

.....

## THÈSE DE DOCTORAT

Soutenue à Aix-Marseille Université  
le 22 mars 2022 par

**Maria Masry**

**Etude du devenir des déchets plastiques  
aquatiques sous l'effet de la lumière solaire:  
sorption de polluants organiques, impacts et transfert**

**Discipline**

Sciences de l'Environnement

**Spécialité**

Chimie

**École doctorale**

ED 251 - Sciences de l'Environnement

**Laboratoire**

Laboratoire Chimie de l'Environnement  
UMR CNRS 7376

• **Composition du jury**

- Johnny GASPERI Rapporteur
- Directeur de recherche, Université Gustave Eiffel
- Monica PASSANANTI Rapporteur
- Professeur associé, Université de Turin
- Pascale FABRE Présidente
- Directrice de recherche CNRS, Université de Montpellier
- Alexandra TER HALLE Examinatrice
- Chercheur CNRS, Université de Toulouse
- Pascal WONG-WAH-CHUNG Directeur de thèse
- Professeur, Aix-Marseille Université
- Stéphanie ROSSIGNOL Co-directrice de thèse
- Maître de conférences, Aix-Marseille Université
- Jean-François BRIAND Membre invité
- Maître de conférences, Université de Toulon
- Aurore ZALOUK-VERGNOUX Membre invité
- Maître de conférences, Université de Nantes



# Affidavit

Je soussigné, Maria Masry, déclare par la présente que le travail présenté dans ce manuscrit est mon propre travail, réalisé sous la direction scientifique de Pascal Wong-Wah-Chung et Stéphanie Rossignol, dans le respect des principes d'honnêteté, d'intégrité et de responsabilité inhérents à la mission de recherche. Les travaux de recherche et la rédaction de ce manuscrit ont été réalisés dans le respect à la fois de la charte nationale de déontologie des métiers de la recherche et de la charte d'Aix-Marseille Université relative à la lutte contre le plagiat.

Ce travail n'a pas été précédemment soumis en France ou à l'étranger dans une version identique ou similaire à un organisme examinateur.

Fait à Aix-en-Provence, le 14 janvier 2022



# Valorisation scientifique

Liste des publications réalisées dans le cadre du projet de thèse :

1. Experimental evidence of plastic particles transfer at the water-air interface through bubble bursting. *Environmental Pollution* (2021), 280, 116949.  
Masry M., Rossignol S., Roussel B.T., Bourgogne D., Bussière P.O., R'mili B., Wong-Wah-Chung P.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116949>
2. Characteristics, fate, and impact of marine plastic debris exposed to sunlight: A review. *Marine Pollution Bulletin* (2021), 171, 112701.  
Masry M., Rossignol S., Gardette J.L., Therias S., Bussière P.O., Wong-Wah-Chung P.  
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112701>

Liste des publications en cours de préparation :

1. Transfer of marine plastic particles to the atmosphere through the bubble bursting phenomenon.  
Masry, M., Rossignol, S., Roussel, B.T., R'mili, B., Wong-Wah-Chung, P.
2. Sorption and desorption of PAHs on PE microplastics: Effect of shape, formulation, and UV-weathering.  
Masry M., Rossignol S., Lebarillier S., Wong-Wah-Chung P.
3. Effects of microplastics on blue mussel (*Mytilus edulis*): Study of the UV ageing and the sorption of PAHs as influencing factors  
Moncrieffe R., Masry M., Cai B., Rossignol S., Poirier L., Bertrand S., Wong-Wah-Chung P., Zalouk-Vergnoux A.

Participation aux conférences au cours de la période de thèse :

1. Compréhension des effets de l'exposition solaire sur les déchets plastiques : interactions avec les polluants organiques persistants et les microorganismes.  
Communication affichée - GDR Polymère et Océans, Créteil - Juin 2019  
Masry M., Rossignol S., Wong-Wah-Chung P., Doumenq P., Bussière P.O., Thérias S., Gardette J.L., Eyheraguibel B.
2. Impacts du vieillissement des déchets plastiques et de l'adsorption de polluants organiques sur le développement d'une souche microbienne *Rhodococcus Rhodochrous*.  
Communication orale - GDR Polymère et Océans, Pau - Février 2021  
Masry M., Eyheraguibel B., Rossignol S., Bourgogne D., Bussière P.O., Wong-Wah-Chung P.
3. Transfert de particules plastiques du milieu marin vers l'atmosphère par le phénomène de « bubble bursting »  
Communication orale - GDR Polymère et Océans, Pau - Février 2021  
Rossignol S., Masry M., Roussel B.T., Bourgogne D., Bussière P.O., R'mili B., Wong-Wah-Chung P.
4. Transfert de particules plastiques du milieu marin vers l'atmosphère par le phénomène de « bubble bursting ».  
Communication orale - ED Sciences de l'environnement, Technopôle Arbois Méditerranée - Avril 2021  
Masry M., Rossignol S., Roussel B.T., Bourgogne D., Bussière P.O., R'mili B., Wong-Wah-Chung P.

5. Evidence of marine plastic particles transfer to the atmosphere through bubble bursting.  
Communication orale - International Conference on Environmental Science and Technology,  
Athènes - Septembre 2021  
Masry M., Rossignol S., Roussel B.T., R'mili B., Bourgogne D., Bussière P.O., Wong-Wah-Chung P.

# Remerciement

Il va de soi que ces quelques lignes ne suffisent pas à retranscrire l'aventure scientifique et humaine qu'est la thèse, mais ce travail n'aurait pas été possible que grâce à de nombreuses personnes et à leur bienveillance que je souhaite remercier.

Tout d'abord, je voudrais remercier les membres du jury de thèse qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'évaluer le travail effectué. Je vous remercie également pour le temps que vous avez consacré à la lecture du manuscrit.

Je souhaite remercier M. Johnny Gasperi, directeur de recherche à l'Université Gustave Eiffel et Mme Monica Passananti, professeur associée à l'Université de Turin, pour avoir évalué ce travail de thèse en qualité de rapporteurs. Je remercie également Mme Pascale Fabre, directrice de recherche au CNRS, d'avoir accepté de présider ce jury, ainsi que Mme Alexandra Ter Halle, chercheur au CNRS pour son intérêt porté à ce travail.

Je tiens aussi à remercier M. Javier Castro Jimenez, chercheur à l'Ifremer et M. Vincent Fauvelle, chargé de recherche au MIO, membres de mon comité de thèse qui ont, chaque année, répondu présent afin d'apporter un regard extérieur sur l'avancé de ces travaux.

Je souhaite exprimer ma plus profonde gratitude à mes directeurs de thèse, M. Pascal Wong-Wah-Chung, professeur à Aix-Marseille Université et Mme Stéphanie Rossignol, maître de conférences à Aix-Marseille Université. Je vous suis profondément reconnaissante de m'avoir acceptée en thèse, pour le temps que vous m'avez accordé ainsi que pour votre soutien et vos conseils durant ces années. Merci infiniment, sans vous je n'en serai pas là. Plus particulièrement, merci à Pascal pour ta disponibilité quotidienne, ton organisation et ton efficacité et merci à Stéphanie pour tes conseils scientifiques de valeurs et ton attitude positive.

J'adresse tous mes remerciements aux membres du LCE pour leur aide précieuse qu'ils ont su m'apporter chacun à sa manière durant ces années. Je remercie de ce fait M. Pierre Doumenq, Mme Anne Piram et Mme Laure Malleret. Mes remerciements s'adressent également à Mme Laurence Asia et Mme Stéphanie Lebarillier de l'équipe LCE-TRAME pour leur accompagnement technique. Je les remercie pour leur accueil chaleureux dans l'équipe, pour le savoir qu'ils m'ont transmis, leur disponibilité et surtout pour leur bonne humeur permanente.

Je tiens à remercier aussi tout le personnel des équipes TRAME et IRA du Laboratoire Chimie de l'Environnement qui a participé de près ou de loin au bon déroulement de cette thèse. Plus particulièrement, merci à M. Brice Temime Roussel, Mme Carine Demelas et M. Laurent Vassalo pour leur aide technique et à Mme Cécile Langlois, Mme Laurence Coulomb et Mme Elodie Quivet pour leur aide administrative.

Je remercie également Mme Isabelle Hammad, au sein de l'Ecole Doctorale Sciences de l'Environnement, qui a su apporter les réponses à mes questions administratives.

Je souhaite remercier M. Jean-François Larché de Nexans pour les échantillons de plastiques sans lesquels ce travail n'aurait pas été possible. Dans le cadre des collaborations réalisées, je souhaite remercier M. Boris Eyheraguibel pour son accueil dans l'équipe BIOMETA à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand ainsi que les collègues de l'équipe POPPI, M. Jean-Luc Gardette, Mme Sandrine

Thélias et M. Pierre-Olivier Bussière pour les échanges sur la partie photochimie. Je souhaite remercier également M. Jean-François Briand et Mme Raphaëlle Barry-Martinet de l'Université de Toulon pour leur accueil dans le MAPIEM et la valeur ajoutée qu'ils ont pu apporter à ces travaux. Je tiens également à remercier Mme Aurore Zalouk-Vergnoux, Mme Laurence Poirier et M. Romaric Moncrieffe de l'Université de Nantes pour l'étude intéressante qu'ils ont réalisé. Plus particulièrement, merci à Aurore pour ta disponibilité et ton aide pour la partie bio. Je remercie également Mme Pauline Molina et M. Fabrice Quiot pour leur accueil à l'INERIS et M. Sébastien Maria pour son accueil et aide à l'ICR.

Je tiens à remercier bien évidemment tous les étudiants, doctorants et post-doc que j'ai rencontré durant cette expérience. Merci à Carole Abdel Nour et Hiba Saadaoui, my partners in crime, pour les belles aventures qu'on a partagé dans le labo et à l'extérieur. Merci également aux docteurs Mathilde Chantreux et El Mountassir El Mouchtari, du Team Pascal, pour tous les bons moments passés dans le bureau. Merci à Chaher Ibrahim Irka, Kevin Mbusnum, Mathilde Godéré, Clémentine Côte, Imen Khabouchi, Nuning Vita Hidayati et Perrine Branchet. C'était un plaisir de partager avec vous tous les bons moments ainsi que les moins bons.

Merci également à mes amis hors labo, Stéphanie Abdallah, Marie Charbit, Hssan Louati, Lana AbouZeid, Maria Akiki pour leur encouragement.

D'un point de vue personnel, la meilleure chose que j'ai pu avoir de la thèse ce n'était pas l'expérience mais plutôt une rencontre. Pour cela je souhaite remercier infiniment Houssein de m'avoir encouragé et supporté durant ce parcours. Le meilleur reste à venir !

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à toute ma famille et mes amis du Liban pour leur encouragement et bienveillance. Un grand merci à mes parents et mon frère pour leur soutien et pour l'énorme trajet qu'ils ont fait pour venir voir ma soutenance en présentiel.

# Table des matières

Affidavit .....	i
Valorisation scientifique.....	iii
Remerciement.....	v
Introduction .....	1
Chapitre I Synthèse bibliographique.....	7
1. Plastique : du matériau innovant au polluant environnemental .....	7
1.1. Historique et Production .....	7
1.2. Classification des plastiques.....	9
1.3. Formulation et propriétés .....	10
1.4. Utilisation des plastiques.....	12
1.5. Fin de vie.....	13
2. Déchets plastiques marins : Du macro aux nano-plastiques.....	14
2.1. Définitions .....	15
2.2. Sources, transport et distribution .....	16
2.3. Méthodes d'échantillonnage et détermination .....	19
2.4. Devenir des déchets plastiques dans le milieu marin .....	23
2.5. Impact environnemental et toxicité.....	33
2.6. Règlementations relatives aux déchets plastiques .....	36
3. Déchets plastiques : vecteurs des polluants organiques .....	37
3.1. Généralités sur les polluants organiques persistants.....	37
3.2. Hydrocarbures aromatiques polycycliques .....	37
3.3. Sorption des polluants organiques sur les déchets plastiques marins .....	42
3.4. Extraction et analyses des POPs dans les débris plastiques.....	44
3.5. Toxicité du cocktail plastiques-polluants organiques .....	47
4. Plastiques : du milieu marin vers l'atmosphère .....	47
4.1. Le phénomène de « bubble bursting » .....	48
4.2. Dispositifs mis en place pour reproduire le bubble bursting .....	49
4.3. Les aérosols marins .....	50
4.4. Plastiques dans les embruns marins .....	50
4.5. Plastiques atmosphériques .....	51
5. Problématiques abordées dans la thèse .....	52
Chapitre II Matériel et Méthodes .....	57

1.	Matériel .....	57
1.1.	Listes des produits chimiques.....	57
1.2.	Listes des solvants utilisés .....	57
1.3.	Matériaux plastiques.....	58
2.	Protocoles de dopage et désorption .....	60
2.1.	Dopage en HAP.....	60
2.2.	Désorption.....	61
3.	Protocole d'extraction et d'analyse des HAP .....	61
3.1.	Méthodes d'extraction et analyse des HAP du PE .....	61
3.2.	Méthodes d'extraction des HAP de l'eau .....	68
3.3.	Rinçage des parois de la bouteille en verre.....	69
4.	Photodégradation artificielle accélérée .....	69
4.1.	SEPAP 12/24 .....	69
4.2.	Q-sun Xe-3 .....	70
5.	Caractérisation physico-chimique .....	71
5.1.	Spectroscopie Infrarouge .....	71
5.2.	Calorimétrie différentielle .....	71
5.3.	Analyse des composés volatils par thermo-désorption-GC-MS.....	72
5.4.	Extraction solide-liquide et analyse par GC-MS .....	72
5.5.	Microscopie confocale.....	73
5.6.	Quantification des additifs .....	73
6.	Evaluation de l'écotoxicité du cocktail « PE - Photodégradation - HAP » .....	74
6.1.	Etude de l'impact sur le développement de <i>Rhodococcus Rhodochrous</i> .....	74
6.2.	Etudes de l'impact sur le développement Biofilm .....	77
6.3.	Etude de l'impact sur les moules bleues .....	80
7.	Transfert mer-atmosphère des particules plastiques : matériel et méthodes .....	84
7.1.	Matériel .....	84
7.2.	Prélèvement des échantillons d'eau .....	85
7.3.	Montage expérimental de bubble bursting .....	87
7.4.	Déroulement d'une expérience et traitement de données .....	89
Chapitre III Interactions Plastiques - Polluants organiques .....		93
1.	Caractéristiques physico-chimiques des matériaux plastiques.....	94
1.1.	Suivi de la photodégradation par spectroscopie infrarouge.....	94
1.2.	Détermination du taux de cristallinité par DSC.....	96

1.3.	Identification des produits de dégradation.....	98
1.4.	Quantification des additifs .....	101
2.	Protocoles de dopage, d'extraction et d'analyse des HAP .....	104
2.1.	Choix et vérification du protocole de dopage .....	104
2.2.	Extraction et analyse des HAP des plastiques .....	105
2.3.	Protocole d'extraction des HAP de l'eau.....	111
3.	Sorption et désorption des HAP sur les microplastiques .....	113
3.1.	Cinétique de sorption .....	113
3.2.	Compétition de sorption des HAP .....	114
3.3.	Effet de la formulation et de la forme du PE sur la sorption.....	116
3.4.	Sorption et désorption des HAP des MPs photodégradés .....	118
3.5.	Distribution des HAP dans la matrice plastique .....	126
4.	Effet de la sorption des HAP sur la photodégradation.....	127
4.1.	Photodégradation de PE dopé en HAP .....	128
4.2.	Photodégradation de PE avec dopage continu de HAP.....	129
5.	Conclusions.....	130
Chapitre IV Impacts éco-toxicologiques.....		135
1.	Impact sur le développement de <i>Rhodococcus Rhodochrous</i> .....	135
1.1.	Sélection des conditions expérimentales.....	135
1.2.	Effet des conditions sur le développement bactérien .....	136
1.3.	Conclusions.....	141
2.	Impact sur le développement de biofilms.....	142
2.1.	Sélection des conditions expérimentales.....	142
2.2.	Observation et quantification des biofilms .....	143
2.3.	Composition des biofilms .....	145
2.4.	Conclusions.....	150
3.	Impact sur les moules bleues <i>Mytilus Edulis</i> .....	151
3.1.	Sélection des conditions expérimentales.....	151
3.2.	Caractéristiques biométriques et mortalité des moules.....	153
3.3.	Marquage biochimique .....	153
3.4.	Approche métabolomique .....	158
3.5.	Conclusions.....	162
Chapitre V Transfert mer-atmosphère des particules plastiques .....		167
1.	Transfert en fonction de la taille des particules.....	167

2.	Transfert en fonction de la composition de l'eau et des propriétés des particules .....	168
2.1.	Effet de la composition de l'eau sur le transfert des PS <sub>350 nm</sub> .....	170
2.2.	Effet de la composition de l'eau sur le transfert de PE <sub>Nano</sub> .....	175
2.3.	Comparaison du comportement du PS <sub>350 nm</sub> et PE <sub>Nano</sub> .....	177
3.	Transfert en fonction de la taille des bulles .....	178
4.	Effet de la salinité de l'eau sur le transfert .....	180
5.	Transfert de particules plastiques photodégradées.....	183
5.1.	Etude des particules de polyéthylène nanométrique (PE <sub>Nano</sub> ) .....	185
5.2.	Etude de l'effet de la formulation des plastiques à des degrés de photodégradation similaires	187
5.3.	Etude de l'effet de la formulation à des temps d'exposition identiques .....	189
5.4.	Transfert de fragments de plastiques commerciaux.....	191
6.	Conclusions.....	192
	Conclusions et perspectives .....	197
	Références.....	205
	Annexes .....	243
	Annexe 1 : Détermination des COV par TD-GC-MS.....	243
	Annexe 2 : Identification des produits de dégradation par GC-MS .....	248
	Annexe 3 : Sorption et désorption des HAP sur les microplastiques .....	251
	Annexe 4 : Analyse discriminante de type Deseq2 pour les procaryotes .....	259
	Abréviations .....	xi
	Liste des figures.....	xv
	Liste des tableaux.....	xxiii

# Introduction

Depuis le début des années 1950, la production mondiale de plastiques a connu une croissance exponentielle accompagnant la demande croissante pour ces matériaux. Le faible coût des plastiques, la simplicité des procédés de fabrication et de mise en forme et leurs propriétés physiques intéressantes font qu'ils sont utilisés dans la plupart des secteurs d'activité allant de l'emballage alimentaire à la construction des bâtiments [1], [2].

Depuis une dizaine d'année, une attention importante est portée à la gestion et au devenir des déchets plastiques après leur utilisation. Cependant, et malgré l'évolution des systèmes de gestion de ces déchets dans les pays développés (recyclage, réutilisation, etc.), le cycle de vie d'un plastique, de sa production à sa fin de vie, n'est pas un cycle fermé : plus de 12 millions de tonnes de plastiques se retrouve *in fine* dans l'environnement [3]–[5]. Les récentes tendances médiatiques ont montré que le plastique est un sujet d'intérêt important du fait de leur présence très significative et visible dans de nombreux compartiments environnementaux, de leur persistance et d'une connaissance limitée de leur devenir et de leurs impacts sur les écosystèmes. Le mot plastique est désormais associé aux déchets environnementaux et notamment à la pollution des océans.

Les déchets plastiques sont répartis par classe de taille entre méga (> 1000 mm), macro (25 - 1000 mm), méso (5 - 25 mm), micro (< 5 mm) et nano-plastiques (< 1  $\mu\text{m}$ ) [6], [7]. Après de premières études sur les macro déchets plastiques marins facilement identifiables dans les années 1970, les recherches scientifiques se sont intensifiées au cours des dix dernières années en incluant notamment les micro et nano plastiques. Il a ainsi été clairement établi que :

- Les plastiques sont exposés dans l'environnement marin à la lumière solaire, à la température, à l'humidité et aux contraintes physiques qui peuvent engendrer la dégradation et la fragmentation de ces débris [8], [9].
- Les plastiques contiennent un large panel de composés chimiques comme des additifs (ajoutés durant la fabrication ou la mise en forme pour améliorer les performances des plastiques) tels que les plastifiants, les stabilisants thermiques, etc. et des polluants organiques (polluants environnementaux sorbés sur les déchets plastiques) tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques, les polychlorobiphényles, les pesticides, etc. [10]–[12].
- Les plastiques peuvent constituer un substrat pour le développement de microorganismes et peuvent être ingérés par des organismes vivants et ainsi leur transférer leur contenu en composés chimiques [13], [14].

Cependant, de nombreuses questions restent sans réponse notamment la forte variabilité des composés organiques (polluants, additifs, produits de dégradation) présents dans les plastiques en fonction du type, des caractéristiques et de l'état de photodégradation des plastiques. De même, l'impact des plastiques photodégradés contenant des polluants organiques n'a pas été encore évalué sur les organismes marins.

D'autre part, le bilan environnemental des plastiques (entrant vs détecté) est négatif [15], [16]. Ce bilan illustre la différence entre la quantité de plastiques estimés par les modèles sur la distribution des plastiques dans le milieu marin et celle échantillonnée. Ceci signifie que le devenir de ces déchets

marins n'est pas entièrement élucidé et qu'il existe à l'heure actuelle un puit de plastiques non pris en compte.

Dans ce contexte, ce projet a pour but d'étudier le devenir des débris plastiques marins exposés à la lumière solaire. Ce travail s'intéressera plus précisément aux études : (i) de l'évolution des propriétés de sorption des plastiques vis-à-vis de polluants organiques après leur exposition aux UV et à l'impact de la sorption de ces polluants sur la photodégradation des plastiques (ii) de l'impact du cocktail « Plastiques - Photodégradation - Polluants organiques » sur le développement d'organismes marins à différentes échelles trophiques et (iii) du transfert mer-atmosphère de particules de plastiques micro et nanométriques apportant potentiellement une réponse au bilan négatif.

Le **chapitre I** de ce manuscrit est consacré à une synthèse bibliographique approfondie sur la problématique des déchets plastiques. Dans un premier temps, la production, la classification, la formulation, l'utilisation et la fin de vie des plastiques sont abordés. Puis, leur devenir dans l'environnement en termes de distribution dans le milieu marin, dégradation, impacts sur les organismes vivants et les réglementations en vigueur pour limiter à l'avenir cette pollution sont décrits. Ensuite, une partie de ce chapitre est consacrée aux polluants organiques et notamment à leur sorption sur les plastiques marins. Enfin, une dernière partie présente l'hypothèse d'un transfert des particules plastiques du milieu marin vers la phase atmosphérique.

Le **chapitre II** détaille les matériels et méthodes utilisés durant ce travail notamment les réactifs, solvants et appareillages ainsi que les protocoles opératoires. De plus, les plastiques modèles en Polyéthylène (PE) utilisés durant cette étude sont introduits en décrivant leurs différentes formes, tailles, formulation et méthodes de vieillissement photochimique. De la même façon, les polluants modèles étudiés, les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), sont présentés.

Dans le **chapitre III** sont présentés les résultats de la caractérisation des plastiques et du développement de méthodes permettant d'évaluer les interactions PE-HAP en fonction des caractéristiques physico-chimiques, notamment le degré de photodégradation, des plastiques. Ensuite, les aspects cinétiques du phénomène de sorption des HAP sur les PE sont abordés ainsi que l'effet de compétition entre deux HAP différents. Les résultats de la sorption des HAP sur du PE ayant différentes formes, formulations et degrés de vieillissement photochimique sont également détaillés ainsi que la distribution des HAP dans le PE. Finalement, l'effet de la sorption des HAP sur la photodégradation dans l'air ou dans l'eau des plastiques est mis en évidence.

Les aspects éco-toxicologiques sont abordées dans le **chapitre IV** afin de déterminer l'impact du cocktail « Plastiques - Photodégradation - Polluants organiques » sur le développement d'organismes marins à différentes échelles trophiques. Les effets de la formulation du PE, de la présence de HAP dans le PE, de la photodégradation du PE et de la présence combinée des HAP et des produits de photodégradation sont évalués sur le développement d'une souche microbienne de *Rhodococcus Rhodochrous* et celui d'un biofilm de microorganismes marins mais aussi sur les réponses aux stress de la moule bleue *Mytilus Edulis*.

Le **chapitre V** du manuscrit concerne le transfert mer-atmosphère des particules de plastiques. Dans ce travail, le transfert des micro et nano plastiques de l'eau vers la phase atmosphérique par l'éclatement des bulles d'air à l'interface eau-air est évalué dans des conditions de laboratoire contrôlées. L'approche utilisée consiste à simuler l'éclatement des bulles d'air à la surface de différentes eaux de composition « synthétique » et d'eaux naturelles dopées en particules de

## *Introduction*

plastiques. Ce transfert est évalué en fonction de la taille et du type de particules, de la composition de l'eau, de la taille des bulles et de la photodégradation des plastiques.

## *Introduction*

# *Chapitre I*

## *Synthèse bibliographique*



# Chapitre I Synthèse bibliographique

## 1. Plastique : du matériau innovant au polluant environnemental

Cette partie présente le cycle de vie d'un plastique schématisé dans la Figure I-1. La production des plastiques commence par la synthèse de polymère dans lequel seront incorporés des additifs. Le plastique formé du mélange polymère / additifs est ensuite mis en forme, conditionné et distribué sur le marché pour utilisation. Après utilisation, ces plastiques sont considérés comme des déchets et ils peuvent être ensuite valorisés (recyclage, réutilisation, production d'énergie) ou jetés dans des décharges ou dans l'environnement.

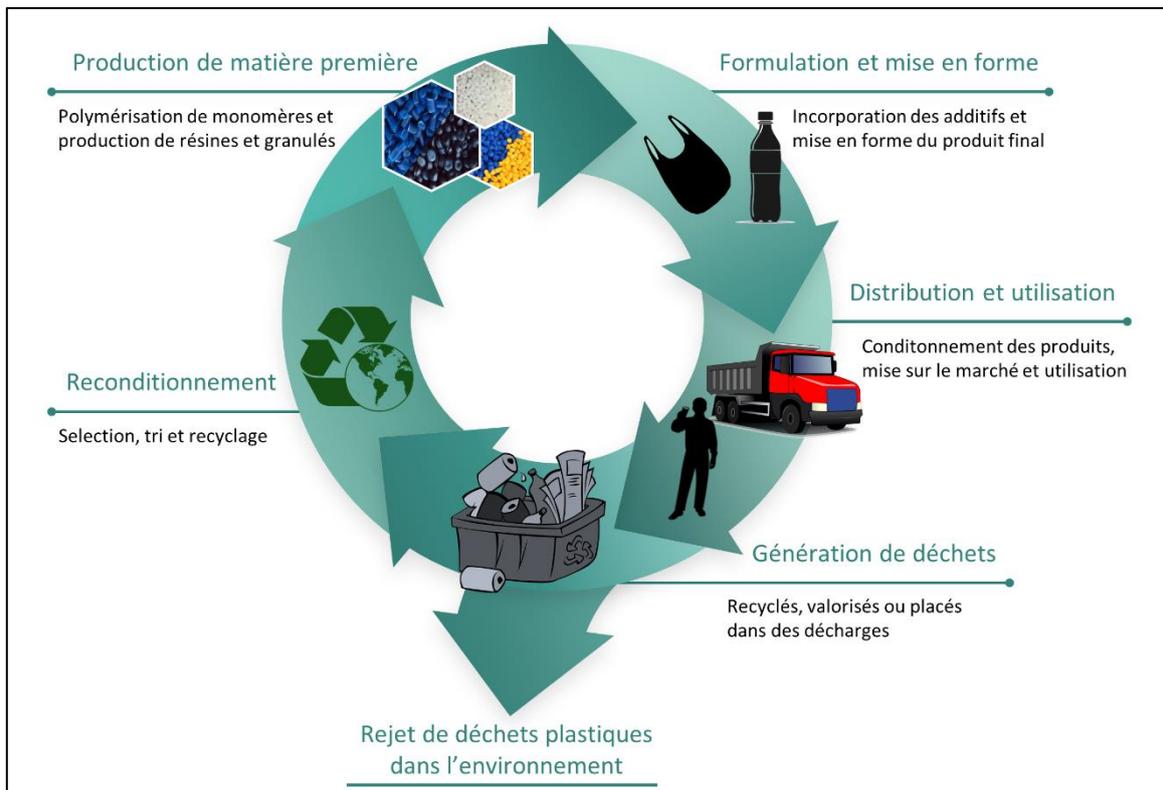


Figure I-1 : Cycle de vie des plastiques [3], [4], [17].

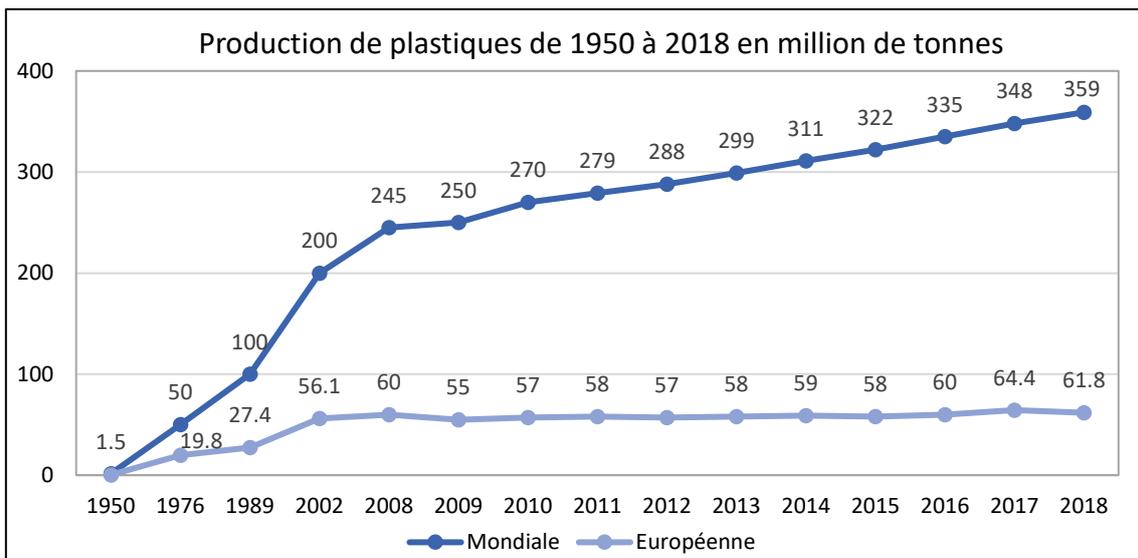
### 1.1. Historique et Production

Les polymères sont des macromolécules organiques formées d'unités répétitives, les monomères. Ces macromolécules peuvent être naturelles, artificielles ou synthétiques. Ainsi, il existe des polymères : naturels comme la cellulose et le caoutchouc [18] ; artificiels provenant de la modification chimique d'un polymère naturel comme l'estérification de la cellulose ; et des polymères synthétiques fabriqués suite à des réactions de polymérisation de monomères [19], [20].

Les polymères synthétiques, plus précisément les plastiques, ont été découverts pour la première fois avec les inventions du caoutchouc vulcanisé et du polystyrène (PS) au XIXe siècle [19]. La production des plastiques a commencé au début du XXe siècle avec la découverte et la commercialisation de certains polymères tels que le polychlorure de vinyle (PVC), polyéthylène (PE),

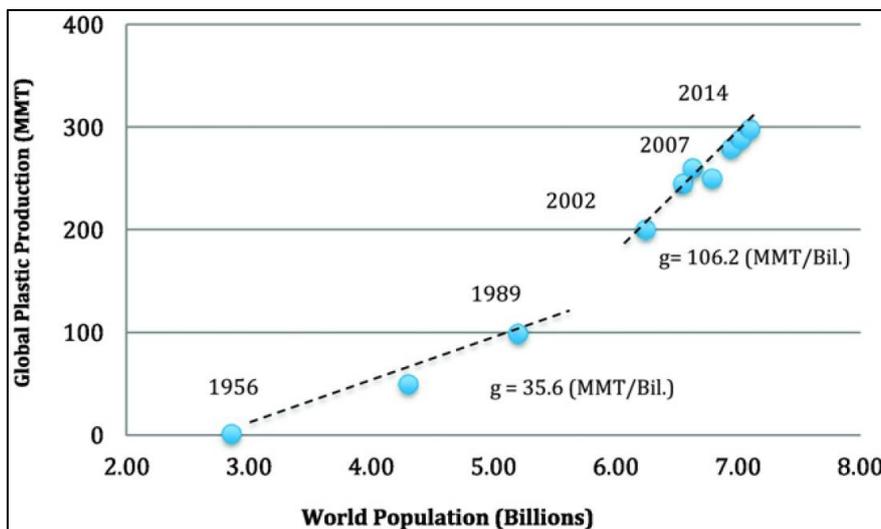
polypropylène (PP), polyuréthane (PUR) et polyamide (PA). La production globale et l'utilisation des polymères a connu une forte augmentation après la deuxième guerre mondiale [4], [19], [21].

Dans les 65 dernières années, la croissance de la production de matières plastiques a largement dépassé tout autre matériau manufacturé. Entre 1950 et 2018, comme le montre la Figure I-2, la production mondiale de plastiques est passée de 1,5 à plus que 350 millions de tonnes (Mt) [4], [17], [22], [23]. La Chine est le plus grand producteur de plastiques dans le monde avec 30 % de la production mondiale, suivi par l'Amérique du Nord (Accord de Libre-Echange Nord-Américain) et les pays de l'Union Européenne (UE) qui contribuent respectivement à 18 et 17 % de cette production [23]. Il est estimé que la production mondiale de plastiques pourrait atteindre 1,1 milliards de tonnes en 2050 [4].



**Figure I-2 :** Evolution de la production de plastiques entre 1950 et 2018 à l'échelle mondiale et européenne en million de tonnes (Plastics Europe - Statista 2020) [22].

La Figure I-3 montre l'augmentation de la production mondiale de plastiques en fonction de la croissance démographique. Cette augmentation n'étant pas linéaire suggère que la demande et l'utilisation de plastiques par habitant ont connu une forte croissance [1], [24].



**Figure I-3 :** Evolution de la production mondiale de plastiques en fonction de la croissance démographique [1].

À l'échelle européenne (UE 28 + Norvège et Suisse), en 2018, la demande en plastique dans les différents secteurs représente un total de 51,2 millions de tonnes de plastiques. Environ 80 % de cette demande concerne les six plus grands pays européens en termes de population et environ 50 % de cette demande sont attribués à 3 pays : l'Allemagne avec 24,6 %, suivi par l'Italie avec 13,9 % et la France avec 9,4 % [23].

De nos jours, les polymères synthétiques jouent un rôle essentiel à la fois dans le progrès technologique et dans la vie quotidienne. En 2018, dans l'UE, l'industrie du plastique (production et transformation) a permis d'assurer plus de 1,6 million d'emplois dans environ 60 000 entreprises et plus de 15 milliards d'euros en revenue dans sa balance commerciale [23].

## 1.2. Classification des plastiques

Il existe plusieurs classifications des polymères en fonction de leur origine, leur composition chimique et leurs propriétés.

Comme mentionné précédemment, les polymères peuvent être classés selon leur origine entre naturel, artificiel ou synthétique. Les polymères synthétiques peuvent être classés en fonction de l'origine de leurs monomères en fossile ou renouvelable [25]. Les monomères d'origine fossile peuvent être à base du pétrole brut, gaz etc. À la suite de la diminution des ressources fossiles, l'augmentation de la demande d'énergie et le réchauffement climatique, les polymères biosourcés et / ou biodégradables présentent un intérêt du point de vue environnemental [26]. Les polymères biosourcés sont ceux formés par des monomères d'origines renouvelables issus par exemple de la canne à sucre, de l'amidon, des huiles végétales, etc. [25]. Les polymères biodégradables sont détériorés et se dégradent complètement après exposition à des microorganismes [27]. A noter que les polymères biosourcés ne sont pas tous biodégradables et que les polymères biodégradables ne sont pas exclusivement biosourcés et comprennent certains d'origine fossile [27], [28].

En fonction de la structuration des monomères utilisés dans la polymérisation, on peut distinguer les homopolymères et les copolymères. Un homopolymère est constitué exclusivement d'un seul type de monomère alors qu'un copolymère est constitué au moins de deux monomères répétitifs et ceci peut être selon plusieurs enchainements différents (aléatoire, périodique, blocs ou en greffons) [21], [29].

Selon leur structure chimique, les polymères sont classés comme ayant une structure à chaîne constituée principalement de liaison Carbone-Carbone comme le PE ou PP et ceux dont la chaîne est formée d'hétéroatomes comme les liaisons Carbone-Oxygène dans le cas du polyéthylène téréphtalate (PET) ou les liaisons Carbone-Azote dans le cas du PA [29]. La Figure I-4 montre les structures chimiques des principaux polymères utilisés.

D'autre part, les chaînes des polymères peuvent être linéaires, ramifiés, réticulés, ce qui différencie par exemple le polyéthylène basse densité (LDPE) du polyéthylène haute densité (HDPE). Le HDPE qui est formé de chaînes plutôt linéaires est plus dense et résistant que le LDPE. Le HDPE est aussi plus cristallin que le LDPE. La cristallinité étant dépendante de l'alignement des chaînes du polymère. Selon la cristallinité, il existe deux classes de polymères : les amorphes et les semi-cristallins [29], [30].

En fonction de leurs propriétés thermomécaniques, les polymères appartiennent à la catégorie des thermoplastiques, des thermodurcissables et des élastomères. Les thermoplastiques peuvent être fondus à haute température et durcissent en refroidissant, comme le PE, PP, PVC et PET. Les

thermodurcissables, suite à leur mise en forme, se solidifient et maintiennent leur forme de façon permanente, comme le polyuréthane (PU), les silicones et les polyesters insaturés. Les polymères thermodurcissables sont plus réticulés que les thermoplastiques, les réticulations entre les chaînes rendent le polymère plus dur et plus difficile à fondre. Les élastomères, obtenus après réticulation, présentent des propriétés élastiques [29], [30].

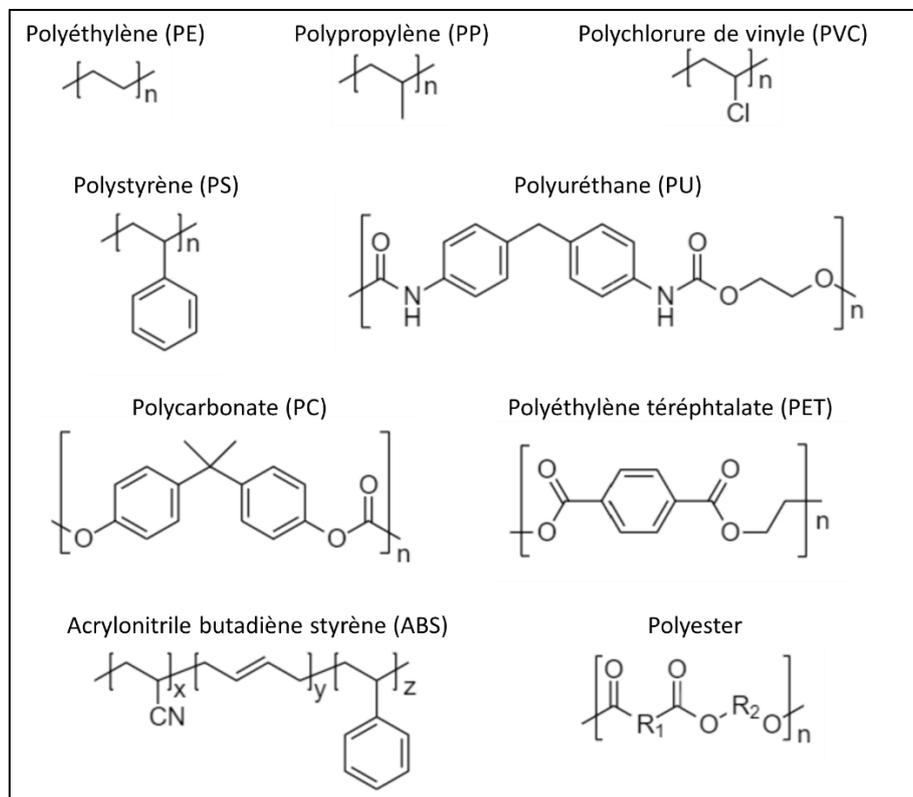


Figure 1-4 : Structures chimiques de quelques polymères.

D'autres classifications existent en fonction de leurs propriétés mécaniques, électriques, thermiques, optiques et de leur charge ionique.

### 1.3. Formulation et propriétés

Les polymères synthétiques sont formés de chaînes composées de monomères répétitifs. Ils sont formés par des réactions de polymérisation, généralement en mélangeant les monomères sous l'effet de la chaleur et de la pression en présence de catalyseurs. La polymérisation peut être une réaction par étapes (step-growth polymerization) ou en chaîne (chain-growth polymerization). La polymérisation par étapes peut être une polycondensation ou polyaddition dans laquelle les monomères avec deux ou plusieurs groupes fonctionnels réagissent entre eux pour former des oligomères et par la suite le polymère. La polymérisation en chaîne comporte trois étapes : l'amorçage et formation de centres actifs (radicaux, ions ou organométalliques), la propagation et la terminaison [31]–[33]. Les propriétés physico-chimiques d'un polymère et éventuellement son utilisation dépendent de la structure des chaînes.

Cependant, les polymères synthétiques n'ont pas toujours les propriétés physico-chimiques et mécaniques souhaitées et il est souvent nécessaire d'ajouter des additifs pour modifier et / ou améliorer leurs performances. Ces additifs peuvent être des modificateurs ou des charges et renforts

intégrés durant la fabrication du polymère [34], [35]. Le Tableau I-1 montre les principales familles d'additifs et leur fonction / but d'utilisation.

**Tableau I-1 : Les additifs des plastiques, leur fonction et exemple [36]–[42].**

	Type	Fonction	Exemple
<b>Modificateurs</b>	Antichocs	Protéger le polymère de la déformation et la formation de fissures	Elastomères
	Antistatiques	Réduire / inhiber la tendance des plastiques à conserver une charge électrostatique	Sels d'alkyl ammonium
	Biocide	Eviter le développement et la prolifération des microorganismes	Dérivés de l'isothiazoline
	Conducteurs	Etablir un réseau conducteur dans le polymère	Noir de carbone
	Durcissement et réticulation	Initier et contrôler la vitesse des réactions de réticulation des thermodurcissables	Peroxydes organiques
	Lubrifiants	Limiter le contact entre le polymère et les outils métalliques de mise en forme	Paraffines
	Pigments et colorants	Modifier la couleur du plastique	Oxydes métalliques
	Plastifiants	Augmenter la flexibilité du polymère facilitant sa mise en forme	Phtalates
	Retardateur de flamme	Contrôler / inhiber la combustion et réduire l'évolution de la fumée	Polybromo-diphényléthers
	Stabilisants UV	Absorber les UV ou réagir avec les radicaux libres provenant de la photo-oxydation	Chimassorb
	Stabilisants thermiques	Réduire la thermo-oxydation durant la fabrication, la mise en en forme et l'utilisation	Irganox
<b>Charges</b>	Charges neutres	Améliorer la rigidité et la dureté ; Réduire le coût du plastique	Carbonate de calcium
	Fibres et renforts	Renforcer les propriétés mécaniques (résistance à la traction, élasticité etc.)	Fibres de verre

Ces modifiants sont ajoutés pour améliorer les propriétés du polymère et / ou pour le protéger et augmenter sa durée de vie dans des conditions extérieurs (surtout température et UV) durant sa fabrication, sa mise en forme et son utilisation. Les charges et renforts sont utilisés pour réduire le coût et modifier les propriétés du plastique selon la taille, la géométrie des particules et leurs propriétés de surface. Par exemple, les particules fines de carbonate de calcium améliorent la résistance mécanique des films de polyoléfines [36], [37].

Ces additifs, en fonction du type du polymère et de son utilisation, peuvent être incorporés en large quantité pouvant aller jusqu'à 70 % de la masse du polymère vierge. En moyenne, les plastiques (hors fibres) contiennent 93 % de résine de polymère et 7 % d'additifs. Cependant, certains de ces additifs,

comme les phtalates, présentent un risque environnemental et sont classés comme perturbateurs endocriniens et cancérigènes [17], [42].

