

Flux de nanoparticules de TiO₂ dans des petits bassins versant.

Jialan Wang^{1,2}, Enrica Alasonati², Alexandre Gélabert¹, Paola Fisicaro², Marc F. Benedetti^{1,*}

¹Institut de Physique du Globe de Paris, Université Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, UMR 7154 CNRS, Paris.

²Département Biomédical et Chimie Inorganique, Direction Métrologie Scientifique et Industrielle, Laboratoire national de métrologie et d'essais, Paris

* benedetti@ipgp.fr

Résumé

Selon des estimations récentes, il est attendu une augmentation de la production mondiale de nanoparticules fonctionnalisées pouvant atteindre 58000 t/an en 2020. Il apparaît donc inévitable qu'une proportion significative de nanoparticules manufacturées soit disséminée dans les milieux naturels, et puisse à terme impacter les écosystèmes. Plusieurs études ont calculé les flux théoriques de nanoparticules dans l'environnement, révélant l'existence de concentrations potentiellement problématiques pour plusieurs compartiments. Cependant, ces scénarios sont très difficilement confirmés par des observations sur le terrain du fait des difficultés propres à la détection de ces nano-objets et de la complexité des milieux naturels. Le travail présenté ici a pour but de mettre en avant l'utilisation de techniques de quantification originales de nanoparticules dans le bassin de la Seine. En particulier, la technique de spICPMS (single counting of particles by ICPMS) appliquée à la détection de Nano-TiO₂ a permis de détecter et de quantifier leur présence dans des eaux drainant trois zones à occupations de sol contrastées (urbain, agricole et forestier) du bassin de la Seine. Les résultats obtenus au cours des campagnes de prélèvement effectuées sur une année montrent des concentrations en nombre de nanoparticules et une répartition en masse différente pour ces trois types d'occupation de sol. Les informations obtenues permettent d'affiner notre compréhension de la contribution de ces trois grands types de sources aux flux de nanoparticules dans le bassin de la Seine, en s'appuyant sur des bassins versants très bien caractérisés du point de vue physico-chimique.

Points clefs

- ✓ *Le bassin versant urbain n'a pas la plus grande concentration de Nano-TiO₂*
- ✓ *La phase dissoute est négligeable sur les trois bassins versants*
- ✓ *Les taux d'exportation de Nano-TiO₂ sont comparables à ceux de l'arsenic*

Introduction

Depuis le début des années 2000, les progrès en chimie de synthèse ont permis le développement de nanoparticules manufacturées (NPs), particules métalliques ou organiques ayant ses trois dimensions inférieures à 100 nm. Les NPs sont aujourd'hui présentes dans pratiquement tous les produits industriels. Ceci est notamment dû à leur petite taille qui leur confère une grande surface spécifique, une très grande réactivité et des propriétés particulières (Radad et al., 2012). Ces caractéristiques ont résulté en une production intensive de ces matériaux depuis une vingtaine d'années et leur utilisation se développe aujourd'hui vers de nouvelles applications innovantes (Moritz and Geszke-Moritz, 2013). Avec une production annuelle estimée à 260000-309000 tonnes en 2010 (Keller and Lazareva, 2013), il apparaît inévitable qu'une proportion significative de ces NPs manufacturées soit disséminée dans les milieux naturels (Boxall et al., 2007), puisse à terme impacter les écosystèmes, et résulter en une exposition à l'homme, soulevant alors de nombreuses inquiétudes sociétales.

Etant donné le manque de techniques appropriées pour leur détection directe dans les systèmes naturels, de nombreuses études se sont consacrées à la construction de scénario d'évaluation de risque. En particulier, des approches basées sur des stratégies de modélisation des flux de nanoparticules dans différents compartiments environnementaux ont été développées (Gottschalk et al., 2013) ; (Keller and Lazareva, 2013). Ces études montrent que les masses d'eau constituent des vecteurs de dissémination des nanoparticules, et soulignent l'existence de concentrations potentiellement problématiques dans certains milieux clés, notamment les sols qui constituent des compartiments d'accumulation privilégiés. Cependant ces scénarios sont en grande partie basés sur les connaissances du cycle de vie des métaux dissous et colloïdes et ne sont donc pas totalement spécifiques aux NPs. De plus, il s'avère difficile de prédire le comportement de ces nanomatériaux dans la mesure où ces objets présentent des propriétés différentes de celles des matériaux micrométriques ou éléments dissous correspondants (Auffan et al., 2009 ; Waychunas and Zhang, 2008), rendant nécessaires les études spécifiques aux NPs au contact des matrices environnementales. C'est par exemple le cas de l'or ou l'argent, deux métaux assez inertes qui deviennent respectivement un excellent catalyseur ou un bactéricide très puissant sous forme nanoparticulaire (Barnard, 2006). Ainsi les scénarios de diffusion et transformations de NPs dans les milieux environnementaux doivent être largement affinés par des études spécifiques aux interactions NPs – composants des systèmes naturels afin de prédire leur impact sur l'environnement.

