire des risques sanitaires, technologiques et environnementaux montre que leur gestion *a posteriori* renvoie à l'importance d'une évaluation des risques la plus précoce possible. Il s'agit donc de cerner les enjeux technologiques, économiques et sociaux associés au développement de ces technologies, tout en évaluant *a priori* les risques engendrés par leur production, utilisation et application. Dans le cas précis des nanotubes de carbone (NTC), dont l'utilisation et les applications sont d'ores et déjà massives, la compréhension de leur impact sur la santé et l'environnement constitue un vaste champ d'investigation situé, aujourd'hui, au cœur de l'actualité.

Parmi les nombreuses nanoparticules existantes dans le monde des nanomatériaux, les NTC sont considérés comme une catégorie de matériaux à part, tant leurs propriétés sont inégalables (résistance mécanique, flexibilité, conductivité, etc.), et leur potentiel d'application est vaste (nanoélectronique, matériaux composites, vecteurs médicamenteux et thérapeutiques, etc.).

Les NTC sont une forme de structure cristalline du carbone. Il existe principalement deux types de NTC (*figure 1*) : les monoparois (SWNT, *single-walled carbon nanotubes*) et multiparois (MWNT, *multi-walled carbon nanotubes*) formés respectivement d'un ou plusieurs tubes concentriques. Parmi les MWNT, les doubles parois (DWNT, *double-walled carbon nanotubes*) sont distinctement identifiés en raison de leurs caractéristiques intermédiaires (morphologie, propriétés mécaniques et électroniques) entre celles des SWNT et celles des MWNT. Il est généralement admis que l'augmentation du nombre de parois rapproche les propriétés physiques des NTC de celles du graphite. Les DWNT ont une morphologie qui reste très proche de celle des SWNT, avec un avantage par rapport à ces derniers : il est possible de modifier leur surface externe (greffage covalent) sans toucher au tube

interne. Cela permet de leur conférer des propriétés de surface utiles, pour faciliter, par exemple, leur dispersion dans un solvant, sans pour autant trop dégrader leurs propriétés mécaniques (la fonctionnalisation covalente des SWNT conduit à une destruction partielle du réseau carboné).

Le diamètre nanométrique des NTC en général (d'un à quelques dizaines de nanomètres en fonction du nombre de parois concentriques) et leur longueur (jusqu'à plusieurs dizaines de microns) leur confèrent un facteur de forme très important et donc un caractère monodimensionnel. Leur surface spécifique peut atteindre 1 300 m²/g (dans le cas de SWNT isolés et fermés). Leurs propriétés mécaniques leur confèrent une grande résistance – de 30 à 100 fois supérieure à celle de l'acier pour une masse six fois plus faible [1] ; en revanche, ils peuvent être très facilement courbés sans se rompre, tressés ou tissés pour former des matériaux aux propriétés mécaniques exceptionnelles. Leurs propriétés électriques ne sont pas en reste : selon leur structure, les NTC sont conducteurs de type métallique (avec une conductivité pouvant atteindre deux fois celle du cuivre et capable de véhiculer un courant de l'ordre de 10⁹ A/cm [2]), ou semi-conducteurs, avec un « gap » semblable à celui du silicium, dépendant de leur diamètre (le gap, valeur en énergie qui sépare la bande de valence de la bande de conduction, est nul pour un matériau métallique). Par ailleurs, les NTC soumis à un champ électrique sont capables d'émettre des électrons, et cet effet est d'autant plus important que la molécule est longue et fine. Cela trouve des applications importantes dans le domaine de l'affichage basse consommation, par exemple, puisque l'on peut considérer chaque NTC comme un nanocanon à électrons qui pourra, ensuite, servir à exciter un photophore, mais encore pour la réalisation de sources de rayons X miniaturisées. Enfin, les NTC remplis d'atomes par capillarité ou greffés, avec des molécules pour créer de nouvelles réactions chimiques à leur surface, constituent également des objets intéressants pour des applications en chimie et en médecine.

Les applications des NTC sont ainsi nombreuses et variées [3] : polymères électroniques [4], vecteurs médicamenteux et thérapeutiques [5-7], stockage [8] et transport de l'énergie [9, 10], matériaux céramiques et composites [11-19]. Les applica-

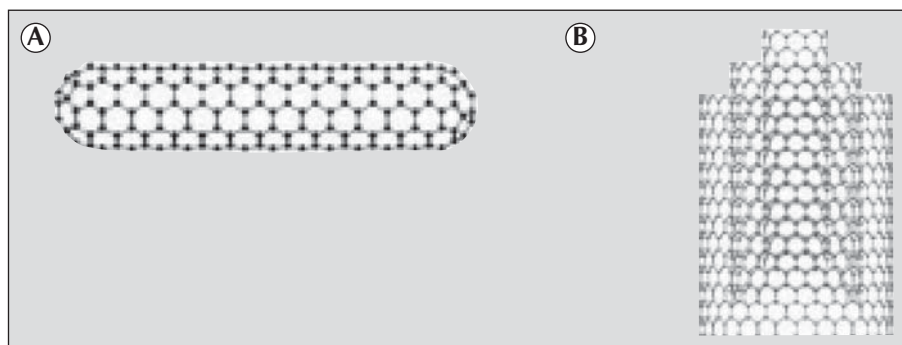


Figure 1. Différents types de nanotubes de carbone [49].