La composition des plastiques a évolué au fil du temps, avec la découverte de nouveaux polymères, copolymères et additifs. Cela signifie par exemple qu'un objet plastique fabriqué en 1960 aura une composition différente qu'un autre fabriqué plus récemment.

### 1.4. Utilisation des plastiques

Les plastiques présentent plusieurs avantages du fait de leur faible coût, leurs propriétés physiques et leurs caractéristiques telles que la légèreté, la résistance, la durabilité et leur pouvoir isolant thermique et électrique. Grâce à ces propriétés les plastiques sont de plus en plus utilisés dans différents secteurs.



Figure I-5 : Consommation européenne en matière plastique en 2018 en fonction du type de polymère et du domaine d'utilisation [23].

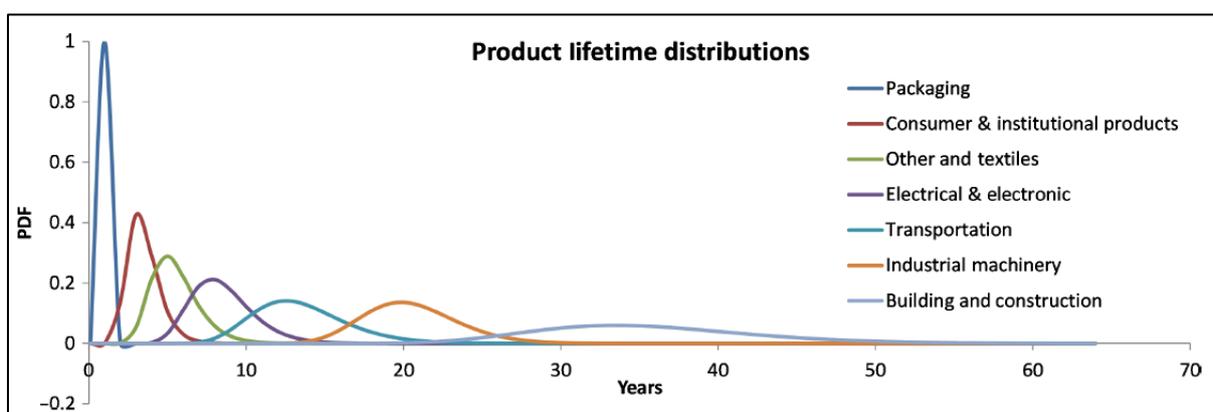
La Figure I-5 montre la consommation européenne en matière plastique en 2018 en fonction du type de polymère et du domaine d'utilisation. Ainsi, le PP constitue 19,3 % de la demande globale en plastiques, suivi par le LDPE et HDPE qui comptent respectivement pour 17,5 et 12,2 % de la demande en résine. D'autres polymères sont aussi utilisés parmi lesquels le PVC, PUR, PET, PS et le polystyrène expansé (EPS) [23].

Comme le montre la Figure I-5, les plastiques sont surtout utilisés dans le domaine des emballages qui constitue 39,9 % de la demande globale en plastique. Ceci est surtout lié à la commercialisation de plastiques à usage unique pour les emballages. D'après ces données, l'utilisation de plastiques en tant qu'emballage est dominée par le PE, le PP et le PET, qui représentent à eux seuls environ 90 % des emballages. Le PET est presque exclusivement utilisé dans les emballages pour la fabrication des bouteilles d'eau. L'utilisation du PE et PP est majoritaire dans l'industrie des emballages, mais ils sont aussi utilisés dans tous les autres secteurs [4], [17], [23]. La majorité des emballages actuels sont à usage unique ce qui coïncide avec l'augmentation de la production de plastique et éventuellement avec la quantité de déchets plastiques produite.

Le deuxième secteur où le plastique est fortement employé est celui du bâtiment et de la construction, qui représente 19,8 % de la consommation de plastiques et plus de 50 % de PVC. Ce dernier est principalement utilisé dans ce domaine pour les tuyaux, les câbles d'isolation, les cadres de fenêtre et de porte. Les autres secteurs d'utilisation des plastiques sont les suivants, classés par ordre de consommation décroissant : automobile, électrique / électronique, utilisation domestique / loisirs / sport, agricultures et d'autres [4], [17], [23].

### 1.5. Fin de vie

Le cycle de vie d'un produit plastique dépend du type de plastique, de ses propriétés et de la façon dont le produit est conçu, fabriqué et utilisé. Ainsi, tous les produits plastiques n'ont pas la même durée de vie, comme le montre la Figure I-6. La durée de vie des plastiques peut varier de quelques semaines pour certains emballages à usage unique à des décennies pour des matériaux utilisés en construction.



**Figure I-6 :** Distribution de la durée de vie des produits plastiques en fonction des secteurs d'utilisation tracée selon la loi log-normale (log-normal probability distribution functions, PDF) [17].

De ce fait, la quantité de déchets plastiques collectés n'est pas corrélée à la production de plastiques que ce soit en termes d'année ou de type de polymères. Par exemple, en Europe en 2018, 61,8 millions de tonnes ont été produits et seulement 29,1 millions de tonnes de déchets plastiques

post-consommation ont été collectés. De même, en 2017 la production mondiale en PVC était de 41 millions de tonnes alors que la quantité de PVC récupéré en tant que déchets était de 16 millions de tonnes. Cet effet est essentiellement dû à la longue durée de vie du PVC dans le secteur des bâtiments et de la construction [4], [23].

À noter qu'en terme de déchets plastiques, il existe des déchets plastiques pré- et post-consommation. Les déchets plastiques pré-consommation sont générés durant la fabrication et la mise en forme de pièces en plastique. Ces déchets sont plus faciles à récupérer, réutiliser et / ou recycler et ils causent donc moins de risques que les déchets post-consommation, auxquels on s'intéressera exclusivement dans cette partie [4].

Les déchets post-consommation collectés peuvent être valorisés, recyclés, utilisés pour produire de l'énergie ou placés dans des décharges. Le recyclage des plastiques peut être mécanique, chimique ou par dissolution pour former un autre matériau recyclé, des monomères ou d'autres produits chimiques de base.

La gestion des déchets plastiques dans l'UE entre les années 2006 et 2018 montre que la quantité de déchets plastiques collectés a augmenté de 19 % et que le rejet des déchets dans les décharges a diminué d'environ 50 %. Ceci s'est accompagné de l'augmentation de la valorisation des déchets plastiques en termes de recyclage et de production d'énergie. En 2018, les déchets plastiques collectés sont répartis ainsi : (i) 32,5 % recyclage qui consiste en un retraitement de ces déchets en plastiques secondaires par voie mécanique notamment pour les thermoplastiques ou par voie chimique en dépolymérisant le plastique [23], [43], (ii) 42,6 % production d'énergie en transformant les plastiques en carburant par incinération, pyrolyse ou gazéification [23], [44], et (iii) 24,9 % dans les décharges municipales dans lesquelles il y a un risque de rejet de particules plastiques dans l'environnement ou d'incinération de ces déchets causant la formation de gaz toxiques [23], [45], [46]. Une partie des déchets plastiques post-consommation n'est pas collectée dû aux dépôts sauvages de déchets.

Malgré l'évolution des systèmes de gestion de déchets plastiques actuels dans les pays développés, le cycle de vie d'un plastique de sa production à sa fin de vie n'est pas un cycle fermé. D'autre part, dans les pays en cours de développement, des emballages sont fabriqués sans conception préalable d'une stratégie de gestion de déchets appropriée. Selon les tendances actuelles d'ici 2050, 33 milliards de tonnes de déchets plastiques seront générés dont 12 milliards de tonnes seraient dans des décharges ou dans l'environnement continental ainsi que marin [3], [4].

## 2. Déchets plastiques marins : Du macro aux nano-plastiques

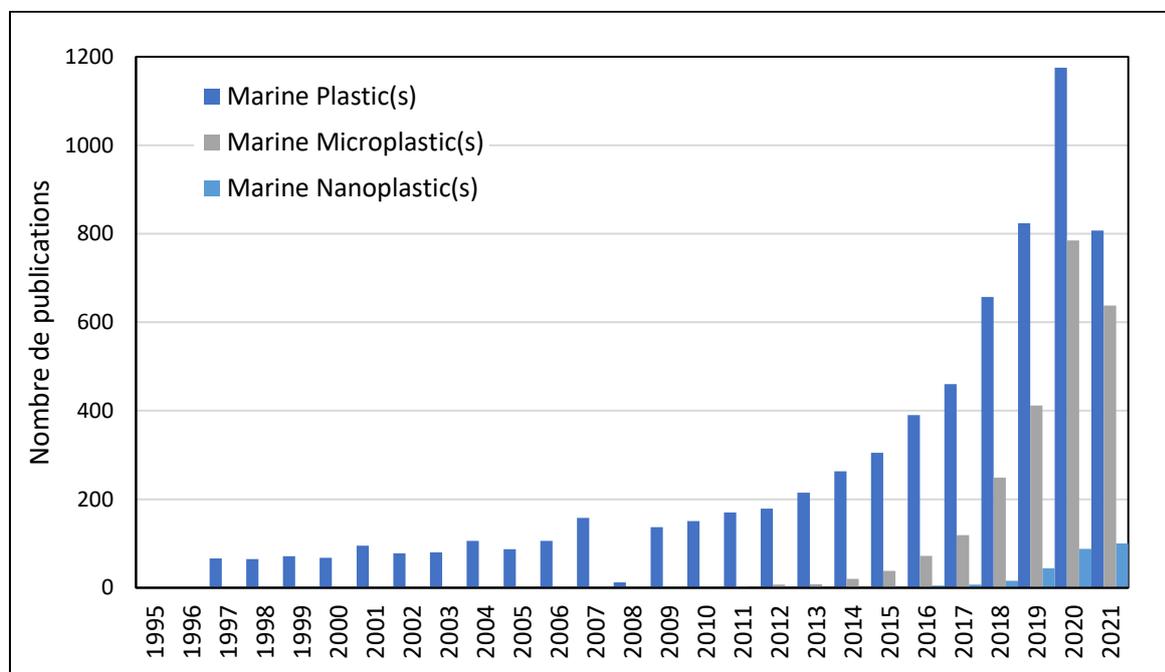
Vu que la production de plastique a augmenté de 70 % dans le monde au cours des 15 dernières années et comme le système de gestion des déchets est défaillant surtout dans les pays en développement, le risque de rejet des déchets plastiques dans l'environnement est bien réel [4], [5], [47].

Cette partie présente les déchets plastiques environnementaux, leurs origines et leur distribution, leur échantillonnage et leur caractérisation, leur devenir dans le milieu marin, leurs impacts environnementaux, ainsi que les solutions et législations envisagées pour réduire le rejet de déchets plastiques dans l'environnement.

## 2.1. Définitions

Les déchets marins sont tous matériaux solides persistants, fabriqués, transformés qui sont jetés, éliminés ou abandonnés dans le milieu marin et côtier. Les déchets plastiques sont le plus souvent classés en fonction de leur taille en quatre classes principales. Selon « Guidelines For The Monitoring And Assessment Of Plastic Litter In The Ocean », les classes de tailles les plus couramment utilisées sont : Méga (> 1000 mm), macro (25 - 1000 mm), méso (5 - 25 mm), micro (< 5 mm) et nano-plastiques (< 1 µm) [6], [7], [48], [49].

Depuis les années 1990, les macro et méso-plastiques sont trouvés dans les divers compartiments de l'environnement, surtout dans le compartiment marin, sur les plages, les côtes et dans les mers et océans [47], [50]–[60]. Malgré les premières études sur les déchets plastiques marins dans les années 1970 [51], [61]–[63], les recherches scientifiques sur les micro et nano plastiques ne se sont accentuées qu'au cours des dix dernières années comme le montre la Figure I-7, pour compléter les connaissances sur la présence des déchets plastiques dans le milieu marin et leur devenir.



**Figure I-7 :** Evolution du nombre d'articles scientifiques concernant les plastiques marins. Résultats obtenus pour les articles de recherche dans la base de données Sciencedirect en utilisant les termes «Marine Plastic(s)» «Marine Microplastic(s)» et «Marine Nanoplastic(s)» dans le titre, le résumé ou les mots clés et en sélectionnant le thème « Environmental Science ».

Les microplastiques (MPs) sont classés, en fonction de leur origine, en microplastiques primaires et secondaires [1], [64], [65]. Les MPs primaires sont produits intentionnellement à une taille inférieure à 5 mm comme les particules abrasives, les poudres de polymères, les granulés et d'autres matières premières de production [66], [67]. Les MPs secondaires proviennent de la fragmentation des plastiques dans l'environnement ou pendant leur utilisation, par exemple les fibres textiles [9], [68]. Ce phénomène de fragmentation des déchets plastiques sera détaillé dans la partie 2.4.2.

La classification par taille pour les nano plastiques (NPs) est sujette à plus de discussions scientifiques. Certains chercheurs considèrent que les nano plastiques sont des particules de taille inférieure à 100 nm alors que d'autres les considère comme étant inférieures à 1000 nm [69], [70].

Ainsi, il est nécessaire pour les chercheurs d'élaborer dans les publications scientifiques leur propre définition des NPs qui doit inclure non seulement la tailles des particules ou la distribution granulométrique mais aussi le type de matériau, sa méthode de fabrication, sa morphologie et persistance [71].

## 2.2. Sources, transport et distribution

Le rejet des plastiques dans l'environnement existe depuis le début de la production en masse des plastiques, et de nos jours, la pollution en plastiques est désormais omniprésente dans tous les compartiments environnementaux. Il est estimé qu'environ 60 % de tous les plastiques produits entre 1950 et 2015 (environ 4900 Mt) ont été jetés et s'accumulent dans des décharges ou dans le milieu naturel [17], [72]. Les sources, transport et distribution des déchets plastiques dans le milieu marin sont assez bien connus et documentés [64], [73]–[77].

### 2.2.1. Sources

Étant donné que la plupart des activités humaines sont dans les zones continentales, les déchets plastiques marins sont le plus souvent originaires de ces zones. Il est largement cité que l'apport de plastiques dans les océans provenant des activités terrestres est de 80 % et que les 20 % restants sont issus des activités maritimes [1], [5], [78]. Jambeck et al., 2015 ont estimé qu'en 2010, entre 4,8 et 12,7 millions de tonnes de plastique sont entrées dans les océans depuis les environnements côtiers [5].

Les macro-plastiques dans l'environnement continental sont le plus souvent dû à une mauvaise gestion des déchets plastiques, par exemple des fuites ou dissémination involontaire à partir d'une station de traitement des déchets, ou des débris abandonnés par des individus. Il s'agit notamment des produits plastiques courants tels que les bouteilles, les sacs, les emballages en plastique et plus récemment des masques et des gants [79]–[81]. Les plastiques de plus petites tailles (micro et nano) peuvent provenir de diverses sources telles que les effluents domestiques et industriels vers les stations d'épuration des eaux usées et des rejets de ces stations vers l'environnement. Ces déchets sont constitués notamment de nanomatériaux, fibres ou microbilles utilisés dans l'administration des médicaments, dans les peintures et les produits cosmétiques qui sont susceptibles d'être éliminés dans les effluents domestiques et industriels [82]–[89]. Par ailleurs, des microplastiques primaires peuvent être perdus accidentellement dans l'environnement pendant leur production, leur emballage, leur transport et leur utilisation [78], [90].

Les contributeurs à la pollution de plastiques marins comprennent les navires, les bateaux, les yachts et les croisières pour la pêche, la marine marchande, les activités militaires et les loisirs. A ceux-là, se rajoutent les plateformes pétrolières marines et leurs navires associés. Leur rejet de débris peut être accidentel ou délibérément illégal. Par exemple, dans le cas du transport maritime de marchandises dans des conditions climatiques difficiles sous l'action du vent et des vagues, des conteneurs transportant des produits plastiques peuvent être perdus en mer [91], [92]. Par ailleurs, des filets et outils de pêches peuvent être aussi perdus ou abandonnés dans le milieu marin.

### 2.2.2. Transport du milieu continental vers le milieu marin

Après leur introduction dans l'environnement continental, les plastiques peuvent être transportés par diverses voies vers le milieu marin [64], [77].

- Voie fluviale

Les rivières reçoivent des déchets plastiques provenant de différentes sources telles que les débordements d'égouts, les eaux de ruissellement du sol, les eaux de pluie, les détritiques directs, etc. Ces déchets sont ensuite déversés dans les lacs, les mers et les océans [93]–[95]. Lebreton et al., 2017 estime qu'entre 1,15 et 2,41 millions de tonnes de déchets plastiques arrivent aux océans chaque année par les rivières [95].

- Voie aérienne

Bien que le transport et les dépôts de micro et nano plastiques atmosphériques continentaux vers l'océan puisse être une voie importante de pollution, il existe peu d'informations sur la présence et la distribution de ces plastiques dans l'atmosphère marine. Des études récentes ont montré que les microplastiques atmosphériques, en particulier les microfibrilles et textiles, sont une source importante de pollution de l'océan [96], [97].

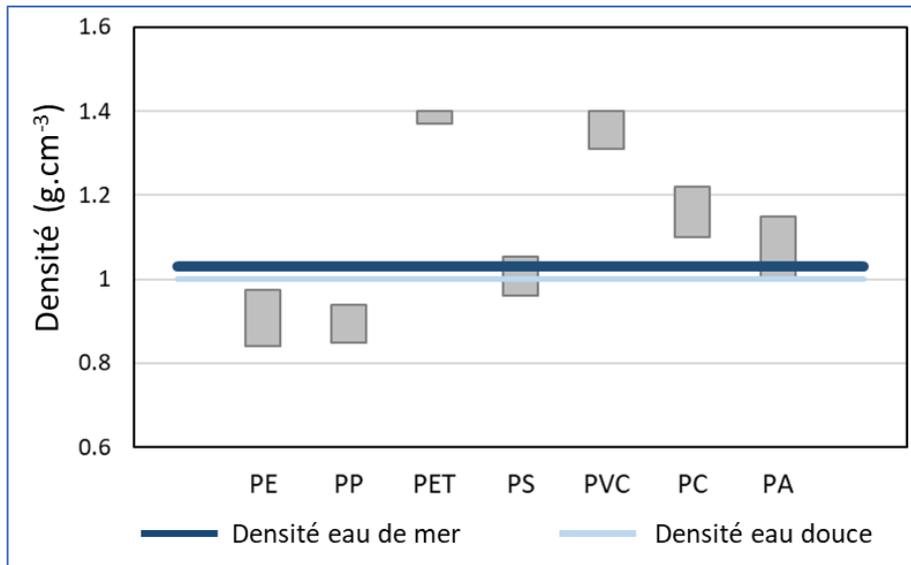
### 2.2.3. Distribution dans le compartiment marin

Une fois dans l'environnement marin, la distribution et le transport des déchets plastiques, que ce dernier soit vertical ou horizontal, sont dépendants des caractéristiques des déchets plastiques et des facteurs environnementaux locaux.

Le transport vertical des plastiques dans l'eau, ou vitesse de sédimentation, est principalement affecté par la densité, l'état de surface et la taille des particules plastiques [98]–[102].

Dans les océans, les plastiques sont distribués dans la colonne d'eau selon leur densité. Les densités des polymères les plus communs par rapport à celles des eaux douces et marines sont présentées dans la Figure I-8. Les polymères de plus faible densité, tels que le PP et le PE, flottent et dominent en surface de la mer (25 % et 42 %, respectivement) mais diminuent en abondance dans la colonne d'eau (3 % et 2 % dans les grands fonds, respectivement). Les polymères plus denses, tels que le PVC, les polyesters et les acryliques coulent et sont plus nombreux en profondeur (5 % dans l'eau de mer de surface contre 77 % dans les eaux profondes) et ils tendent à s'accumuler dans les sédiments marins [16], [100], [103], [104]. Ces sédiments deviennent alors des puits de plastiques sur du long terme. Les concentrations les plus élevées de plastique se trouvent à ces endroits,  $10^3 - 10^4$  particules/m<sup>3</sup> dans les sédiments vs 0,1 - 1 particules/m<sup>3</sup> dans la colonne d'eau [100]. Dans les sédiments de plages fortement polluées, les microplastiques (0,25 à 10 mm) peuvent constituer 3,3 % des sédiments en poids, contre 0,12 % sur des plages témoins non considérées comme polluées [105], [106].

Des études ont montré que les rivières contiennent une fraction plus élevée de plastiques à haute densité que l'océan, et que la présence de ces plastiques dans les océans diminue en s'éloignant des zones côtières. Ceci est attribué aux turbulences et à l'intensité du courant qui permettent aux plastiques d'être transportés horizontalement [107], [108]. Le transport des plastiques ayant une densité intermédiaire, tel que le PS, est dépendant des conditions environnementales locales telles que la température et la salinité de l'eau ainsi que du vent et du courant.



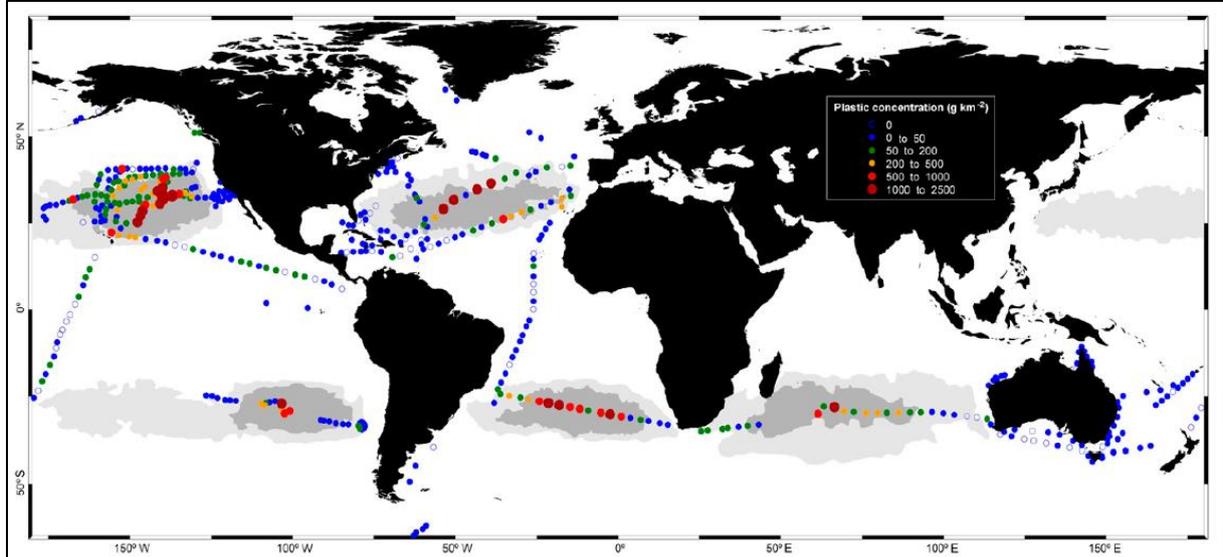
**Figure I-8** : Densité de quelques plastiques commerciaux par rapport aux densités de l'eau douce (1,00 g/cm<sup>3</sup>) et de l'eau marine (1,02 et 1,04 g/cm<sup>3</sup>) [30], [76].

La surface des plastiques dans le milieu marin peut être exposée à sa colonisation par des organismes vivants (ou biofouling) sur la surface du plastique en contact permanent ou fréquent avec de l'eau [13]. Ce phénomène augmente la densité du plastique et diminue sa flottabilité [99], [109]–[112]. Les plastiques présentant une grande surface spécifique, tels que les films et les fibres, sont susceptibles d'avoir un taux de sédimentation plus élevé à cause de ce biofouling [109]. Ce dernier est également fortement affecté par des facteurs environnementaux, notamment la température et la concentration en nutriments. Le dégradation de ce biofilm bactérien se produit après la chute de ces particules en absence de lumière, créant une boucle dans laquelle les particules coulent et se remettent en suspension sur une période de temps [111]. Les plastiques de plus petites tailles ont tendance à couler plus rapidement que les plus grands plastiques et la fraction de plastique de taille inférieure à 300 µm augmente avec la profondeur [113], [114].

Par ailleurs, des études ont aussi montré que des particules plastiques, notamment du PP et du EPS ayant des faibles densités, peuvent être enrichies dans la microcouche de surface marine qui est l'interface entre l'eau et l'atmosphère et dans laquelle la matière organique est plus susceptible de s'accumuler [115]–[120].

Le transport horizontal des plastiques en surface des océans est notamment contrôlé par le vent. Ceci affecte particulièrement les objets flottant en surface de l'eau [15]. Ces plastiques sont transportés à la fois plus loin et plus vite. C'est notamment le cas des plastiques expansés, comme le PS expansé, ou des bouteilles et contenants remplis d'air [76], [121], [122]. En raison du vent et des courants océaniques, les débris plastiques flottants ont tendance à s'accumuler dans les gyres océaniques, qui correspondent à des zones enrichies en plastiques flottants. Ainsi, les plastiques flottants sur ou sous la surface de l'eau, sont de plus en plus médiatisés avec l'identification des «Garbage Patches» au centre des gyres océaniques. Actuellement, il existe cinq gyres océaniques connus pour accumuler des plastiques, notamment le Pacifique Nord [123]–[125], le Pacifique Sud [126], [127], l'Atlantique Nord [128]–[130], l'Atlantique Sud [131], [132] et l'Océan Indien [132]. Il est à noter que des débris plastiques sont accumulés aussi dans différentes zones de la mer Méditerranée [108], [133]–[136].

Selon des études dédiées à la détermination de l'abondance des déchets plastiques dans le milieu marin, des modèles ont été utilisés pour estimer leur abondance globale et simuler leur transfert et leur distribution [5], [95], [137]–[139]. La Figure I-9 représente les données comparant les résultats d'une campagne d'échantillonnage et de quantification des plastiques à un modèle de prédiction de distribution des plastiques en surface des océans.



**Figure I-9 :** Concentrations de débris plastiques dans les eaux de surface des océans. Les cercles colorés indiquent les concentrations massiques sur 442 sites. Les zones grises indiquent les zones d'accumulation prédites par le modèle de Maximenko et al. 2012 (le gris foncé et le gris clair représentent respectivement les zones d'accumulation de fortes et de faibles concentrations prédites). Les zones blanches sont considérées comme des zones de non-accumulation. Données de Cózar et al. 2014 [113], [137].

Il existe toutefois des zones où l'abondance de plastique échantillonné est inférieure à celle estimée par les modèles [15], [16]. Ce « missing plastic » est attribué à une fraction non détectée ou non analysée de plastiques comme celle perdue au fond des océans ou la fraction nanométrique. Ceci pourrait être aussi attribué à un puits de plastique non pris en compte à l'heure actuelle, comme par exemple, le transfert de particules de plastiques vers l'atmosphère.

## 2.3. Méthodes d'échantillonnage et détermination

Les débris plastiques marins constituent une préoccupation environnementale mondiale et la prise de conscience actuelle de l'ampleur du problème a orienté les recherches vers le développement de méthodologie d'échantillonnage, de traitements d'échantillons et de traitement de données pour la quantification de ces plastiques. La caractérisation des particules plastiques, qui peut inclure l'isolement, l'identification et / ou la quantification, est un défi analytique en raison du manque de méthodes normalisées, ce qui empêche toute comparaison entre différentes études. De ce fait, le besoin de comparaisons spatio-temporelles à des échelles multiples a poussé le développement et le partage de méthodes et de techniques [140].

### 2.3.1. Echantillonnage

L'échantillonnage des déchets plastiques dans les différents compartiments du milieu marin, surface, colonne d'eau et sédiments, nécessitent des approches différentes.

Les prélèvements d'eau de surface ou de subsurface sont généralement réalisés avec des filets à Neuston ou Manta qui permettent de filtrer les particules de l'eau à différentes profondeurs selon le type de filets utilisé [141]–[143]. Des bouteilles de prélèvement type Niskin ou Nansen peuvent aussi être utilisées pour prélever l'eau de la colonne [144], [145].

Pour les prélèvements de sables ou de sédiments, plusieurs méthodes sont mises en œuvre. Pour les échantillons de sables, des prélèvements à l'aide de spatule métallique et pour les sédiments en profondeur des filets ou carottier peuvent être envisagés.

### 2.3.2. Traitement d'échantillon

Le traitement en laboratoire post échantillonnage est essentiel pour isoler, catégoriser et caractériser les particules plastiques. Les méthodes de traitement d'échantillon les plus couramment utilisées pour l'isolement et la détermination de particules plastiques sont : le tamisage, la filtration, la digestion et la séparation par densité. L'approche sélectionnée pour la séparation des particules plastiques dépend de la méthode analytique à appliquer par la suite pour analyser l'échantillon [146].

#### - Séparation par densité

Comme mentionné précédemment, les densités des particules de plastique peuvent varier entre 0,8 et 1,4 g/cm<sup>3</sup> selon le type de polymère et le procédé de fabrication. D'autre part, dans le cas des échantillons de sédiments, la densité typiques des sables / sédiment est de 2,65 g/cm<sup>3</sup>. Cette différence de densité est utilisée pour séparer les particules plastiques des grains de sédiments en mélangeant l'échantillon de sédiment avec une solution aqueuse saturée de façon à augmenter sa densité (solution de Chlorure de Sodium, Chlorure de Zinc, etc.) [147]–[150]. Ensuite, les sédiments se déposent rapidement au fond du contenant, tandis que les particules de faible densité restent en suspension ou flottent à la surface de la solution. Par la suite, le surnageant avec les particules plastiques est récupéré pour un traitement ultérieur.

#### - Tamisage et filtration

Le tamisage peut être utilisé dans un premier temps pour séparer les plus gros plastiques. De même, les particules plastiques peuvent être séparées des échantillons d'eau ou du surnageant issu de la séparation par densité à l'aide de tamis à mailles de tailles variables ou de filtres de différentes porosités [151]–[154]. Les matériaux retenus dans le tamis ou filtre sont collectés (et triés), tandis que ceux qui passent à travers sont généralement jetés. L'utilisation de tamis avec différentes tailles de maille permet de distinguer les catégories de taille des microplastiques.

#### - Digestion

Les échantillons d'eau et de sédiments contiennent de la matière organique naturelle qui peut être éliminée par oxydation ou digestion enzymatique. Des agents oxydants forts comme le mélange Piranha (H<sub>2</sub>SO<sub>4 conc</sub> ; H<sub>2</sub>O<sub>2 conc</sub> ; 3:1) ou la réaction de Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2 conc</sub> ; Fe<sup>2+</sup>) sont utilisés pour éliminer cette matière organique qui peut interférer dans la caractérisation des particules plastiques [155]–[158]. Cependant, en raison de leur réactivité élevée, des réactions secondaires entre ces réactifs et certains polymères peuvent se produire, entraînant une altération des particules plastiques (perte de masse, oxydation...) [159]. La digestion alcaline avec les mêmes risques d'altération des plastiques et l'élimination enzymatique des matrices organiques qui est moins susceptible d'endommager les plastiques sont également possibles [160]–[162].

### 2.3.3. Catégorisation

En première approche, un tri visuel des résidus est nécessaire pour séparer les plastiques les plus gros (macro, méso et micro) des autres matériaux, tels que les débris organiques (fragments de coquillages, parties d'animaux, algues séchées, ou herbes marines, etc.) et d'autres éléments (revêtements de peinture métallique, goudron, verre, etc.). Cela se fait par examen direct de l'échantillon à l'œil nu ou à l'aide d'une loupe binoculaire [125], [154], [163].

Des aspects tels que la taille, le type et la couleur du plastique peuvent être associés à sa source et au temps passé dans l'environnemental [141], [164], [165]. La Figure I-10 montre des exemples de microplastiques prélevés dans l'océan Pacifique.



**Figure I-10** : Échantillon de microplastiques prélevé dans le « Great Pacific Garbage Patch » à 34 ° 42'210 N - 142 ° 21'004 W [166].

Comme le montre la Figure I-10, les plastiques échantillonnés peuvent être présents sous forme de fragments, films, fils (fibres, filaments, bruns), mousses et granulés [7], [167], [168]. Récemment, les paillettes sont également mentionnées dans la littérature comme un type de microplastiques négligé [169], [170]. L'aspect visuel peut influencer l'efficacité de l'échantillonnage sur la plage et il est essentiel pour le tri des débris plastiques après la collecte [154].

La catégorisation par taille peut classer les débris plastiques selon les groupes déjà mentionnés : macro, méso, micro et nano-plastiques. Cependant les gammes de taille pour la classification ne sont pas réglementées par manque de directives et de méthodes normalisées et elles sont encore débattues dans la communauté scientifique [168]. Des gammes de sous-tailles peuvent être prises en compte dans différentes études en fonction de la taille des tamis utilisés. Il est à noter que les méthodes d'échantillonnage océanique telles que l'utilisation de filet flottant de type Manta discriminent les particules de plastique d'une taille inférieure à 300  $\mu\text{m}$  [141]. Ainsi, la plupart des études présentées ici traitent des débris de plastique de l'échelle macro au micro.

### 2.3.4. Identification et quantification

L'approche la plus courante décrite dans la littérature pour l'identification des particules de

plastiques est l'utilisation des techniques spectroscopiques comme l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la spectroscopie Raman. Ces techniques sont non destructives, nécessitent une quantité minimale d'échantillon et la nouvelle génération de ces appareils couplés à un microscope et un système d'imagerie peut donner des informations supplémentaires concernant la distribution de la taille des particules des échantillons [171], [172].

La spectroscopie infrarouge est un outil précieux pour l'identification des débris plastiques marins comparant les spectres d'échantillons inconnus à des spectres de référence sur un domaine de nombres d'ondes allant généralement de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  [173], [174]. Deux modes d'analyse peuvent être utilisés en FTIR en fonction de la taille et de la forme de l'échantillon plastique : transmission et réflectance totale atténuée (ATR). Dans le mode transmission, le rayonnement IR traverse l'échantillon plastique, généralement sous forme de film mince, ce qui permet l'obtention d'un spectre IR de la totalité de l'épaisseur de l'échantillon. Le mode ATR consiste à placer l'échantillon sur un cristal dans lequel le rayonnement IR subit plusieurs réflexions totales. Une partie du rayonnement IR, onde évanescente, est absorbée par les quelques premiers micromètres de l'échantillon ce qui permet d'acquérir le spectre IR de la surface de l'échantillon. Le mode transmission permet une meilleure sensibilité par rapport à l'ATR dans lequel l'analyse de la surface de l'échantillon est sujette à la contamination. Cependant, vu que la majorité des débris plastiques collectés du milieu marin sont de tailles et de formes diverses, le mode ATR est le plus utilisé. La spectroscopie infrarouge de type micro-FTIR, permet d'analyser des plastiques aussi petits que 10  $\mu\text{m}$  [172], [175]–[177]. Cette méthode a été utilisée pour identifier des débris plastiques collectés durant plusieurs campagnes d'échantillonnage [10], [12], [178], [179]. Elle permet aussi de différencier les échantillons en LDPE et HDPE car le LDPE présente un pic supplémentaire à 1377  $\text{cm}^{-1}$  [174], [180].

La spectroscopie Raman permet l'identification des plastiques à partir des pics caractéristiques dans leur zone d'empreinte [181], [182]. Même si la spectroscopie Raman présente une couverture spectrale plus large, une meilleure résolution, moins d'interférences vis-à-vis de l'eau et peut analyser des particules de plastique de plus petites tailles (jusqu'à 100 nm) par rapport au FTIR, elle présente une limitation dans l'analyse des échantillons environnementaux. Selon le type de polymère et le temps passé dans l'environnement, des modifications peuvent se produire dans les spectres Raman. Pour certains polymères tels que le PE, le PP et le PET, les pics caractéristiques dans la région de l'empreinte ne montrent pas de changements considérables, tandis que pour d'autres polymères, notamment le PVC, des changements peuvent être remarqués compliquant ainsi leur identification. Ainsi, pour l'analyse des échantillons environnementaux, les spectres de référence des polymères vieillissants dans l'environnement devraient être inclus dans la base de données de Raman [181], [183]–[185].

Les méthodes d'analyse thermique de particules plastiques, notamment la pyrolyse suivie d'une chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (Py-GC-MS), permettent aussi d'identifier le type de polymère en se basant sur ses produits de dégradation [186]. Cette technique est basée sur la dégradation thermique d'un échantillon, généralement sous atmosphère inerte, et la séparation et analyse des fragments et sous-produits de la chaîne polymérique générés. Chaque polymère est caractérisé par des produits de dégradation et des ions indicateurs qui sont utilisés pour son identification et / ou sa quantification [186]–[190]. L'un des principaux avantages de cette technique est la possibilité de caractériser le polymère ainsi que les additifs et polluants organiques présents dans l'échantillon [191].

Étant donné que la plupart des études d'évaluation des risques sont liées à la taille, la forme et le nombre des particules, et que la Py-GC-MS ne permet pas d'avoir ce type de données, les techniques spectroscopiques restent néanmoins indispensables [192].

Le manque de méthodes normalisées est un défi pour la quantification des particules plastiques dans les différentes matrices environnementales. Le manque de telles méthodes, notamment pour l'échantillonnage, a conduit à une profusion d'études quantifiant les particules plastiques qui sont difficilement comparables en raison de l'utilisation de différentes unités (nombre/volume, masse/volume etc.) [141], [163]. De plus, l'échantillonnage de ces particules qui sont distribués de manière hétérogène dans l'environnement, ne comprend pas les variations saisonnières ou interannuelles, ce qui ne permet pas d'en tirer des conclusions représentatives.

## 2.4. Devenir des déchets plastiques dans le milieu marin

Dans le milieu marin, les déchets plastiques sont exposés à plusieurs facteurs externes tels que la lumière solaire, la température, l'humidité, les forces mécaniques (vent, vagues, courants) et les microorganismes. Cela peut induire une dégradation par voies photo-oxydative, thermique, mécanique et biologique [1], [13], [193].

Il est considéré généralement que l'exposition aux rayonnements ultraviolet (UV) et visible en extérieur est le facteur principal qui aboutit à la dégradation et vieillissement des plastiques. Les effets de la chaleur, de l'humidité, des contraintes mécaniques et des attaques biologiques peuvent entrer en jeu, mais le processus de vieillissement est souvent initié par une réaction photochimique [194], [195]. Ainsi, on s'intéressera dans cette partie au devenir photochimique des déchets plastiques.

### 2.4.1. Photodégradation

Dans le milieu marin, les plastiques sont exposés à la lumière du soleil et aux forces mécaniques, ce qui entraîne leur oxydation, leur dégradation et leur fragmentation. Le degré de vieillissement et les caractéristiques du plastique photodégradé peuvent varier en fonction du type de polymère, de la structure et de sa formulation initiale.

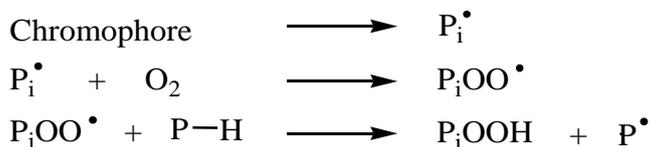
#### *a. Mécanisme*

Les plastiques sont sensibles à la dégradation initiée par la lumière solaire, plus précisément par les rayons UV. Le mécanisme de photodégradation est schématisé dans la Figure I-11 et comprend trois étapes principales : initiation, propagation et terminaison [193], [196]–[203].

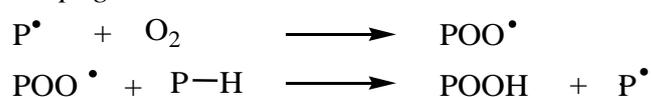
La photodégradation est initiée par l'absorption de la lumière UV et la formation de radicaux libres ( $P_i^*$ ). Par exemple, les groupements chromophores et / ou les impuretés dans les polymères peuvent absorber les rayons solaires dans l'UV proche et induire la photodégradation [204]–[206]. Les groupes chromophores tels que les fonctions carbonyle, peroxydes et les sites insaturés, peuvent être initialement incorporés dans la structure du polymère de façon intentionnelle ou non intentionnelle, ou formés lors d'une oxydation précédente. Les réactions de propagation sont communes à tous les polymères à squelette carboné. Les radicaux de polymères libres ( $P^*$ ) réagissent avec le dioxygène pour former des radicaux peroxydes ( $POO^*$ ) puis des hydro peroxydes ( $POOH$ ). D'autres réactions radicalaires avec l'oxygène et les radicaux polymères ont lieu, conduisant à des scissions de chaînes aléatoires, ramifications de chaînes, réticulations et à la formation de groupements oxygénés comme

les hydroxyles, carbonyles et acides carboxyliques [207]–[210]. Dans le cas des polymères semi-cristallins, ces réactions se produisent principalement dans la phase amorphe dans laquelle les radicaux libres et le dioxygène peuvent diffuser. Les réactions de terminaison sont la recombinaison de deux radicaux libres conduisant à la formation de produits stables non actifs et peuvent être favorisées par la présence de stabilisants [211]–[214].

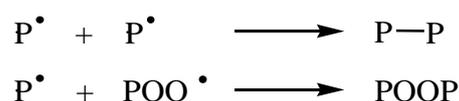
*Initiation*



*Propagation*



*Terminaison*



**Figure I-11** : Mécanisme de photodégradation simplifié d'un polymère PH [205].

*b. Caractéristiques*

Les mécanismes et les taux d'altération peuvent varier en fonction du type de polymère, de sa structure et de sa formulation (présence d'additifs, de charges, de pigments, etc.). Les conséquences de l'altération UV sur l'aspect visuel et les propriétés physico-chimiques des plastiques sont présentées ici. Le degré de vieillissement du plastique correspond aux modifications chimiques et physiques que subit le plastique en fonction de son temps d'exposition aux UV et des conditions externes. Il n'y a pas une méthode universelle permettant la détermination du degré de vieillissement. Ce dernier étant un paramètre relatif qui dépend de la ou les caractéristiques choisie(s) pour le définir.

- Modifications visuelles

La couleur du plastique pourrait donner une indication sur sa source et le temps pendant lequel il a séjourné dans l'environnement. Lors des campagnes « International Pellet Watch » dans les eaux côtières et les îles éloignées, les volontaires ont remarqué une couleur jaunâtre sur les granulés vieillis, en particulier les granulés initialement transparents et blancs [178], [215]–[218]. D'autres auteurs ont décrit une décoloration dans des débris de plastiques vieillis initialement colorés ainsi qu'une perte de brillance et de texture, un lissage et une abrasion, comme le montre la Figure I-12 [165], [219]–[221].

Dans le cas d'un plastique initialement coloré, la perte de couleur peut être attribuée à la perte de colorants, pigments ou colorants organiques et/ou inorganiques en raison de leur photodégradation ou diffusion de la matrice plastique vers l'eau. Le jaunissement d'un plastique initialement blanc peut être attribué à des modifications chimiques et à la formation de groupes organiques insaturés capables d'absorber les longueurs d'onde dans la région du visible après exposition au soleil. Bien qu'assez parlant, l'estimation du vieillissement selon la couleur est souvent complexe et qualitative et nécessite surtout une connaissance de la couleur initiale du matériau.

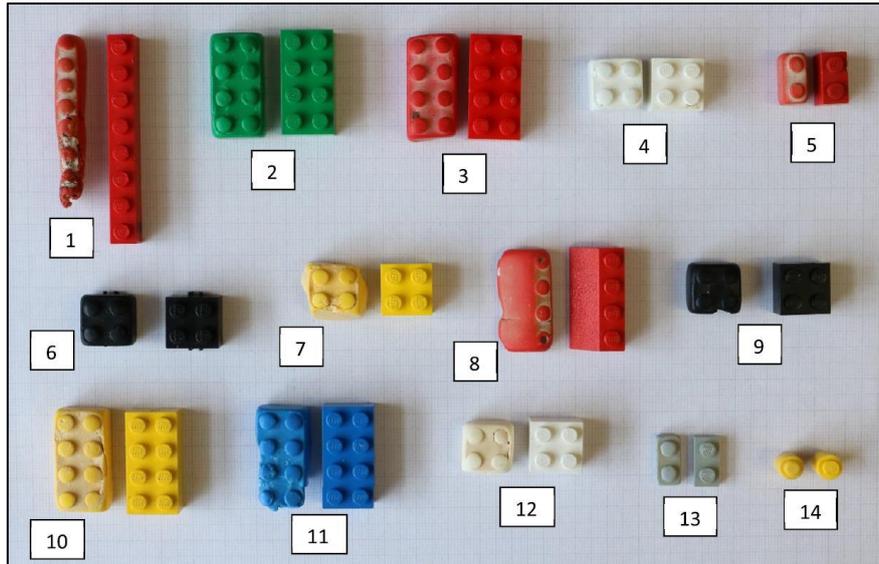


Figure I-12 : Briques de Lego exposés et non exposés aux conditions environnementales [221].