Pourtant, peu d'études décrivent le comportement des NPs dans des systèmes complexes que sont les écosystèmes, et à l'heure actuelle il n'existe pas réellement de consensus dans la communauté scientifique quand à leur devenir une fois disséminée dans l'environnement. Ceci est en partie la conséquence de nombreux verrous expérimentaux et analytiques, propres aux NPs du fait de leur petite taille et leur réactivité particulière, mais aussi du fait de la complexité du milieu naturel. Notamment, des difficultés de caractérisation de leur état d'agrégation ou leur dissolution, des mises en solution complexes dans les milieux expérimentaux représentatifs du milieu naturel, ou encore une détection extrêmement difficile ont pour conséquences que la plupart des travaux menés sur les NPs sont effectués à des concentrations beaucoup trop élevées ou dans des milieux trop simplifiés pour être directement extrapolables aux milieux naturels.

Pour contourner ces difficultés, il est donc nécessaire de développer des stratégies analytiques originales permettant de comprendre et d'estimer la réactivité des NPs au contact des éléments clés des milieux naturels, ceci avec une résolution spatiale suffisamment fine pour aller sonder les interfaces environnementales.

Le dioxyde de titane (TiO₂) est naturellement présent dans les minéraux comme le rutile (TiO₂) et l'ilménite (FeTiO₃) présents dans les roches et les sols, avec un stock mondial abondant (Cornu et Neal, 1999). En raison de sa blancheur, de sa grande opacité et de sa résistance à la corrosion, le TiO₂ micro-particulaire (et au-delà) est largement utilisé depuis le début du XXe siècle en tant que pigments blancs dans les peintures, les papiers et les plastiques. En raison des avancées décisives de la recherche sur le TiO₂ et de la révolution des nanotechnologies, le nano-TiO₂ est de plus en plus appliqué dans d'autres domaines (Sang et al., 2014). Les applications comprennent les aliments, les cosmétiques, l'énergie solaire, l'assainissement de l'environnement, par exemple. Le nano-TiO₂ est considéré comme le nanomatériau le plus fabriqué (39 000

tonnes en 2014) et sa production devrait augmenter de manière exponentielle au moins d'ici 2025 (Robichaud et al., 2009).

Le nano-TiO₂ incorporé autour de nous risque très probablement d'être rejeté pendant ou après son utilisation dans les écosystèmes. Par exemple, des rejets de peintures extérieures (Kaegi et Boller, 2008), de textiles pendant le lavage (Windler et al., 2012) et de crèmes solaires (Gondikas et al., 2014) ont été signalés dans des eaux de laboratoire ou provenant de décharges de construction et de démolition (Kaegi et al., 2017). En outre, le TiO₂ en tant qu'additif alimentaire courant (E171) peut être trouvé dans de nombreux produits alimentaires, tels que les bonbons, les chocolats, les chewing-gums, les soupes, les noix, le lait et les yaourts. Une exposition typique de TiO₂ alimentaire chez un adulte américain est estimée à 0,2-0,7 mg / kg / jour (Weir et al., 2012) et peut être rejetée sous forme d'excréments dans les eaux usées. En effet, la plupart de ces TiO₂ rejetés aboutiront dans les stations d'épuration des eaux usées, où l'efficacité de l'élimination peut atteindre 96% (Kiser et al., 2009 ; Polesel et al., 2018 ; Westerhoff et al., 2011). Cependant, la présence de nano TiO₂ (4-30 nm) dans les effluents après traitement est toujours identifiée au niveau de µg L⁻¹ (Westerhoff et al., 2011). Ces études démontrent que le nano-TiO₂ a déjà pénétré et continue de pénétrer nos écosystèmes aquatiques. Il est donc primordial d'évaluer le risque potentiel pour l'écosystème par bioaccumulation, ainsi que pour l'homme.

Pour étudier leur devenir et leur écotoxicité en milieu aquatique, des mesures quantitatives constituent une première étape. Cependant, elles sont difficiles en raison des faibles concentrations prévues ainsi que du bruit de fond relativement élevé (colloïdes naturels) (Wagner et al., 2014) et des limites techniques de l'analyse (Tharaud et al., 2017). Bien que l'exposition de divers types de nanomatériaux ait été modélisée en fonction de leurs volumes de production et des voies envisagées de la dissémination, ces prévisions doivent être validées par des données «réelles» (Nowack et al., 2015). Il existe un consensus sur le fait que le manque de données de terrain constitue toujours la principale lacune en matière de connaissances (Lead et al., 2018).