Figure 1. Different types of carbon nanotubes [49].

A) nanotube monoparoi (SWNT), extrémités fermées ; B) nanotube multiparoi (MWNT), extrémités ouvertes.
A) *single-wall nanotube (SWNT), with closed ends*; B) *multi-wall nanotube (MWNT), with open ends*.

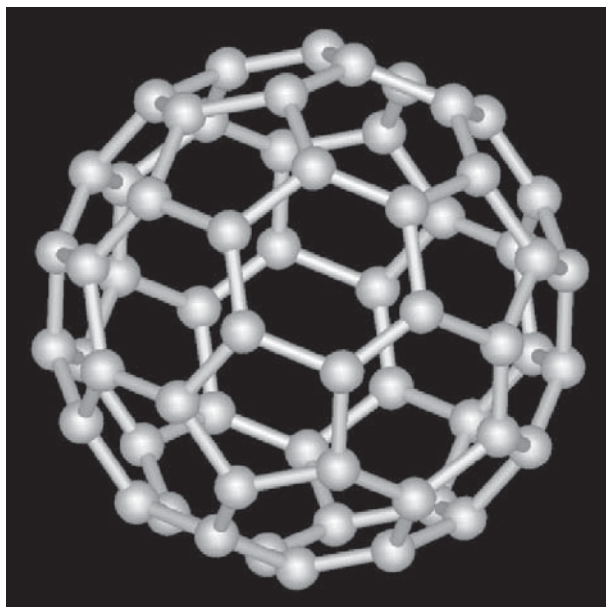


Figure 2. Fullerène C₆₀ [50].

Figure 2. Fullerene C₆₀ [50].

tions d'ores et déjà sur le marché concernent, par exemple, leur intégration dans des articles de sport tels que des battes de baseball et des cadres de vélo, des écrans plats prototypes, des pneumatiques ou encore des carrosseries de voiture.

À ce jour, plus de dix pays sont producteurs de NTC, avec plus de 15 firmes aux États-Unis [20] (figure 3). En 2003, les SWNT et les MWNT atteignaient une production mondiale de 2 954 kg [21]. Les estimations réalisées en 2004 montraient que

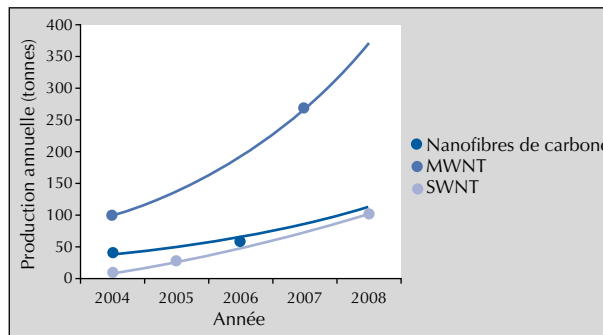


Figure 4. Estimation de la production annuelle de nanotubes de carbone (d'après [22, 23]).

Figure 4. Estimation of the annual production of carbon nanotubes (from [22, 23]).

MWNT : multi-walled carbon nanotubes, nanotube de carbone multiparois ; SWNT: single-walled carbon nanotube, nanotube de carbone monoparois.

cette production ne cessait de croître (figure 4). La production actuelle (majoritairement des MWNT) est estimée aux alentours d'une centaine de tonnes par an [22, 23]. Les chiffres réels de production actuelle semblent peu disponibles, probablement en raison de la confidentialité commerciale. Le marché des NTC est estimé atteindre, en 2020, environ dix milliards de dollars américains [24].

En raison de leurs nombreuses applications et recherches sur de nouvelles méthodes de synthèse, les conséquences de leur production, utilisation et abandon en fin de vie en termes de risque pour la santé humaine et l'environnement constituent une réelle préoccupation de nos sociétés industrialisées. La figure 5 illustre les différentes voies d'exposition possibles pour les composants biologiques des écosystèmes, y compris

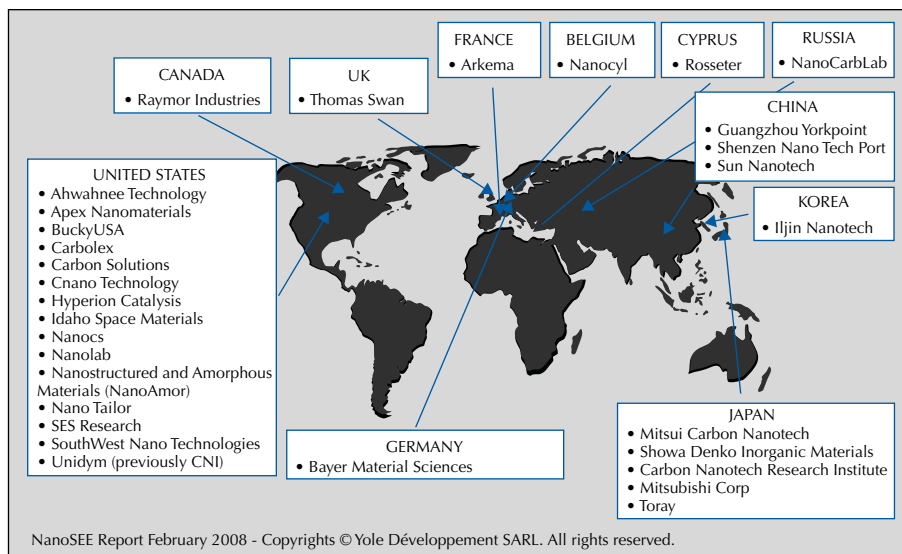


Figure 3. Exemples de pays producteurs de nanotubes de carbone (NTC) [20].