- Modifications chimiques

Le vieillissement des polymères par exposition aux UV produit une modification de la structure chimique du polymère en raison de la formation d'un mélange complexe de différents produits d'oxydation. Dans de nombreux cas, la photodégradation se produit principalement à la surface du polymère et est limitée dans l'épaisseur. Ceci est dû à la limite de diffusion du dioxygène et des UV dans le cœur du matériau [222]–[228]. Selon le type de polymère et des conditions climatiques externes (irradiance, température, perméabilité de l'oxygène etc.), l'épaisseur de la couche dégradée peut être limitée à quelques dizaines de microns voire moins [224], [225], [228]–[230].

La formation des produits d'oxydation conduit à des modifications du spectre infrarouge du polymère et cette technique est reconnue depuis longtemps comme un outil précieux dans l'identification des débris plastiques marins et dans la caractérisation des modifications chimiques provoquées par le vieillissement UV [173], [174], [180], [231].

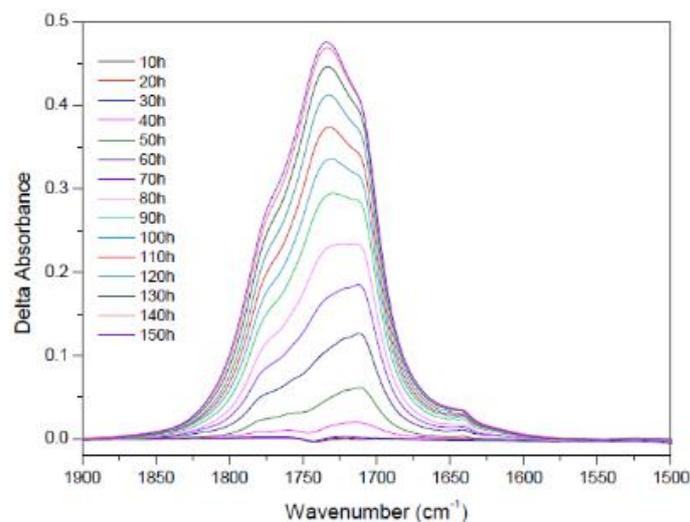


Figure I-13 : Spectres infrarouges dans la région 1500 - 1900  $\text{cm}^{-1}$  pour un film de PP photo-oxydé [232].

Pour les polyoléfines, deux domaines principaux sont corrélés à la formation des produits de photodégradation : un pic large de 3100 à 3700  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond aux groupements hydroxyles (OH) et les bandes carbonyles (C=O) de 1550 à 1810  $\text{cm}^{-1}$  qui correspondent principalement aux acides carboxyliques, cétones, esters et lactones respectivement à 1713, 1720, 1735 et 1780  $\text{cm}^{-1}$ , [180], [208], [219], [232]–[235]. La Figure I-13 montre un exemple de l'augmentation de la bande des carbonyles représentant la formation des produits de dégradation du PP en fonction du temps d'exposition aux UV.

Même si selon le type de polymère d'autres zones peuvent être sélectionnées pour caractériser le vieillissement photochimique, la bande carbonyle est largement utilisée pour caractériser le degré de vieillissement des polymères courants tels que le PVC, PS, PLA, PET et l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS) [96], [200], [219], [221], [233], [236], [237].

La composition chimique des débris plastiques peut également être déterminée par spectrométrie photoélectronique X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) et par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS ou EDXS). Ces méthodes peuvent donner des détails sur la composition élémentaire de la surface de l'échantillon. Par exemple, le chlore et le carbone sont les éléments les plus abondants à la surface du PVC. Des résultats XPS et EDS sur les plastiques exposés aux UV montrent que la surface du plastique vieilli a une teneur en oxygène plus élevée que les plastiques non vieillis, confirmant les résultats en IR [221], [238]–[244].

Parmi les conséquences chimiques du vieillissement des débris plastiques, des modifications de certaines structures polymères sont citées en plus de la formation de fonctions oxydées. Ceci peut être examiné plus en détail par spectroscopie Raman. Comme décrit précédemment (2.3.4), cette technique présente des limites pour l'analyse de certains types de polymères photodégradés et des spectres de référence des polymères photodégradés devraient être inclus dans la base de données Raman [141], [181], [183]–[185].

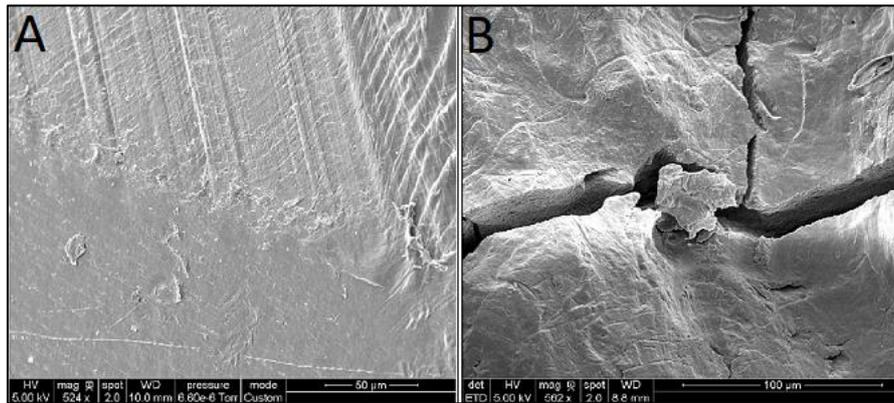
Bien qu'elle ne soit pas fréquemment utilisée pour l'analyse d'échantillons plastiques environnementaux, la chromatographie d'exclusion stérique (Size Exclusion Chromatography, SEC, ou encore Gel Permeation Chromatography, GPC) est utilisée pour la caractérisation des plastiques avant et après leur exposition aux UV. Cette technique apporte des informations sur la distribution des poids moléculaires, y compris la masse moléculaire moyenne. Les polymères étudiés après exposition aux UV ont montré une diminution de leur masse moléculaire moyenne du fait de la scission des chaînes polymériques [227], [235], [236], [241], [245]–[248]. Même si les débris plastiques environnementaux peuvent être caractérisés par SEC, une limitation demeure dans la détermination du degré de vieillissement car la distribution des masses et la masse moléculaire moyenne du plastique initial est le plus souvent inconnue.

#### - Modifications des propriétés physiques

La modification de la surface des plastiques exposés aux UV ne se limite pas à la formation de produits d'oxydation, car la fragilisation de la structure du polymère peut induire des changements dans sa topographie.

Alors que les plastiques non vieillis présentent une surface lisse, comme le montre la Figure I-14, la surface du plastique exposés aux UV présente principalement des fissures et des fractures, ainsi que des rainures, des particules adhérentes, et des entailles [9], [96], [147], [232], [235], [248]–[250]. Pour

cela, la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est adaptée pour acquérir des images à fort grossissement de particules plastiques avec une bonne résolution.



**Figure I-14** : Images SEM de (A) PE non vieilli et (B) échantillon de PE collecté dans le gyre subtropical de l'Atlantique Nord [248].

La microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy, AFM) est une autre technique de microscopie permettant d'acquérir des topographies de surface de plastiques. Elle est principalement appliquée dans des études en laboratoire pour évaluer l'état de surface du plastique photodégradé avant et après l'application d'une force physique, par exemple lors du test de micro-dureté Vickers [232], [251]. Bien que les échantillons de plastique environnementaux aient rarement été caractérisés par l'AFM, des études récentes ont montré une augmentation significative de la rugosité dans le cas des plastiques vieillis dans l'environnement [252], [253].

La densité, la flottabilité et donc la localisation du plastique dans la colonne d'eau dépendent de sa structure et de sa cristallinité. De nombreuses études concernant l'altération des propriétés des plastiques semi-cristallins au cours du vieillissement UV ont rapporté une augmentation de la cristallinité. Ceci s'explique par le fait que l'oxydation se produit dans la phase amorphe, car l'oxygène ne peut pas diffuser dans la phase cristalline. L'oxydation peut conduire à une augmentation de la cristallinité résultant de la chemi-cristallisation (croissance de cristaux à partir de segments de molécules libérés par la scission de chaînes polymères) et à l'augmentation de la densité du débris plastique affectant ainsi sa flottabilité [225], [232], [254]. Ceci est confirmé sur des débris plastiques environnementaux qui présentent une cristallinité plus élevée, estimée par calorimétrie différentielle à balayage (Differential scanning calorimetry, DSC) par rapport aux emballages de consommation [235], [248], [255].

### c. Conditions de photodégradation

La dégradation des débris plastiques dépend essentiellement de l'exposition aux UV et de facteurs tels que l'intensité du rayonnement et la température. Néanmoins, dans le milieu marin, d'autres facteurs peuvent intervenir dans la dégradation des déchets plastiques tels que les forces mécaniques, l'humidité, la disponibilité de l'oxygène, les conditions météorologiques et le biofouling. Les effets de ces facteurs diffèrent entre les plages, les eaux de surface, les eaux profondes et les sédiments marins [255]–[258].

- Photodégradation : naturelle vs accélérée

Le vieillissement naturel implique une durée d'exposition conséquente et dépend de plusieurs facteurs non contrôlables. Pour cela, des méthodes de vieillissement accéléré sont utilisées

notamment pour estimer la durée de vie des matériaux plastiques en fonction de leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques [259]–[262].

Par ailleurs, les conditions de vieillissement naturelles varient selon les régions, les climats et les saisons, tandis que le vieillissement accéléré se fait dans des conditions contrôlées dans des enceintes commerciales telles que Q-Panel, Atlas Weather-Ometer, SEPAP 12/24 et SPHERE avec des cycles secs ou humides/secs selon les études [235], [263]–[275]. Cependant, il est important que les enceintes de vieillissement accéléré simulent aussi fidèlement que possible les conditions naturelles [276], [277]. Ceci nécessite que les mêmes produits de dégradation soient générés dans les mêmes proportions et que les modifications des propriétés mécaniques soient comparables entre les deux modes de vieillissement. Plusieurs publications ont comparé les effets du vieillissement naturel et accéléré à différents temps d'exposition avec une caractérisation à des intervalles de temps réguliers. Une corrélation peut être établie avec les débris de plastique vieillis dans l'environnement marin, sur terre et dans l'eau [193], [200]. Une irradiance, une température et une humidité plus élevées durant le vieillissement accéléré entraînent un taux de scission de chaîne plus rapide et une croissance des fissures, augmentant ainsi la zone exposée aux UV [257], [266], [278], [279]. Ainsi, le taux d'accélération peut varier entre 2,5 et 30 fois par rapport au vieillissement naturel selon le type de polymère, la région du vieillissement naturel et les conditions accélérées utilisées [235], [266], [267], [270], [273], [278]. À noter que des limites d'accélération peuvent exister au-dessus d'un seuil d'irradiance du fait que la recombinaison et / ou la dismutation radicalaire deviennent prédominantes par rapport à la propagation réelle [280]. Cela a été montré pour des échantillons de PE et les auteurs ont déduit que ce seuil dépend du type de polymère. De plus, les mêmes auteurs ont montré que la température affecte le taux de la photodégradation du PE avec une énergie d'activation apparente mesurée de 74 kJ/mol [280]. Dans le cas du PP, une énergie d'activation pour la photooxydation de l'ordre de 55 kJ/mol a été déterminée [281]. La conséquence est qu'avec une énergie d'activation de 74 kJ/mol, une augmentation de température de 50 à 60°C doublerait la vitesse de photooxydation, et la vitesse serait multipliée par un facteur 5 en passant de 40 à 60°C. Ainsi, la variabilité de la température par région est un paramètre important qui doit être pris en compte, mais difficile à prévoir.

Ainsi, la vitesse de photooxydation d'un polymère donné présente de fortes variations selon le lieu, la saison et l'heure, avec des vitesses d'oxydation plus importantes pour des températures plus élevées. Dans d'autres applications où la température joue un rôle important sur la photodégradation, comme l'industrie des miroirs solaires, des modèles empiriques ont été établis pour prendre en compte l'impact des variations de température et de la température maximale atteinte sur la dégradation [282], [283].

- Milieu de photodégradation : air vs eau

Dans la plupart des publications dans la littérature, le vieillissement accéléré est utilisé pour estimer la durée de vie d'un matériau en fonction de ses propriétés physicochimiques et mécaniques [259]–[262], [279]. La comparaison entre vieillissement accéléré et vieillissement naturel est décrite dans la littérature et des corrélations peuvent être établies avec les déchets plastiques marins photodégradés dans le milieu marin [193]. D'autre part, un nombre limité d'études s'est intéressé à la comparaison de la photodégradation des déchets plastiques dans l'air et dans l'eau. Ces approches sont essentielles pour mieux comprendre la photodégradation sur la plage et dans l'océan et pour essayer d'estimer le temps de séjour d'un plastique dans l'environnement.

Ainsi, des auteurs ont caractérisé essentiellement des plastiques placés dans quatre conditions d'exposition différentes : UV-Air, Obscurité-Air, UV-Eau et Obscurité-Eau. Les plastiques étaient exposés à des durées différentes aux UV naturels ou dans des enceintes de vieillissement accéléré. Les plastiques étaient constitués essentiellement de PP, PE, PET, PS et PVC sous forme de granulés ou de films. La photodégradation était suivie principalement par analyses FTIR.

Selon les résultats obtenus en FTIR pour le PP, PE, PET et PVC, les bandes des carbonyles et des hydroxyles augmentent dans l'air et dans l'eau. Cependant l'augmentation est plus faible dans le cas des plastiques photodégradés dans l'eau. La photodégradation est plus significative dans l'air que dans l'eau car l'air contient plus de dioxygène et le taux d'absorption des UV est plus grand dans l'air que dans l'eau. La photodégradation plus lente des plastiques exposés aux UV dans l'eau peut aussi être due à la faible accumulation de chaleur.

La plus faible concentration de groupes carbonyle et hydroxyle dans les plastiques vieillis dans l'eau peut également être attribuée à la libération des produits de dégradation dans l'eau. Ainsi, l'analyse infrarouge du polymère solide peut être sujette à des erreurs dans la détermination quantitative de l'état de photodégradation des débris plastiques marins car les concentrations de certains photoproduits pourraient être sous-estimées en raison de la migration de ces produits. D'autres méthodes de caractérisation ont permis d'accéder à des résultats complémentaires de ceux obtenus par spectroscopie IR. Bien que les spectres Raman n'aient pas montré de changements significatifs pour l'altération des plastiques dans différents milieux, ils ont montré des différences entre les plastiques non vieillis et vieillis. Les analyses SEM et AFM ont confirmé la présence de fractures et de trous à la surface du plastique, de manière similaire dans les deux milieux. Néanmoins, les propriétés mécaniques ont diminué d'une façon plus marquée pour les plastiques exposés aux UV dans l'air que pour ceux exposés dans l'eau [233], [267], [278], [284]–[289].

Une exception est toutefois à souligner car dans le cas du PS, la photodégradation est plus rapide dans l'eau que dans l'air. Ceci est probablement dû à l'élimination de la surface oxydée par le mouvement de l'eau, ce qui expose progressivement le cœur du polymère aux UV, alors que dans l'air cette couche empêche la diffusion des UV et protège le cœur du PS [240], [290].

Par ailleurs, des études ont comparé la photodégradation des plastiques dans l'eau avec différentes teneurs en sel. Les résultats FTIR pour le PE, PP et PS montrent que la photodégradation des plastiques dans l'eau ultrapure ou l'eau douce est plus rapide que dans l'eau salée. Ceci est dû à la concentration en sel, vu que l'indice de réfraction de l'eau augmente avec la salinité, et par suite l'absorption des UV par les plastiques est plus faible dans l'eau de mer que dans l'eau pure. Une autre raison peut être la formation de cristaux de sel sur la surface qui peuvent protéger en partie le plastique des rayonnements UV [286], [287].

Enfin, certains auteurs ont comparé leurs résultats avec des débris plastiques environnementaux pour estimer le temps de séjour d'un débris plastique dans l'océan. Ainsi, Brandon et al., 2016 ont enregistré par IR l'évolution des bandes hydroxyle et carbonyle de différents échantillons de plastiques exposés à différents temps (jusqu'à 36 mois) à la lumière solaire dans l'eau de mer. Dans ces conditions, les auteurs n'ont pas obtenu des résultats linéaires d'augmentation de la surface des bandes mais plutôt des phases d'augmentation et de diminution en fonction du temps d'exposition. Ceci est expliqué à la fois par la formation de composés oxygénés (phénomène majoritaire pendant les phases d'augmentation) et leur relargage dans l'eau et / ou leur photodégradation (phénomène(s) majoritaire(s) pendant les phases de diminution). Ces alternances peuvent être reliées aux variations

saisonniers de l'ensoleillement et de la température notamment. Les auteurs ont conclu que cette approche utilisant les bandes hydroxyle et carbonyle présente une limite pour déterminer le degré de vieillissement et le temps de séjour dans l'environnement par un plastique. Néanmoins, ils ont pu estimer que des échantillons de Californie et du gyre subtropical du Pacifique Nord ont séjourné pendant moins de 18 mois, certains pendant moins de 30 mois [233]. Cette approche leur a donc permis d'estimer une période de temps pendant laquelle le plastique a été exposé à la lumière du soleil dans le milieu marin mais pas le temps exact de vieillissement ni le chemin parcouru par le plastique dans l'environnement.

Malgré les connaissances actuelles, il est donc encore difficile de déterminer le temps de séjour d'un plastique dans l'environnement. De plus, la dégradation dépend non seulement du type de polymère, de ses caractéristiques et de sa formulation initiale, mais aussi du chemin parcouru par le plastique de sa source à l'océan. Par exemple, un plastique peut être protégé des UV durant son utilisation jusqu'à ce qu'il entre dans l'océan, ou il peut être exposé aux UV longtemps avant son arrivée dans l'océan. De plus, le développement de biofilms à la surface d'un plastique dans l'océan peut le protéger de la lumière du soleil et donc de la photodégradation. Une meilleure compréhension du vieillissement à long terme dans le milieu naturel dans des conditions variables est encore nécessaire.

#### 2.4.2. Fragmentation

Dans le milieu marin, les déchets plastiques sont exposés aux rayons UV et aux conditions environnementales contrôlées par la température, l'humidité, le vent, les vagues, le courant et les marées [249], [278], [291]. Comme mentionné précédemment, les UV peuvent oxyder la surface du plastique et la fragiliser, et par suite, les forces mécaniques peuvent provoquer sa fragmentation.

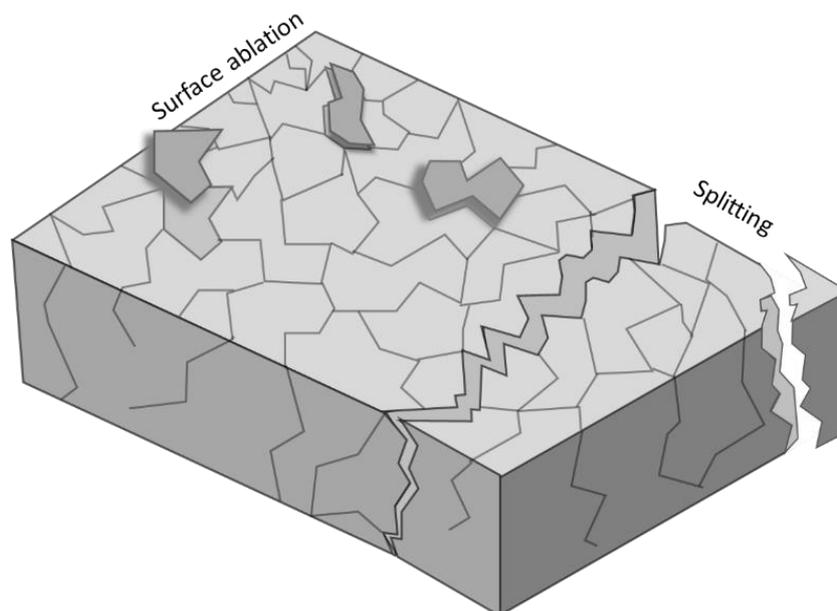
##### *a. Processus de fragmentation*

La fragmentation est la désintégration du matériau, qui est décrite comme étant la dégradation des déchets plastiques en particules plus petites. Deux processus de fragmentation, présentés dans la Figure I-15, sont décrits dans la littérature : fragmentation par propagation de fissures (splitting) et fragmentation par ablation de surface (surface ablation) [255], [292].

Une fois que la surface du plastique est vieillie par les UV, les fissures en surface peuvent se propager plus profondément dans le plastique et induisent sa fragmentation. Ce procédé est plutôt décrit dans le cas des polymères semi-cristallins formés de phases amorphe et cristalline. La phase amorphe se dégrade suite à l'exposition aux UV et des fissures se développent dans les régions inter-cristallines. Dans le cas de plastiques exposés aux UV dans l'air, la fragmentation n'est pas susceptible de se produire sans force mécanique [68]. Pour les plastiques vieillis dans l'eau, l'eau peut pénétrer dans les fissures et accélère ainsi leur propagation dans le plastique. Eventuellement, cette propagation conduit à la fragmentation du plastique en deux ou plusieurs particules même sans action mécanique [9], [255], [293], [294].

La surface photodégradée du plastique présente généralement des caractéristiques différentes du cœur du matériau et est plus sensible à l'abrasion mécanique [198], [255]. C'est le cas du PS par exemple, pour lequel la surface oxydée est éliminée par le mouvement d'eau entraînant la dégradation graduelle du cœur du matériau [290]. Ceci est aussi confirmé sur des échantillons de plastiques environnementaux de PE, PP, PS et PVC pour lesquelles les analyses en SEM montre des fissures, des

crêtes et des rainures [147], [248], [295]. Ceci peut conduire à la formation de particules à l'échelle du nanomètre [296].



**Figure I-15** : Processus de fragmentation.

#### *b. Fragmentation d'échantillons de plastiques marins*

D'après une étude sur des échantillons de plastiques environnementaux du Gyre de l'Atlantique Nord, la fragmentation des déchets plastiques dépend de leur flottabilité [9]. Les plastiques de forme parallélépipédique flottent à plat à la surface de l'océan avec une face exposée au soleil, alors que les plus petits cubes ont tendance à pivoter à la surface de l'eau. Ceci est confirmé par des résultats en SEM qui ont montré que 80 % des plastiques parallélépipédiques avaient une face qui présentait plus de fissures que l'autre alors que les plastiques cubiques présentaient les mêmes caractéristiques sur toutes les faces [9]. D'autres analyses en SEM de déchets plastiques environnementaux indiquent que les processus mécaniques étaient principalement responsables de l'érosion de la surface du plastique, et que la fragmentation était plus favorable lorsque la surface est oxydée suite à l'exposition aux UV [147]. Ainsi la fragmentation des plastiques est favorisée avec l'augmentation du temps d'exposition aux UV en combinaison avec l'abrasion mécanique [68].

Dans les études de fragmentation, il paraît important de considérer la perte de masse et non pas la taille du plastique puisque la masse est conservatrice tandis que la taille peut dépendre de la méthode de mesure utilisée [9], [297]. En effet, lorsqu'un morceau de plastique se fragmente en deux parties, la somme de leur masse est toujours égale à la masse de la pièce initiale, ce qui n'est pas toujours le cas pour la longueur [9]. Par exemple, dans une étude de photodégradation de granulés de PP dans l'air et dans l'eau de mer de Resmeriță et al., 2018, l'auteur a noté une perte de masse des granulés. Cette perte de masse était plus importante dans le cas des échantillons exposés aux UV dans l'eau que ceux exposés dans l'air. Malgré cela, les micro et nano plastiques n'étaient pas détectés dans l'eau [294].

#### *c. Comparaison de la fragmentation de différents types de plastiques*

Dans les études de fragmentation en laboratoire, deux approches ont été décrites. La première consiste à placer des échantillons de plastique dans un milieu naturel, puis ces plastiques dégradés

sont récupérés et placés dans l'eau sous agitation pour générer des fragments. C'est par exemple l'approche utilisée par Weinstein et al., 2016 [298]. Vu que dans un milieu naturel il y a un risque de perte de fragments et par la suite de sous-estimer le nombre de fragment produit, une seconde approche est favorisée. Dans cette approche, les plastiques sont exposés aux UV dans un milieu simulé, plage ou océan par exemple, fermé et contrôlé avec et / ou sans abrasion mécanique [68], [299]–[301].

Les types de plastiques étudiés étaient principalement du PE, PP, PS, PET et PLA sous forme de granulés, films, bandes et matériaux finaux mis en forme. Après exposition aux UV, la surface du plastique est analysée par FTIR et SEM et les fragments générés sont extraits du sable et/ou de l'eau et caractérisés à l'aide d'une loupe binoculaire, d'un compteur optique, ou par séparation par densité et par microscopie de fluorescence après un traitement au rouge de Nil [68], [298], [300].

Les résultats FTIR de ces études ont montré une augmentation des pics des groupements hydroxyle et carbonyle et les résultats SEM ont montré des fissures de surface dues à la photo-oxydation. Les tailles de fragments identifiés dans ces études variaient de 30 nm à 1000 µm. La distribution granulométrique montre que la concentration des particules augmente avec la diminution de la taille des particules.

Le degré de fragmentation dépend principalement du type de polymère, des additifs utilisés dans sa formulation, du milieu d'exposition aux UV et des conditions mécaniques. En ce qui concerne les polyoléfines, la fragmentation ne s'est pas produite sans l'abrasion mécanique [68]. Ils ont également généré le moins de particules dans les gammes de taille les plus petites. Ceci est dû à la formulation initiale des polyoléfines contenant des stabilisants qui inhibent ou ralentissent la photodégradation par rapport aux PS et PLA [68], [298], [300].

Dans une étude réalisée par Song et al., 2017, il a été montré que le PS expansé se fragmente plus que le PP et le PE dans la gamme de taille comprise entre 50 et 1000 µm. Après photodégradation et abrasion mécanique, le PS génère  $10501 \pm 1718$  particules/granulé, le PP  $6084 \pm 1061$  particules/granulé, et le PE  $20 \pm 8,3$  particules/granulé. Dans cette étude, plus de 73 % des fragments étaient de taille inférieure à 100 µm et plus de 97 % sont de taille inférieure à 300 µm [68].

Dans une autre étude de Lambert et Wagner, 2016, le PS et le PLA ont généré respectivement le plus de particules avec environ 92 465 et 61 750 particules mL<sup>-1</sup>, alors que les granulés de PE et PP ont produit respectivement 39 619 et 26 380 particules/mL sur un domaine de taille de 2 à 60 µm [300]. Les données de ces études ne peuvent être comparées que qualitativement en fonction de l'ordre de fragmentation selon le type de polymère, du fait qu'une limitation persiste dans l'expression de l'unité des données et les domaines de tailles explorés [163], [300].

D'autres études complémentaires d'Efimova et al., 2018 et de Chubarenko et al., 2020 existent dans la littérature sur l'effet des sédiments marins sur la fragmentation des plastiques à usage unique tels que ceux en LDPE, PP et PS. Dans ces études les plastiques étaient placés dans un mélangeur rotatif avec de l'eau et des sédiments marins et les fragments générés étaient caractérisés en termes de masse, nombre, forme et surface. Le PS a produit le plus de fragments ayant perdu 99,8 % de sa masse initiale, tandis que le PP était le moins dégradé [302], [303]. D'autre part, les matériaux à base de PLA se désintègrent cinq fois plus dans les sédiments que dans l'eau [258].

Certains auteurs suggèrent que les débris plastiques pourraient être fragmentés en micro voire nanoparticules [1], [255]. Dans une étude sur les fragments de PS photodégradé dans l'eau dans la gamme de taille 30 à 2000 nm, la concentration de nano-plastiques était de  $1,2 \times 10^8$  particules/mL

avec une taille moyenne rapportée en nombre de particules de 224 nm [301]. Jusqu'à présent, aucune limitation de taille inférieure n'a été mentionnée dans la littérature et plusieurs défis demeurent concernant la détection, l'identification et la quantification des nano fragments [69].

En résumé, la fragmentation des déchets plastiques en micro et nano-plastiques nécessite non seulement l'exposition aux UV mais aussi des forces mécaniques externes (vagues, vents, etc.). La fragmentation et la taille des particules générées dépendent du type du polymère, de sa composition initiale et des conditions externes. L'abondance en plastiques peut dans le milieu marin atteindre 279 particules/m et peut augmenter avec le temps du fait de la fragmentation [64], [304]. D'autre part, plus la fragmentation est poussée, plus la taille des fragments générés sera petite, ce qui augmente leur biodisponibilité aux organismes marins [77], [299], [305].

#### 2.4.3. Dissolution

La dissolution photochimique des déchets plastiques est également décrite dans la littérature. Des études ont montré que le PS exposés aux UV dans l'eau marine s'oxyde et se dissout complètement en matière organique dissoute et dioxyde de carbone [306], [307]. En corrélation avec d'autres études sur la dégradation du PS, la matière organique dissoute est constituée majoritairement d'acides carboxylique et de cétones [308], [309]. Les produits de dégradation lixiviés dans l'eau peuvent subir des transformations photochimiques supplémentaires jusqu'à leur minéralisation [240].

Dans d'autres études de Zhu et al., 2020 et de Lee et al., 2020, des plastiques de post-consommation en PP, PE et PS et des plastiques collectés dans le gyre de l'Atlantique Nord ont été exposés dans de l'eau douce et de l'eau de mer à la lumière solaire simulée et le carbone organique dissous a été dosé. Globalement, la masse de plastique a diminué, et le taux de carbone organique dissous a augmenté en fonction du temps d'exposition aux UV. Le PS s'est dégradé plus rapidement que le PP et le PE, le PE étant le plus résistant à la dissolution [307], [310].

L'oxydation de surface a également été remarquée par analyse FTIR et la fragmentation a été observée par analyse SEM. L'effet de dissolution a également été documenté sur des échantillons de plastique environnementaux qui ont été analysés par SEM. La présence d'entailles à la surface du plastique a été attribuée à un mécanisme de dissolution du plastique flottant en mer [147].

### 2.5. Impact environnemental et toxicité

Puisqu'il y a une augmentation continue de la production de plastique et donc de la quantité de débris plastiques dans le milieu marin, il est essentiel de comprendre l'impact de ces débris plastiques sur les écosystèmes marins à différentes échelles. En effet, les mêmes propriétés qui rendent les plastiques si polyvalents dans diverses applications, durabilité et résistance à la dégradation, rendent également ces matériaux résistants aux différentes voies d'atténuation naturelle et donc relativement persistants.

Les débris plastiques affectent de nombreuses espèces marines dans le monde. Il y a vingt ans, le nombre d'espèces marines connues pour être affectées par les déchets plastiques était estimé à environ 260 espèces alors que de nos jours ce nombre est passé à près de 700 et avec l'évolution des études sur les effets des micro et nano plastiques sur les plus petits organismes ce nombre continue d'augmenter [47], [311]–[313].

### 2.5.1. Biodisponibilité des particules plastiques

La biodisponibilité des débris de plastique pour les organismes marins dépend de leur taille, leur abondance, leur densité et leur couleur [14].

Des fragments de plastique sont présents dans l'eau de mer, les eaux de surface, les plages et les sédiments et leur abondance peut atteindre 279 particules/m dans les échantillons d'eau de mer avec une croissance possible avec le temps [64], [304]. La fragmentation est responsable de cette tendance et elle peut affecter la biodisponibilité des plastiques vis-à-vis des organismes marins et de la faune. En effet, à mesure que la taille des fragments diminue, leur ingestion par une plus grande diversité d'organismes est favorisée. Par exemple, les particules de plus petite taille sont plus disponibles pour les organismes marins de niveaux trophiques inférieurs tels que les coraux, les moules et les zooplanctons [77], [299], [305], [312], [314]. De plus, les plus petites particules se sont avérées être plus facilement transférées à travers les différentes barrières des organismes, atteignant ainsi un plus large éventail d'organes [315]. Enfin, l'augmentation de l'abondance des plastiques dans le milieu augmente la probabilité que l'organisme marin rencontre les plastiques [316]–[318].

La densité d'un plastique détermine sa biodisponibilité dans la colonne d'eau. Ainsi les planctivores, les organismes filtreurs et les suspensivores dans les eaux de surfaces sont susceptibles d'interagir avec les plastiques à basse densité (ex. PE, PP) alors que les suspensions benthiques et les organismes benthiques seront exposés aux plastiques à haute densité (ex. PVC) [14].

Par ailleurs, selon leur couleur, les plastiques peuvent ressembler plus ou moins aux proies de certains organismes. C'est notamment le cas de certains poissons et de leurs larves se nourrissant de petits zooplanctons qui peuvent les confondre avec des plastiques blanc, beige et jaune [154], [319].

### 2.5.2. Impacts physiques des particules plastiques

#### - Impacts sur les organismes marins

Le premier impact décrit des déchets plastiques était l'enchevêtrement et l'ingestion de plastiques par les vertébrés, en particulier les oiseaux marins, les mammifères marins, les tortues, les poissons et d'autres espèces marines [50], [320], [321]. Les effets variaient de blessures externes, voire dermiques, ou encore des obstructions intestinales voire la mort [322]–[325].

D'autres impacts suggérés comprennent : le blocage de la production d'enzymes, la diminution du stimulus alimentaire, la dilution des nutriments, la réduction du taux de croissance, la baisse des taux d'hormones stéroïdes, l'ovulation retardée, l'échec de la reproduction et l'absorption de toxines [14], [326].

D'autre part, la surface dure des plastiques procure un environnement idéal aux colonisateurs microbiens opportunistes pour former des biofilms et pourrait offrir un substrat capable de supporter une diversité de micro-organismes différents, connue sous le nom de « plastisphère ». Ainsi les plastiques pourraient agir comme un vecteur important de la persistance et la propagation d'agents pathogènes à travers les plages, les environnements de baignade et loin des côtes [327]–[330].

#### - Impacts sur l'être humain

Eventuellement, les micro et nano plastiques s'accumulent dans la chaîne alimentaire [331]. La présence de microplastiques est reportée dans divers aliments et produits de consommation tels que

les poissons, les fruits de mer, le sel de table et les eaux potables [318], [332]–[339]. Bien que l'impact des microplastiques sur la santé humaine soit un domaine émergent, des domaines complémentaires existants indiquent des dangers potentiels liés aux particules. En cas d'inhalation ou d'ingestion, les microplastiques peuvent s'accumuler et exercer une toxicité particulière localisée en induisant ou en renforçant une réponse immunitaire [340], [341].

### 2.5.3. Impacts chimiques associés aux particules plastiques

Un autre risque des déchets plastiques est associé à leur composition chimique [342], [343]. Plus de 60 polluants ont en effet été retrouvés dans certains échantillons de plastique [344]. Les polluants associés aux plastiques peuvent être des :

- Substances ajoutées intentionnellement (Intentionally Added Substances, IAS), comme les additifs et les stabilisants qui sont incorporés dans les plastiques durant la fabrication, formulation et mise en forme (cf. 1.3).
- Substances ajoutées non intentionnellement (Non Intentionally Added Substances, NIAS), par exemple des monomères et oligomères résiduels provenant d'une polymérisation incomplète ainsi que des produits de dégradation du polymère après exposition aux UV et à la température pendant l'utilisation ou dans l'environnement marin (cf. 2.4).
- Polluants organiques persistants (Persistent Organic Pollutants, POP) présents initialement dans l'environnement et adsorbés sur les débris plastiques (cf. 3.3). Le risque des plastiques associés à la sorption de polluants organiques persistants sera détaillé dans la partie 0.

Ces composés chimiques accumulés dans les plastiques sont transportés et peuvent être relargués dans l'eau de mer en fonction de leur solubilité dans l'eau, leur polarité et leur affinité avec le plastique. Ceci est également contrôlé par des conditions extérieures telles que la température, la salinité, le pH et la turbulence de l'eau [45], [345]–[351]. La cinétique de relargage et la concentration des composés relargués est plus élevée dans le cas des plastiques exposés aux UV que ceux non vieillis [219], [295], [352]. Cela peut être dû au fait que les polymères exposés aux UV contiennent une gamme plus large de NIAS et / ou que des changements dans la matrice polymérique (cristallinité) peuvent modifier la vitesse de diffusion des composés du plastique vers l'eau. Ceci peut contribuer à la toxicité des débris plastiques sur les organismes marins en raison du relargage possible de NIAS et / ou d'IAS, dont des perturbateurs oestrogéniques et endocriniens type Bisphénol A dans l'eau de mer [295], [353]–[359]. Les composés relargués peuvent être consommés par les bactéries et utilisés comme source d'énergie. Mais, ils peuvent également inhiber l'activité microbienne de certaines espèces [307]. Le relargage de tels composés peut également inhiber la croissance cellulaire et la photosynthèse des algues marines [352]. Dans une autre étude sur les moules brunes, le lixiviat de granulés vieillis sur une plage s'est avéré plus toxique que celui de granulés vierges [360].

Comme indiqué précédemment, l'exposition aux UV affecte la surface du plastique et ses propriétés chimiques. Cela peut modifier son affinité envers les communautés de bactéries marines et augmenter le développement de biofilm [329], [361]. Ceci peut être lié à la formation des produits de photodégradation éventuellement utilisés comme source de carbone par les micro-organismes. Le développement d'un biofilm peut affecter l'affinité des particules de plastique colonisées envers d'autres organismes marins, affectant ainsi la susceptibilité d'ingestion de la particule. Par exemple, l'exposition aux UV favorise le développement de biofilm qui favorise l'ingestion du plastique par les zooplanctons mais diminue son ingestion par les larves marines [362], [363].

Pour l'être humain, la composition des plastiques peut engendrer une toxicité chimique. L'exposition chronique devrait être plus préoccupante en raison de l'effet cumulatif qui pourrait se produire. Malgré le manque de données sur les concentrations et le taux d'exposition, il est supposé que l'effet devrait dépendre essentiellement de la dose [340]. Néanmoins, il est essentiel d'évaluer les niveaux d'exposition et les impacts sur la santé.

## 2.6. Règlementations relatives aux déchets plastiques

La production mondiale de plastiques a augmenté de 70 % au cours des 15 dernières années. Ces plastiques risquent d'être jetés dans l'environnement si un système de gestion des déchets approprié n'est pas mis en place. De plus, face aux impacts précédemment décrits des débris plastiques sur l'environnement, des mesures doivent être prises pour faire face aux problèmes de la fin de vie des plastiques dans tous les pays [3]. Il y a plus de 150 millions de tonnes de déchets plastiques dans les océans aujourd'hui, et sans intervention significative, d'ici 2050, il pourrait y avoir plus de plastiques que de poissons en poids dans les océans [3], [364].

Dans ce cadre, plusieurs programmes internationaux et conventions ont vu le jour dont la convention pour la protection de la mer Méditerranée contre la pollution (Convention de Barcelone, 1976) et la conférence intergouvernementale pour adopter un programme global d'actions pour la protection de l'environnement marin des activités terrestres (Washington 1995). A l'échelle européenne, on peut citer les directives 2008/56/CE et 2019/904 du parlement européen et du conseil du 17 juin 2008 établissant un cadre d'actions communautaire dans le domaine de la politique pour le milieu marin et enfin celui du 5 juin 2019 relative à la réduction de l'incidence de certains produits en plastique sur l'environnement [6], [365]–[367].

Récemment, l'Organisation des Nations Unies (ONU) a défini des plans ambitieux pour réduire la pollution marine par les plastiques à zéro dans le monde d'ici 2050. Dans le cadre du G20 Osaka Blue Ocean Vision, qui prévoit une réduction de la production de plastiques, une coordination mondiale des politiques et un soutien des projets de recyclage innovants [368].

Ceux-ci comprennent des plans d'action, des stratégies, des accords et lignes directrices qui contiennent des mesures de gestion spécifiques, qui peuvent être volontaires ou obligatoires [312], [369]–[376]. Les grandes lignes mentionnées par ces programmes internationaux sont les suivantes :

- Réduction / Interdiction de l'utilisation de plastiques à usage unique et des plastiques non essentiels
- Réutilisation et conception de produits adaptés à la circularité
- Remplacer les plastiques par des polymères biodégradables ou des matériaux plus écologiques
- Expansion de la collecte et récupération des déchets plastiques
- Soutien du recyclage mécanique et conversion chimique
- Élimination contrôlée des plastiques non recyclables
- Monitoring et nettoyage des débris plastiques du milieu marin
- Education par les campagnes de sensibilisation

Une gouvernance transversale est nécessaire pour réduire la pollution plastique à zéro à l'échelle nationale, régionale et globale avec une forte collaboration entre les associations gouvernementales et celles non gouvernementales.

### 3. Déchets plastiques : vecteurs des polluants organiques

Comme mentionné précédemment, les débris plastiques dans le milieu marin peuvent accumuler et transporter des polluants organiques présents initialement dans l'eau conférant de ce fait une toxicité supplémentaire aux plastiques en cas d'ingestion par les organismes marins.

Dans cette partie, on s'intéresse aux polluants organiques persistants (POP), dont les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), à leur sorption sur les déchets plastiques marins, leurs méthodes d'extraction et d'analyse et à la toxicité du cocktail plastiques-polluants organiques.

#### 3.1. Généralités sur les polluants organiques persistants

Les POP sont des composés chimiques qui sont : (i) Persistants dans l'environnement et résistants à la dégradation ; (ii) Bioaccumulables dans les tissus vivants et dans la chaîne alimentaire ; (iii) Toxiques pour la santé humaine et les êtres vivants.

Les POP ne sont pas limités aux hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et ils comprennent aussi les polychlorobiphényles (PCB), les dioxines, les pesticides (ex. dichlorodiphényltrichloroéthane DDT) ou encore les retardateurs de flamme (ex. retardateurs de flamme bromés PBDE) [377].

Les POP proviennent de diverses sources anthropiques telles que les industries ou les usines d'incinération. En raison de leur transport à longue distance, ces produits sont ubiquistes et présents dans tous les compartiments de l'environnement [378]–[380]. Des POP sont même détectés dans des régions éloignées des sources de pollution comme l'arctique et l'océan profond [381]–[383].

Certaines études indiquent que l'exposition aux POP peut contribuer au développement de cancers, de malformations congénitales, de troubles neurologiques et reproductives chez l'être humain et d'autres espèces vivantes [384]–[386].

#### 3.2. Hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les HAP sont des composés organiques constitués exclusivement d'atomes de carbone et d'hydrogène liés dans des systèmes cycliques de six ou cinq atomes de carbone. Ils sont formés de deux ou plusieurs cycles benzéniques condensés selon différentes configurations structurales. Ainsi, les HAP présentent une grande diversité de caractéristiques physiques, chimiques et toxicologiques.

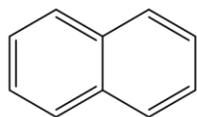
##### 3.2.1. Caractéristiques générales et propriétés physico-chimiques

Les HAP peuvent être subdivisés en deux sous-groupes [387] :

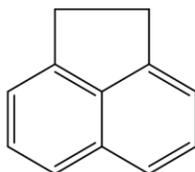
- Les HAP de faible masse moléculaire (HAP légers) formés de moins de quatre cycles.
- Les HAP de masse moléculaire élevée (HAP lourds) formés de quatre cycles ou plus.

Du fait de leur appartenance à un de ses sous-groupes, les HAP possèdent des propriétés physico-chimiques particulières qui restent aussi dépendante de leur structure.