Plus récemment, plusieurs études pertinentes ont été menées sur le terrain (Aznar et al., 2017 ; Donovan et Shi, 2016 ; Gondikas et al., 2014 ; Peters et Bouwmeester, 2018 ; Yang et Wang, 2016). Ces mesures de terrain commencent à construire la base de données, ce qui aide à mieux comprendre leur devenir dans l'environnement et à effectuer une évaluation des risques écologiques. Cependant, peu d'études ont étudié les changements temporels dus à la variabilité hydrologique et climatique au cours de l'année. De plus, la plupart des mesures sur le terrain en eau douce ont été effectuées sur un ou plusieurs sites le long du même fleuve, en se concentrant sur la caractérisation des particules nano ou colloïdales. L'identification des processus et des facteurs potentiels contrôlant le devenir des NP fait défaut à l'échelle du terrain. Considérant les contributions respectives des apports naturels et anthropiques, dans le cas du TiO₂. Par exemple, dans le bassin amazonien, presque vierge de toutes activités anthropiques majeures, une concentration de 1,12 mg Ti L⁻¹ est mesurée en moyenne au niveau de la ville d'Obidos (Bouchez et al., 2011). Cette concentration est très élevée par rapport aux valeurs attendues basées sur des approches probabilistes (quelques µgTi L⁻¹, Sun et al., 2016). Il est donc compliqué de comprendre les changements dans les valeurs des concentrations ou de taille de ces nano-objets, sans essayer d'identifier les mécanismes responsables de ces changements avec un fond géochimique aussi élevé.

Dans ce contexte, nous avons débuté en fin 2016 l'analyse des eaux sur trois bassins versants.

1. Matériels et Méthodes

1.1. Prélèvement des eaux

Dans le but de déterminer l'apport des sources naturelles, et, en particulier, de l'occupation du sol, aux concentrations et à la dynamique des NPs dans le bassin de la Seine, trois sous bassins caractéristiques, possédant une lithologie similaire mais des occupations du sol contrastées (i.e. forestier, agricole et urbain), sont échantillonnés environ tous les mois. La localisation et les caractéristiques de ces sites sont données en Figure 1 et Tableau 1, respectivement (Bonnot et al., 2016).

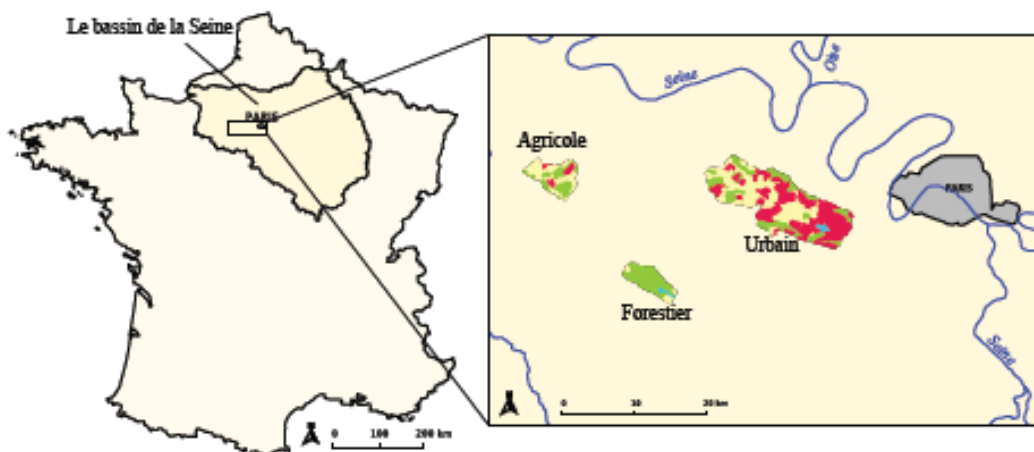


Figure 1. Localisation des prélèvements des eaux pour l'analyse des NPs.

Tableau 1. Caractéristique des sites de prélèvement.

Tableau 1. Caractéristiques descriptives des trois sous-bassins caractéristiques.

| | | Urbain | Agricole | Forestier |
|-------------------|---------------------------------|-----------|-------------|---------------|
| | Rivière | Gally | Vaucouleurs | Ponts Quentin |
| | Latitude | 48,874547 | 48,885736 | 48,7575 |
| | Longitude | 1,883095 | 1,624297 | 1,735392 |
| | Surface (km ²) | 116 | 22 | 17 |
| Occupation du sol | Territoires artificialisés | 37% | 6% | 0% |
| | Territoires agricoles | 44% | 72% | 5% |
| | Forêts et milieux semi-naturels | 19% | 22% | 92% |
| | Surfaces en eau | 0% | 0% | 3% |
| Lithologie | Calcaires, marnes et gypse | 63% | 67% | 0% |
| | Craies | 20% | 0% | 0% |
| | Sables | 17% | 33% | 100% |

1.2. Préparation et caractérisation des échantillons

Durant les campagnes « sous-bassins caractéristiques », 1 L d'eau brut est échantillonné dans flacons en plastique (PP) pour l'analyse des NPs. De plus, 40 ml d'eau sont prélevés dans une bouteille en verre teintée préalablement lavée à l'acide, rincée et pyrolysée à 500 °C pour l'analyse du carbone organique dissous (DOC).