Figure 3. Examples of countries producing carbon nanotubes (CNT) [20].

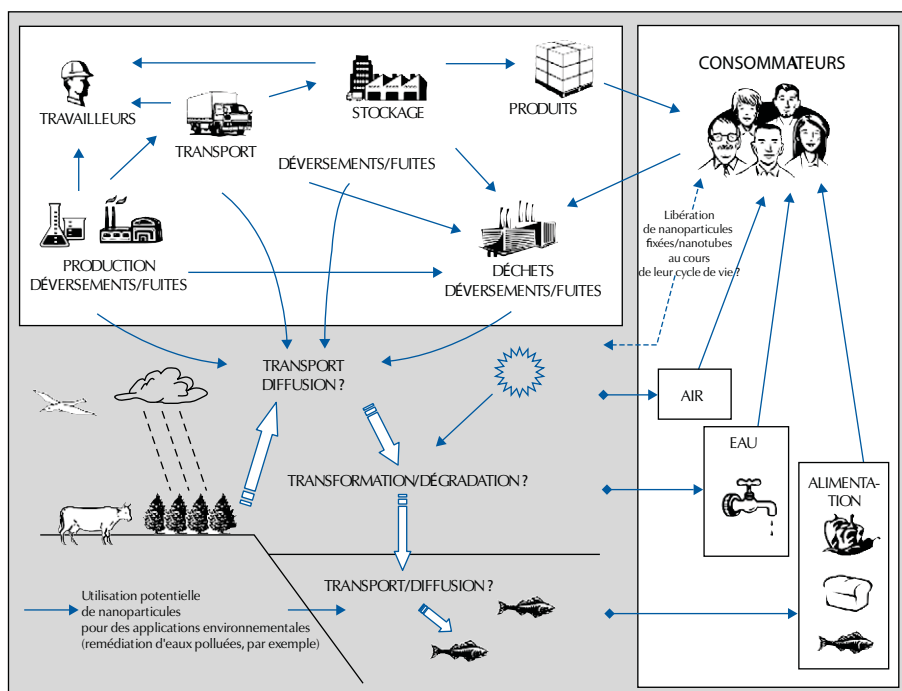


Figure 5. Voies possibles d'exposition aux nanotubes et nanoparticules en fonction de leurs production et application (d'après [23], adapté de [51]).

Figure 5. Possible exposure pathways of nanotubes and nanoparticles as a function of their production and application (from [23], adapted from [51]).

l'homme. Les études réalisées à ce jour sur la toxicité des NTC indiquent que leur innocuité n'est pas démontrée [25-28].

Si la toxicité des NTC est étudiée dans le domaine de la santé humaine, avec pour preuve un certain nombre de publications disponibles à ce jour sur des études *in vitro*, la bibliographie dénote incroyablement par ses lacunes au niveau de leur impact potentiel sur les écosystèmes et sur les espèces qui les peuplent. Or, il paraît raisonnable d'envisager la dissémination des NTC dans l'environnement à chacune des étapes de leur cycle de vie et, par conséquent, d'en étudier les risques sur la composante biologique des écosystèmes et, notamment, des milieux réceptacles et « concentrateurs » de pollution tels que le compartiment aquatique (figure 6).

Connaître l'impact des NTC dans l'environnement nécessite de répondre à certaines interrogations concernant les quantités de NTC éventuellement rejetées dans l'environnement, leur distribution au sein des différents compartiments (air, eau, sol), leur(s) lieu(x) d'accumulation préférentielle, leurs conditions de persistance ou de dégradation dans les différents milieux, et enfin leur écotoxicité potentielle [29].

État de l'art

À ce jour, peu d'études relevant réellement de l'écotoxicologie sont disponibles à notre connaissance. Parmi elles, la plupart concernent les fullerènes ou C_{60} – molécules composées de 60 atomes de carbone attachés les uns aux autres sous forme de