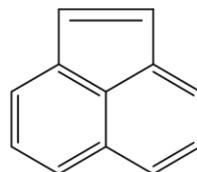
Figure I-16 : Structures des 16 HAP prioritaires.



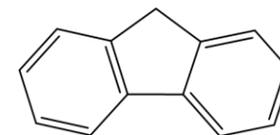
Naphtalène



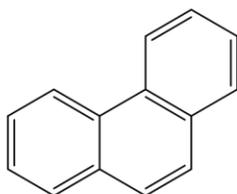
Acénaphène



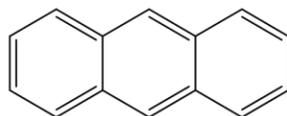
Acénaphtylène



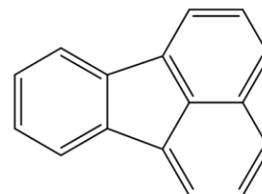
Fluorène



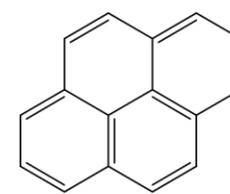
Phénanthrène



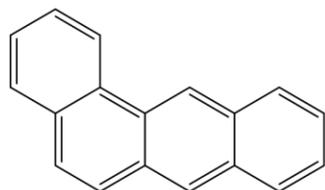
Anthracène



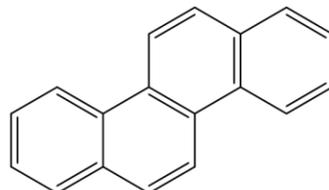
Fluoranthène



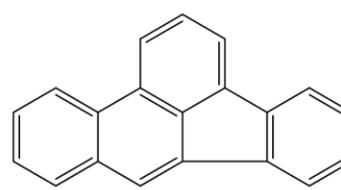
Pyrène



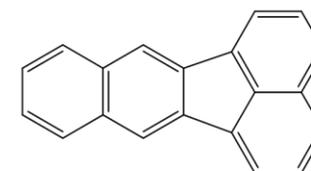
Benzo[a]anthracène



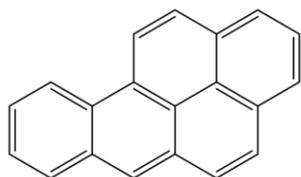
Chrysène



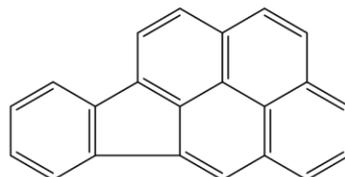
Benzo[b]fluoranthène



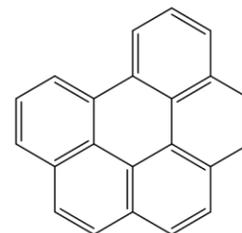
Benzo[k]fluoranthène



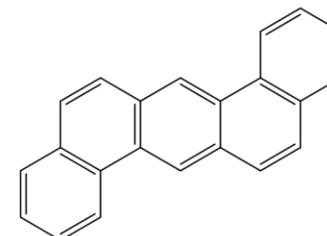
Benzo[a]pyrène



Indéno[1,2,3-cd]pyrène



Benzo[ghi]pérylène



Dibenzo[a,h]anthracène

Chapitre I : Synthèse bibliographique

**Tableau I-2** : Caractéristiques physicochimiques des 16 HAP prioritaires à 25°C.

	N° CAS	Masse moléculaire (g/mol)	Température de fusion (°C) <sup>a</sup>	Température d'ébullition (°C) <sup>b,c</sup>	Solubilité dans l'eau (mg/L) <sup>d,e</sup>	Log K <sub>ow</sub> <sup>b, e</sup>
Naphtalène	91-20-3	128	80	218	31,69	3,37
Acénaphylène	208-96-8	152	92	270	3,930	4,00
Acénaphène	83-32-9	154	93	279	1,93	3,92
Fluorène	86-73-7	166	115	294	1,68 - 1,98	4,18
Phénanthrène	85-01-8	178	99	338	1,2	4,57
Anthracène	120-12-7	178	217	340	0,076	4,54
Fluoranthène	206-44-0	202	109	383	0,2 - 0,26	5,22
Pyrène	129-00-0	202	150	393	0,077	5,18
Benzo[a]anthracène	56-55-3	228	159	435	0,010	5,91
Chrysène	218-01-9	228	257	431	2,8.10 <sup>-3</sup>	5,86
Benzo[b]fluoranthène	205-99-2	252	168	481	1,2.10 <sup>-3</sup>	5,75
Benzo[k]fluoranthène	207-08-9	252	212	481	7,6.10 <sup>-4</sup>	6,00
Benzo[a]pyrène	50-32-8	252	179	496	2,3.10 <sup>-3</sup>	6,04
Indéno[1,2,3-cd]pyrène	193-39-5	276	163	534	0,062	6,58
Benzo[ghi]pérylène	191-24-2	276	275	542	2,6.10 <sup>-4</sup>	6,50
Dibenzo[a,h]anthracène	53-70-3	278	-	535	5.10 <sup>-4</sup>	6,75

Références : <sup>a</sup> Ma et al., 2010 [388] ; <sup>b</sup> Alves de Lima Ribeiro et al., 2003 [389] ; <sup>c</sup> Karcher et al., 1985 [390] ; <sup>d</sup> May et al., 1978 [391]; <sup>e</sup> Mumtaz et al., 1996 [392].

De façon générale, les HAP sont caractérisés par leur hydrophobicité, leur faible solubilité dans l'eau et leur coefficient de partage octanol/eau ( $K_{ow}$ ) relativement élevé, d'où leur fort potentiel de bioaccumulation. Avec l'augmentation du nombre de cycles aromatiques, leur caractère hydrophobe augmente et leur solubilité dans l'eau diminue [391], [393], [394]. A température ambiante, les HAP sont sous forme de solides cristallins vu leurs points de fusion et d'ébullition élevés et leur faible pression de vapeur [388], [395], [396].

Bien qu'il existe plusieurs HAP, seulement 16 d'entre eux sont répertoriés comme polluants prioritaires par l'agence américaine de protection de l'environnement (US EPA). Les structures et caractéristiques physico-chimiques des 16 HAP prioritaires sont données respectivement dans la Figure I-16 et le Tableau I-2.

La stabilité des HAP est dépendante de leur configuration. Les HAP avec la configuration linéaire sont les moins stables (anthracène), et ceux avec la configuration angulaire (chrysène) sont plus stables grâce aux interactions des liaisons pi [397], [398].

Cependant la persistance des HAP dans l'environnement est moindre que celle des autres POP, notamment les PCB, du fait de leur sensibilité à la dégradation photochimique [399]–[401].

### 3.2.2. Sources

Les HAP se trouvent dans les différents compartiments environnementaux, généralement dans des mélanges plus ou moins complexes, et leurs sources sont bien connues et documentées [402]–[405]. Les HAP peuvent être de sources naturelles (indigènes) ou anthropiques (exogènes).

- HAP d'origine naturelle : diagenétiques, suintements naturels d'hydrocarbures (migration du pétrole des réservoirs souterrains vers la surface), pyrolytiques
- HAP d'origine anthropique : pétrolières, pyrolytiques.

Les HAP, naturels ou anthropiques, sont principalement d'origine pyrolytiques. Ainsi, ils sont issus de la combustion incomplète de la matière organique à des températures élevées (de 350°C à plus de 1200°C) dans des conditions anoxiques (pas ou très peu d'oxygène) [402], [403], [406], [407]. Ils sont en majorité d'origine anthropique lorsque produits par la combustion incomplète de carburants fossiles (pétrole, charbon et gaz naturel), des sites industriels (aciéries, alumineries), des centrales électriques ou encore des incinérateurs de déchets [408], [409]. Les émissions anthropiques domestiques de HAP sont principalement associées à la combustion de charbon, de gaz, de déchets ou d'autres substances organiques comme le tabac ou les produits alimentaires [410], [411]. Les HAP pyrolytiques peuvent être issus aussi de phénomènes naturels comme les feux de forêts et les éruptions volcaniques. Ces HAP se trouvent généralement en concentrations élevées dans l'air ambiant, des zones urbaines où la combustion du charbon et du bois prédomine [412].

Les origines pétrolières des HAP, hors combustion du pétrole, sont liées aux déversements chroniques ou accidentels de pétrole essentiellement les déversements marins des hydrocarbures, les fuites souterraines, le stockage et l'utilisation intensive des produits pétroliers [406], [413], [414].

Bien que les HAP d'origines pyrolytiques et pétrolières soient les plus abondants dans l'environnement, la possibilité de formation des HAP diagenétiques par les organismes vivants a été évoquée mentionnant qu'ils peuvent être synthétisés par certains types de plantes et de bactéries ou formés lors de la dégradation de la matière végétale [415], [416]. Cependant, les tentatives de

production de HAP biogéniques ont échoué, ce qui indique que cette source n'est pas d'une importance significative [417].

Les rapports de concentration spécifiques de HAP sont largement utilisés pour la détermination qualitative des sources des HAP. Ces rapports appelés ratios de diagnostic moléculaire des HAP sont couramment utilisés pour les fortes concentrations en HAP dans l'air, les sols et les eaux [405], [418].

### 3.2.3. Distribution et devenir dans le milieu marin

Les HAP, émis initialement principalement dans l'atmosphère par les sources pyrolytiques, peuvent être transportés sur de longues distances et pénétrer dans le milieu aquatique et/ou terrestre par des dépôts humides et secs et/ou un échange entre les milieux. La distribution des HAP entre les différents compartiments est fortement dépendante de leurs propriétés physico-chimiques [419]. De nombreux indices sont utilisés pour prédire la distribution de ces composés entre les différents compartiments de l'environnement et au sein d'un même compartiment tels que les coefficients de partage air – eau, eau - carbone organique dissous et eau – sédiments.

Les flux atmosphériques sont souvent responsables des apports en HAP dans les lacs éloignés et les océans [408], [420]. Une fois dans les eaux de surface, les HAP dissous peuvent se volatiliser à nouveau et le flux net de ces composés à travers l'interface air-eau est la différence entre le dépôt brut et la volatilisation [421]. A noter que les eaux de ruissellement, les effluents à la sortie des installations municipales de traitement des eaux usées et les exutoires industriels constituent aussi des sources ponctuelles d'apports de HAP dans les mers et océans [417].

Dans l'environnement marin, les HAP peuvent se disperser dans la colonne d'eau, s'accumuler dans la microcouche de surface marine, s'incorporer dans les sédiments du plancher océanique, se concentrer dans le biote aquatique, s'adsorber sur les particules en suspension ou subir une dégradation [413], [422]–[425].

Les concentrations de HAP totaux dans les eaux marines sont assez variables, allant d'indétectables à quelques dizaines de µg/L. Les variations de concentrations sont si vastes qu'il est difficile de faire la distinction entre différentes zones au sein d'une région géographique relativement petite. Cependant, il existe un gradient selon lequel les concentrations des HAP totaux en mer sont inférieures à celles dans les eaux côtières. Dans la microcouche de surface marine leur concentration est d'environ dix fois plus grande que celle dans l'eau sous-jacente [426]–[428]. La variation saisonnière de la concentration des HAP dépend de la température et des précipitations et elle est moins marquée dans l'eau par rapport à l'atmosphère [429], [430].

Les HAP dans l'eau se répartissent entre les fractions dissoutes et particulaires, selon la solubilité des HAP individuels et la disponibilité des substrats. Généralement en raison de l'hydrophobicité des HAP et la nature polaire de l'eau, les HAP dans le milieu marin sont plutôt associés à la matière organique en suspension, aux sédiments et aux plastiques et une quantité minoritaire de HAP est sous forme dissoute dans l'eau [431], [432]. Ces particules constituent donc une voie importante de transport à longue distance pour les HAP.

Le devenir des HAP dans le milieu marin dépend notamment de leur position dans la colonne d'eau et de leur état. Les processus de dégradation les plus importants des HAP dans les systèmes aquatiques sont la photooxydation dans les eaux de surface, la biodégradation par les bactéries marines dans la colonne d'eau, et l'oxydation chimique par certaines enzymes des organismes marins [401], [433]–

[436]. Les particules en suspension offrent une voie alternative de photodégradation en phase solide pour les HAP, qui se déroule plus rapidement que dans la phase aqueuse [437].

### 3.3. Sorption des polluants organiques sur les déchets plastiques marins

Le principal risque étudié des débris plastiques est associé à la sorption des polluants. Ainsi, il apparaît essentiel d'étudier l'accumulation (sorption) et le relargage (désorption) de ces polluants dans des conditions environnementales [343], [438], [439].

La sorption des polluants organiques consiste en l'adsorption de ces polluants à la surface du plastique et leur absorption dans l'épaisseur du matériau. La sorption des polluants organiques de l'eau vers les plastiques dépend principalement de la nature et de l'abondance du polluant ainsi que du type, de la taille, des propriétés physiques et chimiques du plastique [440]–[445]. Ce phénomène dépend également de facteurs externes tels que la salinité, le pH, la température et le mouvement de l'eau [246], [439], [446]–[449]. Elle peut aussi varier en raison de l'effet cocktail dans un mélange de polluants organiques dû à la compétition des polluants pour les sites de sorption [450].

Ces dernières années, il y a eu une augmentation des campagnes d'échantillonnage de débris plastiques dans le milieu marin. Ces campagnes étaient généralement suivies par la caractérisation des plastiques et l'analyse de leur composition chimique, le plus souvent par extraction au solvant suivie d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Les contaminants ciblés étaient principalement les HAP, les PCB et les pesticides. D'autres contaminants sorbés peuvent être des produits pharmaceutiques et des métaux lourds.

Parmi les différents types de polymère, le PE présente généralement une plus grande capacité de sorption des polluants environnementaux que les autres types de plastique [439], [451]. Par ailleurs, bien que la diminution de la taille des particules conduise à une surface spécifique plus élevée et donc un taux de sorption plus élevé, l'analyse d'échantillons environnementaux a montré que les concentrations de POP ne variaient pas significativement selon la taille du plastique [246], [353], [452].

Lorsqu'on s'intéresse aux POP susceptibles de s'adsorber sur les débris plastiques, les HAP présentent des concentrations plus élevées que les PCB et les pesticides [10], [12], [151], [220], [453], [454]. La somme des concentrations des 16 HAP peut atteindre 119 µg/g selon le type de plastique, la région et les sources de contamination proches, tandis que la concentration de PCB est au maximum de 4 µg/g [51], [343], [455]. Les HAP les plus abondants sont ceux possédant de deux à quatre cycles aromatiques tels que le phénanthrène et le chrysène. Quant aux PCB, les congénères les plus abondants varient selon les régions et sont principalement les PCB 110, 187, 138, 101 et 170 [10], [215], [456].

Concernant la distribution spatiale, les concentrations de POP dans les plastiques près des grandes villes telles que Porto et Sidney étaient plus élevées que celles observées près des villes et des îles plus petites et éloignées telles que les îles Hawaï [178], [217], [218], [454], [457]–[460]. De plus, les concentrations de POP étaient significativement plus grandes dans les débris plastiques collectés sur des plages que dans ceux de zones océaniques éloignées des côtes [12], [353], [456], [461]. Les concentrations de POP présentent aussi une variation selon la période d'échantillonnage [165].

En ce qui concerne l'effet du photovieillissement, théoriquement l'exposition aux UV et la dégradation devraient améliorer la capacité d'adsorption en augmentant la surface spécifique. D'autre part, la capacité d'absorption est réduite par l'augmentation de la cristallinité du plastique. La

formation de groupes oxygénés hydrophiles à la surface du plastique peut diminuer son affinité envers les polluants hydrophobes, mais ces groupes hydrophiles (composés organiques, oligomères, chaîne polymère) initialement formés dans le plastique sont susceptibles de migrer vers l'eau.

Compte tenu des changements dans la matrice polymérique et de la complexité des facteurs dans l'environnement marin, plus d'études sont nécessaires pour mieux appréhender le phénomène de sorption de POP sur les plastiques exposés aux UV. Afin d'étudier la sorption sur les plastiques exposés aux UV, des tests en laboratoire sont essentiels pour comprendre le processus même s'ils ne simulent pas exactement la complexité de l'environnement marin.

Des études récentes en laboratoire ont montré que les polluants hydrophobes tels que les composés aliphatiques, les aromatiques et les éthers sont moins sorbés sur le PS vieilli aux UV que sur le PS vierge alors qu'aucun changement dans la capacité de sorption n'a été noté dans le cas du PP. Bien que les auteurs attribuent les résultats obtenus avec le PS à l'augmentation des fonctionnalités polaires de surface telles que les groupes carbonyle et hydroxyle, ceci peut également être dû à la croissance de la cristallinité du polymère [241], [462]. D'autre part, la sorption de composés organiques hydrophiles sur le PS et le PVC exposés aux UV est favorisée par rapport aux matériaux vierges. Ceci est attribué par les auteurs au changement d'interactions, car dans les plastiques vierges la sorption impliquait principalement des interactions  $\pi$ - $\pi$  tandis que dans les plastiques exposés aux UV, les interactions sont plutôt de types électrostatiques et des liaisons hydrogène [463], [464].

Dans le cas des débris de plastique environnementaux, les granulés vieillis de plastique contiennent une concentration de polluants plus élevée que les granulés non vieillis [215], [218], [453], [465]. Ceci peut être attribué à l'augmentation de la surface spécifique des granulés vieillis qui tend à favoriser l'adsorption. Mais compte tenu des résultats d'études en laboratoire, cela est plus probablement attribué au temps passé dans l'océan. En effet, dans les études en laboratoire, les plastiques vierges et les plastiques exposés aux UV sont mis en contact avec les polluants organiques pendant la même durée. Ainsi, les différences dans les propriétés de sorption sont attribuées uniquement à la photodégradation. Dans les échantillons de plastique marin, les granulés vieillis sont présents depuis plus longtemps dans l'océan que ceux non vieillis, d'où l'augmentation de la concentration de POP sorbés à la fois par absorption et diffusion dans le cœur [466].

Les débris plastiques marins flottants peuvent servir de vecteurs de transfert de polluants dans l'environnement. Les polyoléfines étant moins denses que l'eau et les plus abondantes dans le milieu marin, peuvent accumuler des polluants organiques enrichis dans la microcouche de surface marine. Ensuite, ces plastiques flottants peuvent être facilement transportés par l'action du vent ou des vagues vers des zones plus éloignées voire en pleine mer. En raison du développement de biofilms, les plastiques peuvent également couler via la « neige marine » et transporter le contaminant plus profondément dans la colonne d'eau [93], [98], [102], [112], [466]–[469]. Les débris plastiques fortement contaminés peuvent également relarguer ces contaminants dans des zones faiblement anthropisées. Enfin, ces contaminants peuvent être transférés vers le biote lors de l'ingestion [344], [450], [468], [470]. Par exemple, une forte abondance de fibres de plastiques entraîne un transfert plus élevé de contaminants vers les sédiments et les fruits de mer d'élevage [471]. Les résultats des teneurs en PCB dans les plastiques de la campagne « International Pellet Watch » sont positivement corrélés avec ceux de la campagne « Mussel Watch » [218]. Ainsi, le transfert de POP par les débris plastiques dans l'environnement marin doit être plus étudié en prenant en compte l'influence du photovieillissement et de la composition chimique du plastique.

### 3.4. Extraction et analyses des POPs dans les débris plastiques

Les débris plastiques marins peuvent adsorber, concentrer et transporter les polluants hors de la colonne d'eau, il est intéressant de les identifier et de les quantifier. Pour ce faire, il a été nécessaire de développer des méthodes analytiques rigoureuses et fiables. La démarche analytique la plus adaptée est d'extraire les polluants du plastique par un solvant organique, de purifier l'extrait ou de changer le solvant si nécessaire et de l'analyser par des méthodes chromatographiques. Ceci a fait l'objet de plusieurs campagnes d'échantillonnage de plastiques dans l'environnement marin (plage, eau et sédiments) et quelques exemples de méthodes utilisées et de concentrations déterminées de polluants sont présentées dans le Tableau I-3.

D'après le Tableau I-3, les méthodes d'extraction, de traitement et d'analyse varient en fonction des analytes ciblés et de la complexité de l'échantillon. Les polluants organiques les plus ciblées sont les HAP, PCB, PBDE, DDT, les substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS) et les hexachlorocyclohexane (HCH).

L'extraction de ces polluants implique l'utilisation de solvants organiques plutôt apolaires comme l'hexane et le dichlorométhane (DCM) et des méthodes telles que l'extraction simple par macération ou agitation, l'extraction assistée par ultrasons, l'extraction accélérée par solvant (Accelerated Solvent Extraction, ASE) et l'extraction par Soxhlet. Ces méthodes diffèrent par leur optimisation selon le type de solvants ou le mélange de solvants utilisé, la quantité de solvant, le temps d'extraction et le nombre de cycle d'extraction. Cependant, optimisées, elles permettent d'assurer l'extraction complète des analytes de la matrice plastique.

Le traitement de l'extrait, surtout pour les échantillons complexes pour lesquels les études avaient pour objectif d'analyser plusieurs familles de polluants, comporte une étape de fractionnement sur colonne remplie de silice et / ou d'alumine pour séparer les différentes familles de polluants et éliminer les interférences. L'élimination des interférences peut aussi être réalisée par extraction sur phase solide (Solid Phase Extraction, SPE). Enfin, le traitement de l'extrait comporte généralement aussi une étape de concentration qui peut être réalisée sous flux d'azote, par évaporateur rotatif ou par un dispositif Kuderna-Danish.

Pour éviter les pertes non contrôlées d'analytes et afin de pouvoir calculer des taux de récupération, un traceur d'extraction est ajouté à l'étape d'extraction ou avant le traitement de l'extrait. Le traceur d'extraction est soit l'analyte d'intérêt deutéré soit un composé ayant une structure et des propriétés semblables au composé d'intérêt et bien entendu non présent dans la matrice initiale.

La dernière étape est l'analyse de l'extrait final qui est généralement réalisée par chromatographie. Pour les HAP par exemple, ils peuvent être analysés par chromatographie en phase liquide (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) couplée à un détecteur de fluorescence après changement de solvant dans l'acétonitrile (ACN) et par chromatographie en phase gazeuse (Gas Chromatography, GC) couplée à un détecteur de spectrométrie de masse (Mass Spectrometry, MS). Les PCB et pesticides sont analysés par GC qui peut être couplée à un détecteur MS ou à un détecteur à capture d'électrons (Electron Capture Detector, ECD). La GC-MS est la technique la plus utilisée car elle permet d'analyser la plus large gamme de familles de POP, ces derniers étant le plus souvent peu ou non polaires.

**Tableau I-3 : Exemples des méthodes d'extractions, de purification et d'analyses de POP dans les débris plastiques marins.**

Réf.	Echantillons	Extraction	Traitement de l'extrait	Analyse	Analytes	Concentrations mesurées dans les débris plastiques
[151]	Granulés et plastiques post-consommation	Ultrasons acétone/hexane	Concentration sous flux d'azote et nettoyage par SPE	GC-MS	HAP PCB DDT	30 - 1900 ng/g nd - 47 ng/g nd - 76 ng/g
[165]	Granulés, méso et microplastiques	Ultrasons DCM	Concentration par évaporateur rotatif, concentration (N <sub>2</sub> ), changement de solvant	GC-MS	HAP	nd - 1592 ng/g
[167]	Macro et micro PE, PP, PET, PVC	Soxhlet Pentane/DCM (1:1, v:v)	Concentration par évaporateur rotatif ou flux d'azote, purification sur colonne et changement de solvant	HPLC-Fluo (ACN) GC-MS (pentane) GC-MS (pentane)	HAP PCB PBDE	1,2 - 193860 ng/g 0,7 - 455 ng/g 0,6 - 188 ng/g
[178]	Granulés de résine majorité PE et PP	Extraction solvant hexane	Fractionnement sur colonne	GC-MS	PCB DDT HCH	0,1 - 9,9 ng/g 0,84 - 4,1 ng/g 0,6 - 1,7 ng/g
[12]	Microplastiques majorité PE et PP	Soxhlet DCM	Concentration par Kuderna-Danish, changement de solvant, fractionnement par chromato-préparative.	GC-MS	HAP PCB DDT	39 - 1200 ng/g 27 - 980 ng/g 22 - 7100 ng/g
[215]	Microplastiques majorité PE et PP	ASE (hexane/acétone pour les HAP), Soxhlet (hexane pour les PCB)	HAP : Fractionnement sur colonne avec élution Hexane/DCM et concentration (N <sub>2</sub> ) PCB et DDT : Fractionnement sur colonne avec élution Hexane et nettoyage à l'acide	GC-MS	HAP PCB DDT	0,2 - 319,2 ng/g 0,02 - 15,56 ng/g 0,16 - 4,05 ng/g
[217]	Granulés majorité PE et PP	Extraction solvant hexane	Fractionnement sur colonne	GC-MS	HAP PCB	53 - 24000 ng/g 10 - 310 ng/g
[220]	Granulés PS, PE	Soxhlet Hexane/DCM	Fractionnement sur colonne silice	GC-MS GC-ECD	HAP PCB	1076 - 3007 ng/g 31 - 236 ng/g
[346]	Macro et micro Mousse ABS et PU	Ultrasons DCM	Concentration (N <sub>2</sub> ), changement de solvant et purification sur colonne	GC-MS (isooctane)	PBDE	nd - 0,46 mg/g
[444]	Granulés	Ultrasons hexane	Concentration sous flux d'azote, changement de solvant	LC-MS/MS (Eau/méthanol)	PFAS	10 - 180 ng/kg

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Réf.	Echantillons	Extraction	Traitement de l'extrait	Analyse	Analytes	Concentrations mesurées dans les débris plastiques
[453]	Granulés de résine PE, PP	ASE hexane/acétone (1:1, v:v)	Fractionnement sur colonne silice/alumine avec élution Hexane/DCM Concentration (N <sub>2</sub> )	GC-MS (Hexane/DCM)	HAP PCB DDT	53 - 44800 ng/g 2 - 223 ng/g 0,42 - 41 ng/g
[455]	Microplastiques	Ultrasons hexane	Concentration par évaporateur rotatif, fractionnement sur colonne, concentration	GC-MS	HAP	3400 - 119000 ng/g
[456]	Macro et micro PE, PP, PET, PVC, PS	Agitation mécanique DCM/heptane (1:1, v:v)	Concentration (N <sub>2</sub> ) et changement de solvant	UPLC-Fluo (DMF/ACN) GC-MS (hexane)	HAP PCB	11,2 - 255 ng/g 0,6 - 59 ng/g
[457]	Fragments PE, PP, PS, PVC, PET	Ultrasons hexane	Fractionnement sur colonne, concentration (N <sub>2</sub> )	GC-MS	PCB PBDE	0,3 - 93 ng/g 2,1 - 3177 ng/g
[458]	Granulés majorité PE et PP	Ultrasons hexane	Elimination des interférences par acidification, centrifugation, fractionnement sur colonne, concentration	GC-MS	PCB PBDE DDT	3 - 60 ng/g 10 - 133 ng/g 0,1 - 7 ng/g
[459]	Granulés de résine majorité PE et PP	Extraction solvant hexane	Fractionnement sur colonne	GC-MS	PCB DDT	107 - 294 ng/g 23 - 47 ng/g
[460]	Fragments et granulés PET, PE, PP, PVC, PS	Ultrasons hexane	Concentration par évaporateur rotatif, fractionnement sur colonne, concentration	GC-MS	HAP PCB DDT	136 - 2384 ng/g 21 - 323 ng/g 1,2 - 127 ng/g
[461]	Macro et microplastiques	Soxhlet DCM	Concentration par évaporateur rotatif, fractionnement sur colonne, concentration	GC-MS	HAP PCB	nd - 9297 ng/g 1 - 436 ng/g
[466]	Granulés de résine PP	Soxhlet hexane	fractionnement sur colonne	GC-ECD	PCB DDE	3,97 - 117 ng/g 0,16 - 3,1 ng/g
[470]	Granulés majorité PE et PP	Extraction solvant hexane	Concentration par évaporateur rotatif, fractionnement sur colonne, concentration	GC-MS/MS	PCB DDT	5 - 453 ng/g * nd - 267 ng/g *
[472]	Granulés -	Soxhlet DCM/hexane (1:1, v:v)	Concentration par évaporateur rotatif, Fractionnement sur colonne silice/alumine	GC-MS (DCM/hexane)	HAP	130 - 27735 ng/g

nd : non détecté ; \* valeur moyenne par région

Les concentrations des polluants fluctuent notamment en fonction du lieu de l'échantillonnage et de la famille de composés. Les HAP sont présents en plus grandes quantités sur les plastiques suivis par les PCB, les PBDE et les autres composés.

### 3.5. Toxicité du cocktail plastiques-polluants organiques

En plus du risque des particules plastiques et des NIAS et IAS qui y sont associés (2.5), il existe un risque associé à la sorption de polluants organiques persistants. Ces derniers peuvent désorber des particules plastiques vers les organismes marins. A cet égard, l'ingestion de microplastiques par le biote, met en évidence une préoccupation supplémentaire quant à leurs effets toxicologiques potentiels sur les organismes.

Diverses preuves indirectes, y compris l'utilisation d'une approche thermodynamique et de modèles simulant les conditions physiologiques dans les intestins des organismes vivants, suggèrent que les polluants adsorbés et les additifs chimiques des plastiques pourraient être libérés dans les organismes après ingestion [473]–[475]. Par exemple dans une étude sur la moule (*Mytilus galloprovincialis*) exposée à des microplastiques de PE et PS contaminés en HAP, les auteurs ont révélé une bioaccumulation marquée de ces composés chimiques dans les glandes digestives et les branchies des moules [476]. Le caractère hydrophobe des HAP permet leur répartition entre la phase aqueuse, les plastiques et la phase lipidique des organismes marins. Par ailleurs il a été montré que les HAP s'accumulent également dans les poissons, les mollusques et les crustacés [359], [383], [425], [477]–[479]. Enfin, une étude a montré que les microplastiques contribuent au transfert de polluants organiques persistants comme le benzo[a]pyrène à travers différents niveaux trophiques d'une chaîne alimentaire artificielle composée d'artémie (*Artemia sp. Nauplii*) et de poissons zèbres (*Danio rerio*) [480], [481].

L'exposition des organismes marins aux polluants organiques enrichis dans les micro et nano-plastiques peut engendrer des problèmes de développement, de changement de comportement et dans de rares cas augmenter la mortalité. Une étude sur les vers de vase (*Arenicola marina*) a montré la réduction du poids des vers et une altération de leur alimentation suivie d'une bioaccumulation accrue de PCB associés aux microplastiques de PS [482]. D'autres études ont montré une altération du développement de langoustines (*Nephrops norvegicus*) après exposition aux PCB enrichis sur des microsphères de PS et PE et des anomalies histopathologiques dans le cas des moules (*Mytilus spp*) après exposition au fluoranthène enrichi sur des microsphères de PS [483], [484]. De plus, Browne et al., 2013 ont signalé une mortalité accrue des vers de vase (*Arenicola marina*) exposés à un cocktail de fragments de PVC et composés organiques des produits de soins personnels mais pas dans le cas des cocktails PVC-HAP et PVC-PBDE [485].

Il ressort de ces données que davantage d'études sont nécessaires pour mieux appréhender l'impact de la composition chimique des microplastiques environnementaux et le potentiel réel de transfert de ces composés vers le biote marin, voire vers l'être humain.

## 4. Plastiques : du milieu marin vers l'atmosphère

Des débris plastiques sont trouvés dans les différentes strates de l'océan, de la surface, accumulés dans la microcouche de surface marine, jusqu'au plancher océanique profond en passant par la

colonne d'eau. Ils peuvent résider dans les sédiments, le biote et la glace, et peuvent être piégés le long du littoral ou dans les estuaires, les cours d'eau et les lacs.

A partir de très récentes données d'observation, il a été suggéré que les particules de plastique pouvaient être transférées de la surface de l'océan à l'atmosphère [97], [486], [487]. L'un des scénarios les plus probables de transfert mer-air de MP et NP se fait par le phénomène de « bubble bursting ».

#### 4.1. Le phénomène de « bubble bursting »

Le phénomène de bubble bursting ou éclatement de la bulle se produit à partir des bulles d'air produites à la surface des mers et océans en raison de l'interaction entre le vent et les vagues qui forme des crêtes blanches. Lorsqu'une bulle d'air éclate à l'interface eau-air, deux étapes présentées dans la Figure I-17 se produisent : (i) l'éclatement du film se formant à l'arrivée de la bulle à l'interface eau-air qui éjecte des gouttelettes appelées « gouttelettes de film » et l'effondrement de la cavité restante de la bulle à la surface de l'eau qui forme un jet vertical et éjecte des gouttelettes appelées « gouttelettes de jet » [488]–[494].

Ce phénomène est responsable de la génération d'aérosols d'embruns marins constitués notamment de sels marins inorganiques et de matières organiques. La composition des embruns marins est fortement influencée par celle de la microcouche de surface marine (sea surface microlayer, SML) qui est enrichie en matière organique par rapport à l'eau sous-jacente et dont le contenu varie en fonction des saisons et de l'activité biologique [115], [495], [496].

En raison des différences dans la production des gouttelettes de film et de jet, il a été suggéré qu'ils ont des compositions très différentes [497]. Les gouttelettes de film sont formés de substances organiques hydrophobes enrichies dans la SML alors que les gouttelettes de jet sont formés de l'eau sous-jacente enrichies en sels et en espèces organiques solubles dans l'eau [498].

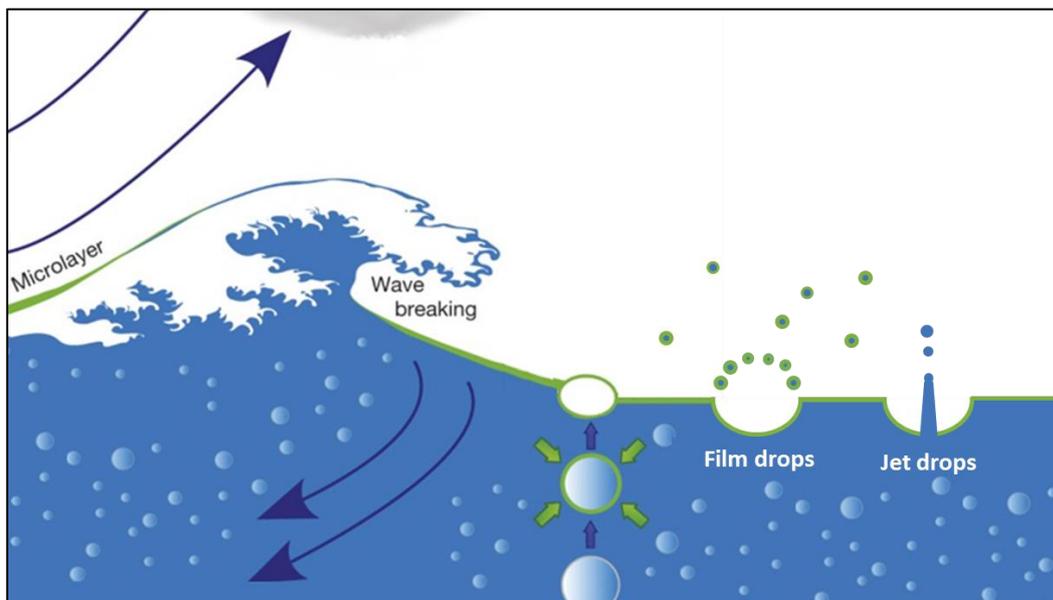


Figure I-17 : Représentation du phénomène de « bubble bursting ».

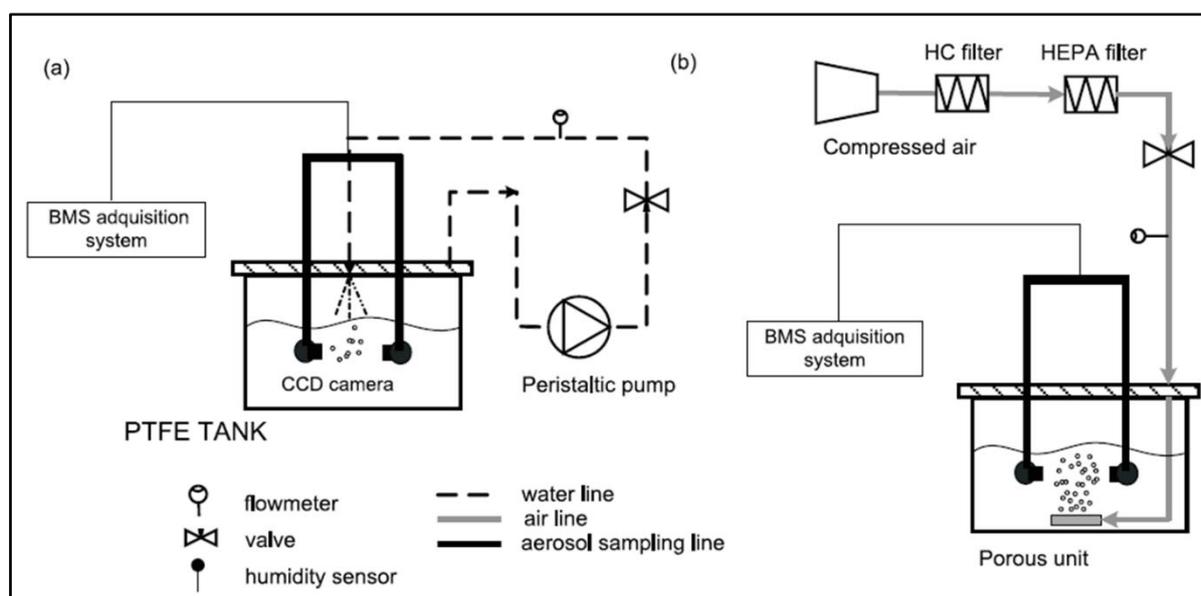
L'aérosol marin est ainsi formé de particules d'embruns de taille submicrométrique jusqu'à quelques micromètres et constitue l'un des systèmes d'aérosols naturels les plus importants. Il

contribue de manière significative au bilan radiatif de la Terre, aux cycles biogéochimiques, aux impacts sur les écosystèmes et même à la qualité de l'air à l'échelle régionale [499].

## 4.2. Dispositifs mis en place pour reproduire le bubble bursting

Vu l'importance du phénomène de bubble bursting dans la génération d'aérosols marins primaires, plusieurs études se sont consacrées à développer des systèmes pour simuler ce phénomène en laboratoire afin d'étudier physiquement la génération et la stabilité des bulles et de caractériser la composition des embruns marins formés entre autres. Deux exemples de systèmes de génération de bulles les plus utilisés sont présentés dans la Figure I-18.

Le premier système consiste à générer des bulles en injectant de l'air propre dans un matériau poreux, comme du verre fritté, un diffuseur d'aquarium ou même un capillaire en verre étiré [488], [498], [500]–[503]. Un régulateur de débit massique (Mass Flow Controller, MFC) est généralement utilisé pour contrôler l'apport d'air et la taille de bulles générées dépend essentiellement de la porosité du matériau [504]. Pour produire des bulles plus petites, l'électrolyse est utilisée. Dans ce cas, l'eau est décomposée en dioxygène et dihydrogène avec formation de bulles. Des systèmes plus complexes sont aussi mis en place, comme un système consistant en la recirculation de l'eau.



**Figure I-18** : Systèmes de génération de bulle dans l'eau : (a) par recirculation d'eau et (b) avec un matériau poreux [502].

En fonction du type d'étude, le système peut être équipé d'autres compartiments. Dans les études physiques pour la caractérisation des bulles et la vérification de leur stabilité, les systèmes sont équipés de caméra CCD permettant d'acquérir des images à haute résolution et à cadence élevée pour mieux appréhender le phénomène [502], [505]–[508].

Dans d'autres études sur la composition de l'aérosol, un système de séchage des gouttelettes générées est mis en place en amont de la mesure de la distribution granulométrique de l'aérosol sec (mesure des diamètres de mobilité électrique, des diamètres optiques ou des diamètres aérodynamiques) [498], [502], [509]. La composition chimique de cet aérosol est quant à elle souvent suivie par spectrométrie de masse en ligne (Aerosol Mass Spectrometry, AMS). Certains systèmes

comprennent aussi un compartiment d'échantillonnage de l'aérosol sur filtre qui est analysé ensuite par microscopie [503].

### 4.3. Les aérosols marins

L'éclatement des bulles à l'interface air-mer fait l'objet d'une abondante littérature concernant la formation d'aérosols d'embruns marins. Comme mentionné précédemment, les aérosols marins produits par le bubble bursting sont formés de sels marins inorganiques et de matières organiques [510]. Bien que la fraction massique dominante des aérosols marins soit formée de sels, la matière organique peut également contribuer pour une part non négligeable à la masse globale d'aérosol.

Leur proportion dépend de la saison et de l'activité biologique. Par exemple au nord-est de l'océan Atlantique, en hiver pendant les périodes de faible activité biologique, les aérosols d'embruns marins se composent principalement de sels et la fraction organique ne représente que 15 % alors que pendant les périodes de forte activité biologique la proportion de matières organiques peut augmenter jusqu'à 63 % en masse [511], [512]. Des mesures de la composition d'aérosols marins dans certaines régions marines indiquent que la matière organique, y compris les bactéries et les virus, est à des teneurs plus importantes que dans l'eau de mer [513], [514], reflétant l'enrichissement de la SML en matière organique et/ou la concentration des éléments marins lors de l'évaporation de l'eau des gouttelettes initialement générées.

Les composés chimiques formant les aérosols marins comprennent mais ne sont pas limités aux sels marins (chlorure et sulfate de sodium, de potassium, magnésium et calcium etc.), aux composés organiques tels que les organosulfates (acide méthylsulfurique, esters sulfates d'acides hydroxiques, aldéhydes dihydroxylés etc.), aux surfactants (anioniques, cationiques et non-ioniques) et aux composés organiques aliphatiques [509], [512], [515]–[518]. Des matières type gel, comme les exsudats de phytoplancton gélatineux, peuvent aussi être transférées avec les aérosols marins [519]. Les mécanismes précis selon lesquels les composés organiques passent de la microcouche de surface marine à l'atmosphère ne sont pas encore suffisamment étudiés vu que ces composés peuvent passer par l'éclatement des bulles ou par volatilisation. De la matière particulaire, comme la matière organique insoluble, des agrégats et fragments, est aussi transférée avec les aérosols marins [519], [520].

Plus récemment, il a été suggéré que les micro et nano-plastiques peuvent être transférés de la surface des mers et océans vers l'atmosphère par le phénomène de bubble bursting [486], [487].

### 4.4. Plastiques dans les embruns marins

Dans les études récentes d'Allen et al., 2020 et Trainic et al., 2020, des microplastiques ont été détectés dans des masses d'air côtières et marines, suggérant fortement que ces MP proviennent de l'océan [486], [487].

Dans l'étude d'Allen et al., 2020, de la brise marine a été échantillonnée de la côte atlantique française en pompant de l'air à travers des filtres en quartz. Les filtres ont été ensuite analysés par microRaman pour la détection et l'indentification des microplastiques. La taille des microplastiques détectés est comprise entre 5 et 38  $\mu\text{m}$  et les microplastiques étaient essentiellement du PE, PET et PS. Leurs résultats indiquent un potentiel rejet de MP de l'environnement marin dans l'atmosphère par les embruns, ce qui donne un chiffre extrapolé à l'échelle mondiale de 136 000 tonnes/an soufflant

sur le rivage [486]. Mais ce chiffre reste une estimation et plus d'études doivent être réalisées afin de déterminer l'importance du transfert mer-atmosphère des particules plastiques.

Dans l'étude par Trainic et al., 2020, des aérosols marins ont été échantillonnés dans l'océan Atlantique Nord, y compris l'atmosphère marine éloignée des côtes, en pompant de l'air à travers des filtres en polycarbonate. Comme l'étude précédente, les particules échantillonnées ont été caractérisées par microRaman. Les microplastiques trouvés dans l'air sont essentiellement du PE, PP et des silicones et ayant une taille supérieure à 1 µm. L'étude des trajectoires des particules et leur vitesse terminale en fonction de leurs caractéristiques suggèrent fortement que ses particules sont d'origine marine.