Des analyses ont été réalisées pour déterminer les concentrations des différents éléments présents dans nos échantillons : les éléments traces métalliques dissous ont été analysés sur un HR-ICP-MS (Element 2, Thermo Scientific®) se trouvant dans une salle propre. Les mesures étaient validées à l'aide de standards internationaux (SLRS 4 puis SLRS 5), placés au minimum en début et fin de séquence. La dérive de la mesure au cours de la séquence était suivie par un étalon interne (Indium) et un standard maison (eau de Seine). Les données étaient prétraitées à l'aide du logiciel uFREASI puis examinées en détail de façon à soustraire les blancs de filtrations si nécessaire (i.e. si supérieurs à la limite de quantification), et à éliminer un des trois échantillons du triplicata si sa valeur était trop éloignée de celle des deux autres échantillons. Les cations majeurs dissous ont été analysés sur un ICP-AES (iCAP 6000 Series, Thermo Scientific®) de façon directe ou après dilution selon les éléments. Les gammes étalons étaient faites à partir de solutions mères certifiées monoélémentaires (SCP Science, Chemlab ou Fluka), et validées à l'aide d'un contrôle qualité fait à partir d'une solution mère multi-élémentaire certifiée diluée (SCP Science, Chemlab ou Fluka). Les blancs

de filtrations et de dilutions étaient analysés et soustraits si nécessaire lors du traitement des données. De plus l'appareil effectuant 3 mesures distinctes pour un même échantillon, l'écart-type relatif (RSD) était contrôlé pour chaque élément analysé (généralement il était autour de 1%). Si le RSD était trop important, suite par exemple à une analyse incomplète sur le dernier réplica liée à un volume d'échantillon insuffisant, le réplica en question était supprimé de la moyenne. Les éléments analysés à la fois dilués et concentrés sur un même échantillon permettaient aussi de valider les différentes sessions d'analyse entre elles. Les anions et nutriments ont été analysés par chromatographie ionique (Dionex ICS 1100, Thermo Scientific®) et sur un colorimètre à flux continu (QuAAtro, Seal Analytical®), respectivement. Les données ont été validées à l'aide de contrôles qualités certifiés réalisés à partir de solutions multi-élémentaires (SCP Science, Chemlab ou Fluka) pour l'analyse des anions, et par un standard certifié MOOS (Seawater Certified Reference Water for Nutrients, National Research Council Canada) ainsi que des contrôles qualités « maisons » pour chacun des nutriments analysés par colorimétrie. L'alcalinité a été analysée par titration en utilisant la méthode de Gran. L'analyse a été réalisée sur un titrateur (Titrand 809, Metrohm®) et les données ont été validées par des contrôles qualités (eau d'Evian et eau de Volvic). Le carbone organique dissous a été analysé sur un analyseur de carbone organique (TOC VCSH, Shimadzu®) et les blancs d'analyse ont été soustraits si nécessaire. La gamme de calibration et le contrôle qualité lors de ces mesures sont dérivés d'une solution mère de « potassium hydrogen phthalate » concentrée à 1000 ppm en carbone.

1.3. Sp ICPMS

La single-particle-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry ou spICPMS est une méthode récemment développée pour compter les particules, déterminer une distribution en taille et leur concentration en nombre de particules dans une solution, grâce à une intégration des particules pendant un court pas de temps. Un des avantages de cette technique est l'utilisation de très faibles concentrations (ultratraces ou ppt) pour les analyses, ce qui est représentatif des concentrations estimées en ENPs dans l'environnement. La théorie de la single particle a été, dans un premier temps, appliquée aux colloïdes (Or, Thorium, Zirconium, Uranium) dans des solutions aqueuses (Degueldre and Favarger, 2003). Cette théorie a, ensuite, été appliquée notamment aux AgNPs (Mitrano *et al.*, 2012, Figure 2). Depuis, de nouvelles équations ainsi que des définitions plus précises ont été employées pour améliorer la technique. La spICPMS a l'avantage de déterminer la taille des nanoparticules avec une précision similaire, à travers plusieurs comparaisons de taille et de concentration, à la diffusion dynamique de la lumière ou bien à la microscopie électronique à transmission (Pace *et al.*, 2012).

Lorsque des solutions suffisamment diluées sont introduites dans la chambre cyclonique de l'ICP-MS, des microgouttelettes sont formées dans le nébuliseur. Une petite fraction de ces gouttelettes passe à travers la torche à plasma pour être analysée par le détecteur de spectromètre de masse tandis qu'une autre fraction ne l'est pas et va directement être jetée. Cette différence de fraction permet de calculer l'efficacité de transfert ou « transport efficiency ». Par définition, ce terme est le ratio entre la quantité de solution qui passe à travers la torche et la quantité de solution réellement aspirée (Pace *et al.*, 2012).