ballon de football (figure 2). Ces études mettent en évidence l'ingestion des C_{60} et leur toxicité associée à divers organismes modèles : chez les crustacés d'eau douce (*Daphnia magna* et *Hyalella azteca*), les copépodes marins et poissons (*Pimephales promelas*, *Oryzias latipes*, *Danio rerio*, *Micropterus salmoides*) [30-36]. Les travaux concernant l'écotoxicologie des NTC en particulier sont encore très peu nombreux (tableau 1). Une étude montre l'absence d'effets chez les plantes supérieures cultivées en présence de MWNT (radis, colza, ivraie, laitue, blé, concombre) en termes de germination des graines et de croissance racinaire [37]. Une autre étude s'intéresse à l'absorption des MWNT et SWNT chez le ver de terre *Eisenia foetida* [38]. Ces auteurs suggèrent que les NTC détectés chez les organismes, en quantité moindre que le contrôle pyrène, n'ont pas été absorbés dans les tissus des organismes mais sont associés aux particules de sol ingérées et présentes dans l'intestin des organismes. Enfin, quelques autres études sont disponibles et traitent des effets des SWNT (bruts ou modifiés) et DWNT (bruts) chez divers organismes aquatiques. Petersen *et al.* [39] mettent en évidence, chez le ver *Lumbricus variegatus*, la présence de SWNT associés aux particules de sédiment ingérées dans l'intestin sans pour autant démontrer leur absorption dans les tissus. Roberts *et al.* [40] montrent, chez le crustacé d'eau douce *D. magna*, l'ingestion de SWNT recouverts de lysophospholipides et enregistrent une mortalité associée aux fortes concentrations. Templeton *et al.* [41] montrent, chez le copépode estuarien *Amphiascus tenuiremis*, une augmentation

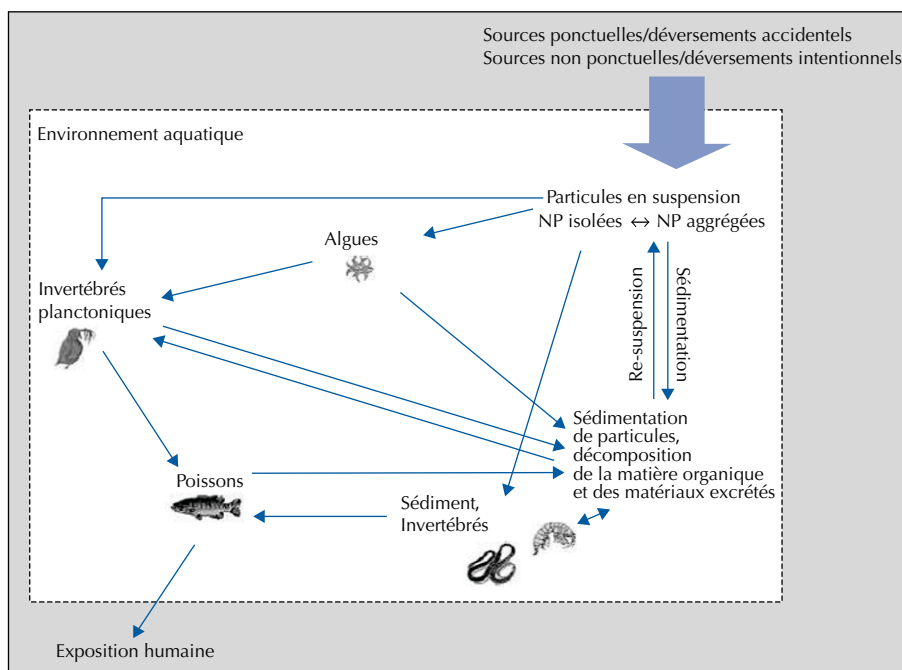


Figure 6. Voies possibles d'exposition dans le compartiment aquatique (d'après [52]).

Figure 6. Possible exposure pathways in the aquatic compartment (from [52]).

de la mortalité ainsi qu'une réduction du taux de fertilisation selon les mélanges de SWNT utilisés. Récemment, Kennedy *et al.* [42] mettent en évidence, chez le cladocère *Ceriodaphnia dubia* exposé en présence de MWNT bruts, une diminution de la viabilité non observée en présence de ces mêmes MWNT fonctionnalisés. Ils observent également, chez les amphipodes *Leptocheirus plumulosus* et *H. azteca* exposés *via* le sédiment, que la mortalité augmente avec la diminution de la taille des particules de sédiment, bien que cette mortalité soit plus faible dans le cas d'exposition aux MWNT bruts qu'au noir de carbone et au charbon actif. Cheng *et al.* [43] mettent en évidence, chez le poisson zèbre *D. rerio*, un retard à l'éclosion des œufs après exposition à des DWNT. Smith *et al.* [44] observent, chez la truite *Onchorhynchus mykiss* exposée à des SWNT, en présence de SDS, des effets toxicologiques respiratoires divers et des pathologies branchiales (hyperventilation, sécrétion de mucus), neuronales et hépatiques (corps apoptotiques, division cellulaire anormale). Enfin, les deux dernières études publiées concernent les effets de DWNT bruts chez les larves de l'amphibien : i) axolotl (*Ambystoma mexicanum*) chez qui aucun signe de toxicité et de génotoxicité n'a été mis en évidence, malgré l'ingestion massive de DWNT [45] ; ii) xénope (*Xenopus laevis*) chez qui, si mortalité et retard de croissance ont été mesurés aux fortes concentrations de DWNT et associés à leur ingestion massive [46], aucune génotoxicité n'est observée.

Dans la plupart des cas, les NTC étudiés sont peu ou pas caractérisés d'un point de vue physico-chimique. Or, l'évaluation des risques éventuels liés à la présence des NTC dans l'environnement est intimement associée à la caractérisation physico-chimique systématique de chacun des types de NTC étudiés.