Les particules de plastique transférées peuvent être ensuite transportées par le vent sur de longues distances ou se redéposer sur terre ou dans les mers et océans.

#### 4.5. Plastiques atmosphériques

La pollution en particules plastiques est désormais omniprésente dans les compartiments environnementaux marins, d'eaux douces, terrestres mais aussi dans l'atmosphère. Ces compartiments sont interconnectés par un réseau diversifié de connexions source-voie-puits qui peut influencer le transfert et la rétention des plastiques.

Ces dernières années, plus de recherches se sont consacrées sur les plastiques atmosphériques, notamment leur source et leur transport à longue distance. La Figure I-19 montre les potentielles sources de plastiques atmosphériques et leur transfert entre les différents compartiments de l'environnement.

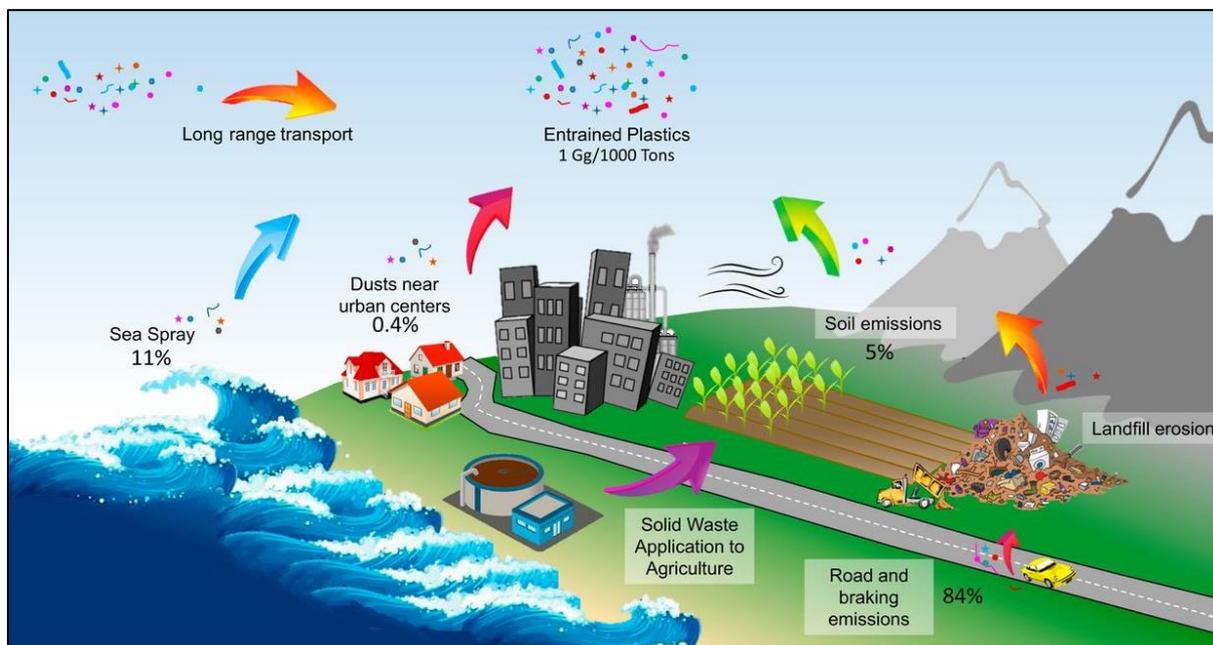


Figure I-19 : Sources des plastiques atmosphériques et une première estimation de leur contribution [521].

Les particules de plastiques atmosphériques peuvent provenir de diverses sources, autre que le transfert eau-atmosphère par le phénomène de bubble bursting déjà décrit. Les principales sources terrestres de plastiques atmosphériques sont la mise en suspension, notamment par le vent, de textiles synthétiques, notamment des fibres, de macro-plastiques dégradés en particules de taille

micronique (mis en décharge par exemple ou se retrouvant de façon générale sur les sols), de particules rejetées par la circulation (usure des pneus et freins par exemple) [522]–[526].

Les plastiques en suspension dans l'air peuvent être une source de contamination des écosystèmes terrestres et aquatiques [527], [528]. Les particules plastiques dans l'atmosphère sont potentiellement transportées sur de longue distance par le vent et redéposées par les dépôts atmosphériques secs et humides dans les zones urbaines et éloignées, y compris dans les mers et océans [96], [486]. Ainsi, des plastiques sont détectés dans des régions lointaines comme le plateau Tibétain, les Pyrénées Françaises, les Alpes Suisses et l'Arctique [529]–[532].

Les particules plastiques déposées à la surface de l'environnement terrestre peuvent être remises en suspension dans l'air par le vent ou être transportées vers l'environnement aquatique par les ruissellements de surface et les eaux pluviales [525], [533]. Ainsi, les échanges de plastiques entre les écosystèmes aériens, terrestres et aquatiques constituent un cycle dynamique de particules plastiques dans l'environnement [521], [534], [535].

Il convient également de noter que, même s'il existe un nombre limité d'études concernant l'exposition environnementale, les particules plastiques en suspension dans l'air sont considérées comme une menace pour la santé humaine [533], [536]. La toxicité des plastiques atmosphériques est supposée semblable aux autres particules atmosphériques et dépend de leur taille et de leur contenu chimique (contenu en polluants organiques persistants ou inorganiques). Ces particules peuvent causer des maladies respiratoires et affectent le système immunitaire [537].

Des études menées auprès des travailleurs d'une industrie de fabrication de nylon (fibre) suggèrent qu'il n'y a aucune preuve d'un risque accru de cancer mais les travailleurs présentent une prévalence plus élevée d'irritation respiratoire [538]. La pneumopathie interstitielle est une affection liée au travail qui induit une toux, une dyspnée et une capacité pulmonaire réduite chez les travailleurs traitant des fibres de para-aramide, de polyester et/ou de nylon [539], [540]. Ces résultats sur la santé sont révélateurs du potentiel des particules plastiques à déclencher des réponses biologiques localisées à cause de leur inhalation et leur persistance.

Même si l'impact des plastiques est supposé comme étant semblable aux particules atmosphériques, plus d'études sont nécessaires pour évaluer l'impact des plastiques atmosphériques notamment de leur état de photovieillissement et composition chimique.

## 5. Problématiques abordées dans la thèse

Dans ce chapitre, une vision globale de la problématique des déchets plastiques dans l'environnement a été présentée. Malgré les premières études sur les déchets plastiques marins, surtout les macroplastiques, dans les années 1970, les recherches scientifiques sur les micro et nano plastiques ne se sont accentuées qu'au cours des dix dernières années et il a été clairement établi que :

- Les plastiques sont exposés dans l'environnement marin à la lumière solaire, à la température, à l'humidité et aux contraintes physiques qui peuvent engendrer la dégradation et la fragmentation de ces débris [8], [9].
- Les plastiques contiennent, un large panel de composés chimiques comme les additifs (ajoutés durant la fabrication ou la mise en forme pour améliorer les performances des plastiques, par exemples les plastifiants, les stabilisants thermiques etc.) et les polluants organiques (polluants

environnementaux sorbés sur les déchets plastiques, par exemples les hydrocarbures aromatiques polycycliques, les polychlorobiphényles, les pesticides, etc.) [10]–[12].

- Les plastiques peuvent constituer un substrat pour le développement de microorganismes et peuvent être ingérés par des organismes vivants et leur transférer leur contenu en composés chimiques [13], [14].
- Le bilan environnemental des plastiques illustrant la différence entre la quantité de plastiques estimés par les modèles étudiants la distribution des plastiques dans le milieu marin et celle échantillonnée est négatif [15], [16].

Cependant, de nombreuses questions restent sans réponse notamment la forte variabilité des composés organiques (polluants, additifs, produits de dégradation) présents dans les plastiques en fonction du type, des caractéristiques et de l'état de photodégradation des plastiques. De même, l'impact des plastiques photodégradés contenant des polluants organiques n'a pas été encore évalué sur les organismes marins. Le bilan négatif des plastiques marins (entrant vs détecté) signifie que le devenir de ces déchets marins n'a pas été entièrement élucidé et qu'il existe un puit de plastiques non pris en compte à l'heure actuelle.

Dans ce contexte, ce projet a pour but d'étudier le devenir des débris plastiques aquatiques exposés à la lumière solaire. Ce travail s'intéressera plus précisément aux études : (i) de l'évolution des propriétés de sorption des plastiques vis-à-vis de polluants organiques après leur exposition aux UV et à l'impact de la sorption de ces polluants sur la photodégradation des plastiques (ii) de l'impact du cocktail « Plastiques - Photodégradation - Polluants organiques » sur le développement d'organismes marins à différentes échelles trophiques et (iii) du transfert mer-atmosphère de particules de plastiques micro et nanométriques apportant potentiellement une réponse au bilan négatif.



## *Chapitre II*

### *Matériel et méthodes*



# Chapitre II Matériel et Méthodes

## 1. Matériel

### 1.1. Listes des produits chimiques

Dans le Tableau II-1 ci-dessous sont répertoriés l'ensemble des produits chimiques utilisés au cours de ce travail.

**Tableau II-1** : Liste des produits chimiques utilisés.

Produits	Fournisseur	Pureté / Concentration
Phénanthrène <sup>a</sup>	Sigma-Aldrich	99,5 %
Phénanthrène / Méthanol <sup>b</sup>	Sigma-Aldrich	5000 µg/mL
Anthracène <sup>a</sup>	Sigma-Aldrich	99 %
Anthracène / Acétone	Sigma-Aldrich	1000 µg/mL
Fluoranthène <sup>a, b</sup>	Sigma-Aldrich	98 %
Benzo(a)Anthracène <sup>a</sup>	Sigma-Aldrich	99 %
Benzo(a)Anthracène / Méthanol <sup>b</sup>	Sigma-Aldrich	1000 µg/mL
Chrysène <sup>a</sup>	Sigma-Aldrich	98 %
Chrysène / Acétone <sup>b</sup>	Sigma-Aldrich	1000 µg/mL
Benzo(a)Pyrène <sup>a</sup>	Sigma-Aldrich	98 %
Benzo(a)Pyrène / Acétone <sup>b</sup>	Sigma-Aldrich	1000 µg/mL
PAH Calibration mix / Acétonitrile <sup>c</sup>	Sigma-Aldrich	10 µg/mL
Azoture de sodium	Sigma-Aldrich	≥ 99,5 %
4-allyloxy-2-hydroxybenzophenone (AHBP)	Sigma-Aldrich	99 %
Chimassorb 81	BASF	99 %
Irganox 1010	BASF	99 %
Irganox 1330	Sigma-Aldrich	99 %

<sup>a</sup> Standards utilisés pour la préparation des solutions dans l'hexane ; <sup>b</sup> Standards utilisés pour la préparation des solutions dans le méthanol pour le dopage de l'eau ; <sup>c</sup> Standards utilisés pour la préparation des solutions dans l'acétonitrile pour l'étalonnage.

Les solutions de HAP sont stockées dans des flacons à scintillation de 20 mL à 4°C. Avant chaque utilisation les solutions sont placées à température ambiante pour 30 minutes et puis agitées une minute au vortex et placées dans un bain à ultrasons pendant une durée similaire pour éviter que les HAP soient adsorbés sur les parois du flacon. La concentration de la solution de dopage est vérifiée avant chaque utilisation par chromatographie liquide. Les solutions d'additifs sont préparées fraîchement avant chaque utilisation.

### 1.2. Listes des solvants utilisés

Dans le Tableau II-2 ci-dessous sont répertoriés l'ensemble des solvants utilisés pour la préparation des solutions ou encore pour la réalisation des analyses.

**Tableau II-2** : Listes des solvants utilisés.

Solvant	CAS	Fournisseur	Pureté / Qualité
Dichlorométhane	75-09-2	SupraSolv® Merck	Chromatographie
Hexane	110-54-3	Sigma Aldrich	Chromatographie
Acétonitrile	75-05-8	Sigma Aldrich	≥ 99,5 %
Diméthylformamide	68-12-2	Fisher Scientific	Spectroscopie
Méthanol	67-56-1	Sigma Aldrich	99,8 %
Acétone	67-64-1	VWR Chemicals	≥ 99,5 %

De l'eau ultrapure filtrée à 0,2 µm et présentant une résistivité de 18,2 M Ω fournie par à un appareil de la marque Millipore (modèle Direct Q5 équipée d'une lampe UV (254 nm)) est aussi utilisée.

### 1.3. Matériaux plastiques

Les plastiques utilisés sont soit des microsphères de PE ou du PE commercial formulé à façon.

#### 1.3.1. Microsphères de PE

Les microsphères de PE sont fournies par Cospheric LLC. Il s'agit de PE pur sous forme de poudre sèche de granulométrie comprise entre 150 et 180 µm et de densité égale à 0,96. Selon les informations données par le fournisseur, ce PE est fabriqué sans utilisation de solvant ni de colorant. La composition de ces PE est inconnue mais selon le fournisseur les microsphères contiennent plus de 70 % de PE et moins de 30 % d'additifs.

#### 1.3.2. Les formulations de PE

Les autres formulations de plastiques utilisées sont à base de polyéthylène linéaire à basse densité (Linear Low Density Polyethylene, LLDPE) de référence LLDPE SABIC 324CE. Il s'agit de PE non biodégradable utilisé pour la fabrication des fils et câbles électriques. Selon la fiche de sécurité donnée par le fournisseur, ce PE se décompose très lentement sous l'influence des rayons UV. Le LLDPE 324CE est un PE essentiellement non formulé sans aucun agent antiadhérent ni de glissement mais qui peut contenir une faible quantité d'antioxydants et de NIAS.

A partir des granulés de base non formulés, deux autres formulations avec des stabilisants et des charges minérales sont préparées à façon par la société Nexans. Ainsi, les formulations de PE sont :

- PE non formulé (PENF), c'est le PE de référence LLDPE SABIC 324 CE ; densité = 0,924.
- PE additivé (PEAd) contenant un antioxydant (Irganox 1010 à 0,2 phr) et un anti-UV (Chimassorb 81 à 0,2 phr) ; densité théorique = 0,971 (calcul fournisseur).
- PE additivé avec craie (PECr) contenant les mêmes additifs que le PEAd avec une charge minérale (Omyalite 90 à 15 phr) ; densité théorique = 1,057 (calcul fournisseur).

L'unité phr (Parts per hundred of rubber or resin, partie pour cent d'élastomères) correspond à une partie d'un constituant pour cent parties d'élastomère en masse.

Les additifs sont incorporés dans le PE de référence non formulé sur un mélangeur interne de type Brabender. Les granulés sont introduits et fondus dans le mélangeur chauffé à 125°C avec une vitesse

de rotation de 60 tr/min. Ensuite les additifs sont ajoutés au polymère selon les proportions souhaitées et l'ensemble est chauffé à 130°C toujours avec une rotation de 60 tr/min. Le mélange est ensuite calandré à 125°C (Lescuyer, paramètres : épaisseur 1,5 mm et largeur 156 mm) afin d'obtenir des granulés. La Figure II-1 présente les granulés obtenus dont la couleur varie en fonction de leur formulation.



**Figure II-1 :** Photos pour (a) granulés de PE non formulé, (b) granulés de PE additivé, (c) granulés de PE additivé avec craie, (d) film de PE additivé et (e) broyats de film de PE additivé.

Comme l'incorporation des additifs n'est pas toujours homogène, un passage sur une extrudeuse (Mapré) est nécessaire pour parfaire la dispersion et permettre la granulation. Les températures utilisées durant l'extrusion sont présentées dans le Tableau II-3.

**Tableau II-3 :** Températures (°C) des différentes zones de l'extrudeuse Mapré.

Culasse	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Collier	Tête	Bride
30	140	145	145	150	155	160	165

Les granulés de chaque formulation sont par la suite pressés pour obtenir des films de diamètre d'environ 10 cm et d'épaisseur moyenne de 200 µm (Figure II-1(d)). Pour la mise en forme, environ 1,5 g de granulés sont placés entre deux feuilles de téflon placées à leur tour entre deux plaques métalliques chauffées à 140°C d'une presse hydraulique, Darragon IVRY- France 94200 (1985). Les conditions de pressage sont présentées dans le Tableau II-4.

L'épaisseur des films obtenus est vérifiée après refroidissement à l'aide d'un micromètre Adamel Lhomargy MI20. Finalement, les films obtenus sont stockés entourés de papier aluminium à l'obscurité.

**Tableau II-4 :** Evolution de la pression en fonction du temps de chauffe pour la mise en forme des films de PE.

Temps (seconde)	15	15	60
Pression (bars)	50	100	150

Une partie des films est broyée pour générer des microplastiques à l'aide d'un broyeur ultracentrifuge (Retsch ZM 1000). La vitesse de rotation du broyeur est fixée à 10000 tr/min et de l'azote liquide est utilisée pour congeler les films de PE pré-coupés avant broyage. Les particules de plastiques obtenues ont une granulométrie comprise entre 0,2 et 1 mm. Les broyats de PE (Figure II-1 (e)) sont ensuite tamisés et rincés avec de l'eau ultrapure sur une grille métallique de maille de 125 µm (GKD Gebr. Kufferath AG).

## 2. Protocoles de dopage et désorption

### 2.1. Dopage en HAP

#### 2.1.1. Protocole de dopage

Pour le dopage, le polyéthylène est immergé dans de l'eau ultrapure en présence des HAP. Pour cela, une masse de 1 g de polyéthylène (films, granulés ou broyats) est placée dans une bouteille en verre d'un litre pyrolysée et remplie de 950 mL d'eau ultrapure. La bouteille est dopée par 100 µL d'une solution contenant un mélange de quatre HAP préparée dans le méthanol. La concentration finale dans la bouteille est de 1 µg/L pour les HAP légers (Phénanthrène, Phe et Fluoranthène, Fla) et 0,5 µg/L pour les HAP lourds (Benzo(a)anthracène, BaA et Benzo(a)pyrène, BaP).

Dans les bouteilles destinées à la détermination des coefficients de partage PE-eau, l'azoture de sodium est ajouté à une concentration de 0,1 g/L pour éviter tout développement bactérien [541]. Dans le cas du dopage destiné à la détermination de l'effet éco-toxicologique de la sorption de HAP sur le PE, l'azoture de sodium n'est pas ajouté.

Après l'ajout de HAP, la bouteille est fermée par un bouchon avec un joint interne en silicone / téflon. L'ensemble est ensuite mis à l'obscurité sur un agitateur orbital (SM-30, Edmund Bühler GmbH) à 150 tr/min pendant 20 jours à température ambiante.

Des duplicats de bouteille de dopage sont préparés par conditions à deux jours d'intervalle pour évaluer la reproductibilité du dopage. Les détails de la récupération, séchage et extraction des HAP du PE seront décrits après dans la partie 3 de ce chapitre.

#### 2.1.2. Cinétique de sorption

Le temps d'incubation est déterminé par une étude de la cinétique de sorption dans laquelle le PENF sous forme de granulés et de broyats est immergé dans l'eau en présence des HAP pour des durées variables allant de 2 à 20 jours. Les PE sont ensuite récupérés, séchés à température ambiante sous hotte et les HAP sont extraits et quantifiés.

#### 2.1.3. Compétition de sorption des HAP

Pour évaluer l'effet de compétition entre les HAP, des granulés et broyats de PENF (600 mg chacun)

sont incubés en parallèle dans les mêmes conditions que précédemment mentionnées en présence exclusive de Phe (léger) et de BaP (lourd) ou alors d'un mélange de ces deux HAP à deux niveaux de concentrations. Les concentrations utilisées pour les HAP sont les suivantes :

- Phe à 0,2 µg/L
- BaP à 0,05 µg/L
- Phe à 0,2 µg/L et BaP à 0,05 µg/L
- Phe à 1 µg/L
- BaP à 0,5 µg/L
- Phe à 1 µg/L et BaP à 0,5 µg/L

Les PE sont ensuite récupérés, séchés à température ambiante sous hotte et analysés pour quantifier les HAP.

## 2.2. Désorption

Pour la désorption, 300 mg de PE dopé en HAP sont placés dans une bouteille en verre d'un litre remplie de 950 mL d'eau ultrapure contenant 0,1 g/L d'azoture de sodium. L'ensemble est ensuite mis à l'obscurité sur un agitateur orbital à 150 tr/min pendant 20 jours à température ambiante. Le PE est ensuite récupéré et les HAP sont extraits et quantifiés.

Des duplicats de bouteille de désorption sont préparés par condition à deux jours d'intervalle pour évaluer la reproductibilité de désorption.

## 3. Protocole d'extraction et d'analyse des HAP

Pour estimer la distribution des HAP entre le PE, l'eau et les parois en verre de la bouteille, il est indispensable de développer et de valider des protocoles d'extraction et d'analyse. Après l'étape de dopage ou de désorption, le PE est séparé de l'eau par filtration sur une maille métallique de 125 µm. L'eau est récupérée dans un cristallisateur pour extraction par SPE et le PE est récupéré, rincé à l'eau ultrapure, séché et extrait pour l'analyse des HAP. La quantité de HAP adsorbée sur les parois de la bouteille est aussi déterminée.

### 3.1. Méthodes d'extraction et analyse des HAP du PE

Les films et les granulés de PE sont récupérés à l'aide d'une pince métallique, puis essuyés et extraits. Les broyats et les microsphères sont séchés sur le filtre métallique sous une hotte à température ambiante pendant 4 heures. Pour contrôler le séchage et estimer la perte des HAP légers par volatilisation, un contrôle est fait en suivant la concentration des HAP dans le PE pour des temps de séchage variant de 1,5 à 7 heures.

Deux méthodes d'extraction et d'analyse des HAP du PE sont testées : (i) l'extraction par solvant et analyse par HPLC-Fluo et (ii) l'extraction par un système d'espace de tête et analyse par GC-MS (headspace-gas chromatography-mass spectrometry, HS-GC-MS).

### 3.1.1. Extraction solide-liquide et analyse par HPLC

#### a. Protocole d'extraction des HAP du PE

Une masse de polyéthylène (granulé, morceau de film ou broyat) connue avec précision ( $\pm 5$  mg) et d'approximativement 100 mg est extraite par 10 mL d'hexane.

L'extraction est faite par agitation mécanique (agitateur orbital, Bioblock Scientific) à 250 tr/min pendant 24 heures dans les flacons de scintillation de 20 mL (VWR International, LLC.). Après ce temps, l'extrait est récupéré à l'aide d'une pipette pasteur en verre (FB50253, Fisher Scientific) munie d'une poire (VWR International, LLC.) dans un autre flacon. 10 mL d'hexane sont ajoutés à nouveau sur le PE et l'extraction par agitation est prolongée pendant 24 heures. Le deuxième extrait est récupéré, les deux extraits sont rassemblés et l'ensemble est concentré sous flux d'air à 40°C. Quand le volume d'extrait restant est proche de 1 mL, 100  $\mu$ L de diméthylformamide (DMF) sont ajoutés pour éviter l'évaporation à sec et la perte des HAP. L'évaporation est poursuivie jusqu'à un volume de 100  $\mu$ L qui correspondent au volume de DMF. Ensuite 200  $\mu$ L d'acétonitrile sont ajoutés et l'extrait final est récupéré dans un pilulier d'injection muni d'un insert de 250  $\mu$ L pour analyse par LC-Fluo.

Des traceurs d'extraction sont ajoutés durant la première extraction pour estimer le taux de récupération. Ainsi, 100  $\mu$ L d'une solution mélange contenant respectivement 1 et 0,5  $\mu$ g/mL d'Anthracène (Ant) et de Chrysène (Chr) préparées dans l'hexane sont ajoutées. Des blancs de solvants ou de solvants avec les traceurs sont analysés régulièrement durant les extractions.

#### b. Analyse des HAP par HPLC-Fluo et étalonnage

L'analyse des HAP extrait du PE est faite par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) sur un appareil Perkin Elmer FX6 équipé d'un échantillonneur automatique, d'une pompe quaternaire, d'un détecteur à fluorescence (A-30 FL detector Atlas) et d'un détecteur UV (Atlas-30). Le système est contrôlé par le logiciel Waters® Empower® 3 CDS qui pilote les différents modules, l'acquisition des données et permet le traitement des données.

La séparation des HAP est réalisée sur une colonne ChromSep Pursuit 5PAH (250 x 4,6 mm, longueur x diamètre interne) et ayant une granulométrie de 5  $\mu$ m. La colonne est distribuée par Agilent et équipée d'une pré-colonne CP 28151. La colonne est placée dans un four externe (Perkin Elmer series200) à 30°C. Le volume injecté est de 10  $\mu$ L. La phase mobile ayant un débit de 1,2 mL/min est composée d'acétonitrile (solvant A) et d'eau ultrapure (solvant B) selon le gradient présenté dans le Tableau II-5. Le temps d'analyse total est de 32 minutes.

**Tableau II-5 : Programme de la phase mobile pour l'analyse des HAP par HPLC.**

Durée (min)	Acétonitrile (% v/v)	Eau ultrapure (% v/v)
0,1	50	50
12	100	0
12	100	0
4	50	50
3	50	50

Pour les 6 HAP sélectionnés, la détection est faite par fluorescence sur quatre canaux avec des longueurs d'onde d'excitation ( $\lambda_{ex}$ ) et d'émission ( $\lambda_{em}$ ) spécifiques à chaque composé (Tableau II-6).

**Tableau II-6** : Attribution des canaux de fluorescence aux différents congénères d'HAP.

Canal $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ (nm)	a 248/375	b 290/430	c 270/385	d 280/462	temps de rétention (min)
Phénanthrène					11,95
Anthracène					12,71
Fluoranthène					13,50
Benzo(a)anthracène					15,86
Chrysène					16,36
Benzo(a)pyrène					20,01

### c. Validation

La méthode analytique est validée pour les granulés et broyats selon des outils statistiques utilisés pour évaluer les différents critères de performance choisis, dont la linéarité, les limites de détection et de quantification et l'exactitude (précision et justesse). La validation de la méthode est réalisée pour les différents types et formes de PE exposés ou pas aux UV et dopés à une concentration de 1 µg/L et 0,5 µg/L pour les HAP légers et lourds respectivement.

- *Validation instrumentale* : linéarité et limite de détection et de quantification

La méthode d'analyse des HAP par HPLC-Fluo est validée en termes de linéarité et de limite de détection (LD) et de quantification (LQ).

D'après la Conférence Internationale sur l'Harmonisation (ICH), la linéarité d'une méthode est définie comme sa capacité à obtenir des résultats d'analyses directement proportionnels à la concentration d'analyte dans l'échantillon [542]. La linéarité peut être démontrée en utilisant des solutions étalons par dilution d'une solution mère standard.

L'étalonnage de la HPLC-Fluo est fait en utilisant des solutions diluées à 5, 10, 20, 50, 100, 250, 500, 750 et 1000 ng/mL dans l'acétonitrile d'un mélange standard (PAH Calibration mix, Sigma Aldrich) qui contient les 16 HAP prioritaires dont nos composés d'intérêts à une concentration initiale de 10 µg/mL. Le domaine de linéarité des HAP est vérifié dans deux domaines de concentration : (i) gamme de basses concentrations de 5 à 250 ng/mL et (ii) gamme de hautes concentrations de 100 à 1000 ng/mL. Pour chaque concentration, trois répétitions sont réalisées sur différents jours. Les droites d'étalonnage tracées expriment l'évolution de la surface du pic obtenu en fonction de la concentration.

L'ICH définit la LQ comme étant la plus faible quantité d'analyte dans un échantillon qui peut être déterminée quantitativement avec une exactitude appropriée et la LD comme la plus basse quantité d'analyte qui produit un signal détectable différent de celui obtenu pour un blanc avec une fiabilité statistiquement définie [542].

Les LQ et LD sont déterminées à partir de l'analyse des blancs de solvants selon les équations suivantes :

$$LD = m_{\text{blanc}} + 3 \sigma_{\text{blanc}}$$

$$LD = m_{\text{blanc}} + 10 \sigma_{\text{blanc}}$$

avec  $m_{\text{blanc}}$  la moyenne et  $\sigma_{\text{blanc}}$  l'écart type de  $n = 10$  mesures de blancs.

- *Fidélité : répétabilité et fidélité intermédiaire*

Selon l'ICH, la fidélité d'une procédure analytique est l'étroitesse de l'accord entre une série de mesures obtenues à partir d'un échantillonnage multiple du même échantillon homogène dans les conditions prescrites [542]. Dans notre cas, ceci est équivalent aux mesures effectuées sur plusieurs prises d'essai de PE dopé issu de la même bouteille de dopage.

La fidélité d'une procédure analytique est généralement exprimée comme le coefficient de variation (Relative Standard Deviation, RSD) et peut être évaluée selon la répétabilité, la fidélité intermédiaire et la reproductibilité.

La répétabilité exprime la fidélité dans les mêmes conditions opératoires (laboratoire, opérateur, matériel etc.) sur un court intervalle de temps. La répétabilité de l'extraction et de l'analyse est prise en compte en faisant des triplicats d'extraction d'un échantillon de PE récupéré d'une bouteille de dopage le même jour ( $n=3$ ).

La fidélité intermédiaire met en jeu des variations au sein du laboratoire tels que différents jours, opérateurs, équipements etc. La fidélité intermédiaire de l'extraction et de l'analyse est considérée en réalisant des triplicats d'extraction à deux dates différentes d'un échantillon de PE récupéré d'une bouteille de dopage ( $n=6$ ).

La reproductibilité, qui ne sera pas vérifiée dans cette étude, exprime la fidélité entre les analyses faites entre différents laboratoires, opérateurs et en utilisant différents équipements.

- *Justesse : nombre d'extraction et taux de récupération*

La justesse d'une méthode analytique est définie comme l'accord entre la valeur vraie et la valeur mesurée [542]. Dans cette étude la justesse est déterminée en s'assurant que : (i) la totalité des HAP est extraite du PE par le solvant en vérifiant le nombre de renouvellement de solvant nécessaire et (ii) le taux de récupération des HAP durant les étapes d'extraction par solvant, de concentration et d'analyse est satisfaisant.

Le nombre de renouvellements de solvant nécessaire pour l'extraction de la totalité des HAP dans le PE est vérifié en faisant une extraction supplémentaire sur les PE dopés en HAP précédemment extrait. Ce dernier extrait est récupéré seul, concentré et analysé.

Le taux de récupération des 6 HAP durant les étapes d'extraction, de concentration et d'analyse est vérifié en dopant 10 mL d'hexane par 100  $\mu\text{L}$  d'une solution mélange des HAP à une concentration de 1 et 0,5  $\mu\text{g/mL}$  respectivement pour les HAP légers (Phe et Fla) et lourds (BaA et BaP) et en poursuivant le protocole de récupération de solvant, de régénération, de concentration et d'analyse. Par ailleurs, des traceurs d'extraction sont ajoutés durant l'extraction et l'analyse de chaque échantillon pour vérifier le bon déroulement de l'extraction pour tous les échantillons.

- *Exactitude*

Selon la norme précédemment mentionnée, une méthode fidèle et juste est considérée comme une méthode exacte.

- *Blancs d'extraction et d'analyse*

Les échantillons de PE (films, broyats et granulés) avant exposition aux UV (à  $t_0$ ) sont extraits à l'hexane et l'extrait est concentré et analysé selon le même protocole précédemment décrit pour

vérifier s'ils sont contaminés initialement par des HAP.

De plus, du PE non dopé en HAP immergé dans l'eau ultrapure en présence d'azote de sodium dans les mêmes conditions que lors des dopages est extrait par solvant et l'extrait est concentré et analysé pour vérifier qu'il n'y a pas de contamination.

Par ailleurs, des blancs acétonitrile/DMF (2:1, v:v) sont injectés en HPLC-Fluo régulièrement entre les analyses d'échantillons pour vérifier l'absence de contamination.

#### *d. Contrôle qualité*

Plusieurs critères doivent être vérifiés pour fournir une méthode d'analyse robuste et fiable.

Premièrement, les produits de référence utilisés doivent avoir un degré de pureté élevé (> 97 %). L'eau ultrapure (MilliQ) et les solvants utilisés doivent être d'une qualité analytique. La quantification est faite à l'aide d'un étalonnage externe. Au début de chaque séquence d'analyse des étalons à trois niveaux de concentration (bas, milieu et haut) sont injectés pour déterminer la fidélité et valider la méthode de quantification des HAP. L'étalonnage est accepté si les étalons présentent un RSD inférieur à 15 % par rapport à ceux de la droite d'étalonnage qui est considérée comme linéaire avec un coefficient de détermination  $R^2$  supérieur à 0,99. De plus, des blancs d'injection sont injectés avant la calibration externe et après chaque solution étalon pour éviter l'effet mémoire. Des traceurs d'extraction sont ajoutés durant l'extraction et l'analyse de chaque échantillon et l'expérience est considérée comme valide si le taux de récupération est entre 70 et 110 %. Ces contrôles ont pour but d'éviter les dérives analytiques et de tester la fidélité de la méthode.

Concernant l'identification analytique de chaque composé, la détection se fait par fluorescence en sélectionnant les longueurs d'onde d'absorption et d'émission spécifiques et sélectives pour les HAP. Les temps de rétention et la résolution entre les pics sont vérifiés systématiquement.

### 3.1.2. Extraction par espace de tête

#### *a. Présentation de l'appareillage et méthodologie*

L'appareil est composé d'un échantillonneur automatique d'espace de tête (TurboMatrix 40 Trap, Perkin Elmer) couplé à un GC-MS (Clarus 600, Perkin Elmer). Les logiciels TurboMatrix et TurboMass de Perkin Elmer sont utilisés pour le contrôle et le traitement des données.

En termes de fonctionnement, l'échantillon est introduit dans un flacon en verre de 22,3 mL scellé par une capsule en aluminium munie d'un joint en silicone/Téflon. Le flacon est introduit par l'échantillonneur automatique dans le four du Headspace (espace de tête, HS) maintenu à température constante prédéterminée. Après un certain temps, un équilibre des analytes est établi entre l'échantillon et l'espace de tête. Une quantité de gaz ajustable est injectée dans le flacon par une seringue métallique multi-vanne chauffée à 205°C pour pressurisation. Ensuite, une vanne permet l'injection de l'excès de gaz du flacon vers la GC-MS via une ligne de transfert chauffée à 210°C. Le débit dans la ligne de transfert est de 1 mL/min. Un split de 20 mL/min recommandé par le fournisseur est maintenu durant l'injection en GC-MS. Les paramètres du HS sont optimisés par un plan d'expériences.

La séparation des HAP est faite sur une colonne HP-5MS 30 m x 0,250 mm (longueur et diamètre interne) ayant une épaisseur de phase de 0,25  $\mu\text{m}$  distribuée par Agilent Technologies, Inc. Le programme de température du four du GC est le suivant : 80°C pendant 2 min, ensuite une

augmentation de la température jusqu'à 150°C avec une vitesse de chauffe de 45°C/min, suivi d'une augmentation à 300°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min et le maintien de la température finale de 300°C pendant 5 min. Le gaz vecteur est l'hélium avec un débit de 1 mL/min.

La détection est faite par spectrométrie de masse par ionisation par impact électronique avec une énergie d'ionisation de 70 eV. La température de la ligne de transfert entre le GC et le MS est de 280°C et la température de la source d'ionisation est maintenue à 250°C. La tension du photomultiplicateur est réglée à 600 V. Le mode SIM (Selected Ion Monitoring) est utilisé pour l'acquisition. Ainsi, les fragments sélectionnés présentés dans le Tableau II-7 sont spécifiques aux HAP d'intérêts.

**Tableau II-7 :** Les HAP d'intérêts, leur temps de rétention et les fragments sélectionnés durant l'acquisition par spectrométrie de masse en fonction du temps de l'analyse.

HAP	Temps (min)	m/z	Début (min)	Fin (min)
Phe	9,45	178	5	11
Ant	9,60	178	5	11
Fla	12,25	202	11	14
BaA	15,73	228	14	16
Chr	15,82	228	14	16
BaP	18,94	252	16	25

La méthode utilisée pour quantifier les HAP dans le PE est le mode d'extraction multiple ou « Multiple Headspace Extraction » (MHE). La MHE est une méthode d'extraction dynamique de gaz qui consiste à effectuer plusieurs prélèvements (N=5) sur le même échantillon. À chaque cycle, l'équilibre de l'analyte dans le flacon en verre entre la matrice et l'espace de tête doit d'abord être établi. Après équilibre, l'analyte présent dans l'espace de tête sera transféré et analysé par GC-MS. La surface du pic obtenue diminue exponentiellement avec le nombre de prélèvements.

Cette méthode permet de calculer, grâce à une extrapolation mathématique, l'aire totale du pic qui est proportionnelle à la quantité d'analyte dans l'échantillon. L'aire totale de l'analyte est calculée selon l'équation :

$$A_T = \frac{A_1}{(1 - \beta)} = \sum A_i$$

où  $A_T$  est l'aire totale théorique,  $A_1$  est l'aire obtenue suite au premier prélèvement,  $A_i$  est l'aire obtenue pour le prélèvement  $i$  et  $\beta$  est une constante qui décrit la décroissance exponentielle de l'aire du pic suite aux prélèvements successifs.  $\beta$  est déterminé expérimentalement à partir de la pente de la droite correspondant à la relation entre  $\ln(A_i)$  et le nombre de prélèvements :

$$\ln(A_i) = (i - 1) \ln(\beta) + \ln(A_1)$$

La qualité de la mesure dépend ainsi de la linéarité ( $R^2$ ) des  $N$  extractions successives et non pas de l'extraction totale du composé.

La faisabilité de la méthode est testée sur des standards liquides individuels de chaque HAP préparés dans l'hexane. Ensuite l'extraction par HS est optimisée sur les broyats de PE additivé et dopé en HAP.

*b. Optimisation par plan d'expériences*

Avant d'appliquer la méthode MHE sur les plastiques dopés en HAP, il est essentiel d'optimiser les paramètres de thermo-désorption du HS. Le logiciel Azurad® version expert 1.3.4 développé par une société d'experts en planification expérimentale en 2019 est utilisé pour le développement et le traitement des données du plan d'expériences. Ainsi, la température de chauffe, le temps de pressurisation et le temps d'injection sont optimisés par le biais d'une étude quantitative des réponses. Le plan d'expériences choisi permet de varier les facteurs étudiés simultanément et de modéliser la réponse dans un domaine expérimental d'intérêt de type cubique. Le domaine expérimental est décrit par une valeur centrale pour chaque facteur à laquelle un pas de variation est appliqué. Le domaine central ainsi que le plan d'expérimentation sont décrits dans le Tableau II-8. Pour chaque expérience, 75 mg de PE additivé broyé dopé en HAP sont extraits et analysés. Le temps de chauffe est fixé à 30 min. Deux réponses sont considérées dans le traitement des données : (i) la somme des surfaces des HAP légers divisée par la masse de PE et (ii) la somme des surfaces des HAP lourds divisée par la masse de PE.

**Tableau II-8** : Paramètres d'optimisation de la méthode HS (a) domaine expérimental et (b) plan d'expérimentation (\* expérience réalisée en triplicats).

	Température de chauffe °C	Temps de pressurisation minute	Temps d'injection minute
(a) Domaine expérimental			
Valeur centrale	125	5	0,6
Pas de variation	75	2,5	0,4
Intervalle	50 - 200	2,5 - 7,5	0,2 - 1
(b) Plan d'expérimentation			
1	50	2,5	0,2
2	200	2,5	0,2
3	50	7,5	0,2
4	200	7,5	0,2
5	50	2,5	1
6	200	2,5	1
7	50	7,5	1
8	200	7,5	1
9	50	5	0,6
10	200	5	0,6
11*	125	2,5	0,6
12	125	7,5	0,6
13	125	5	0,2
14	125	5	1
15	125	5	0,6

## 3.2. Méthodes d'extraction des HAP de l'eau

### a. Protocole d'extraction et d'analyse

L'extraction sur phase solide (Solid Phase Extraction, SPE) est utilisée pour extraire les HAP de l'eau. La cartouche utilisée est une C18 Bond Elut (1 g, 6 mL) fournie par Agilent. Les cartouches sont conditionnées à pression atmosphérique par 5 mL de méthanol suivi de 10 mL d'eau ultrapure. Les 950 mL d'eau récupérés après le dopage ou la désorption sont introduits sur la cartouche SPE via des tubes en téflon à un débit de 2,5 mL/min. Le séchage des cartouches entre le conditionnement et l'introduction de l'échantillon est évité en remplissant au préalable les tubes en téflon par de l'eau ultrapure. Après chargement, les cartouches et les tubes sont séchés pendant environ 2 heures pour éviter toute trace d'eau qui peut modifier le volume final de récupération (après concentration) et laisser le solvant d'éluion pénétrer dans la phase adsorbante.

Les HAP sont élués par 5 mL de méthanol, 5 mL de DCM et 10 mL d'hexane introduit selon cet ordre dans la cartouche via les tubes à un débit de 1 mL/min. L'éluion est telle que les solvants sont utilisés pour rincer les cristallisoirs et les tubes en téflon avant leur introduction dans la cartouche.

L'éluât est récupéré dans un flacon de 20 mL, concentré sous flux d'air, récupéré avec 100 µL de DMF et 200 µL d'ACN et puis analysé en LC-Fluo selon la méthode précédemment décrite (3.1.1.b).

Des traceurs d'extraction sont ajoutés à l'eau avant extraction pour estimer le taux de récupération. Ainsi, 100 µL d'une solution mélange contenant 1 et 0,5 µg/mL respectivement d'Ant et de Chr préparées dans le méthanol sont ajoutées. Des blancs de cartouches et de solvants sont analysés régulièrement durant les extractions.

### b. Validation

La méthode d'extraction des HAP de l'eau par SPE est validée en utilisant de l'eau dopée à une concentration de 100 ng/L pour les HAP d'intérêts en termes de linéarité, limites de détection et de quantification, fidélité et justesse.

#### - Validation instrumentale : linéarité et limite de détection et de quantification

La quantification des HAP par HPLC-Fluo est validée en termes de linéarité, LD et LQ comme précédemment décrit dans le paragraphe 3.1.1.c.

#### - Fidélité : répétabilité et fidélité intermédiaire

La répétabilité de l'extraction et de l'analyse est prise en compte en faisant des triplicats d'extraction le même jour des HAP de l'eau ultrapure dopée avec les 6 HAP à 100 ng/L.

La fidélité intermédiaire de l'extraction et de l'analyse est considérée en réalisant des triplicats d'extraction des 6 HAP de l'eau ultrapure dopée à 100 ng/L à deux dates différentes.

En ce qui concerne les échantillons d'eau des bouteilles après dopage et désorption, comme pour chaque condition un duplicat de bouteille est incubée, des duplicats d'extraction SPE et d'analyse HPLC sont analysés.

#### - Justesse : taux de récupération

Le taux de récupération des 6 HAP est déterminé en dopant de l'eau ultrapure à 100 ng/L et en poursuivant le protocole SPE comme décrit dans la partie 3.2.a.

Par ailleurs, des traceurs d'extraction sont ajoutés durant l'extraction et l'analyse de chaque échantillon pour vérifier le bon déroulement de l'extraction pour tous les échantillons.

- *Blancs d'extraction et d'analyse*

Des blancs acétonitrile/DMF (2:1) sont injectés en HPLC-Fluo régulièrement entre les analyses d'échantillons.

De l'eau ultrapure non dopée en HAP est extraite par SPE selon le même protocole décrit pour les échantillons et analysée par HPLC-Fluo.

### 3.3. Rinçage des parois de la bouteille en verre

Les parois des bouteilles utilisées pour le dopage et la désorption et ainsi que l'intérieur téflon des joints des bouchons sont rincés abondamment par un mélange de 5 mL de méthanol, 5mL de DCM et 10 mL d'hexane. Le rinçage est effectué par agitation orbitale à 200 tr/min pendant 15 minutes.