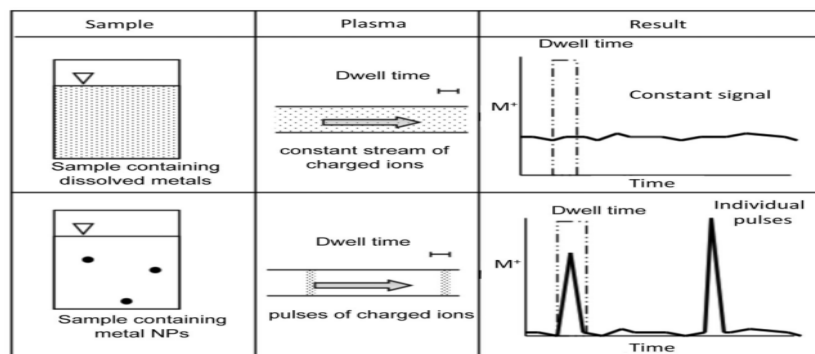


Figure 2. Description de la spICPMS d'après Mitrano *et al.* 2012.

2. Résultats

2.1 Comptage du nombre de nanoparticules de TiO₂ dans les échantillons.

La figure 3 présente les concentrations obtenues par comptage sp-ICPMS pour le TiO₂ dans les divers bassins versant. Ces données montrent qu'il y a un grand nombre de nanoparticules de TiO₂ dans les eaux des bassins versants étudiés. Les chiffres montrent des teneurs allant de plusieurs dizaines de milliers de particules à plusieurs centaines de milliers de particules par millilitre de solution. Ces données sont comparables avec les rares données obtenues sur des systèmes aquatiques (Peters et Bouwmeester, 2018). Elles sont mesurées pour la première fois dans des bassins versants français.

La figure 3 montre aussi une très grande variabilité des concentrations sur la période d'échantillonnage considérée. Par exemple les eaux du site forestier ont des concentrations variant de moins de 1 000 000 particules /ml à plus de 70 000 000 particules /ml. Par ailleurs pour ce même site, il semblerait que les concentrations des eaux échantillonnées en périodes hivernales soient plus faibles que celles des eaux estivales. Cette tendance est aussi observée pour le site agricole et avec une variation des concentrations similaire entre les extrêmes. Pour le site dit « Urbain » les concentrations sont paradoxalement parmi les plus faibles et semblent constantes sur la période de prélèvement présenté dans la figure. Il est nécessaire d'avoir plus de points sur l'année hydrologique pour confirmer ces tendances. Par ailleurs, il faut normaliser ces informations en tenant compte des débits des divers sites de prélèvement ainsi que des surfaces respectives des divers sous bassins versant étudiés dans le cadre de ce projet.

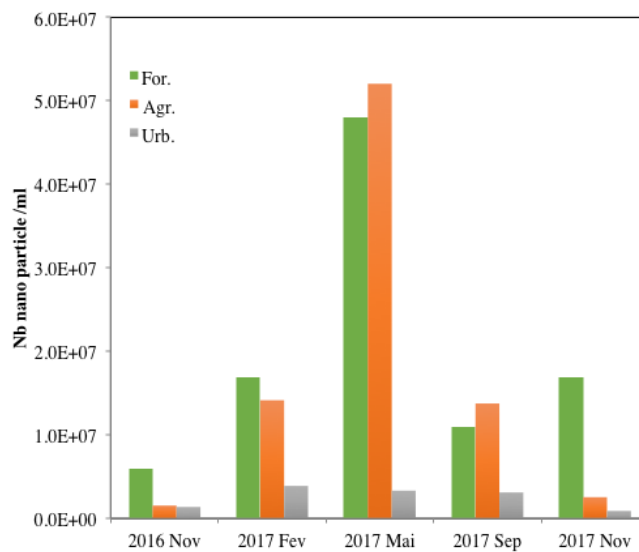


Figure 3. Concentration en nanoparticule de TiO₂ exprimée en nombre de particule par ml de solution.

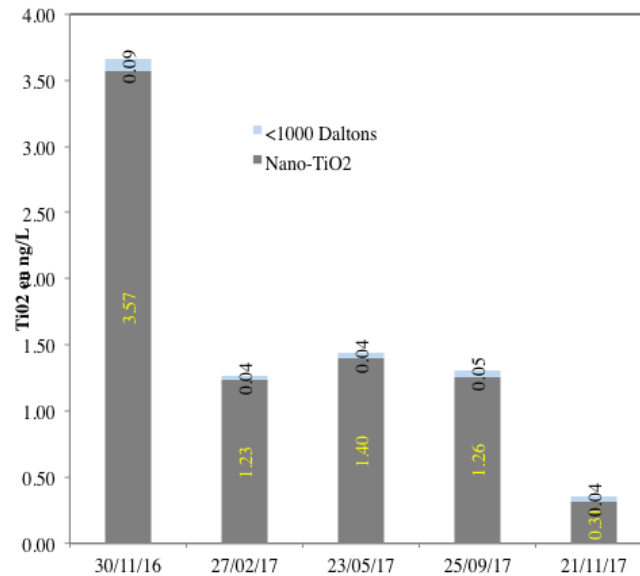


Figure 4. Comparaison des concentrations de TiO₂ sous forme dissoute et nano-particulaire dans le bassin versant de type Urbain.