Les NTC présentent des morphologies différentes (nombre de parois, de diamètres, de défauts de structure, de catalyseurs résiduels) et une chimie de surface potentiellement très différente, y compris pour un même type de NTC qu'il soit brut, dispersé ou coexposé avec un contaminant de référence. L'un des problèmes majeurs pour l'interprétation des travaux publiés découle de la méconnaissance des échantillons étudiés et/ou de leur trop grande diversité. De même, la comparaison des résultats entre les différentes études n'est pas rigoureuse dans la mesure où les NTC étudiés sont tous différents, et que leur toxicité éventuelle est liée à leur méthode de synthèse (nature du catalyseur résiduel notamment) et leur pureté, leurs caractéristiques physiques telles que les dimensions (longueur, diamètre), la morphologie, le nombre de feuillets (SW, MW), la chimie de surface, etc. La complexité de ces questions nécessite de combiner plusieurs approches, écotoxicologie et chimie, notamment dans les recherches effectuées.

Dans certains cas, les NTC sont déposés dans les milieux d'exposition suivant une agitation magnétique ou après sonication, pouvant entraîner une coupure [47] ou une oxydation [48] non contrôlée des NTC. Les concentrations étudiées et les durées d'exposition sont également différentes d'un organisme à l'autre, empêchant la comparaison de leurs effets. Cependant, une valeur de LOEC¹ à 10 mg/L est mise en évidence chez différents organismes aquatiques [40, 41, 46]. Les concentrations étudiées dans les différents travaux publiés sont le plus souvent élevées (jusqu'à 1 000 mg/L [45] et 2 000 mg/L [37]) en comparaison avec les

¹ LOEC : *Lowest observed effect concentration*, concentration la plus faible ayant un effet décelable.

Tableau 1. Études réalisées sur les nanotubes de carbones (NTC) dans le domaine de l'écotoxicologie.

Table 1. Ecotoxicological studies of carbon nanotubes.

	Espèces biologiques	Types de NTC et mode d'exposition	Concentrations étudiées	Effets observés ou paramètres mesurés	Références
Plantes	Radis, <i>Raphanus sativu</i> ; colza, <i>Brassica napus</i> ; ivraie, <i>Lolium perenne</i> ; laitue, <i>Lactuca sativa</i> ; concombre, <i>Cucumis sativus</i> ; maïs <i>Zea may</i>	MWNT	20, 200, 2 000 mg/L	Germination des graines et croissance racinaire non affectées	[37]
Invertébrés	Annélide oligochète terrestre, <i>Eisenia foetida</i>	C ¹⁴ -MWNT C ¹⁴ -SWNT	0,03 mg/g de sol sec 0,3 ou 0,03 mg/g de sol sec	Facteur de bioaccumulation deux fois plus faible que le témoin (pyrène). Les NTC sont présents dans l'intestin et associés aux particules de sol ingérées. Il n'est pas démontré d'absorption des NTC par les tissus.	[38]
	Annélide oligochète d'eau douce, <i>Lumbriculus variegatus</i>	C ¹⁴ -MWNT C ¹⁴ -SWNT	0,37 et 0,037 mg/g 0,03 et 0,003 mg/g de sédiment sec	Facteur de bioaccumulation plus faible que le témoin (pyrène). Les NTC sont présents dans l'intestin et associés aux particules de sédiment ingérées. Il n'est pas démontré d'absorption des NTC par les tissus.	[39]
	Daphnie, <i>Daphnia magna</i>	SWNT en présence de lysophosphatidyl choline	2,5, 5, 10 et 20 mg/L	Ingestion de SWNT recouvertes de lysophospholipide. Les daphnies sont capables de modifier les NTC en éliminant les lysophospholipides de couverture. Cent pour cent de mortalité après 48 heures à 20 mg/L. Quatre-vingt-cinq pour cent de mortalité après 96 heures à 20 mg/L.	[40]
	Copépode estuarien, <i>Amphiascus tenuiremi</i>	SWNT	0,58, 0,97, 1,6 et 10 mg/L	Augmentation de la mortalité. Réduction du taux de fertilisation selon les mélanges de NTC utilisés. Réduction du succès de développement des nauplius.	[41]
	Amphipodes (sédiment), <i>Hyalella azteca</i> , <i>Leptocheirus plumulosus</i>	MWNT bruts MWNT-OH MWNT-COOH Stabilisés en présence de matière organique	0,4, 1,1, 3,3, 9,9 et 30,0 % de chaque type de MWNT dans le sédiment (poids sec w/w) pour <i>H. azteca</i> et <i>L. plumulosus</i>	Ingestion de MWNT bruts, hydroxylés et carboxylés pouvant entraîner mortalité et immobilisation <i>C. dubia</i> EC50 à 48 heures = 50,9 MWNT bruts	[42]
	Cladocères (colonne d'eau), <i>Ceriodaphnia dubia</i>	MWNT bruts MWNT-OH MWNT-COOH Stabilisés en présence de matière organique	32 et 120,2 mg/L de MWNT-OH, 39,5 mg/L de MWNT bruts et 88,9 mg/L de MWNT-COOH pour <i>C. dubia</i>		
Vertébrés	Poisson zèbre, <i>Danio rerio</i>	DWNT bruts SWNT bruts	20, 60, 120, 240 et 360 mg/L	Retard à l'éclosion des œufs à partir de 120 mg/L (SWNT) et 240 mg/L (DWNT)	[43]

Tableau 1 (suite).