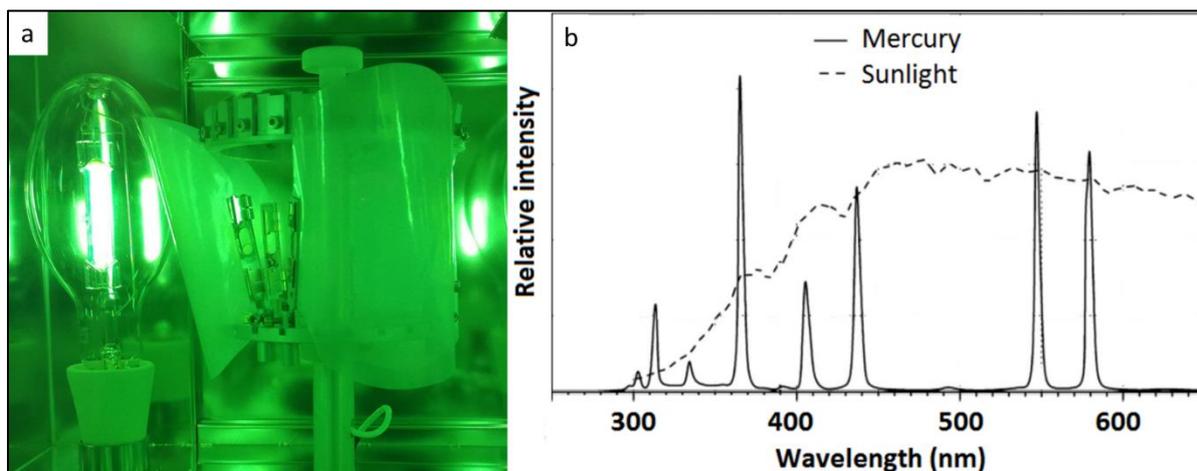
Le mélange des solvants est ensuite récupéré dans un flacon de 20 mL, concentré sous flux d'air, récupéré avec 100  $\mu$ L de DMF et 200  $\mu$ L d'ACN et puis analysé en LC-Fluo selon la méthode précédemment décrite (3.1.1.b).

## 4. Photodégradation artificielle accélérée

La photodégradation du PE est réalisée à différents temps d'exposition aux UV dans deux enceintes de photovieillissement artificiel accéléré : SEPAP 12/24 et Q-sun Xe-3.

### 4.1. SEPAP 12/24

L'enceinte d'irradiation SEPAP 12/24 Atlas contient quatre lampes à vapeur de mercure moyenne pression de 400 W (Polamp). L'intérieur de l'enceinte est présenté dans la Figure II-2(a). Les longueurs d'onde inférieure à 295 nm sont filtrées par l'enveloppe des lampes en verre borosilicaté et le spectre d'émission d'une lampe est présenté dans la Figure II-2(b).



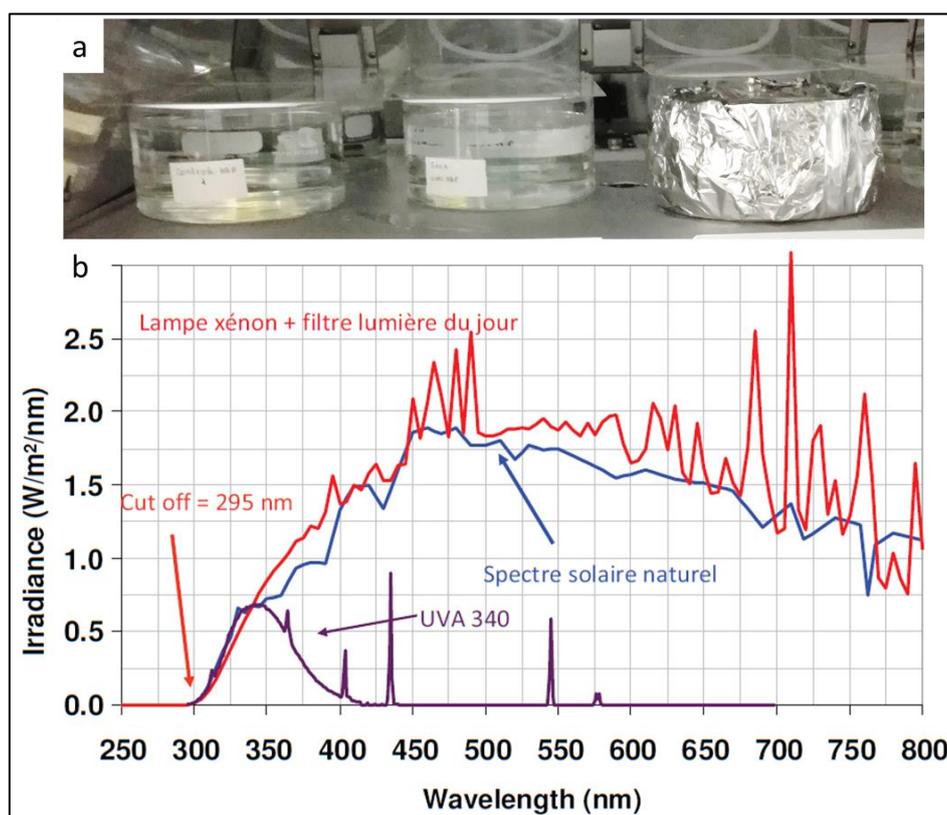
**Figure II-2** : Enceinte de photovieillissement accéléré SEPAP 12/24 (a) chambre d'irradiation et (b) spectre d'émission d'une lampe à vapeur de mercure par rapport au spectre de la lumière solaire [277].

La température dans l'enceinte est contrôlée par une sonde en platine en contact avec un film de PE fixé sur la tourelle et n'excède pas 60°C. Une forte ventilation est maintenue durant les irradiations et le taux d'humidité dans l'enceinte est inférieur à 3 %. L'irradiance est de 90 W/m<sup>2</sup> entre 300 et 420 nm.

Pour les échantillons de PE exposés aux UV à l'air dans la SEPAP : (i) les films sont fixés sur des pinces métalliques elles-mêmes placées sur une tourelle rotative (4 tr/min) située au milieu de l'enceinte et (ii) les granulés, les broyats et les microsphères de PE sont placés séparément en fonction de la formulation en monocouche dans des boîtes de pétri couvertes d'une plaque en quartz et sont agités toutes les 48 heures pour assurer une photodégradation homogène. Des films de PE dopés ou non en HAP sont aussi exposés aux UV dans un réacteur en quartz fermé rempli d'eau ultrapure dans la SEPAP. Des échantillons de PE considérés comme blanc d'irradiation sont placés dans l'enceinte recouvert de papier aluminium dans les mêmes conditions que les PE exposés mais à l'abri des UV.

#### 4.2. Q-sun Xe-3

L'enceinte d'irradiation Q-sun Xe-3 Q-LAB contient trois lampes Xénon à spectre complet. L'intérieur de l'enceinte est présenté dans la Figure II-3(a). Les longueurs d'onde inférieures à 295 nm sont filtrées et le spectre d'émission d'une lampe équipée par un filtre « lumière du jour » est présenté dans la Figure II-3(b).



**Figure II-3** : Enceinte de photovieillissement accéléré Q-sun Xe-3 (a) chambre d'irradiation et (b) spectre d'émission d'une lampe Xénon équipée d'un filtre « lumière du jour » par rapport au spectre de la lumière solaire

La température dans l'enceinte est régulée à 25°C et contrôlée à l'aide d'un thermomètre panneau noir. L'irradiance est de 0,5 W/m<sup>2</sup>/nm et est calibrée régulièrement.

Les films de PE sont accrochés à des fils en acier inox et maintenus horizontalement sur le fond de l'enceinte exposés d'un seul côté aux UV dans l'air. Les broyats de PE sont exposés aux UV dans l'eau ultrapure. Pour ce faire, des cristallisoirs sont remplis d'environ un litre d'eau ultrapure avec 1 g de PE sous forme de broyats. Des plaques en quartz sont utilisés pour couvrir les cristallisoirs et éviter l'évaporation de l'eau à sec. Le niveau d'eau est ajusté toutes les 48 heures. Des PE considérés comme blanc d'irradiation sont placés dans l'enceinte couvert de papier aluminium dans les mêmes conditions que les PE exposés que ce soit à l'air ou dans l'eau mais à l'abri des UV.

## 5. Caractérisation physico-chimique

### 5.1. Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge (IR) est utilisée pour caractériser les PE exposés aux UV et assurer le suivi du degré d'oxydation au cours de la dégradation.

Un spectromètre NICOLET 6700 (ThermoFisher Scientific., ICCF) est utilisé en mode transmission (IR-TF) pour enregistrer les spectres d'absorption IR des films de PE exposés aux UV dans la SEPAP 12/24 entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$  et en moyennant 32 scans.

Un deuxième spectromètre FRONTIER (PekinElmer, LCE) est utilisé en modes transmission et réflectance totale atténuée (Attenuated total reflectance, ATR) pour caractériser les films, broyats et les granulés exposés aux UV.

L'indice carbonyle est déterminé pour les échantillons analysés par ATR selon l'équation suivante :

$$\text{Indice carbonyle} = \frac{A_{1712}}{A_{2916}}$$

tel que  $A_{1712}$  est l'intensité du pic à 1712  $\text{cm}^{-1}$  relatif aux produits de dégradation et que  $A_{2916}$  est l'intensité du pic de référence du PE à 2916  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.2. Calorimétrie différentielle

La détermination de la cristallinité des échantillons de PE avant et après exposition aux UV est faite par calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry, DSC). L'appareil utilisé est un calorimètre Q20 de TA Instruments équipé d'un système de refroidissement (Refrigerated Cooling System). Environ 15 mg de PE sont placés dans une capsule en aluminium de 40  $\mu\text{L}$  qui est introduite dans le four du calorimètre. L'analyse est effectuée selon un cycle chauffe-refroidissement-chauffe (Heat-Cool-Heat) entre 25°C et 200°C à une vitesse de  $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Le taux de cristallinité  $X_c$  est déterminé selon l'équation suivante :

$$X_c = \frac{\Delta H_{\text{FUS}} - \Delta H_{\text{CC}}}{\Delta H_{\text{FUS}}^0}$$

où  $\Delta H_{\text{FUS}}$  est l'enthalpie de fusion de l'échantillon,  $\Delta H_{\text{CC}}$  est l'enthalpie de cristallisation et  $\Delta H_{\text{FUS}}^0$  est l'enthalpie de fusion du polymère cristallin à 100 %. Toutes les enthalpies sont en joule par gramme d'échantillon (J/g) [543].  $\Delta H_{\text{FUS}}^0$  est de 293 J/g pour le PE basse densité [544], [545].

### 5.3. Analyse des composés volatils par thermo-désorption-GC-MS

L'appareil est composé d'un thermo-désorbeur (TurboMatrix 350, Perkin Elmer) couplé à un GC-MS (Clarus 600, Perkin Elmer). Les logiciels TurboMatrix et TurboMass de Perkin Elmer sont utilisés pour le contrôle et le traitement des données.

En termes de manipulation, 20 mg ( $\pm 2$  mg) de PE sont introduits dans un tube en inox contenant une grille métallique et de la laine de verre. Le tube est ensuite fermé aux deux extrémités et placé sur le porte-échantillons du thermo-désorbeur. L'extraction se fait en deux étapes de désorption.

Durant la désorption primaire, le tube inox est chauffé par le four à 100°C pendant 30 min et de l'air à un débit de 20 mL/min permet de transférer les composés volatils désorbés du PE vers le piège froid à travers une vanne chauffée à 250°C. Durant cette désorption le piège froid (type Air Monitoring, Perkin Elmer) est maintenu à -30°C. Durant la désorption secondaire, le piège est chauffé à 300°C à 99°C/s pour désorber les composés qui seront entraînés par l'hélium à un débit de 20 mL/min. Cette température de chauffe et ce débit d'hélium sont maintenus pendant 20 minutes. A noter que la désorption du piège se fait dans le sens inverse du piégeage. Un débit de fuite (ou « outlet split ») de 19 mL/min est appliqué et 1 mL/min passe par la ligne de transfert chauffée à 280°C vers la GC-MS.

La séparation des composés est faite sur une colonne Elite-5MS 30 m x 0,250 mm (longueur et diamètre interne) ayant une épaisseur de phase de 1  $\mu$ m distribuée par PerkinElmer. Le programme de température du four est le suivant : 80°C pendant 2 min, ensuite une augmentation de la température jusqu'à 150°C avec une pente de 5°C/min, suivi d'une augmentation de la température jusqu'à 280°C avec une pente de 8°C/min et le maintien de la température finale pour 5 min. Le temps total d'analyse est de 37,25 minutes. Le gaz vecteur est l'hélium à un débit de 1 mL/min.

La détection est faite par spectrométrie de masse par ionisation à impact électronique avec une énergie d'ionisation de 70 eV. La température de la ligne de transfert entre le GC et le MS est de 280°C et la température de la source est maintenue à 250°C. La tension du photomultiplicateur est réglée à 550 V. Le mode « full scan » est utilisé pour l'acquisition afin de cibler tous les fragments ayant un m/z compris entre 28 et 520. L'identification est réalisée en comparant les spectres des composés détectés à ceux de la base de données National Institute of Standards and Technology (NIST) version 2.0 (2008).

### 5.4. Extraction solide-liquide et analyse par GC-MS

Une extraction par solvant est réalisée sur les PE avant et après exposition aux UV. Ainsi, 100 mg de PE sont extraits par 10 mL d'hexane pendant 24 heures sous agitation (200 tr/min) et l'extrait est ensuite analysé par GC-MS (AutoSystem XL, PerkinElmer).

L'injecteur est maintenu à 250°C et l'injection automatique d'1  $\mu$ L se fait en mode « splitless ». La séparation des composés est faite sur une colonne Elite-5MS 30 m x 0,250 mm (longueur et diamètre interne) ayant une épaisseur de phase de 0,25  $\mu$ m distribuée par Perkin Elmer.

Le programme de température du four est le suivant : 50°C pendant 2 min, ensuite une augmentation de la température jusqu'à 280°C avec une pente de 10°C/min et le maintien de la température finale pendant 10 min. Le temps total d'analyse est de 58 minutes. Le gaz vecteur est l'hélium à un débit de 1 mL/min.

La détection est faite par spectrométrie de masse par ionisation à impact électronique avec une énergie d'ionisation de 70 eV. La température de la ligne de transfert entre le GC et la masse est de 250°C et la température de la source est maintenue à 250°C. La tension du photomultiplicateur est réglée à 600 V. Le mode « full scan » est utilisé pour l'acquisition afin de cibler tous les fragments ayant un m/z compris entre 50 et 600. Un délai de solvant de 5 min précède l'acquisition. L'identification est réalisée en comparant les spectres des composés analysés à ceux de la base de données National Institute of Standards and Technology (NIST) version 2.0 (2008).

## 5.5. Microscopie confocale

Le microscope confocale Zeiss LSM 780 utilisé dans cette étude permet de visualiser la présence des HAP dans les plastiques. Ceci permet de savoir si les HAP sont plutôt adsorbés en surface ou absorbés dans le cœur du plastique et si la distribution des HAP au sein de la matrice polymérique est homogène ou s'il y a des zones d'accumulation spécifiques. Ceci est possible grâce à la fluorescence des HAP en les excitant à 405 nm par un laser diode et en détectant les longueurs d'onde émises entre 421 et 510 nm par un photomultiplicateur (type GaAsP).

Le logiciel ZEN 2010 est utilisé pour contrôler les paramètres du microscope et acquérir les images de fluorescence des HAP en surface et en profondeur du PE sur des sections situées à différentes profondeurs sur l'axe z. Le logiciel ImageJ est utilisé pour le traitement des images. Les échantillons de plastiques dopés en HAP sont placés sur la lame du microscope et analysés sans aucun prétraitement préalable. Des PE non dopés en HAP sont analysés selon les mêmes conditions pour vérifier qu'il n'y a pas de fluorescence due à la matrice.

## 5.6. Quantification des additifs

L'extraction du Chimassorb 81 et de l'Irganox 1010 est réalisée selon le même protocole précédemment décrit dans la partie 3.1.1.a de ce chapitre pour l'extraction des HAP. En résumé, une masse connue avec précision ( $\pm 4$  mg) et d'approximativement 50 mg de PE est extraite deux fois par 10 mL d'hexane et agitation pendant 24 heures (200 tr/min). Les deux extraits sont ensuite rassemblés, concentrés sous flux d'air pour éliminer l'hexane qui est échangé par 100  $\mu$ L de DMF et de l'ACN de façon à ce que les volumes finaux soient de 2 mL pour les PE non exposés aux UV et 500  $\mu$ L pour les PE exposés aux UV. Cette différence entre les volumes finaux permet de concentrer plus les extraits des PE exposés aux UV pour lesquels les concentrations en additif sont supposées moindres. L'extrait final est analysé par chromatographie en phase liquide à haute performance couplée à un détecteur ultraviolet (HPLC-UV). Le programme de l'HPLC utilisé est le même que celui décrit dans la partie 3.1.1.b. La détection et la quantification des additifs sont réalisées à une longueur d'onde de détection de 205 nm.

Des traceurs d'extraction sont ajoutés durant la première extraction pour estimer le taux de récupération. Ainsi, 80  $\mu$ L d'une solution mélange contenant  $5 \cdot 10^5$  ng/mL de 4-allyloxy-2-hydroxybenzophenone (AHBP) et d'Irganox 1330 préparées dans l'hexane sont ajoutées. Des blancs de solvants, de solvants avec les traceurs ou d'extrait de PENF sont analysés régulièrement.

Le protocole d'extraction et d'analyse des additifs est validé sur les PEAd et PECr non exposés aux UV en termes de linéarité, LD, LQ et exactitude (justesse et fidélité).

La linéarité est évaluée par la qualité de la courbe d'étalonnage réalisées en utilisant des solutions diluées à  $10^4$ ,  $2,5 \cdot 10^4$ ,  $5 \cdot 10^4$ ,  $7,5 \cdot 10^4$  et  $10^5$  ng/mL dans l'acétonitrile. Pour chaque niveau de concentration, des triplicats d'injections sont réalisés sur différents jours et les courbes exprimant l'évolution de la surface du pic obtenu en fonction de la concentration injectée sont tracées.

Les limites de quantification et de détection sont déterminées à partir de l'analyse des blancs de solvants selon les équations suivantes :

$$LD = m_{\text{blanc}} + 3 \sigma_{\text{blanc}}$$

$$LQ = m_{\text{blanc}} + 10 \sigma_{\text{blanc}}$$

avec  $m_{\text{blanc}}$  la moyenne et  $\sigma_{\text{blanc}}$  l'écart type de  $n = 10$  mesures de blancs.

La fidélité est évaluée en termes de répétabilité en faisant des triplicats d'analyse pour chaque échantillon.

La justesse est vérifiée sur les PEAd et PECr en comparant les concentrations des additifs obtenues après extraction et quantification à celles initialement présentes dans le plastique (0,2 phr). Cette concentration est équivalente pour chacun des additifs à 1,99 mg/g dans le cas du PEAd et à 1,73 mg/g dans le cas du PECr.

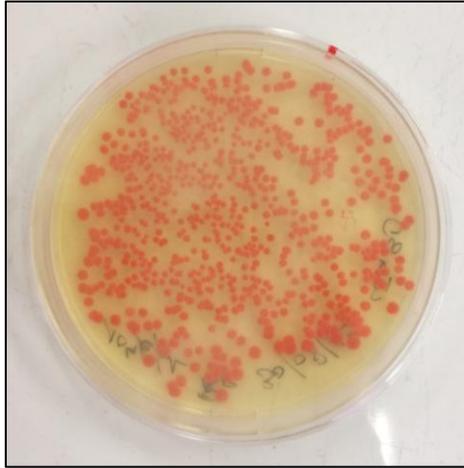
## 6. Evaluation de l'écotoxicité du cocktail « PE - Photodégradation - HAP »

### 6.1. Etude de l'impact sur le développement de *Rhodococcus Rhodochrous*

#### 6.1.1. Conditions expérimentales

L'impact éco-toxicologique du cocktail « PE - Produits de photodégradation - HAP » est évalué sur une souche bactérienne pure « *Rhodococcus Rhodochrous* » (ATCC 29672) fournie par American Type Culture Collection. Ce travail a été réalisé en collaboration avec l'équipe Biocatalyse et Métabolisme (BIOMETA) de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand. Le protocole mis en œuvre consiste à incuber une concentration de  $10^4$  cellules/mL dans 7 mL de milieu au minimum en présence de 100 mg de microplastiques en PE avec des compositions contrôlées.

Les bactéries sont fournies dans un flacon sous forme lyophilisée. Un culot de bactéries est placé dans un tube, réhydraté et mis en suspension dans 1 mL d'un milieu de culture donné par le fournisseur (American Type Culture Collection). Ensuite, un écouvillon est utilisé pour transférer les bactéries du tube et les étaler dans une boîte de pétri préremplie d'agar (milieu riche en carbone). L'ensemble est incubé dans une étuve à l'obscurité pendant 48 heures à 30°C. Après le développement des colonies de *Rhodococcus* (Figure II-4), un grattoir est utilisé pour prélever une colonie bactérienne de la boîte de pétri et le mettre en suspension dans 1 L du milieu minimum. Selon l'unité formatrice de colonie de cette espèce (Colony-forming unit, unité pour estimer le nombre de bactéries dans un échantillon), la concentration en cellule bactérienne dans le milieu minimum est de  $10^4$  cellules/mL.



**Figure II-4** : Photo d'une culture de la souche bactérienne de *Rhodococcus Rhodochrous*.

*a. Préparation du milieu d'incubation*

Le milieu minimum composé de : 3,8 g de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ; 1,8 g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ; 0,02 g de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ; 0,03 g de  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ; 0,01 g de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ; 0,5 g de  $\text{NaCl}$  ; 0,3 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et d'un millilitre d'une solution contenant des éléments traces est préparé dans un litre d'eau. La solution d'éléments traces contient : 0,20 g de  $\text{MnSO}_4$  ; 0,029 g de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ; 0,022 g de  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ; 1,0 g de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et des traces de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  et est préparée dans 500 mL d'eau.

En parallèle, 100 mg de PE sont pesés dans des flacons de 15 mL dans lesquels sont introduits les 15 mL du milieu minimum contenant les bactéries. Les espaces de tête des flacons sont suffisamment grands pour fournir de l'oxygène aux cultures et les flacons sont ouverts chaque semaine afin de renouveler l'air dans l'espace de tête. Une fermeture étanche des flacons est nécessaire pour empêcher l'évaporation de l'eau durant l'incubation. Deux durées d'incubation de 15 et 30 jours sont considérés. Les cultures sont placées dans un incubateur à 27°C (température optimale pour le développement de la souche bactérienne) avec une faible agitation orbitale à 20 tr/min.

*b. Préparation des microplastiques*

Les conditions expérimentales sont choisies de façon à déterminer l'effet de chacun des facteurs suivants ainsi que de leurs interactions :

- Formulation (3 conditions) : PE non formulé, PE additivé et PE additivé avec craie
- HAP (2 conditions) : PE non dopé en HAP (-) et PE dopé en HAP (+ HAP)
- Photodégradation (2 conditions) : PE à l'obscurité ( $t_0$ ) et PE exposés aux UV ( $t_1$ )

Pour la préparation des microplastiques non exposés aux UV et non dopés en HAP, des films des trois formulations de PE sont préparés séparément selon le protocole précédemment décrit dans la partie 1.3 de ce chapitre. et sont ensuite cryobroyés pour générer les microplastiques de base.

Pour la préparation des microplastiques exposés aux UV et non dopés en HAP, des films des trois formulations de PE sont préparés séparément et sont ensuite exposés aux UV dans la SEPAP 12/24 (4.1). Les temps d'exposition aux UV pour chaque formulation de PE sont les suivants : PENF 400 heures ; PEAd 750 heures ; PECr 311 heures. Les films exposés aux UV sont ensuite cryobroyés pour générer les microplastiques photodégradés.

Pour les microplastiques non exposés aux UV et dopés en HAP, le dopage des trois formulations de

PE cryobroyées est effectué séparément avec un mélange des quatre HAP de choix selon le protocole décrit dans la partie 2.1. Ils sont ensuite récupérés, séchés et pesés pour être placés dans les flacons d'incubation.

Enfin, la préparation des microplastiques exposés aux UV et dopés en HAP est réalisée sur les films exposés aux UV et cryobroyés des trois formulations par dopage individuel avec les quatre HAP. Ces microplastiques irradiés et dopés subissent ensuite le même traitement que ceux non irradiés et dopés. Durant l'exposition aux UV, des produits de dégradation (produits oxygénés, oligomères etc.) sont formés dans le plastique et sont susceptibles d'être relargués du plastique vers l'eau durant l'étape de dopage. Pour éviter de créer un biais causé par la perte de ces composés durant le dopage, une masse de 1 g de PE exposés aux UV est mise en contact avec l'eau sans HAP durant la même durée de dopage. L'eau en contact avec le plastique exposé aux UV est ensuite concentrée jusqu'à 10 mL à l'aide d'un évaporateur rotatif (Heidolph Laborata 4000 efficient) dans les conditions suivantes : température du bain = 60°C et pression = 68 mbar. Ensuite, 8 mL de cet extrait final sont réajoutés à 40 mL du milieu minimum des microplastiques exposés aux UV et dopés en HAP. Ceci est réalisé pour chacune des trois formulations.

En considérant ces quatre conditions pour les 3 formulations de PE et deux temps d'incubation (15 et 30 jours), en présence ou en absence de bactéries ainsi que des triplicats d'analyse, le nombre total d'échantillons est de 144. De plus, six contrôles sont considérés dans lesquels les bactéries sont incubées dans le milieu minimum sans plastique.

#### 6.1.2. Mesures réalisées

##### a. Suivi de la dégradation des oligomères par RMN-<sup>1</sup>H

La résonance magnétique nucléaire du proton (RMN-<sup>1</sup>H) est utilisée pour étudier la composition du milieu en oligomères. Pour cela, 540 µL du milieu (voir ci-après) sont prélevés et mélangés avec 60 µL de Tetra TrimethylSilylPropionate Deutéié (TSPd4) utilisé comme standard interne. L'acquisition des spectres RMN-<sup>1</sup>H est réalisée sur un spectromètre Bruker Avance 500 MHz équipé d'une cryosonde Bruker 5 mm Prodigy TCI (1H/13C/15N) avec une bobine à gradient z (Bruker Biospin Wissenbourg, France) : acquisition de 128 scans (90°, temps d'acquisition 3,24 sec, délai de relaxation 4,0 sec, 4789.272 Hz SW, 65536 points de données). Le signal de l'eau est éliminé par pré-saturation. Un filtre exponentiel est appliqué avant la transformation de Fourier, et une correction de la ligne de base est effectuée sur les spectres avant l'intégration [546].

- Détermination de la composition du milieu avant l'incubation avec les bactéries :

Une masse de 1 g de chacune des formulations des PE non exposés et exposés aux UV sont mises séparément chacune en contact avec un litre d'eau ultrapure pendant 7 jours dans des bouteilles en verre fermées et sous agitation. L'eau est ensuite récupérée et concentrée par évaporateur rotatif jusqu'à un volume de 10 mL. 540 µL de l'extrait final sont prélevés et analysés par RMN-<sup>1</sup>H pour comparer la composition en oligomères des PE exposés aux UV ou non [347], [546].

- Suivi de la consommation des oligomères durant l'incubation :

De chacune des conditions précédemment mentionnées, 540 µL du milieu d'incubation sont prélevés et analysés par RMN-<sup>1</sup>H et la composition du milieu en oligomères est déterminée après 15 et 30 jours d'incubation avec et sans les bactéries.

*b. Mesure de l'Adénosine Triphosphate cellulaire*

La croissance bactérienne est déterminée en suivant l'évolution de la teneur en Adénosine Triphosphate (ATP) à l'aide du kit ATP Biomass HS de Biothema (Suède). Pour chaque détermination, l'ATP de la culture cellulaire est extraite de 4 mL prélevés de chaque flacon et placé directement dans la cuvette du luminomètre. Le mélange réactionnel contenait 30  $\mu$ L de l'extrait, 240  $\mu$ L de diluant B du kit ATP contenant 20 mM de KCl et 2 mM de  $MgSO_4$  et 10 ml d'une solution tampon à 0,05 M de trisacétate contenant 0,1 M de phosphoénolpyruvate et 5 mg/mL de kinase (pH = 7,2). Le mélange est incubé pendant 45 min à 35°C, puis équilibré à la température du laboratoire pendant 15 min. La réaction de production de lumière est déclenchée par l'ajout de 60  $\mu$ L de réactif ATP HS (Biothema) et 2,5 mL d'eau et les mesures sont directement réalisées dans le luminomètre. Une expérience à blanc est effectuée simultanément pour corriger les résultats du signal de fond des réactifs.

*c. Quantification des HAP*

La quantification des HAP est réalisée pour les PE dopés en HAP (quelle que soit leur formulation et leur état d'exposition aux UV) après 30 jours d'incubation en présence ou en absence de bactéries. L'extraction et l'analyse des HAP du PE sont réalisées selon le protocole validé et présenté dans le paragraphe 3.1.1. Les PE non dopés en HAP et incubés pendant 30 jours en présence ou absence de bactéries sont considérés comme des blancs de manipulation.

## 6.2. Etudes de l'impact sur le développement Biofilm

### 6.2.1. Conditions expérimentales

Les conditions étudiées en fonction des caractéristiques des microplastiques sous forme de broyats (films broyés avant exposition et dopage) sont :

- PENF : PE non formulé non exposé aux UV et non dopé en HAP (contrôle)
- PENF-UV : PE non formulé exposé aux UV pendant 1000 heures en SEPAP 12/24
- PENF-HAP : PE non formulé non exposé aux UV et dopé en HAP
- PENF-UV-HAP : PE non formulé exposé aux UV pendant 1000 heures en SEPAP 12/24 et dopé en HAP
- PEAd : PE additivé non exposé aux UV et non dopé en HAP
- PEAd-UV : PE additivé exposé aux UV pendant 1000 heures en SEPAP 12/24

Les microplastiques, leur photodégradation ainsi que leur dopage en HAP sont préparés comme précédemment décrits dans les parties 1.3.2, 4.1 et 2.1 respectivement. Ce travail a été mené en collaboration avec le laboratoire Matériaux Polymères Interfaces Environnement Marin (MAPIEM) à Toulon. L'incubation est réalisée en plaçant 50 mg de microplastiques avec 900 mL d'eau de mer naturelle dans des bouteilles en Nalgène. Des triplicats de bouteilles sont considérés pour chaque condition. L'eau de mer est prélevée à Toulon le 05-02-2021 (coordonnées GPS du site : latitude = 43,112197, longitude = 5,930381) en immergeant des bidons vides fermés environ 20 cm sous l'eau puis en les ouvrant ensuite jusqu'à leur remplissage complet avant d'être fermés et retirés. L'eau prélevée est filtrée à l'aide d'une toile en nylon de maille égale à 80  $\mu$ m pour enlever en grande partie les algues et les planctons ainsi qu'une partie des diatomées de plus grandes tailles.

Les bouteilles sont placées dans un incubateur (Sanyo - Environmental Test Chamber) sous agitation magnétique à une température de 18°C et une luminosité de 145  $\mu$ mol.quanta.m<sup>2</sup>/s<sup>1</sup> (en respectant

l'alternance jour-nuit) pendant 17 jours. Après l'incubation, les microplastiques entourés de biofilms sont récupérés par filtration en utilisant des filtres stériles en polysulfone à 0,22  $\mu\text{m}$  (Corning® PES Membrane 33,2  $\text{cm}^2$ ).

### 6.2.2. Mesures réalisées

#### *a. Observation des biofilms par microscopie confocale à balayage laser*

La microscopie confocale à balayage laser (Confocal Laser Scanning Microscopy, CLSM) est une méthode permettant la visualisation de l'organisation dans l'espace des différents constituants des biofilms. Afin de conserver le biofilm dans l'état, les biofilms sont fixés dès la fin de l'incubation. Pour ce faire, des fragments de microplastiques récupérés après filtration sont placés à la pince dans les puits d'une microplaque (24 puits) puis ils sont rincés trois fois avec 1 mL de solution saline tamponnée au phosphate à 35 g/L. L'étape de fixation consiste ensuite à ajouter 1 mL de formaldéhyde à 3,8 % dans de l'eau. Après un temps de fixation de 10 minutes, le formaldéhyde est récupéré à l'aide d'une micropipette. Enfin, les microplastiques sont de nouveau rincés à trois reprises avec 1 mL d'une solution saline tamponnée au phosphate à 35 g/L.

Le marquage fluorescent est réalisé avec 500  $\mu\text{L}$  d'une solution de Syto9 à 1  $\mu\text{M}$  (ThermoFisher) pendant 30 minutes. Ce marquage permet de visualiser les microorganismes puisque le Syto9 interagit avec l'acide désoxyribonucléique (ADN) microbien. Finalement, les microplastiques sont à nouveau rincés deux fois avec 1 mL d'une solution saline tamponnée au phosphate à 35 g/L. Les microplastiques sont ensuite montés sur des lames du microscope avec une goutte d'un liquide à base de glycérol (Prolong Diamond antifade, ThermoFisher) et incubés pendant 24 heures avant analyse. Les images confocales sont prises sur un microscope confocal Zeiss LSM 510 Meta avec l'objectif 20X/0,75NA et 63xoil/1,4NA ( $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$  et  $\lambda_{\text{em}}$  de 505 à 530 nm).

#### *b. Quantification du biofilm par cristal violet*

La quantification des biofilms est réalisée suite au marquage des microorganismes par le cristal violet, leur mise en suspension dans l'éthanol (extraction) et l'analyse de l'extrait. Cette méthode permet la quantification de la matrice exo-polymère et des cellules bactériennes au sein d'un biofilm [547]. Quelques fragments de microplastiques (3 à 5) sont récupérés après filtration et placés dans des puits d'une microplaque (24 puits, Cellvis, Sunnyvale, Etats-Unis). Des triplicats d'analyse sont réalisés par condition (une prise de chaque bouteille). Les microplastiques sont rincés deux fois avec 500  $\mu\text{L}$  d'eau salée (chlorure de sodium à 35 g/L). Ensuite, la microplaque est placée pendant 30 minutes dans une étuve à 50°C. A l'issue, 500  $\mu\text{L}$  de cristal violet (0,01 %) sont ajoutés aux microplastiques et l'ensemble est incubé pendant 10 minutes à température ambiante. Une deuxième étape de rinçage est réalisée durant laquelle les microplastiques sont rincés trois fois avec de l'eau salée (chlorure de sodium à 35 g/L) puis séchés à l'air sous hotte pendant 10 minutes. Un volume de 500  $\mu\text{L}$  d'éthanol (VWR, Fontenay-sous-Bois, France) est ensuite ajouté sur les microplastiques et la microplaque est placée sous agitation à 120 tr/min pendant 10 min. Finalement, 200  $\mu\text{L}$  de l'extrait final sont transvasés dans une microplaque à 96 puits (Greiner Bio-One, Frickenhausen, Germany) et l'analyse est réalisée en mesurant l'absorbance à 595 nm (Infinite® M200 pro; TECAN, Switzerland). Les microplastiques sont récupérés et pesés après extraction.

c. *Composition et diversité des biofilms*

Les approches de metabarcoding réalisées ont porté sur deux catégories d'organismes : les procaryotes et les diatomées. L'extraction de l'ADN est effectuée sur l'ensemble des conditions testées avec le kit DNeasy PowerBiofilm. Un témoin d'extraction est effectué afin de s'assurer de l'absence de contamination lors des différentes étapes. La quantité d'ADN récupérée est estimée par spectrophotométrie (Nanodrop 2000c, Fisher Scientific).

La région V4-V5 du gène ADN recombinant 16S est ciblée en utilisant les amorces

515F-Y (5'-GTGYCAGCMGCCGCGTAA-3') et  
926R (5'-CCGYCAATTYMTTTRAGTTT-3').

Le gène *rbcl* est quant à lui amplifié à l'aide d'un mélange équimolaire de trois amorces *forward*,

708F\_1 (5'-AGGTGAAGTAAAAGGTTTCWTTACTTAAA-3'),  
708F\_2 (5'-AGGTGAAGTTAAAGGTTTCWTAYTTAAA-3') et  
708F\_3 (5'-AGGTGAAACTAAAGGTTTCWTTACTTAAA-3')

et d'un mélange équimolaire de deux amorces *reverse*,

R1 (5'-CTTCTAATTTACWACWACTG-3') et  
R3 (5'-CTTCTAATTTACWACAACAG-3') [548].

L'amplification est réalisée dans un thermocycleur (T100 Thermal Cycler, Biorad) selon un programme contenant 30 cycles de réplication pour l'ADNr 16S et 40 cycles pour le gène *rbcl*. Des volumes de 25 µL contenant 1µL d'amorces *forward*, 1 µL d'amorces *reverse*, 12,5 µL de Taq (GoTaq® Long PCR Master Mix, Promega), 8,5 µL d'eau ultrapure stérilisée par rayonnement UV et 2µL d'ADN sont utilisés. Au cours de chaque PCR, un témoin négatif dans lequel 2 µL d'eau ultrapure sont introduits à la place des 2 µL d'ADN est réalisé afin de vérifier l'absence de contaminations. Ensuite, 8 µL de chacun des produits de réaction sont mélangés à 2 µL de tampon de charge (GelPilot DNA Loading Dye 5x, Qiagen). Le gel d'agarose à 2 % est immergé dans du tampon Tris-acétate-EDTA (TAE) 1X, et les 10 µL sont séparément déposés dans des puits creusés à l'aide d'un peigne. L'électrophorèse est réalisée pendant 50 minutes à une tension constante de 120 volts. Pour vérifier approximativement la taille des amplicons, 7 µL d'un marqueur d'échelle sont introduits dans un puits (GelPilot 100 bp Plus Ladder, Qiagen). 25 µL sont ensuite envoyés à Eurofins® pour séquençage Illumina Miseq (2x300bp).

Les séquences brutes obtenues par le séquençage en paires Illumina sont démultiplexées. Les séquences sont traitées sous FROGS (preprocessing, filtration, déréplication, élimination des chimères, clusterisation (SWARM) et création de la table d'OTUs (Unité taxonomique opérationnelle, Operational Taxonomic Unit)). L'affiliation taxonomique est réalisée selon les bases de données de référence RSyst\_Diatom\_7 pour le gène *rbcl* et Silva 138.1 pour le gène de l'ADNr 16S.

Les analyses statistiques relatives au séquençage sont effectuées avec le package R *phyloseq*. Le nombre de séquences de chaque échantillon est normalisé à l'échantillon ayant le plus faible nombre après observation des courbes de raréfaction. Dans un premier temps, l'alpha-diversité qui permet de mesurer la diversité au sein d'un échantillon est évaluée grâce à plusieurs indices (nombre d'OTUs, Chao1, Shannon, Inv-Simpson). Deuxièmement, la bêta-diversité qui permet d'estimer la différence de diversité inter-échantillons est évaluée en utilisant la distance de Bray-Curtis et une PCoA (Analyse en coordonnées principales). Une PERMANOVA (permutational multivariate analysis of variance) est réalisée afin de vérifier si les conditions testées ont eu un effet significatif sur les résultats obtenus.

## 6.3. Etude de l'impact sur les moules bleues

### 6.3.1. Conditions expérimentales

Durant ces expériences, les moules sont placées dans des aquariums remplis d'eau de mer reconstituée et sont exposés à des microplastiques ayant des compositions différentes et maîtrisées. Le détail des conditions expérimentales est présenté dans cette partie.

#### a. Préparation des microplastiques

Pour assurer un dopage équivalent des aquariums, des mélanges microplastiques-eau à une concentration de 20 mg/L sont utilisées. Les quatre conditions expérimentales choisies sont les suivantes :

Condition 1 - MP : Les microplastiques utilisés dans cette condition 1 sont des microsphères de PE bleues sous forme de poudre sèche de granulométrie comprise entre 27 et 45  $\mu\text{m}$  et de densité égale à 1,08 (réf. Cospheric LLC BLPMS - 1.08 27-45  $\mu\text{m}$  - 5g). 4 mg ( $\pm$  0,02 mg) de ces MP sont placés dans une bouteille en verre (contenance 250 mL) avec 200 mL d'eau ultrapure et 20  $\mu\text{L}$  de méthanol.

Condition 2 - MP-UV : Un protocole identique au protocole de la condition 1 est mis en œuvre sauf que les microsphères de PE bleues sont préalablement exposées aux rayonnements UV pendant 1000 heures dans la SEPAP 12/24. Cette exposition est faite en monocouche dans des boîtes de pétri couvertes d'une plaque en quartz et les MP sont agités toutes les 48 heures pour assurer une photodégradation homogène (4.1).

Condition 3 - MP-HAP : Dans cette condition, le protocole utilisé est le même que pour la condition 1 sauf que 20  $\mu\text{L}$  d'une solution contenant un mélange des quatre HAP préparée dans le méthanol sont ajoutés dans la bouteille en verre. La concentration des MP dans la bouteille finale est de 20 mg/L et celles des HAP sont de 1  $\mu\text{g/L}$  pour chacun des HAP légers (Phe et Fla) et de 0,5  $\mu\text{g/L}$  pour chacun des HAP lourds (BaA et BaP).

Condition 4 - MP-UV-HAP : Cette condition est comparable à la condition 2 sauf que 20  $\mu\text{L}$  d'une solution contenant un mélange des quatre HAP préparée dans le méthanol sont ajoutés dans la bouteille. La concentration des MP et des HAP dans la bouteille sont les mêmes que celles données dans la condition 3.

Contrôle : Une bouteille contenant 200 mL d'eau et 20  $\mu\text{L}$  méthanol est considérée pour le dopage des aquariums contrôles.

L'ensemble de ces préparations (conditions 1 à 4 ainsi que le contrôle) ont été réalisées en triplicat.

#### b. Moules et milieu d'incubation

L'exposition des moules aux microplastiques est réalisée dans l'équipe Mer Molécules Santé de l'Université de Nantes. Toutes les moules de *M. Edulis* d'Irlande sont achetées dans un supermarché (Super U, Nantes, France). Les moules mortes ou ayant la coquille fracturée sont écartées du batch. Les moules vivantes sont triées aléatoirement dans 15 aquariums de 20 L pré-nettoyés avec une concentration d'une moule par litre d'eau de mer reconstituée. Des triplicats d'aquariums sont considérés par conditions (R1, R2 et R3). Les aquariums sont remplis par de l'eau de mer reconstituée préparée à partir de sels de mer (InstantOcean, Aquarium systems, France) solubilisés dans de l'eau

distillée à une concentration de 33 Practical Salinity Unit (PSU). Une diffusion d'air est assurée dans les aquariums.

Le but de la première étape est l'acclimatation pendant une période de 8 jours durant laquelle les moules s'adaptent à leur nouvel environnement. Durant cette période, les moules sont nourries avec du phyton pro-coraïl (Tropic marin®, Allemagne) et l'eau est entièrement renouvelée tous les 2 jours. Tout au long de l'expérience, les conditions sont maintenues constantes dans une pièce contrôlée avec une photopériode 12:12 et une température de 15°C.

La deuxième étape est l'exposition durant laquelle les aquariums sont contaminés avec les microplastiques en ajoutant 10 mL des mélanges présentés dans la partie précédente. La concentration des microplastiques dans les aquariums est de 10 µg/L. A chaque renouvellement de l'eau tous les 2 jours, les aquariums sont recontaminés selon le même mode opératoire. Une bouteille est utilisée par aquarium pour moyenniser la quantité totale de microplastiques à laquelle sont exposées les moules durant toute la période d'incubation dans le cas de prélèvements non homogène. L'alimentation est la même que pour l'étape d'acclimatation, ainsi que la diffusion d'air permettant la répartition et la suspension des microplastiques dans les aquariums.

Après 8 jours d'exposition et sans période de dépuración, les moules sont prélevées et congelées dans de l'azote liquide à -80°C afin de les tuer rapidement le plus éthiquement possible et d'éviter un stress potentiel causé par une mort lente. Une fois congelées, elles sont conservées à -20°C.