La Figure 4 présente les concentrations en TiO₂ dissous (exprimées en ng de TiO₂/L de solution) et nano-particulaire (unités similaires). Les concentrations en TiO₂ dissous sont systématiquement 1 ordre de grandeur plus faible que celles du TiO₂ nano-particulaire (Figure 4 ou gris = TiO₂ Nano, bleu pale = TiO₂ dissous). Cela démontre que dans le cas du bassin forestier la spéciation du Ti est dominée par la forme nano-particulaire de cet ion et probablement par une partie non négligeable sous la forme de particules de taille micronique non représentées ici. Le Ti < 1000Daltons peut cependant être du TiO₂ nano-particulaire de très petite taille (< 10 nm) associé à la matière organique présente en quantité non négligeable dans ce type de bassin versant (plusieurs mg/L de DOC). Contrairement au nombre de particules, les concentrations en TiO₂ dissous semblent ne pas varier au long de l'année.

2.2 Flux d'exportation des nanoparticules de TiO₂.

La Figure 5 est obtenue en mesurant les flux d'eau lors de chaque campagne de prélèvement. Une fois la concentration connue en TiO₂ nano-particulaire, il est donc possible de calculer le flux des diverses formes de TiO₂. En normalisant à la surface du bassin versant, nous obtenons un taux d'exportation par km² et par an de g de TiO₂ sous sa forme majoritaire nano particulaire (TiO₂-nano dans la figure 5). Ces données montrent que les taux d'exportations via la forme nano sont très proches en moyenne sur l'année pour le bassin agricole et le bassin urbain. Il ne faut pas oublier que les erreurs associées à la mesure du débit et des surfaces ne sont pas négligeables, il faut donc regarder ce résultat avec prudence. Mais le fait que cette observation soit valable pour les deux bassins versants montrent que ce résultat est probablement représentatif du comportement de TiO₂-nano dans les milieux aquatiques alimentés par des eaux circulant au sein de sols ayant des usages très différents. Le second point, qu'il est possible d'observer dans la figure, est que le site urbain qui possédait, et de loin, le taux d'exportation le plus élevé en Nano-Ag n'est pas le bassin versant qui exporte le plus de TiO₂-nano. Il démontre que les activités anthropiques dominant ce type de bassin versant ont un réel impact sur les flux de l'Ag mais ne semblent pas en avoir un équivalent dans le bassin urbain pour les TiO₂-nano. Par contre des activités, comme les activités agricoles, ne semblent pas avoir d'effet sur le flux TiO₂-nano qui d'après les corrélations observées entre concentrations et conductivité sur les trois bassins doivent donc être contrôlées par un seul et même processus dans les trois bassins versant.

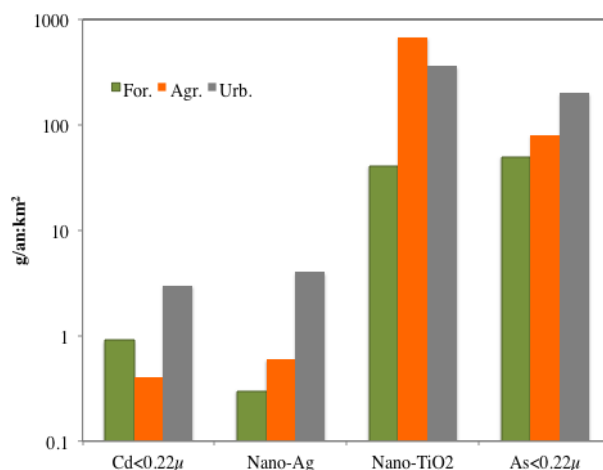


Figure 5. Flux de TiO₂ nano exporté à la sortie des 3 sous bassins versants comparaison avec les flux de Cd < 0,22µ Nano-Ag et As < 0,22µ (données Bonnot C. et al, Environ. Sci. Pollut. Res. , 2016 et Wang et al. Rapport PIREN 2017 pour les Nano-Ag).

Dans la figure 5, nous avons aussi reporté, grâce aux données obtenues dans le cadre de la thèse de C. Bonnot et publiées dans Bonnot C. et al, 2016, les taux d'exportation du Cd et de l'As mesurés dans les mêmes eaux en 2015 et les flux de Nano-Ag mesuré par Wang et al. (2017). Ces données et flux calculés, pour deux éléments reconnus pour leur forte toxicité et disponibilité sous forme dissoute, montrent que dans le cas du Cd, le flux de Cd < 0,22µ est très faible par rapport au flux de TiO₂-nano pour les trois sites. Les flux de TiO₂-nano sont eux aussi donc supérieurs aux flux de Cd dissous. Par contre les flux de TiO₂-nano sont du même ordre de grandeur que ceux mesurés pour l'arsenic qui est un contaminant toxique d'origine essentiellement anthropique (Le Gall 2018).