Espèces biologiques	Types de NTC et mode d'exposition	Concentrations étudiées	Effets observés ou paramètres mesurés	Références
Poisson truite, <i>Onchorhynchus mykiss</i>	SWNT en présence de SDS	0,1, 0,5 et 0,25 mg/L	Effets toxicologiques respiratoires, pathologies branchiales et neuronales, atteintes hépatiques <i>via</i> la formation de corps apoptotiques, division cellulaire anormale, élévation du taux de ventilation et sécrétion de mucus, augmentation de l'activité Na ⁺ L ⁺ -ATPasique dans les branchies et l'intestin, diminution de l'acide thiobarbiturique dans le cerveau, les branchies et le foie, augmentation du niveau total de glutathion dans les branchies et le foie.	[44]
Amphibien Axololt, <i>Ambystoma mexicanum</i>	DWNT bruts	1, 10, 100, 125, 250, 500 et 1 000 mg/L	Aucun signe de toxicité aiguë (mortalité, croissance) ni de génotoxicité (induction de micronoyau) n'a été mis en évidence, malgré l'ingestion massive des NTC par les larves.	[45]
Amphibien Xénope, <i>Xenopus laevis</i>	DWNT bruts	10, 100, 500 mg/L	Mortalité et retard de croissance ont été mesurés aux fortes concentrations de DWNT et associés à l'ingestion massive de DWNT. Pas de génotoxicité associée (induction de micronoyaux).	[46]

MWNT : *multi-walled carbon nanotubes*, nanotube de carbone multiparois ; SWNT : *single-walled carbon nanotube*, nanotube de carbone monoparois ; DWNT : *double-walled carbon nanotubes*, nanotube de carbone double paroie ; NTC : nanotube de carbone.

concentrations de xénobiotiques présents dans l'environnement et classiquement étudiées. Les fortes concentrations pourraient correspondre à des situations de contaminations ponctuelles (en cas de déversement accidentel sur un site de production par exemple). À ce jour, il est très difficile d'évaluer les concentrations de NTC qui pourraient se trouver dans l'environnement et qui pourraient être qualifiées de réalistes d'un point de vue environnemental. Les concentrations des xénobiotiques classiques (solubles ou insolubles dans l'eau) sont plus faciles à déterminer à l'aide de techniques analytiques fiables et souvent standardisées. *A contrario*, aucune méthode valable pour quantifier les NTC dans un milieu naturel n'est disponible à ce jour. De plus, la nature et la forme sous laquelle les NTC seraient trouvés dans les milieux naturels restent encore inconnues : NTC bruts, NTC associés à des particules organiques et/ou inorganiques, NTC en état de dispersion, isolés ou agrégés, etc.

Les données écotoxicologiques disponibles à ce jour, relativement dispersées, ne permettent pas de répondre globalement à une des premières questions qui se pose dans le cadre de l'évaluation des impacts des NTC sur le milieu aquatique : les outils préexistants sont-ils adaptés à la mesure des effets écotoxiques potentiels de ces nouveaux matériaux dans l'environnement ? Dans ce contexte, un des objectifs devrait consister à tenter de

répondre à cette question en exposant des organismes choisis, en conditions expérimentales normalisées, au sein de batteries d'essais utilisées dans le cadre d'une démarche d'évaluation du risque de substances chimiques (de type REACH²). Cette démarche d'évaluation du risque constituerait une première avancée vers un outil d'aide à la décision en termes de gestion environnementale pour estimer rapidement l'écotoxicité potentielle des NTC.

Conclusion

Cette synthèse bibliographique montre que si les effets des NTC sont largement étudiés en santé humaine (études *in vitro*), il n'en est pas de même en ce qui concerne les effets sur l'environnement pour lesquels les études écotoxicologiques sont encore rares. Pourtant, en raison de leur production et utilisations massives et de leur dissémination potentielle dans les différents compartiments des écosystèmes, la question de l'éventuel

² REACH : Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals.

impact des NTC paraît légitime. De plus, les résultats des études écotoxicologiques disponibles montrent que les NTC étudiés ne sont pas tous exempts de toxicité selon leur nature et leurs caractéristiques physico-chimiques, ainsi que selon les organismes

exposés. Globalement, les études montrent que les NTC sont ingérés par les organismes ; à ce titre, leur dissémination et transport dans l'environnement nécessitent une vigilance accrue en termes d'évaluation du risque environnemental.