Après avoir été congelées, 5 moules sont sélectionnées au hasard dans chaque aquarium, puis pesées et disséquées. Les organes disséqués comprennent les glandes digestives (Digestive Glands, DG) coupées en deux moitiés égales (pour l'analyse des biomarqueurs individuels et la lipidomique), les branchies (Gills, G), le manteau (Mantle, M) et l'hémolymphe (Hemolymph, H), constituant 320 sous-échantillons. L'hémolymphe est collectée en perçant le muscle adducteur postérieur avec une seringue stérile. Ces organes sont choisis car ils sont en contact pendant un temps étendu avec des particules étrangères. Les branchies sont le premier point d'entrée des particules, la glande digestive est l'organe où vont les particules lorsqu'elles sont consommées, le manteau est en contact direct avec le milieu et l'hémolymphe est responsable du transfert des enzymes vers tous les organes de l'organisme. Les organes extraits sont séparés et étiquetés en fonction des conditions d'exposition et conservés à -20°C jusqu'à leur analyse.

### 6.3.2. Mesures réalisées

#### a. Marquage biochimique

- Préparation des échantillons

Environ un tiers des échantillons des glandes digestives, des branchies et du manteau disséqués sont retirés du stockage, pesés et préparés de la même manière.

Pour tous les biomarqueurs, à l'exception du Glutathion S-transférase (GST), du tampon Trizma (pH = 7,4) contenant 1 mM de fluorure de phénylméthylsulfonyl (PMSF, Sigma-Aldrich, Etats-Unis) est ajouté aux échantillons placés dans des tubes Eppendorf selon des proportions 4:1. Cette solution est conçue pour protéger les protéines et l'acide désoxyribonucléique (ADN) en maintenant le milieu à un pH stable. Ensuite, les échantillons sont écrasés afin d'assurer un mélange homogène avec la solution tampon. Les tubes sont ensuite placés dans une centrifugeuse à 14 000 tr/min pendant 30 minutes avant les mesures individuelles des biomarqueurs.

Pour le Glutathion S-transférase, un tampon de phosphate de sodium est utilisé. Ce tampon s'est avéré plus efficace avec la GST et a résisté à la chute de pH significative induite par l'ajout de réactifs.

- Analyse des protéines totales (TP)

Le taux de protéines totales est mesuré selon le protocole de Bradford, 1976 [549]. Des volumes d'eau distillée (37,5 µL), de réactif de Bradford (160 µL) puis d'échantillons (2,5 µL) ou de Trisma + PMSF (2,5 µL) sont ajoutés dans chaque puits d'une plaque à 96 puits. La plaque est exposée à 15 W de lumière pendant 10 minutes. Ensuite, les puits sont analysés visuellement pour confirmer l'absence de bulles et des mesures de l'absorbance à 595 nm sont réalisées par spectrophotométrie UV-Visible. Après la soustraction des blancs, les concentrations sont calculées à partir de la courbe d'étalonnage de 0,2 à 0,3 g/L de l'albumine de sérum bovin dilué dans du tampon. Les mesures sont réalisées en triplicat sur les glandes digestives, les branchies et le manteau.

- Catalase (CAT)

La catalase (CAT) est l'une des enzymes antioxydantes cruciales produite dans presque tous les organismes vivants qui atténue considérablement le stress oxydatif en détruisant le peroxyde d'hydrogène cellulaire pour produire de l'eau et de l'oxygène. L'analyse de la CAT est adaptée de la méthode de Clairborne, 1985 [550]. La CAT est un biomarqueur qui se décompose rapidement lorsqu'il est exposé au peroxyde d'hydrogène. Par conséquent, la CAT est mesurée dans les échantillons avec l'ajout de peroxyde d'hydrogène en mesurant l'absorbance à 240 nm chaque minute pendant 3 minutes. L'activité CAT est mesurée en triplicat sur les glandes digestives, les branchies et le manteau.

- Superoxyde dismutase (SOD)

La superoxyde dismutase (SOD) est une enzyme qui décompose les composés oxygénés réactifs et nocifs et est produite dans les organismes stressés afin d'aider à la régulation cellulaire. Dans les cellules, la quantité de SOD produite est directement liée au stress de l'organisme, c'est donc un bioindicateur utile. L'analyse de la SOD est adaptée de Beauchamp et Fridovich, 1971 [551]. Le chlorure de nitro bleu de tétrazolium (Nitrotétrazolium bluechloride, NBT) qui est un composé de couleur bleue, se transforme en formazan et en oxygène après exposition à une source lumineuse en présence de radicaux superoxydes. De cette façon, le NBT entre directement en compétition avec la SOD pour se lier aux radicaux superoxydes. De la riboflavine et de la méthionine sont également ajoutées au substrat afin d'activer l'activité enzymatique de la SOD. De plus, de l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), qui est un agent de liaison pour les ions métalliques et le calcium qui peuvent interférer avec la réaction, est aussi ajouté. Après 10 minutes, l'absorbance est mesurée à une longueur d'onde de 560 nm. L'activité SOD est mesurée en triplicat sur la glande digestive, les branchies et le manteau.

- Glutathion S-transférase (GST)

La Glutathion S-transférase (GST) est un agent détoxifiant dans la cellule et aide à protéger les cellules contre plusieurs composés potentiellement nocifs. C'est une enzyme agissant comme catalyseur. Le protocole d'analyse de la glutathion S-transférases (GST) est adapté de Habig et al. 1974 [552]. La GST est un catalyseur de la réaction se produisant entre le 1-chloro-2-4 dinitrobenzène (CDNB) et le glutathion réduit (GSH). Le produit formé durant cette réaction, conjugué de CDBN et de GSH, peut être mesurée à 340 nm sur une fenêtre de 5 minutes. Plus il y a de GST dans l'échantillon, plus le taux de conjugaison est rapide au cours de ces 5 minutes. Des mesures d'absorbance à 340 nm sont prises toutes les minutes pendant 5 minutes. La pente de la droite obtenue est proportionnelle à

la constante de vitesse de la réaction de conjugaison, elle-même dépendante de la concentration en GST. L'activité GST est mesurée en triplicat sur les glandes digestives, les branchies et le manteau.

- Acétylcholinestérase (AChE)

L'acétylcholinestérase (AChE) est une enzyme responsable de la désactivation et de la dégradation subséquente de l'acétylcholine, un neurotransmetteur responsable de la signalisation de la contraction musculaire. Le protocole de détermination de l'AChE est adapté de Ellman et al. 1961 [553]. Lorsque l'AChE est exposée au réactif d'Ellmann, l'acide 5,5'-dithio-bis-2-nitrobenzoïque (DTNB), le sous-produit de la réaction forme un colorant jaune. Le taux de formation du colorant est directement proportionnel à la quantité d'AChE présente dans l'échantillon. L'absorbance des échantillons est mesurée à 405 nm pendant 15 minutes, avec des mesures effectuées toutes les minutes. L'activité AChE est mesurée en triplicat sur les glandes digestives, les branchies et le manteau.

- Phosphatases acides (AcP)

La phosphatase acide (AcP) est un antigène qui aide à activer des parties du système immunitaire en réponse aux déclencheurs de stress. Un kit de Biolabo Reagents pour les mesures de cinétique de l'AcP est utilisé pour sa détermination dans l'hémolymphe des moules et des mesures d'absorbance à 405 nm sont réalisées pendant 3 min avec des mesures toutes les minutes.

- Traitement statistique

Des analyses statistiques sont réalisées à l'aide du logiciel XLStat pour mettre en évidence les différences de poids et de biomarqueurs (TP, SOD, GST, CAT, AChE et AcP) entre les conditions d'exposition (MP, MP-UV, MP-HAP, MP-UV-HAP, contrôle). Un test d'ANOVA unidirectionnelle sur rangs (test de Kruskal-Wallis) est réalisé par le logiciel GraphPad Prism 6.01 selon lequel la différence entre deux conditions est considérée comme significative si une valeur  $p < 0,05$  est trouvée.

### *b. Lipidomique*

- Préparation des échantillons

La moitié des glandes digestives des moules est écrasée dans 0,5 mL de dichlorométhane et l'ensemble est placé dans un bac à ultrasons ELMAS300 pendant 10 minutes afin d'extraire les composés hydrophobes de ces échantillons. Une fois l'extraction terminée, 0,5 mL d'eau Milli-Q est ajouté afin d'éliminer les composés polaires. Le mélange est placé à nouveau dans le bac à ultrasons pendant 10 minutes. Le mélange est ensuite centrifugé (5 min, 1000 G) et trois phases visibles se sont formées : solide, aqueuse et organique.

Afin d'isoler les lipides des glandes digestives, la phase organique de dichlorométhane hydrophobe est collectée et placée dans un pilulier. Pour compléter l'extraction des lipides, la phase aqueuse est extraite avec un mélange méthanol/dichlorométhane (1:1, v:v) et la phase dichlorométhane est récupérée et placée dans le même pilulier que précédemment. L'extrait final dans le pilulier est évaporé sous azote, pesés pour déterminer la masse lipidique et conservés à  $-20^{\circ}\text{C}$  jusqu'à analyse.

- Analyse par spectrométrie de masse

Avant l'injection, les extraits lipidiques sont décongelés et dissous dans un mélange isopropanol/chloroforme (9:1, v:v, grade HPLC) pour atteindre une concentration de 5 mg/mL. Ensuite, ils sont dilués 100 fois avec de l'isopropanol contenant du formiate d'ammonium (10 mM) et de l'acide formique (0,1 %). Les analyses sont réalisées en mode d'analyse en flux d'injection continu (flow

injection analysis, FIA) sur un spectromètre de masse haute résolution (HR-MS) équipé d'une source électrospray utilisée en mode d'ionisation positif et négatif (Acquity H-Class® UPLC™ device coupled to a Synapt™ G2 HRMS Q-TOF, Waters Corporation, Milford, MA, USA). Les conditions d'analyse utilisées ont été précédemment décrites par Khalid et al., 2021 [554]. La phase mobile est composée d'acétonitrile (grade ULC-MS, Biosolve Valkenswaard) et d'isopropanol (grade ULC-MS, Biosolve Valkenswaard) en proportion 9:1 (v/v) contenant 0,1 % d'acide formique et 10 mM de formiate d'ammonium, avec un débit de 0,4 mL/min. La spectrométrie de masse à haute résolution est utilisée pour la détection des lipides ayant les rapports masse sur charge compris entre 200 et 1200. Les paramètres d'ionisation sont les suivants : tension capillaire 2 kV ; tension de cône 30 V ; débit de gaz de désolvatation (N<sub>2</sub>) 900 L/h ; températures gaz de désolvatation/source 550/120°C [554].

- Données lipidomiques

Les données MassLynx (Waters) sont converties en données nCDF (format de données commun) à l'aide du logiciel DataBridge (Waters). La détection automatique des masses caractéristiques est effectuée entre 0 et 0,15 min avec le logiciel MZmine2. La détection des masses est réalisée avec un seuil fixé (rapport signal m/z sur bruit de fond) en fonction des variations des données à 80 en mode positif et à 60 en mode négatif. Les chromatogrammes sont édités avec l'algorithme ADAP Chromato Builder. Les m/z sélectionnés sont obtenus avec une tolérance m/z de 50 ppm et une tolérance de temps de rétention de 0,1 min. Les masses sont sélectionnées si l'intensité seuil (mode positif 500 et mode négatif 100) est atteinte au moins cinq fois, ou si l'intensité minimale (mode positif 600 et mode négatif 300) est atteinte au moins une fois. Les m/z sélectionnés et leurs intensités permettent de générer deux matrices, une pour les ions positifs et une pour les ions négatifs, selon les deux modes d'ionisation.

- Traitement statistique

Pour les données lipidomiques, une analyse en composantes principales (Principal Component Analysis, PCA) est réalisée ainsi qu'une analyse de régression des moindres carrés partiels avec une analyse discriminante (Projection of Latent Structure with Discriminant Analysis, PLS-DA) à l'aide du logiciel en ligne MetaboAnalyst 5.0 [555]. L'analyse PLS-DA comparant les conditions d'exposition aux contrôles génère une liste de caractéristiques « Very Important for Projection » (VIP) chacune avec un score donné qui peut correspondre à des lipides impactés par la contamination microplastiques [556]. Finalement, l'annotation des caractéristiques est réalisée à l'aide des bases de données LipidBlast et Lipid Maps® [557]–[559].

## 7. Transfert mer-atmosphère des particules plastiques : matériel et méthodes

### 7.1. Matériel

Le dodécyl sulfate de sodium (SDS) (CMC = 8,2 mM, pureté > 99 %), l'acide nonanoïque (grade analytique) et la gomme xanthane provenaient de Sigma-Aldrich et le dextran (qualité clinique, PM = 200 000 - 300 000) provenait de MP Biomedicals, LLC.

Dans cette étude, les particules sphériques monodispersées de polystyrène de  $350 \pm 6$  nm de diamètre (PS<sub>350 nm</sub>) et  $600 \pm 9$  nm de diamètre (PS<sub>600 nm</sub>) en suspension aqueuse à une concentration solide de 1 % en masse, sont fournies par Thermo Scientific™ 3000 Series Nanosphere™ (dispersion de

la distribution de taille < 3 %). Les particules de polystyrène de  $1,046 \pm 0,016 \mu\text{m}$  de diamètre (PS  $1 \mu\text{m}$ ) en suspension aqueuse sont obtenues auprès de microparticles GmbH (dispersion de la distribution granulométrique 3,4 %). Chaque standard est exposé aux ultrasons pendant 15 minutes avant chaque expérience pour assurer la dispersion des particules dans la phase aqueuse.

Des nano-sphères de polyéthylène (PE<sub>Nano</sub>) sont obtenues auprès de Cospheric LLC sous forme de poudre sèche avec une distribution de taille allant de 200 à 9900 nm. Pour chaque expérience, une masse de  $25 \cdot 10^{-3}$  g de PE<sub>Nano</sub> est mise en suspension dans 10 mL d'eau dans un flacon en verre et puis exposé à 15 min d'ultrasons pour éviter l'agglomération des particules.

Des expériences pour étudier le transfert eau-air par l'éclatement des bulles sont également réalisées avec des échantillons de PE de formulation différente, vierge et vieillis photo-chimiquement avec soit le même degré de photodégradation soit le même temps d'irradiation.

Le transfert est comparé pour deux formulations de PE non exposés aux UV et de PE exposés aux UV de façon à atteindre le même degré de photodégradation. 1 g de PE sous forme de broyats est utilisé par condition expérimentale et le transfert est évalué pour le PENF non vieilli, le PENF exposé aux UV pendant 400 heures (PENF/UV<sub>400h</sub>), le PE avec craie (PECr) non vieilli et le PE avec craie exposé aux UV pendant 311 heures (PECr/UV<sub>311h</sub>) (paragraphe 4.1).

Le transfert est comparé pour deux formulations de PE non exposés aux UV et de PE exposés aux UV pendant la même durée. 1 g d'un mélange de PE sous forme de granulés et de broyats (1:1) est utilisé et le transfert est évalué pour le PENF non exposé aux UV, le PENF exposé aux UV pendant 1000 heures (PENF/UV<sub>1000h</sub>), le PEAd non exposé aux UV et le PE additivé exposé aux UV pendant 1000 heures (PEAd/UV<sub>1000h</sub>) (paragraphe 4.1).

Le transfert eau-air est aussi évalué dans le cas d'échantillons commerciaux de plastiques, notamment des sacs de courses en PE et des bouteilles d'eau en PET exposés ou pas aux UV dans la SEPAP 12/24 pendant 282 heures.

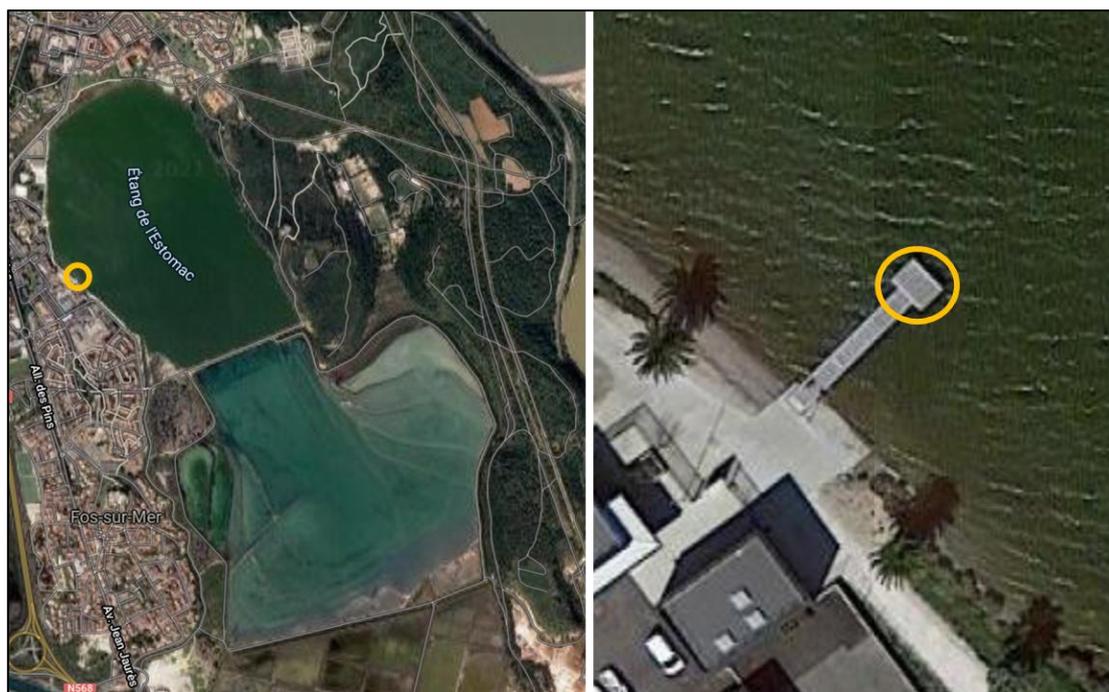
## 7.2. Prélèvement des échantillons d'eau

- Eau de l'étang de l'Estomac

Le premier site d'échantillonnage est l'étang de l'Estomac qui est un étang salé situé en bordure de Fos-sur-Mer proche de la mer Méditerranée. L'échantillonnage est réalisé le 06-05-2021 et le site de prélèvement est présenté dans la Figure II-5 dans la partie nord de l'étang de l'Estomac.

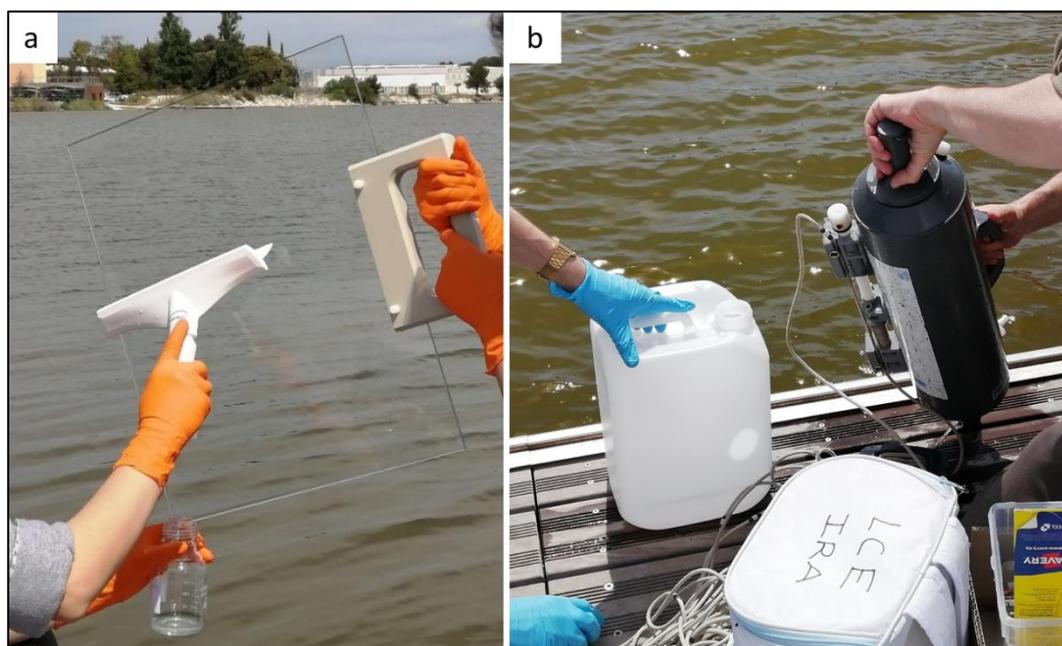
Ces prélèvements sont réalisés en collaboration avec l'Institut Ecocitoyen. L'étang de l'Estomac est supposé en état d'eutrophisation au moment des prélèvements. La présence d'une concentration importante de surfactants, biogéniques et/ou entropiques, est également supposée à partir de l'observation de mousse se formant en quantité visible sur les berges du lac.

Les caractéristiques de l'eau le jour du prélèvement sont déterminées à l'aide d'une sonde multi-paramètres plongée à environ 40 cm dans l'eau et sont les suivantes : température 18,7°C ; pH 8,35 ; salinité = 29,9 psu ; conductivité = 46 mS/cm.



**Figure II-5 :** Images de satellite du site de prélèvements sur l'étang de l'Estomac nord (crédit : google maps).

Des prélèvements de microcouche de surface marine et de l'eau sous-jacente sont réalisés dans l'étang de l'Estomac respectivement au moyen d'une plaque de verre et d'une bouteille de prélèvement type Niskin présentées dans la Figure II-6.



**Figure II-6 :** Echantillonnage au site de l'étang de l'Estomac (a) de la microcouche de surface à l'aide d'une plaque de verre et (b) de l'eau sous-jacente à l'aide d'une bouteille Niskin.

Pour l'échantillonnage de la microcouche, une plaque en verre de 50 x 33,5 cm est utilisée. La plaque est immergée dans l'eau et puis retirée lentement perpendiculairement à la surface de l'eau. La microcouche adhère sur les deux faces de la plaque lors de son retrait de l'eau. La microcouche adhérente à la plaque est ensuite collectée à l'aide de racloirs des deux côtés de la plaque et versée

directement dans des flacons d'échantillonnage [560]. Le volume de la microcouche prélevée est déterminé selon la densité et la masse en pesant le flacon d'échantillonnage avant et après récupération de la microcouche. Ceci permet, en comptant le nombre de prélèvements et sachant la superficie de la plaque, de déterminer l'épaisseur de la microcouche selon la formule suivante :

$$\text{Epaisseur de la SML } (\mu\text{m}) = \frac{10^4 \times V \text{ (cm}^3\text{)}}{A \text{ (cm}^2\text{)} \times N}$$

tels que V est le volume de la microcouche prélevé en cm<sup>3</sup>, A est la surface totale de prélèvement (2 faces de la plaque) en cm<sup>2</sup> et N est le nombre de prélèvements.

Le prélèvement de l'eau sous-jacente est réalisé à l'aide d'une bouteille de prélèvement en PVC type Niskin qui est plongée ouverte verticalement dans l'eau jusqu'à une profondeur d'environ 40 cm. La bouteille est ensuite fermée des deux côtés et enlevée de l'eau. L'eau prélevée est ensuite vidée dans des bidons.

- Eau de la mer Méditerranée collectée à Toulon

Le prélèvement de l'eau de mer de Toulon est réalisé le 29-03-2021 du site 43,112197 ; 5,930381 en immergeant un bidon vide fermé environ 20 cm sous l'eau qui est ensuite ouvert jusqu'à son remplissage complet et fermé avant d'être retiré.

### 7.3. Montage expérimental de bubble bursting

Le montage expérimental, présenté dans la Figure II-7, est constitué d'un réacteur en verre cylindrique (capacité 10 L, hauteur 430 mm, diamètre extérieur 215 mm, diamètre intérieur 200 mm) muni d'un couvercle à bride plate à deux cols. L'étanchéité est assurée grâce à un joint torique placé entre le réacteur et le couvercle et un cercle de serrage. L'ensemble de ces éléments est fourni par Lenz Laborglas GmbH & Co. KG. Les deux cols du couvercle sont scellés avec des septums en caoutchouc percés en leur centre afin de permettre l'insertion de deux lignes, l'une pour l'entrée de l'air propre et l'autre pour l'échantillonnage de la phase atmosphérique.

Le réacteur est rempli en fonction de la manipulation avec 4 L d'eau ultrapure (filtrée à 0,2 µm avec une résistivité de 18,2 MΩ.cm purifiée par un appareil Millipore, Direct-Q® 5 UV, équipé d'une lampe UV à 254 nm) avec ou sans modificateurs organiques ou sel (Instant Ocean, Aquarium systems, France), de l'eau de l'étang de l'Estomac ou de l'eau de la mer Méditerranée. Il en résulte une colonne d'eau d'environ 120 mm.

L'air exempt de particules est généré par un compresseur Scroll Air de classe zéro et un générateur d'air zéro Sonimix 3057. Il est ensuite pompé à travers la conduite d'air d'entrée en téflon entrant dans le réacteur. Un régulateur de débit massique (mass flow controller, MFC) est utilisé pour contrôler le débit d'air entrant dans le réacteur qui est fixé à 2,5 L/min.

Les bulles sont générées dans l'eau en injectant l'air exempt de particules à travers un matériau poreux maintenu dans un support en acier inoxydable placé au fond du réacteur. Dans cette étude, les matériaux poreux utilisés sont : un disque en verre fritté avec un grade de porosité 3 et un diamètre de 100 mm (VWR International, LLC) et une maille métallique de 125 µm et un diamètre de 100 mm (GKD Gebr. Kufferath AG). Le support en acier inoxydable, Figure II-8, est fabriqué sur mesure par SAFM - Localicisol (France). Le matériau poreux est placé dans le support entre deux joints toriques en

caoutchoucs nitrile et recouvert d'un anneau de serrage en acier inoxydable en forme de O fixé sur le support à l'aide de trois vis.

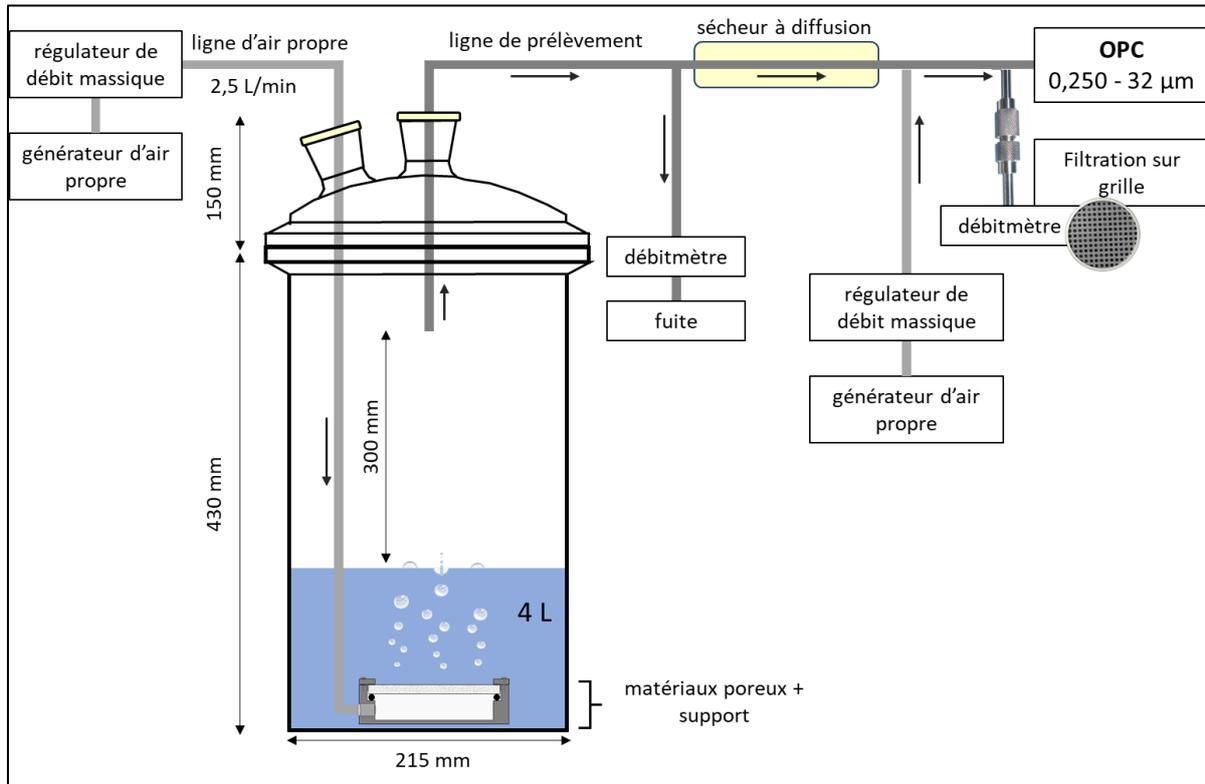


Figure II-7 : Montage expérimental de bubble bursting.

L'aérosol généré par le bullage passe ensuite par une ligne de prélèvement métallique. L'entrée de la ligne de prélèvement est fixée à 300 mm au-dessus de la surface de l'eau. Les particules transférées sont séchées par leur passage dans un sécheur à diffusion rempli de silice (ACS -4+10 mesh, VWR International, LLC.) puis elles sont comptées à l'aide d'un compteur optique de particules (Optical Particle Counter, OPC) GRIMM 1.109. L'OPC opère à un débit de prélèvement de 1,2 L/min et fournit une distribution granulométrique entre 0,250 et 32 µm distribué sur 31 canaux. Les canaux de l'OPC sont les suivants : 0,25/ 0,28/ 0,3/ 0,35/ 0,4/ 0,45/ 0,5/ 0,58/ 0,65/ 0,7/ 0,8/ 1,0/ 1,3/ 1,6/ 2/ 2,5/ 3/ 3,5/ 4/ 5/ 6,5/ 7,5/ 8,5/ 10/ 12,5/ 15/ 17,5/ 20/ 25/ 30/ 32/ > 32 µm. La fréquence d'échantillonnage de l'OPC est réglée à 10 analyses par minute.

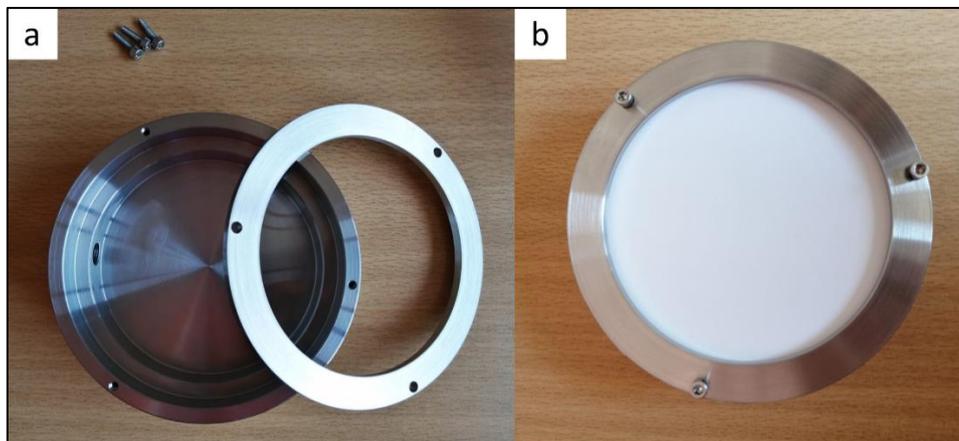


Figure II-8 : (a) Support du matériau poreux en acier inoxydable, (b) support monté avec le verre fritté.

Une fuite est placée sur la ligne d'échantillonnage entre le réacteur et le sécheur à diffusion pour évacuer l'excès de pression d'air. Le débit de la fuite est contrôlé en permanence à l'aide d'un débitmètre série 4100 de TSI Instruments (U.S.A.) pour s'assurer qu'il n'y a pas de fuites dans le système.

Le transfert de particules est vérifié par un prélèvement supplémentaire de l'aérosol généré par un échantillonneur de particule (mini particle sampler, MPS) sur une grille qui est analysée ultérieurement par microscopie [561]. Cette ligne est fixée sur une connexion en T placée entre le sécheur et l'OPC. La grille d'échantillonnage est un Quantifoil 1.2/1.3 400 mesh en cuivre d'Agar Scientific® avec une membrane en carbone. Une pompe placée après le MPS permet d'assurer ce prélèvement et le débit d'échantillonnage est contrôlé par une vanne de régulation de débit à 0,3 L/min et un débitmètre placé après le MPS. La durée de prélèvement sur la grille, dans le Tableau II-9, dépend de la quantité d'aérosol généré en fonction de la composition de l'eau qui est mesurée par l'OPC de façon à ne pas prélever plus de 20 % de la surface totale de la grille.

Dans le cas des échantillons d'eau de l'étang de l'Estomac et de l'eau de mer fortement chargées en sel et en matières organiques en suspension, une ligne de dilution par de l'air exempt de particules est branchée sur le système entre le sécheur à diffusion et la connexion en T de l'OPC et MPS. Le débit d'air dans cette ligne est contrôlé par un régulateur de débit massique et est fixé à 1 L/min.

**Tableau II-9** : Durées de prélèvement sur grille en fonction de la composition de l'eau.

Composition de l'eau	Durée	Composition de l'eau	Durée
Eau ultrapure	90 min	Eau de l'Estomac sans SML	4 min
SDS à 0,43 et 8,67 $\mu$ M	90 min	Eau de l'Estomac avec SML	2,5 min
Eau ultrapure + Sel 10 g/L	2,5 min	Eau de mer	1,5 min

L'analyse des grilles est réalisée sur un microscope électronique à transmission (MET) JEOL 2010 équipée d'une caméra GATAN Ultrascan 1000XP (2k x 2k) et couplée à un spectroscope de rayons X à dispersion d'énergie (energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX). Des analyses supplémentaires en microscopie électronique à balayage (MEB) JEOL JSM 7900F couplée à l'EDX sont réalisées sur les échantillons plus complexes transférés de l'eau salée, l'eau de l'étang de l'Estomac et l'eau de mer. Ces grilles sont analysées avant et après rinçage par 10  $\mu$ L d'eau ultrapure pour solubiliser les sels ou avant et après rinçage par 10  $\mu$ L de solvants organiques (hexane, dichlorométhane) pour solubiliser la matière organique. Pour cela, le solvant de lavage est déposé sur la grille placée sur du papier adsorbant et le solvant passe à travers la grille par gravité.

#### 7.4. Déroulement d'une expérience et traitement de données

Avant chaque expérience, le réacteur est nettoyé, rincé et rempli par 4 L d'eau de différentes compositions en fonction de la manipulation. Le réacteur est ensuite fermé et purgé avec de l'air exempt de particules entrant à travers le matériau poreux pendant 20 min. L'OPC est utilisé pour surveiller la purge (évacuation des particules provenant de l'atmosphère du lieu de travail et présentes initialement dans l'atmosphère du réacteur) durant laquelle la quantité de particules diminue jusqu'à stabilisation et pour enregistrer un signal de bruit de fond de 10 min pour chaque expérience indépendamment. Ensuite, selon chaque expérience, des particules plastiques sont ajoutées à l'eau et

le signal d'intérêt (c'est-à-dire en présence de particules plastiques dans l'eau) est enregistré. Pour éviter de compter les particules dans un système déstabilisé lors de l'ajout de modificateurs organiques ou de particules, les 10 premières minutes après chaque ajout ne sont pas prises en compte.

Les données brutes de l'OPC sont sous forme de concentrations de particules indépendantes selon chaque canal de l'OPC. Vu que les canaux de l'OPC n'ont pas la même largeur, une correction en fonction de la largeur du canal est nécessaire afin de pouvoir comparer les résultats obtenus avec d'autres études.

Par exemple, une concentration de particules dans un certain canal peut apparaître plus grande que celle obtenue dans un autre canal. Sauf que, si les deux canaux ne sont pas de la même largeur, cette différence n'est pas forcément due à la concentration des particules dans l'aérosol. Ainsi, pour s'affranchir de ce problème, il faut tracer les données en utilisant la concentration normalisée selon la loi Log-normale en traçant la concentration de particules normalisée  $dN/d\log(D_p)$  ( $\text{cm}^{-3}$ ).  $dN$  représente la concentration totale de particules dans un canal donné et  $d\log(D_p)$  est la largeur de ce canal.

Le signal du bruit de fond et le signal d'intérêt enregistrés sont moyennés sur la durée d'acquisition puis corrigés pour chaque classe de taille en fonction de la largeur du canal de l'OPC relative. Les barres d'erreur représentent ainsi l'écart type de la mesure sur la durée de l'acquisition du signal.

# *Chapitre III*

## *Interactions*

### *Plastiques - Polluants organiques*



# Chapitre III Interactions Plastiques - Polluants organiques

L'augmentation de la production de plastique au cours du XXe siècle a été inévitablement suivie d'une augmentation de la quantité de déchets plastiques déversés dans le milieu naturel [4]. L'accumulation de débris plastiques dans le milieu marin est l'une des problématiques environnementales les plus préoccupantes du fait des grandes quantités de plastiques déversées, de leur persistance et des connaissances limitées de leurs impacts sur les écosystèmes [1], [23].

Néanmoins, il a été clairement établi que ces débris plastiques peuvent se fragmenter au cours de leur transport et qu'ils peuvent accumuler des polluants organiques (type bisphénol A, HAP, PCB, PBDE, pesticides, etc.) [10], [12], [562]. Cependant, de nombreuses questions restent sans réponse, notamment : (i) la variabilité des composés organiques (type et concentration) présents dans les déchets plastiques en fonction de la nature, de la formulation et du degré de photodégradation du plastique, (ii) la capacité de transport et transfert de ces polluants par les déchets plastiques vers l'eau de mer et les organismes marins et (iii) les effets des polluants sur le processus de photodégradation des déchets plastiques.

Dans ce contexte, cette étude a pour but : (i) d'étudier la sorption et la désorption de polluants organiques, plus précisément les HAP, sur des plastiques modèles formulés à façon et exposés ou non à une lumière solaire simulée et (ii) de caractériser le rôle des polluants organiques dans les processus de dégradation et de fragmentation photoinduites des plastiques.

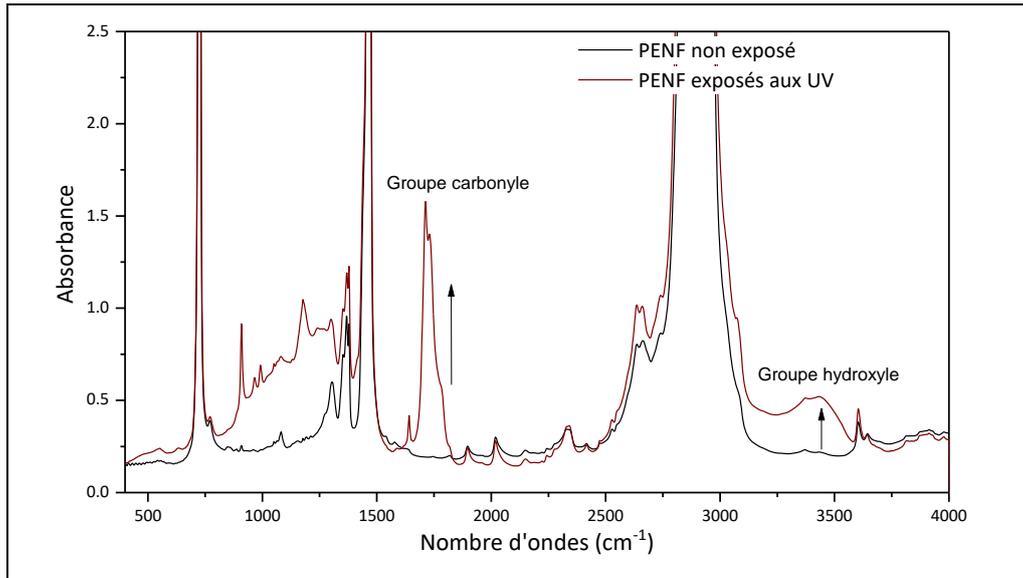
Dans une première étape, il est intéressant de déterminer les caractéristiques physico-chimiques des matériaux plastiques pour pouvoir interpréter ensuite l'incidence de celles-ci sur la sorption et la désorption des polluants organiques. Ensuite, il est nécessaire de développer les protocoles de dopage, d'extraction et d'analyse convenables pour les HAP présents dans les plastiques et l'eau, afin de pouvoir évaluer dans un second temps leurs sorption sur les plastiques et désorption dans l'eau. En effet, bien qu'il a été clairement montré que des composés organiques hydrophobes sont susceptibles de s'adsorber sur des plastiques, peu d'études ont jusqu'à présent montré l'incidence de la formulation du plastique et de son degré de photodégradation sur ce phénomène [241], [462], [464]. De ce fait, il apparaît essentiel d'étudier ces processus sur des plastiques possédant des formulations différentes (non formulé, additivé et additivé avec craie) ainsi que des degrés de vieillissement photochimique et des propriétés physico-chimiques variables.

L'effet de la sorption des HAP sur la photodégradation est évalué en exposant des plastiques dopés en HAP aux rayonnements UV, en suivant le degré de photodégradation de ces derniers en fonction du temps d'exposition aux UV et en comparant l'évolution de ce degré d'oxydation à celui d'un plastique identique non dopé et vieilli dans les mêmes conditions. Ceci permettra de déterminer le rôle des polluants organiques, notamment comme photosensibilisateurs, dans le devenir des déchets plastiques marins.

# 1. Caractéristiques physico-chimiques des matériaux plastiques

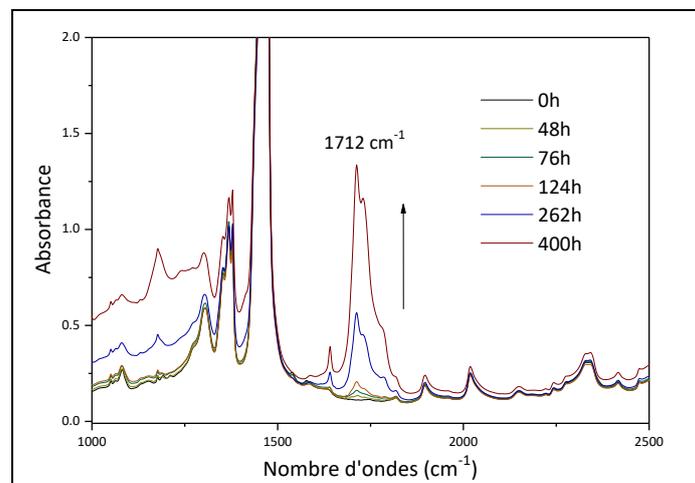
## 1.1. Suivi de la photodégradation par spectroscopie infrarouge

La photodégradation des polymères produit une modification de la structure chimique du polymère en raison de la formation d'un mélange complexe de produits d'oxydation notamment en surface. Pour le PE, la photodégradation est marquée en spectroscopie infrarouge par la présence des bandes de 3100 à 3700  $\text{cm}^{-1}$  qui correspondent aux groupements hydroxyles (OH) et des bandes de 1550 à 1810  $\text{cm}^{-1}$  qui correspondent aux carbonyles (C=O) (Figure III-1) [180], [208], [219], [232]–[235].



**Figure III-1** : Spectres IR montrant l'évolution des bandes carbonyles et hydroxyles avant et après exposition aux UV pendant 400 heures en SEPAP 12/24 : cas du film de PENF (mode transmission, spectromètre NICOLET 6700).