3. Conclusion et perspectives

Nos résultats préliminaires démontrent la présence de nanoparticules dans les trois bassins versants. Ils montrent que les flux associés ne sont pas négligeables et sont comparables à ceux mesurés pour d'autres contaminants du type cations ou oxyanions métalliques comme l'As. Les résultats obtenus au cours des campagnes de prélèvement effectuées sur une année montrent des concentrations en nombre de nanoparticules et une répartition en taille différentes pour ces trois types d'occupation de sol. Les informations obtenues permettent d'affiner notre compréhension de la contribution de ces trois grands types de sources aux flux de nanoparticules dans le bassin de la Seine, en s'appuyant sur des bassins versants très bien caractérisés du point de vue physico-chimique. Des interprétations plus avancées pourront être proposées en faisant le lien avec la chimie des solutions mesurée pour tous les échantillons des trois bassins versants.

Bibliographie

Auffan, M., Rose, J., Bottero, J.Y., Lowry, G.V., Jolivet, J.P., Wiesner, M.R. (2009). Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective. Nat Nanotechnol. Oct;4(10):634-41. doi: 10.1038/nnano.2009.242. Epub 2009 Sep 13.

Aznar, R., Barahona, F., Geiss, O., Ponti, J., José Luis, T., Barrero-Moreno, J. (2017). Quantification and size characterisation of silver nanoparticles in environmental aqueous samples and consumer products by single particle-ICPMS. Talanta 175, 200–208. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.07.048>

Barnard, A.S., Curtiss, L.A. (2006). Predicting the shape and structure of face-centered cubic gold nanocrystals smaller than 3 nm. Chemphyschem. Jul 17;7(7):1544-53.

Bonnot, C.A., Gélabert, A., Louvat, P., Morin, G., Proux, O., Benedetti, M.F. (2016). Trace metals dynamics

under contrasted land uses: contribution of statistical, isotopic, and EXAFS approaches. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 1–21. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6901-0>

Bouchez, J., Gaillardet, J., France Lanord, C., Maurice, L. and Dutra Maia, P. (2011). Grain size control of river suspended sediment geochemistry: Clues from Amazon River depth profiles <https://doi.org/10.1029/2010GC003380>

Boxall, A. B. A., Chaudhry, Q., Sinclair, C., Jones, A. D., Aitken, R., Jefferson, B., Watts, C. (2007). *Current and Future Predicted Environmental Exposure to Engineered Nanoparticles*; Central Science Laboratory: Sand Hutton, UK,.

Cornu, S., Neal, C. (1999). Evidence of titanium mobility in soil profiles, Manaus, central Amazonia. *Geoderma* 91, 281–295. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(99\)00007-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(99)00007-5)

Degueldre C., Favarger P.-Y. (2003). Colloid analysis by single particle inductively coupled plasma-mass spectroscopy: a feasibility study, In *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 217, Issues 1–3, 137-142.

Donovan, A.R., Shi, H. (2016). Single particle ICP-MS characterization of titanium dioxide, silver, and gold nanoparticles during drinking water treatment. *Chemosphere* 144, 148–153. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.07.081>

Gondikas A. P., von der Kammer F., Reed R. B., Wagner S., Ranville J. F., and Hofmann T. (2014). Release of TiO₂ Nanoparticles from Sunscreens into Surface Waters: A One-Year Survey at the Old Danube Recreational Lake. *Environmental Science & Technology* 48, (10), 5415-5422

Gottschalk, F., Kost, E., Nowack, B. Engineered nanomaterials in water and soils: A risk quantification based on probabilistic exposure and effect modeling *Environ. Toxicol. Chem.* 2013, 32 (6) 1278– 1287 DOI: 10.1002/etc.2177

Kaegi, R., Englert, A., Burkhardt, M. (2017). Release of TiO₂ – (Nano) particles from construction and demolition landfill. *NanoImpact* 8, 73–79. <https://doi.org/10.1016/j.impact.2017.07.004>

Keller, A., McFerran, S., Lazareva, A., Suh, S. (2013). Global life cycle releases of engineered nanomaterials *J. Nanopart. Res.* , 15 (6) 1– 17 DOI: 10.1007/s11051-013-1692-4

Kiser, M.A., Westerhoff, P., Benn, T., Wang, Y., Pérez-Rivera, J., Hristovski, K. (2009). Titanium nanomaterial removal and release from wastewater treatment plants. *Environ. Sci. Technol.* 43, 6757–6763. <https://doi.org/10.1021/es901102n>

Lead, J.R., Batley, G.E., Alvarez, P.J.J., Croteau, M.-N., Handy, R.D., McLaughlin, M.J., Judy, J.D., Schirmer, K. (2018). Nanomaterials in the Environment: Behavior, Fate, Bioavailability, and Effects—An Updated Review. *Environ. Toxicol. Chem.* <https://doi.org/10.1002/etc.4147>

Le Gall, M., Ayrault, S., Evrard, O., Lacey, J.P., Gateuille, D., Lefèvre, I., Mouchel, J.M., Meybeck, M. (2018). Investigating the metal contamination of sediment transported by the 2016 Seine River flood (Paris, France). *Environ Pollut. Sep*;240:125-139. doi: 10.1016/j.envpol.2018.04.082. Epub 2018 May 3.

Marambio-Jones, C., Hoek, E. M. V. (2010). A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment. *Journal of Nanoparticle Research*, 12 (5), 1531–1551.