1. Ball P. Roll up for the revolution. *Nature* 2001 ; 414 : 142-4.
2. Jensen A, Hauptmann JR, Nygard J, Sadowski J, Lindelof PE. Hybrid devices from single wall nanotubes epitaxially grown into a semiconductor heterostructure. *Nano Lett* 2004 ; 4 : 349-52.
3. Ajayan PM, Charlier JC, Rinzler AG. Carbon nanotubes: From macromolecules to nanotechnology. *Proc Natl Acad Sci* 1999 ; 96 : 14199-200.
4. De Jonge N, Bonard JM. Carbon nanotube electron sources and applications. *Philos Transact Ser A Math Phys Eng Sci* 2004 ; 362 : 2239-66.
5. Bianco A, Kostarelos K, Partidos CD, Prato M. Biomedical applications of functionalised carbon nanotubes. *Chem Commun* 2005 ; 57 : 1-7.
6. Balani K, Anderson R, Laha T, et al. Plasma-sprayed carbon nanotube reinforced hydroxyapatite coating and their interaction with human osteoblast *in vivo*. *Biomaterials* 2007 ; 28 : 618-24.
7. Xu ZP, Zeng QH, Lu GQ, Yu AB. Inorganic nanoparticles as carriers for efficient cellular delivery. *Chem Eng Sci* 2006 ; 61 : 1027-40.
8. Portet C, Taberna PL, Simon P, Flahaut E. *J Electrochem Soc* 2006 ; 153 : A649-A653.
9. Franckowiak E, Beguin F. Electrochemical storage of energy in carbon nanotube sand nanostructured carbons. *Carbon* 2002 ; 40 : 1775-87.
10. Ericson LM, Fan H, Peng H, et al. Macroscopic, neat, single-walled carbon nanotube fibers. *Science* 2004 ; 305 : 1447-50.
11. Tai NH, Yeh MK, Liu JH. Enhancement of the mechanical properties of carbon nanotubes/phenolic composites using a carbon nanotube network as the reinforcement. *Carbon* 2004 ; 42 : 2774-7.
12. Ogasawara T, Ishida Y, Ishikawa T, Yokota R. Characterization of multi-walled carbon nanotube/phenylethynyl terminated polyimide composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2004 ; 35 : 67-74.
13. Gojny FH, Wichmann MHG, Köpke U, Fiedler B, Schulte K. Carbon nanotubes reinforced epoxy composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content. *Compos Sci Technol* 2004 ; 64 : 2363-71.
14. Miyagawa H, Misra M, Mohanty AK. Mechanical properties of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites. *J Nanosci Nanotechnol* 2005 ; 5 : 1593-610.
15. Peigney A, Laurent C, Flahaut E, Rousset A. Carbon nanotubes in novel ceramic matrix nanocomposites. *Ceram Int* 2000 ; 26 : 677-83.
16. Flahaut E, Peigney A, Laurent C, Marlière C, Chastel F, Rousset A. Carbon nanotube-metal-oxide nanocomposites: microstructure, electrical conductivity and mechanical properties. *Acta Mater* 2000 ; 48 : 3803-12.
17. Peigney A, Flahaut E, Laurent C, Chastel F, Rousset A. Aligned carbon nanotubes in ceramic-matrix nanocomposites prepared by high-temperature extrusion. *Chem Phys Lett* 2002 ; 352 : 20-5.
18. Barrau S, Demont P, Peigney A, Laurent C, Lacabanne C. Effect of palmitic acid on the electrical conductivity of carbon nanotubes-epoxy resin composites. *Macromolecules* 2003 ; 36 : 5187-94.
19. Datsyuk V, Guerret-Piécourt C, Dagréou S, et al. Double walled carbon nanotube/polymer composites *via in situ* nitroxide mediated polymerization of amphiphilic block copolymers. *Carbon* 2005 ; 43(4) : 873-6.
20. NanoSEE. 2008. *Nanomaterials industry status and expected evolution*. Rapport février 2008. Lyon: Yole Développement SARL. www.yole.fr/pagesAn/products/Report_sample/NanoSEE_nano_material_market_report.pdf.
21. Borm PJA, Robbins D, Haubold S, et al. The potential risks of nanomaterials: a review carried out for ECETOC. *Part Fibre Toxicol* 2006 ; 3-11.
22. Cientifica. 2004 *Nanotubes Report*. London : Cientifica, sd. www.cientifica.com/html/docs/Nanotubes%202004_ExSum.pdf.
23. Royal Society & The Royal Academy of Engineering (RSRAE). *Nanosciences and nanotechnologies. Opportunities and uncertainties*. London : RSRAE, 2004. www.nanotec.org.uk/report/Nano%20report%202004%20fin.pdf.
24. Brown J. 2006. Installation of Raymor's high-capacity single-walled carbon nanotubes production unit completed: Operations begin. www.specialchem4polymers.com/resources/latest/displaynews.aspx?id=2470&s398383_102_2470=nanotubes+.
25. James JT, McCluskey R, Arepalli S, Hunter RL. A review of carbon nanotube toxicity and assessment of potential occupational and environmental health risks. *Crit Rev Toxicol* 2006 ; 36 : 189-217.
26. Smart SK, Cassady AI, Lu GQ, Martin DJ. The biocompatibility of carbon nanotubes. *Carbon* 2006 ; 44 : 1034-104.
27. Oberdörster G, Stone V, Donaldson K. Toxicology of nanoparticles: a historical perspective. *Nanotoxicology* 2007 ; 1 : 2-25.
28. Helland A, Wick P, Koehler A, Schmid K, Som C. Reviewing the environmental and human health knowledge base of carbon nanotubes. *Env Health Persp* 2007 ; 115 : 1125-31.
29. Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail (Afsset). *Les nanomatériaux : effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement*. Afsset : Maisons-Alfort, 2006.
30. Oberdörster E, Zhu SQ, Blickley TM, McClellan-Green P, Haasch ML. Ecotoxicology of carbon-based engineered nanoparticles: effects of fullerene (C₆₀) on aquatic organisms. *Carbon* 2006 ; 44 : 1112-20.
31. Zhu S, Oberdörster E, Haasch ML. Toxicity of an engineered nanoparticle (fullerene, C₆₀) in two aquatic species, *Daphnia* and fathead minnow. *Mar Environ Res* 2006 ; 62(Suppl) : S5-9.
32. Lovren SB, Strickler JR, Klaper R. Behavioral and physiological changes in *Daphnia magna* when exposed to nanoparticle suspensions (titanium dioxide, nano-C₆₀, and C₆₀H_xC₇₀H_x). *Environ Sci Technol* 2007 ; 41 : 4465-70.
33. Lovren SB, Klaper R. *Daphnia magna* mortality when exposed to titanium dioxide and fullerene (C₆₀) nanoparticles. *Environ Toxicol Chem* 2006 ; 25 : 1132-7.
34. Oberdörster E. Manufactured nanomaterials (Fullerenes, C₆₀) induce oxidative stress in the brain of juvenile largemouth bass. *Environ Health Perspec* 2004 ; 112 : 1058-62.
35. Zhu X, Zhu L, Li Y, Duan Z, Chen W, Alvarez PJ. Developmental toxicity in zebrafish (*Danio rerio*) embryos after exposure to manufactured nanomaterials: buckminsterfullerene aggregates (nC₆₀) and fullerol. *Environ Toxicol Chem* 2007 ; 26 : 976-9.