Mitrano, D.M., Leshner, E.K., Bednar, A., Monserud, J., Higgins, C.P., Ranville, J.F. (2012). Detecting nanoparticulate silver using single-particle inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Environ Toxicol Chem.* 31,(1),115-21.

Moritz, M., Geszke-Moritz, M.. Recent Developments in the Application of Polymeric Nanoparticles as

Drug Carriers. *Adv Clin Exp Med*. 2015 Sep-Oct;24(5):749-58. doi: 10.17219/acem/31802.

Nowack, B., Baalousha, M., Bornhöft, N., Chaudhry, Q., Cornelis, G., Cotterill, J., Gondikas, A., Hassellöv, M., Lead, J., Mitrano, D.M., Von Der Kammer, F., Wontner-Smith, T. (2015). Progress towards the validation of modeled environmental concentrations of engineered nanomaterials by analytical measurements. *Environ. Sci. Nano* 2, 421–428. <https://doi.org/10.1039/c5en00100e>

Pace, H. E., Rogers, N. J., Jarolimek, C., Coleman, V. A., Higgins, C.P., Ranville, J.F. (2011) Determining Transport Efficiency for the Purpose of Counting and Sizing Nanoparticles via Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 83 (24), 9361-9369.

Pace, H.E., Rogers, N.J., Jarolimek, C., Coleman, V.A., Higgins, C.P., Ranville, James F.Pace, H.E. (2011). Determining Transport Efficiency for the Purpose of Counting and Sizing Nanoparticles via Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (vol 83, pg 9361, 2011). *Anal. Chem.* 83, 9361–9369. <https://doi.org/10.1021/ac300942m>

Peters, R.J.B., Bouwmeester, H. (2018). Detection of nanoparticles in Dutch surface waters. *Sci. Total Environ.* 621, 210–218. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.238>

Polesel, F., Farkas, J., Kjos, M., Almeida Carvalho, P., Flores-Alsina, X., Gernaey, K. V., Hansen, S.F., Plósz, B.G., Booth, A.M. (2018). Occurrence, characterisation and fate of (nano)particulate Ti and Ag in two Norwegian wastewater treatment plants. *Water Res.* 141, 19–31. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.04.065>

Radad, K1, Al-Shraim, M, Moldzio, R, Rausch, WD. 2012. Recent advances in benefits and hazards of engineered nanoparticles. *Environ Toxicol Pharmacol.* ;34(3):661-72. doi: 10.1016/j.etap.2012.07.011. Epub 2012 Aug 7.

Robichaud, C.O., Uyar, A.E., Darby, M.R., Zucker, L.G., Wiesner, M.R. (2009). Estimates of Upper Bounds and Trends in Nano-TiO₂ Production As a Basis for Exposure Assessment. *Environ. Sci. Technol.* 43, 4227–4233. <https://doi.org/10.1021/es8032549>

Sun, T., Bornhöft, N., Hungerbühler, N., and Nowack, B. (2016). Dynamic Probabilistic Modeling of Environmental Emissions of Engineered Nanomaterials *Environmental Science & Technology* 50 (9), 4701-4711 DOI: 10.1021/acs.est.5b05828

Tharaud, M., Gardoll, S., Khelifi, O., Benedetti, M.F., Sivry, Y. (2015). UFREASI: User-FRIENDly Elemental dATA procesSIng. A free and easy-to-use tool for elemental data treatment. *Microchem. J.* 121, 32–40. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.01.011>

Wagner, S., Gondikas, A., Neubauer, E., Hofmann, T., von der Kammer, F. (2014). Spot the Difference: Engineered and Natural Nanoparticles in the Environment—Release, Behavior, and Fate <https://doi.org/10.1002/anie.201405050>

Weir, A., Westerhoff, P., Fabricius, L., Hristovski, K., Von Goetz, N. (2012). Titanium dioxide nanoparticles in food and personal care products. *Environ. Sci. Technol.* 46, 2242–2250. <https://doi.org/10.1021/es204168d>

Westerhoff, P., Song, G., Hristovski, K., Kiser, M.A., 2011. Occurrence and removal of titanium at full scale wastewater treatment plants: Implications for TiO₂ nanomaterials. *J. Environ. Monit.* 13, 1195–1203. <https://doi.org/10.1039/c1em10017c>

Windler, L., Lorenz, C., von Goetz, N., Hungerbühler, K., Amberg, M., Heuberger, M., Nowack, B. (2012). Release of titanium dioxide from textiles during washing. *Environ Sci Technol.* 7;46(15):8181-8. doi: 10.1021/es301633b. Epub 2012 Jul 23.

Yang, Y., Wang, Q. (2016). Analysis of silver and gold nanoparticles in environmental water using single particle-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Sci. Total Environ.* Yang) 563564, 996–1007.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.150>

Zhang, Y., Chen, Y., Westerhoff, P., Crittenden, J. (2009). Impact of natural organic matter and divalent cations on the stability of aqueous nanoparticles. *Water Res.* 43, 4249–4257.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.06.005>