36. Usenko CY, Harper SL, Tanguay RL. Fullerene C₆₀ exposure elicits an oxidative stress response in embryonic zebrafish. *Toxicol Appl Pharmacol* 2008 ; 229 : 44-55.
37. Lin D, Xing B. Phytotoxicity of nanoparticles: inhibition of seed germination and root growth. *Environ Pollut* 2007 ; 150 : 243-50.
38. Petersen EJ, Huang Q, Weber W. Bioaccumulation of radio-labeled carbon nanotubes by *Eisenia foetida*. *Environ Sci Technol* 2008 ; 42 : 3090-5.
39. Petersen EJ, Huang Q, Weber WJ. Ecological uptake and depuration of carbon nanotubes by *Lumbriculus variegatus*. *Environ Health Perspect* 2008 ; 116 : 496-500.
40. Roberts AP, Mount AS, Seda B, et al. *In vivo* biomodification of lipid-coated carbon nanotubes by *Daphnia magna*. *Environ Sci Technol* 2007 ; 41 : 3025-9.
41. Templeton RC, Lee Ferguson P, Washburn KM, Scrivens WA, Chandler GT. Life-cycle effects of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) on an Estuarine Meiobenthic Copepod. *Environ Sci Technol* 2006 ; 40 : 7387-93.
42. Kennedy AJ, Hull MS, Steevens JA, et al. Factors influencing the partitioning and toxicity of nanotubes in the aquatic environment. *Environ Toxicol Chem* 2008 ; 27 : 1932-41.
43. Cheng J, Flahaut E, Cheng SH. Effect of carbon nanotubes on developing zebrafish (*Danio rerio*) embryos. *Environ Toxicol Chem* 2007 ; 26 : 708-16.
44. Smith CJ, Shaw BJ, Handy RD. Toxicity of single walled carbon nanotubes on rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*): respiratory toxicity, organ pathologies, and other physiological effects. *Aquat Toxicol* 2007 ; 82 : 94-109.
45. Mouchet F, Landois P, Flahaut E, Pinelli E, Gauthier L. Assessment of the potential *in vivo* ecotoxicity of double-walled carbon nanotubes (DWNTs) in water, using the amphibian *Ambystoma mexicanum*. *Nanotoxicology* 2007 ; 1 : 149-56.
46. Mouchet F, Landois P, Sarreméjean E, et al. Characterisation and *in vivo* ecotoxicity evaluation of double-wall carbon nanotubes in larvae of the amphibian *Xenopus laevis*. *Aquat Toxicol* 2008 ; 87 : 127-37.
47. Heller DA, Barone PW, Strano MS. Sonication-induced changes in chiral distribution: a complication in the use of single-walled carbon nanotube fluorescence for determining species distribution. *Carbon* 2005 ; 43 : 651-3.
48. Stathopoulos PB, Scholz GA, Hwang YM, Rumfeldt JAO, Lepock JR, Meiering EM. Sonication of proteins causes formation of aggregates that resemble amyloid. *Protein Sci* 2007 ; 13 : 3017-27.
49. Sciences Physiques États-Unis. Nanosciences, microélectronique, matériaux. Mission pour la science et la technologie. *Synthèse des nanotubes de carbone. Recherche et production industrielle aux États-Unis*. 2006.
50. Wikipedia. Fullerene C60 ball and stick created from a PDB using Piotr Rotkiewicz's. www.pirx.com/iMol/iMol.{{gfdl}} Source: English Wikipedia, original upload 2 February 2005 by IMeowbot.
51. Institut national pour les ressources et l'environnement, Japon (INRE). www.nire.go.jp/eco_tec_e/youka_e.htm.
52. Baun A, Hartman NB, Grieger K. Ecotoxicity of engineered nanoparticles to aquatic invertebrates: a brief review and recommendations for future toxicity testing. *Ecotoxicology* 2008 ; 17 : 387-95.