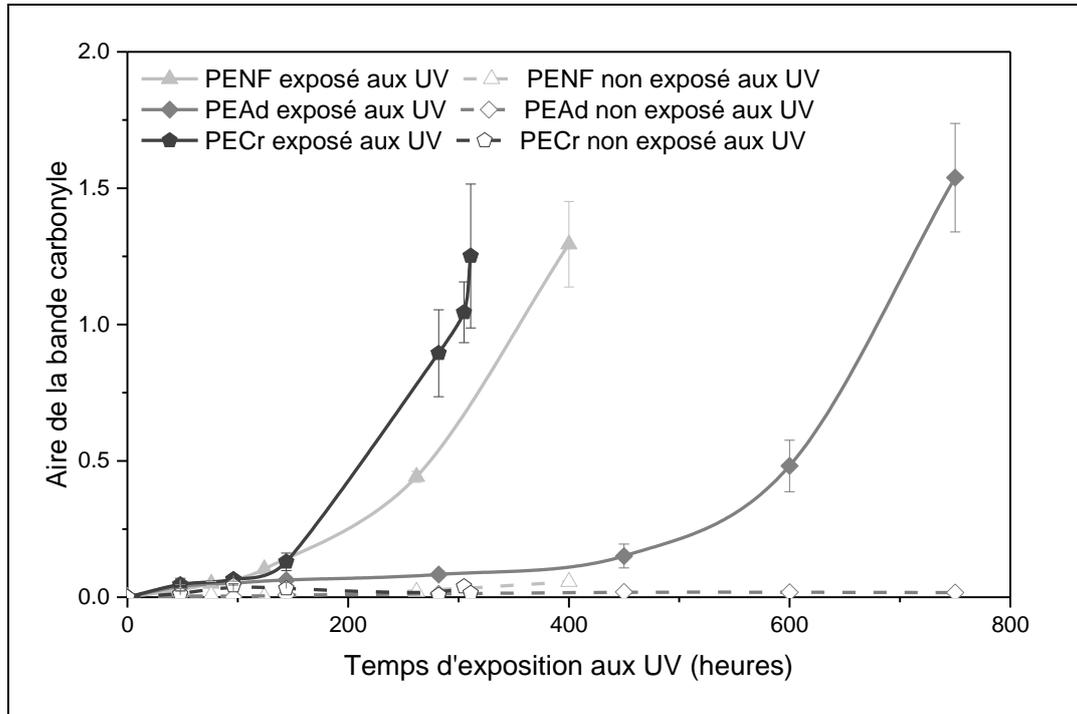
Des changements sont aussi remarqués dans la région entre 850 et 1300  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond aux différents types de groupes vinyles notamment les zones de vinyle ( $-\text{HC}=\text{CH}_2$ , 909 et 991  $\text{cm}^{-1}$ ), t-vinylene ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ , 965  $\text{cm}^{-1}$ ) et vinylidene ( $\text{C}=\text{CH}_2$ , 888  $\text{cm}^{-1}$ ). Ceci est attribué à la formation de nouvelles insaturations vinyles durant la photodégradation [208], [563].



**Figure III-2** : Superposition de spectres IR montrant l'évolution de la bande carbonyle en fonction du temps d'exposition aux UV en SEPAP 12/24 : cas des films de PENF (mode transmission, spectromètre NICOLET 6700).

L'évolution de la bande carbonyle à  $1712\text{ cm}^{-1}$  en fonction du temps d'exposition aux UV pour un film de PENF est présenté dans la Figure III-2.

Les cinétiques de photodégradation des films des trois formulations de PE sont étudiées par spectroscopie infrarouge en suivant la bande carbonyle. Ces résultats sont présentés dans la Figure III-3. Les résultats sont présentés en termes de surface de la bande carbonyle et non pas selon l'indice carbonyle du PE car la bande à  $2924\text{ cm}^{-1}$ , nécessaire pour le calcul de l'indice carbonyle, sature le détecteur de l'infrarouge en mode transmission du fait de l'épaisseur importante du film.



**Figure III-3 :** Suivi de la cinétique de photodégradation des films des trois formulations des PE : variation de l'aire de la bande carbonyle en fonction du temps d'exposition aux UV (mode transmission, spectromètre NICOLET 6700).

La surface de la bande carbonyle augmente en fonction du temps pour les trois formulations à des vitesses variables. En considérant le PE non formulé comme référence, le PE additivé se dégrade deux fois plus lentement alors que le PE avec les mêmes additifs mais contenant de la craie se dégrade plus rapidement à partir d'environ 250 h d'irradiation. Ceci montre que les additifs (anti-oxydant et anti-UV à 0,2 phr), comme attendu, ont un effet stabilisant alors que la craie (charge minérale à 15 phr) a un effet pro-dégradant [36], [564], [565]. Il est à noter que la dégradation thermique du PE est négligeable dans ces conditions expérimentales et cela quel que soit le type de PE étudié (PE non exposé aux UV, Figure III-3).

L'indice carbonyle est le rapport entre les intensités des bandes caractéristiques des carbonyles dans la région comprise entre  $1550$  et  $1810\text{ cm}^{-1}$  et des bandes caractéristiques des CH et  $\text{CH}_2$  du PE dans le domaine  $2740 - 3000\text{ cm}^{-1}$ . Les indices carbonyles des matériaux exposés aux UV pour 1000 heures qui seront utilisés ultérieurement dans l'étude de sorption et désorption des HAP sont présentés dans le Tableau III-1.

A noter que les indices carbonyles présentés sont mesurés par le dispositif ATR et sont ainsi limités à la surface du PE (quelques micromètres de profondeur). Cet indice ne reflète pas le degré de

photodégradation dans le cœur du matériau du fait de la limite de diffusion du dioxygène et des UV dans l'épaisseur du matériau [222]–[228].

**Tableau III-1 :** Indices carbonyles\* des trois formulations des échantillons de PE exposés aux UV pour 1000 heures en SEPAP 12/24 (acquisition des spectres en mode ATR, spectromètre FRONTIER). \* Valeurs  $\pm 0,005$  pour  $n = 2$ .

	PENF	PEAd	PECr	PE Cospheric
Granulé	0,31	0,04	0,17	0,02
Broyat	0,14	0,02	0,07	

Pour le même temps d'irradiation, les indices carbonyles des différents PE sont variables. Le PE additivé et le PE Cospheric sont les plus stables photo-chimiquement. Le PEAd contient un anti-UV et le PE Cospheric, dont la composition est inconnue, peut contenir jusqu'à 30 % de stabilisants. Le PENF et le PECr sont les moins stables, se dégradant plus et présentant des indices carbonyles supérieurs au PEAd. Tant qu'à l'incidence de la forme, les granulés présentent des indices carbonyles supérieurs à ceux des broyats. Cependant plus d'études sont nécessaires pour expliquer cette différence.

## 1.2. Détermination du taux de cristallinité par DSC

Le PE est un polymère semi-cristallin, ce qui veut dire qu'il est composé de deux phases : une amorphe et une cristalline. Dans la phase amorphe, les chaînes polymériques sont arrangées et repliées aléatoirement alors que dans la phase cristalline les chaînes de polymères s'empilent régulièrement sous forme de plis et forment des lamelles [29], [30]. Le taux de cristallinité correspond à la proportion cristalline du plastique.

La sorption des composés organiques dans un matériaux plastique se fait par adsorption en surface et absorption dans les zones amorphes dans le cœur du matériaux [467], [566]. D'autre part, la photodégradation peut conduire à une augmentation de la cristallinité [225], [232], [235], [254], [255]. La variation du taux de cristallinité durant l'exposition aux UV peut ainsi affecter la quantité de composés organiques absorbés dans un matériau. De ce fait, il apparait nécessaire de caractériser le taux de cristallinité des matériaux plastiques afin de mieux interpréter la sorption des composés organiques.

Pour déterminer le taux de cristallinité, la DSC est utilisée selon un cycle chauffe - refroidissement - chauffe qui permet de déterminer les enthalpies de fusion et de cristallisation.

Lors du premier chauffage, des informations sont obtenues sur le matériau tel qu'il est avec toutes les influences de son historique thermique (souvent inconnue). Ces informations sont en même temps « effacées » durant ce chauffage et un nouvel historique thermique est donné à l'échantillon durant le refroidissement contrôlé. Durant le deuxième chauffage, les informations obtenues correspondent au nouvel historique thermique contrôlé ce qui permet de comparer les matériaux directement entre eux sans prendre en compte leur historique thermique initial [567], [568].

Les taux de cristallinité sont calculés à l'aide des enthalpies de fusion (durant le chauffage) et de cristallisation (durant le refroidissement) respectivement à 125 et 111°C déterminée selon les thermogrammes obtenus par DSC (exemple Figure III-4) et l'enthalpie de fusion du polymère cristallin à 100 %. Les taux de cristallinité pour les différentes formulations et formes de PE non exposés aux UV ( $t_0$ ) et exposés aux UV pendant 1000 heures ( $t_{1000}$ ) sont présentés dans le Tableau III-2.

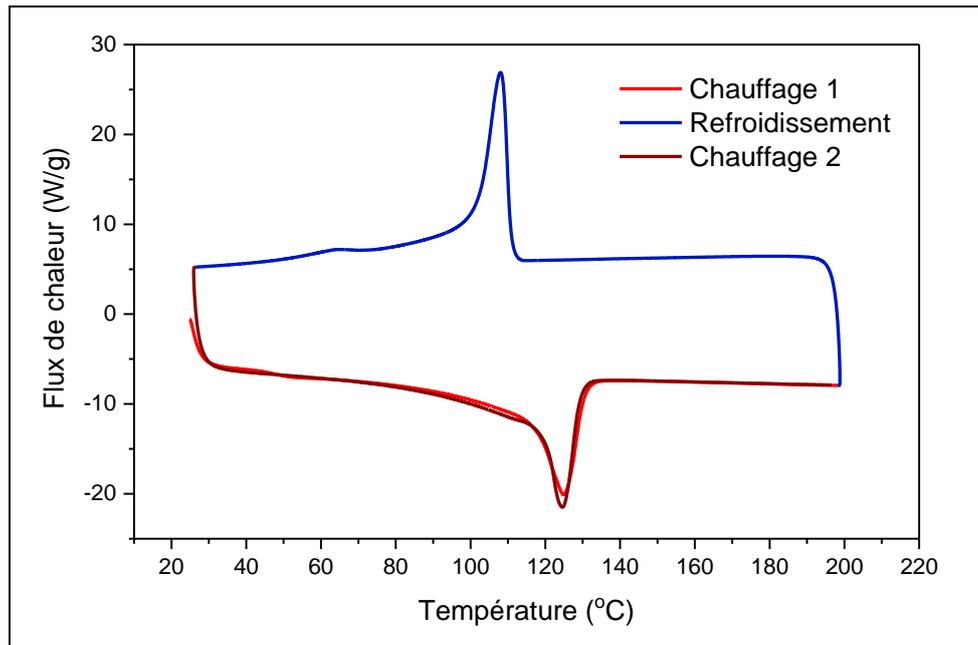


Figure III-4 : Thermogramme obtenu par DSC pour le PENF sous forme de broyat.

Même si le taux de cristallinité des plastiques calculé lors de la première chauffe sera utilisé dans l'interprétation des interactions entre les polluants organiques et les plastiques dans la partie 3 de ce chapitre il était intéressant de calculer ce taux aussi après la seconde chauffe.

Tableau III-2 : Taux de cristallinité des matériaux plastiques déterminés par DSC à partir de (a) la première chauffe et (b) de la seconde chauffe.

a) Taux de cristallinité calculé lors de la première chauffe						
	PE non formulé		PE additivé		PE avec craie	
	$t_0$	$t_{1000}$	$t_0$	$t_{1000}$	$t_0$	$t_{1000}$
Granulé	63 %	81 %	62 %	65 %	61 %	63 %
Broyat	65 %	81 %	70 %	73 %	55 %	54 %
b) Taux de cristallinité calculé lors de la seconde chauffe						
	PE non formulé		PE additivé		PE avec craie	
	$t_0$	$t_{1000}$	$t_0$	$t_{1000}$	$t_0$	$t_{1000}$
Granulé	68 %	72 %	65 %	67 %	61 %	65 %
Broyat	66 %	74 %	73 %	74 %	56 %	59 %

Dans la majorité des cas pour les PENF et PEAd, les taux de cristallinité des broyats sont supérieurs à ceux des granulés ce qui peut être dû aux changements subits (structuration et réorientation des chaînes, thermo-dégradation) lors du pressage des films et du broyage. Alors que, dans le cas du PECr, les taux de cristallinité des broyats sont inférieurs à ceux des granulés. Ce résultat non expliqué suggère que plus d'études sont nécessaires sur l'effet de la charge minérale ( $\text{CaCO}_3$ ) sur la cristallinité des plastiques durant leur mise en forme.

Par ailleurs, les taux de cristallinité des PE exposés aux UV sont dans tous les cas supérieurs à ceux des PE non exposés aux UV. Ceci a été largement décrit dans la littérature et confirmé sur des plastiques vieillis dans des conditions contrôlées ainsi que sur des débris plastiques vieillis

dans l'environnement, qui présentent une cristallinité plus élevée par rapport aux emballages de consommation [225], [232], [235], [254], [255]. Ceci s'explique par le fait que l'oxydation se produit dans la phase amorphe, car l'oxygène ne peut pas diffuser dans la phase cristalline. L'oxydation peut conduire à une augmentation de la cristallinité résultant de la chemi-cristallisation (croissance de cristaux à partir de segments de molécules libérés par la scission de chaînes polymères) et à l'augmentation de la densité du débris plastique affectant ainsi sa flottabilité [225], [232], [254].

En revanche, le taux de cristallinité du PE Cospheric n'a pas pu être déterminé et sa température de fusion est 112°C.

### 1.3. Identification des produits de dégradation

Durant la mise en forme et l'exposition aux UV, une modification de la structure chimique du plastique se produit par photo- et thermo-oxydation ce qui engendre la formation d'une multitude de produits d'oxydation (NIAS). Comme précédemment vu dans la partie 1.1, la formation des produits ayant les groupes carbonyle et / ou hydroxyle conduit à des modifications du spectre IR du plastiques. La nature de ces composés peut être identifiée par GC-MS. Ainsi, dans cette partie les produits d'oxydation seront identifiés par (i) analyses par TD-GC-MS et (ii) extraction solvant suivie d'une analyse par GC-MS.

#### 1.3.1. Détermination des composés organiques volatils par TD-GC-MS

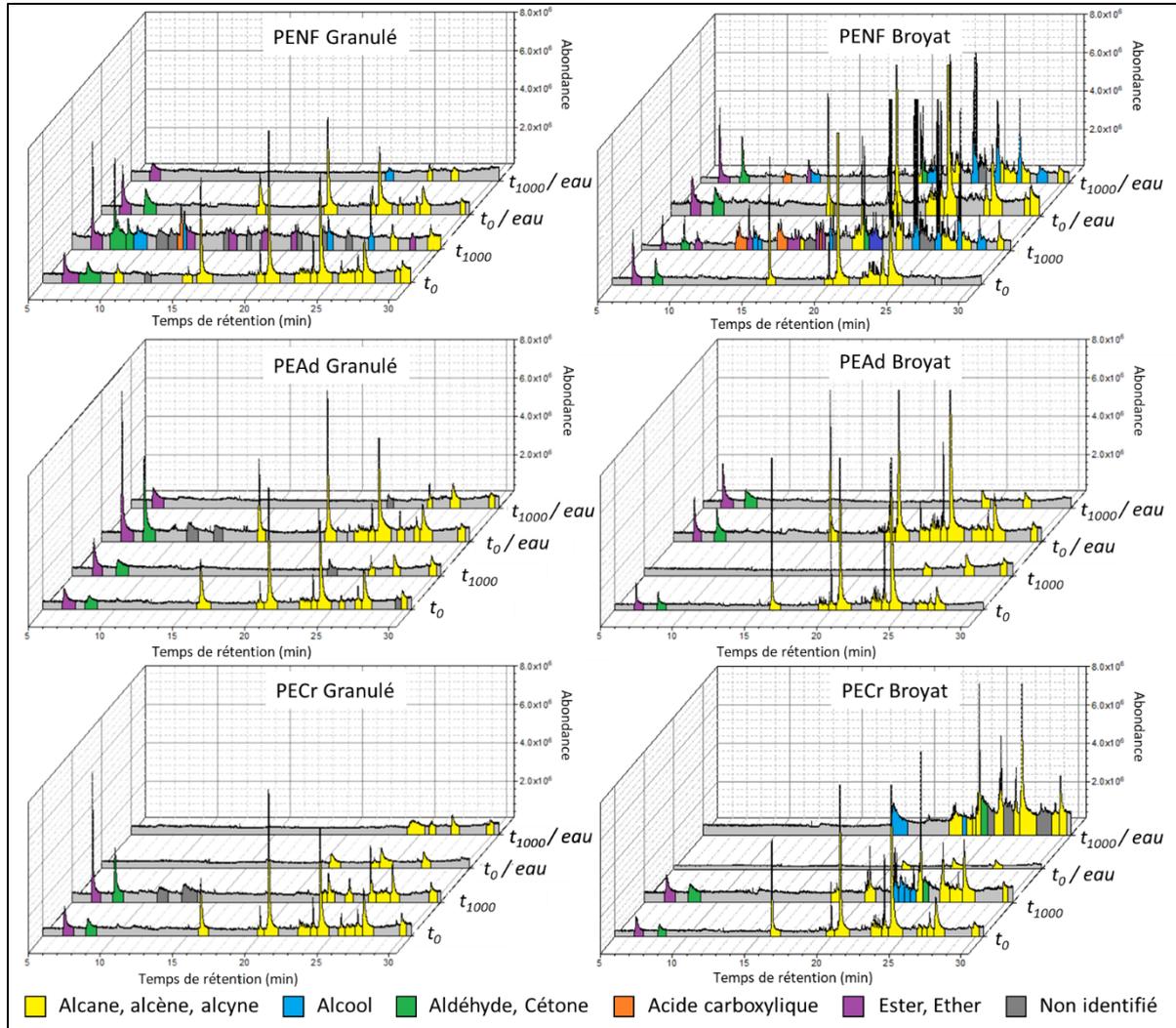
Les composés organiques volatils sont identifiés par TD-GC-MS pour les trois formulations de PE (NF, Ad et Cr) sous leurs deux formes (granulés et broyats) ainsi que pour les PE Cospheric non exposés ou exposés aux UV pendant 1000 heures. Des analyses sont aussi réalisées sur ces mêmes PE mis en contact avec de l'eau pendant 48 heures (100 mg PE / 10 mL eau, agitation orbitale à température ambiante) pour étudier la possibilité de relargage de ces composés potentiellement hydrophiles vers l'eau. Ces résultats sont présentés dans les Figure III-5 et Figure III-6 et les détails sont présentés en annexe 1.

Un ester / éther (1-methoxy-2-propyl acétate) et une cétone (2-pentanone) sont initialement présents sur les chromatogrammes entre 5 et 10 minutes de temps de rétention dans toutes les formulations et formes avant exposition aux UV et avant extraction par l'eau. Ces composés peuvent être formés durant la fabrication ou la mise en forme de ces PE.

A part ces deux composés oxygénés, les chromatogrammes de ces PE avant exposition aux UV et avant contact avec l'eau contiennent essentiellement des alcanes, alcènes et alcynes linéaires et ramifiés de C6 à C22. Ces hydrocarbures sont probablement des restes de polymérisation incomplète ou des produits de dégradation durant la fabrication et la mise en forme [569]. Ces hydrocarbures sont présents à de plus faibles concentrations après 1000 h d'irradiation pour les PE de toutes les formes et formulations, cela peut provenir de leur photodégradation et/ou de leur volatilisation dans l'enceinte d'irradiation maintenue à 60°C. Ces composés hydrophobes ne se désorbent pas énormément après contact avec l'eau et une partie non négligeable reste dans la matrice plastique.

D'autre part, après exposition du PENF aux UV pendant 1000 heures, des composés oxygénés sont formés. Ces composés appartiennent essentiellement aux familles des esters, aldéhyde et cétones dans le cas des granulés. Ces composés sont plus variés dans le cas des broyats de PENF et appartiennent aux familles des alcools, acides carboxyliques, esters, aldéhydes et cétones. Cette

différence entre broyats et granulés peut être due à la différence de taille et de surface spécifique entre ces deux formes. Pour une même masse de plastique, moins de masse oxydée est analysée pour les granulés. Après incubation dans l'eau pour les PENF exposés aux UV, une partie de ces composés est relarguée dans l'eau, notamment les esters et acides carboxyliques. Néanmoins, certains composés oxygénés, surtout des alcools, restent adsorbés / absorbés dans le plastique.



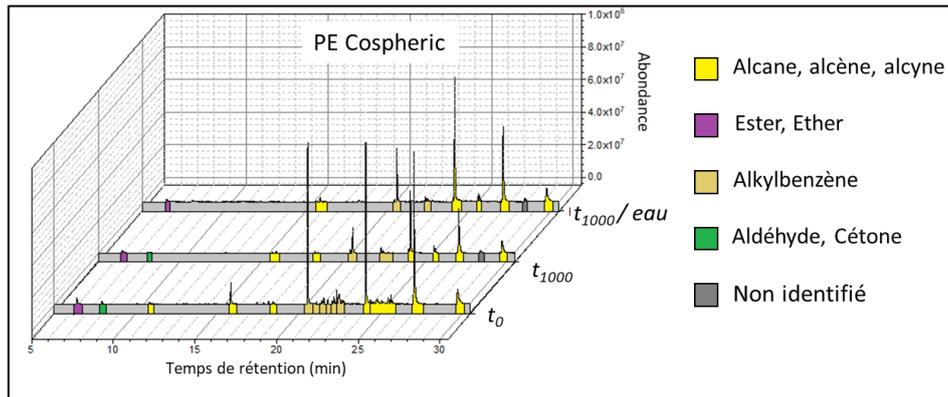
**Figure III-5 :** Chromatogrammes obtenus par analyse TD-GC-MS des composés organiques volatils thermo-désorbés des trois formulations de PE (NF, Ad et Cr) sous leurs deux formes (granulé et broyat) non exposés ( $t_0$ ) ou exposés aux UV pendant 1000 heures ( $t_{1000}$ ), avant et après leur extraction par l'eau.

Dans le cas des PEAd (granulés et broyats), contrairement aux PENF, il n'y a pas de formation de composés oxygénés (non détectés par TD-GC-MS) après exposition aux UV ce qui confirme les résultats obtenus en IR avec un indice carbonyle du PEAd environ 7 fois inférieur à celui du PENF après exposition aux UV (1.1).

Pour les PECr, entre avant et après exposition aux UV, pour les granulés il n'y a pas de différence significative à part la formation de deux composés non identifiés alors que pour les broyats des alcools, aldéhydes et cétones sont formés par oxydation du plastique. Pour les PECr granulés et broyats, les pics des alcanes / alcènes / alcyne présentés après incubation dans l'eau sont moins nombreux et moins intenses que ceux dans les chromatogrammes avant incubation dans l'eau ce qui signifie qu'une partie de ces composés est relarguée vers l'eau. Pour les broyats, les alcools présents après exposition

aux UV sont relargués dans l'eau et il y a formation d'un alcool et de cétones ce qui nécessite plus d'études.

Les microsphères de PE Cospheric (Figure III-6), contiennent initialement : (i) des alcanes / alcènes / alcynes qui sont, comme précédemment décrit, probablement issus d'une polymérisation incomplète ou des produits de dégradation durant la fabrication et la mise en forme [569] et (ii) des alkylbenzènes qui sont des contaminants potentiellement des produits de dégradation des surfactants utilisés durant la fabrication de ces microsphères [569], [570]. Ces composés se dégradent après exposition aux UV pendant 1000 heures mais sont peu relargués dans l'eau.



**Figure III-6** : Chromatogrammes obtenus par analyse TD-GC-MS des composés organiques volatils thermodésorbés des microsphères de PE Cospheric non exposés ( $t_0$ ) ou exposés aux UV pendant 1000 heures ( $t_{1000}$ ), avant et après leur extraction par l'eau.

### 1.3.2. Identification des produits de dégradation par GC-MS

L'identification des produits de dégradation est réalisée aussi par extraction à l'hexane et analyse par GC-MS. Les résultats sont présentés dans la Figure III-7 et les détails sont présentés en annexe 2.

Comme précédemment décrit pour les trois formulations de PE, granulés et broyats, les chromatogrammes contiennent initialement des alcanes / alcènes / alcynes et quelques aldéhydes / cétones.

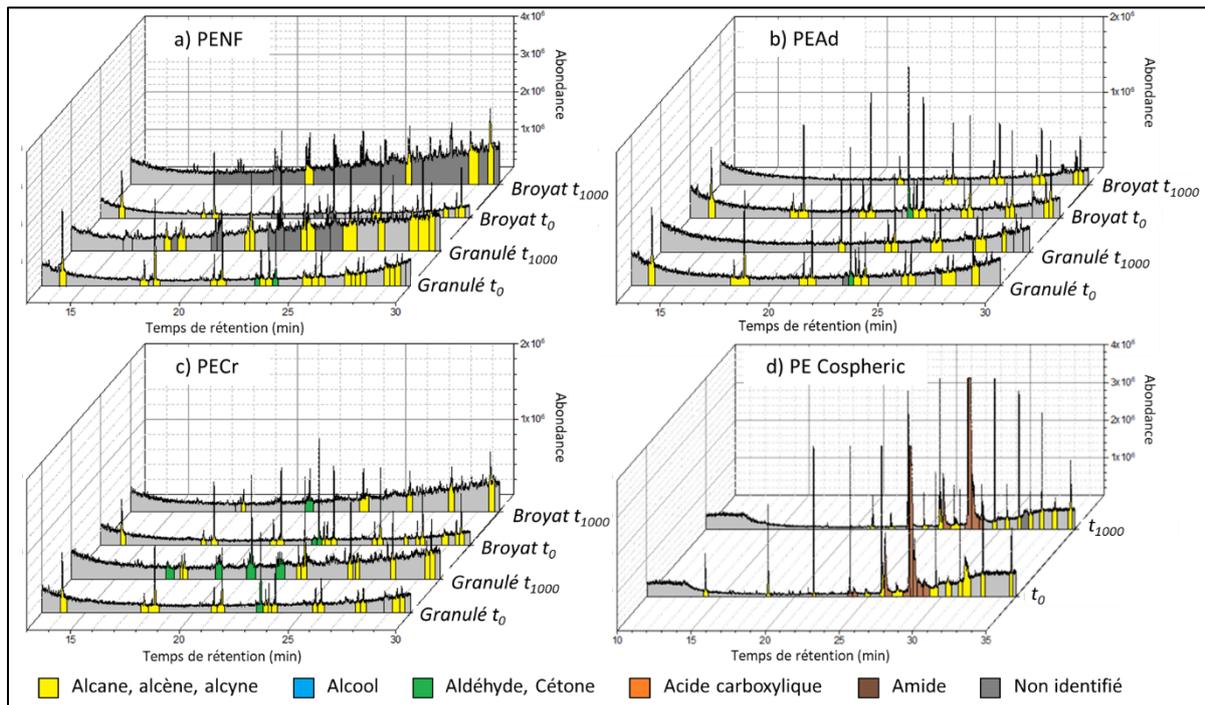
Après exposition aux UV, les chromatogrammes des PENF présentent une forte augmentation du bruit de fond. Ceci peut être dû à la formation et extraction d'une multitude de composés qui sont présents dans le plastique à faibles concentrations ce qui rend leur identification difficile.

Le PEAd ne présente pas de variations de contenu selon la forme et la photodégradation et contient essentiellement des alcanes / alcènes / alcynes. Cependant après exposition aux UV, il y a une perte de ces composés notamment légers (plus volatils ayant des temps de rétention inférieurs à 20 min) du fait de leur volatilisation à cause de la ventilation et de la température dans la SEPAP ou de leur photodégradation.

De même après exposition aux UV pour les PECr (granulés et broyats), les hydrocarbures légers se sont volatilisés ou photodégradés. D'autre part, il y a formation d'aldéhydes et cétones, comme confirmé précédemment par les analyses en IR (1.1).

Le PE Cospheric contient initialement des alcanes / alcènes / alcynes et des amides qui sont peut-être utilisés comme stabilisant. Cette composition reste quasiment inchangée après exposition aux UV,

probablement grâce à la grande quantité de stabilisants (selon le fournisseur cette quantité peut atteindre 30 % de la masse du polymères).



**Figure III-7 :** Chromatogrammes obtenus par extraction solvant et analyse GC-MS des composés organiques dans les trois formulations de PE (NF, Ad et Cr) sous leurs deux formes (granulés et broyat) et PE Cospheric non exposés ( $t_0$ ) ou exposés aux UV pendant 1000 heures ( $t_{1000}$ ).

## 1.4. Quantification des additifs

Les polymères synthétiques fabriqués à base de monomères n'ont pas toujours les propriétés physico-chimiques souhaitées. C'est le cas par exemple du polyéthylène non formulé qui selon le fournisseur est peu résistant aux phénomènes de thermo et photo oxydation d'où la nécessité d'incorporer des additifs pour améliorer ses performances. Ainsi, le Chimassorb 81 (anti-UV) et l'Irganox 1010 (anti-oxydant) sont incorporés dans du PE non formulé pour réduire les effets de ces processus durant la mise en forme et l'utilisation.

Ces additifs réagissent avec les radicaux libres provenant de la thermo et photo oxydation via des réactions de terminaison empêchant ces radicaux de réagir avec le polymère [211], [213], [571]. Durant l'exposition à des conditions favorisant la dégradation du plastique, rayonnement UV et haute température, les additifs réagissent au fur et à mesure durant l'exposition pour protéger le polymère. Il a été largement supposé que les concentrations des additifs diminuent au fur et à mesure de leurs réactions avec les radicaux libres générés par thermo et photo oxydation. De ce fait, il s'est apparu intéressant de quantifier les additifs présents dans les PEAd et PECr avant et après exposition aux UV dans la SEPAP 12/24. Pour cela, un protocole d'extraction et d'analyse est développé et validé. Ce protocole a été décrit ci-avant (Ch. II, 5.6). La validation de la méthode et son application à la quantification des additifs dans les PE sont présentées dans la partie suivante.

### 1.4.1. Validation de la méthode

La méthode est validée sur les PEAd et PECr, broyats et granulés, en termes de linéarité, LD, LQ et

d'exactitude (justesse et fidélité).

La linéarité de la méthode est vérifiée sur une gamme de concentrations des additifs en injectant les étalons à différents niveaux de concentration en triplicat sur trois jours différents. Les constantes des droites d'étalonnage (aire du pic chromatographique en fonction de la concentration) ainsi que les coefficients de détermination ( $R^2$ ) et les coefficients de variation (RSD) pour chaque additifs et traceurs d'extraction sont présentés dans le Tableau III-3.

**Tableau III-3 :** Equation des droites d'étalonnage des additifs et leurs traceurs d'extraction ( $Surface = a \times Concentration + b$ ) pour les concentrations entre  $10^4$  et  $10^5$  ng/mL, leurs coefficients de détermination et les coefficients de variation maximal ( $n=3$ ). \* Additifs dans le plastique, \* Traceur d'extraction.

	a	b	$R^2$	RSD <sub>max</sub>
AHBP *	50,99	- 8497	0,9996	11,26 %
Chimassorb 81 *	38,98	- 30505	0,9989	10,75 %
Irganox 1010 *	43,17	- 17487	0,9996	13,23 %
Irganox 1330 *	67,47	- 82038	0,9989	13,40 %

L'analyse de régression montre une bonne linéarité, comme indiqué par les valeurs des coefficients de corrélation supérieures à 0,99. Les RSD observés sont inférieurs à 15 % pour tous les niveaux de concentration.

Les limites de détection et de quantification instrumentale des additifs (Chimassorb 81 et Irganox 1010) et de leurs traceurs d'extraction (AHBP et Irganox 1330) sont présentés dans le Tableau III-7. Ces limites sont suffisantes pour pouvoir quantifier les additifs dans les PE.

**Tableau III-4 :** Limites de détection et de quantification instrumentale (ng/mL) pour l'analyse des additifs et leurs traceurs d'extraction par HPLC-UV.

	AHBP	Chimassorb 81	Irganox 1010	Irganox 1330
LD (ng/mL)	460	819	420	1229
LQ (ng/mL)	580	882	427	1247

Les résultats de la répétabilité de la méthode d'extraction au solvant par agitation et analyse par HPLC-UV pour chaque additif selon les types et formes de PE sont présentés dans le Tableau III-5.

**Tableau III-5 :** Répétabilité de la méthode d'extraction solvant par agitation et analyse par HPLC-UV pour chaque additif selon les types et formes de PE (RSD en %).

	Répétabilité (n=3)	
	Chimassorb 81	Irganox 1010
PEAd <sub>Granulé</sub>	10,99 %	14,14 %
PEAd <sub>Broyat</sub>	3,77 %	1,71 %
PECr <sub>Granulé</sub>	11,90 %	26,19 %
PECr <sub>Broyat</sub>	6,20 %	6,47 %

Pour le Chimassorb 81, les RSD sont inférieurs à 15 % pour tous les échantillons de PE. Cependant, la répétabilité de l'extraction du Chimassorb 81 est meilleure pour les broyats que pour les granulés. Ceci est dû à la granulométrie globale des broyats (< 1 mm) inférieure à celle des granulés (entre 1 et

2 mm) ce qui permet d'avoir une surface d'échange plus grande facilitant l'extraction dans le cas des broyats.

Pour l'Irganox 1010, les RSD sont inférieurs à 15 % sauf dans le cas du PECr sous forme de granulés ou le RSD est de 26,19 %. Par suite, le protocole d'extraction de l'Irganox 1010 est validé pour le PEAd sous forme de granulé et de broyat et pour le PECr sous forme de broyat mais pas pour le PECr sous forme de granulés. Ceci est attribué encore une fois à la surface d'échange et aussi à l'hydrophobicité de l'Irganox 1010 qui empêche l'extraction répétable des granulés.

La justesse est évaluée en tant que taux de récupération sur les deux formes de PEAd et PECr. Pour le Chimassorb 81 et l'Irganox 1010 ceci est fait en comparant les concentrations des additifs obtenues après extraction et quantification à celles initialement présentes dans le plastique (0,2 phr). Cette concentration est équivalente pour chacun des additifs à 1,99 mg/g dans le cas du PEAd et à 1,73 mg/g dans le cas du PECr. Pour les traceurs d'extraction, le AHBP et l'Irganox 1330, les taux de récupération sont déterminés en comparant la quantité dopée dans le solvant durant l'extraction à celle récupérée. D'après les résultats présentés dans la Figure III-8, les taux de récupération sont globalement compris entre 70 et 110 % sauf dans le cas de l'extraction de l'Irganox 1010 du PECr sous forme de granulé. Comme déjà mentionné, ceci est dû à l'hydrophobicité de l'Irganox 1010 qui nécessite une extraction plus puissante que par agitation afin de l'extraire d'une matrice plastique assez épaisse. Ainsi l'Irganox 1010 n'est pas quantifié dans les granulés de PECr.

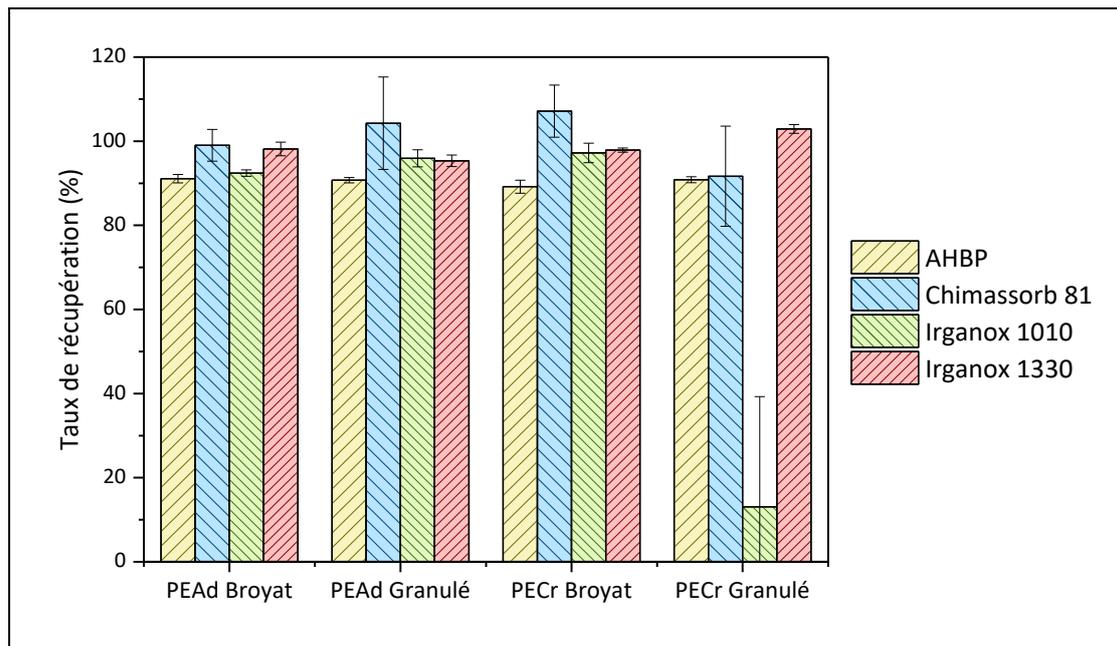


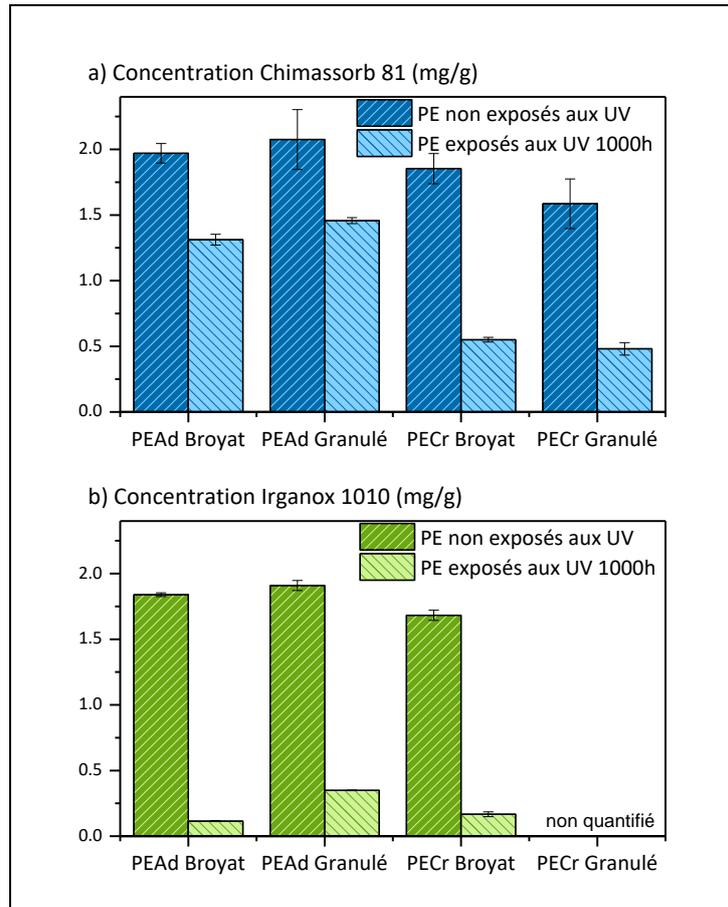
Figure III-8 : Taux de récupération des additifs et de leurs traceurs d'extraction.

#### 1.4.2. Quantification des additifs dans les PE exposés ou non aux UV

La méthode développée et validée pour les deux additifs sur les divers échantillons est utilisée pour quantifier ces additifs des échantillons non exposés aux UV et exposés aux UV pour 1000 heures. Les résultats sont présentés dans la Figure III-9.

Comme supposé, les concentrations des additifs diminuent après exposition aux UV. Les concentrations du Chimassorb 81 (anti-UV) diminuent après exposition aux UV d'environ 31 et 70 % respectivement dans les cas du PEAd et PECr quelle que soit la forme. Ceci peut être dû à la présence

de la charge minérale dans le PECr qui accélère le processus de photodégradation des plastiques comme précédemment montré selon les analyses infrarouge (1.1) [564].



**Figure III-9 :** Concentrations du Chimassorb 81 et de l'Irganox 1010 dans les deux formes de PEAd et PECr exposés ou non aux UV.

De la même façon, les concentrations de l'Irganox 1010 diminuent après exposition aux UV d'environ 92 % dans le cas des PEAd et PECr sous forme de broyat et d'environ 82 % dans le cas du broyat de PECr. Selon ces résultats, l'Irganox 1010 (anti-oxydant) se dégrade plus que le Chimassorb 81 (anti-UV). Ceci est dû au processus de dégradation initié par photo-oxydation et qui continue par la photo- et thermo-oxydation générant les radicaux libres qui réagissent avec les anti-oxydant et anti-UV [572].

## 2. Protocoles de dopage, d'extraction et d'analyse des HAP

Dans cette partie, le choix, le développement et la validation des protocoles analytiques adaptés pour l'extraction et l'analyse des HAP du PE et de l'eau seront détaillés.

### 2.1. Choix et vérification du protocole de dopage

La méthode de dopage utilisée consiste à mettre les plastiques de choix dans de l'eau et à doper l'eau à une concentration connue en polluants organiques dans notre cas en HAP. Cette méthode est présentée dans le « Guidelines for determining polymer-water and polymer-polymer partition coefficients of organic compounds » et a été largement utilisée dans les tests en laboratoire pour

déterminer la sorption de composés organiques sur divers matériaux, dont les plastiques [246], [441], [442], [445], [450], [464], [541], [573]. Les proportions plastiques/eau varient en fonction de l'étude ainsi que la concentration des composés organiques. L'essentiel est de minimiser la quantité de solvant ajouté (< 0,25 %) pour qu'il n'interfère pas avec la sorption des composés en les solubilisant plus dans la partie aqueuse ou en occupant les sites de sorption du matériau. Le temps d'incubation varie dans les différentes études selon les coefficients de diffusion des composés dans l'eau et dans le matériau de façon à atteindre l'équilibre.

Dans notre cas, l'eau contenant le PE est dopée à 1 et 0,5 µg/L pour les HAP légers (Phe et Fla) et lourds (BaA et BaP) respectivement. La quantité de solvant de dopage dans la bouteille est environ 0,01 %. La détermination du temps d'équilibre est présentée dans la partie 3.1.

Des tests préliminaires ont permis de valider le dopage en incubant des duplicats de bouteille et en vérifiant les concentrations de HAP obtenues à la fois dans le PE et dans l'eau. Les coefficients de variation (RSD) obtenus entre deux bouteilles dans les mêmes conditions sont inférieurs à 15 %. Pour les échantillons, des duplicats de bouteilles de sorption et de désorption sont considérées pour chaque condition.

## 2.2. Extraction et analyse des HAP des plastiques

### 2.2.1. Extraction au solvant par agitation et analyse par HPLC-Fluo

#### a. Choix de la méthode

La démarche analytique généralement utilisée dans la littérature pour la quantification des HAP des plastiques est décrite dans la partie 3.4 du Ch. I. Cette démarche consiste à extraire les POP, dont les HAP, par un solvant organique, à purifier l'extrait ou à changer le solvant si nécessaire et à l'analyser par des méthodes chromatographiques. Parmi les méthodes d'extraction citées dans le tableau I-3 du chapitre I, l'extraction solvant par agitation (2 cycles, 24 h/cycle) et l'extraction solvant assistée par ultrasons (2 cycles, 30 min/cycle) sont sélectionnées pour extraire les HAP du PE.

Selon des résultats d'une étude précédente au LCE, il n'y a pas de différence significative entre les taux de récupérations obtenus pour les deux méthodes [574]. Pour des raisons techniques, l'extraction par agitation, permettant d'extraire un nombre plus élevé d'échantillons en parallèle, est privilégiée à l'extraction assistée par ultrasons même si elle présente un temps d'extraction supérieur.

Les solvants testés et convenables pour extraire les HAP hydrophobes sont l'hexane, le DCM et un mélange d'hexane/DCM (1:1, v:v). Les résultats de l'étude précédente ont montré qu'il n'y a pas d'influence du type de solvant utilisé sur les taux de récupération. Ainsi, l'hexane est choisi comme solvant d'extraction pour éviter l'utilisation du DCM (solvant chloré nocif et toxique).

Etant donné qu'on ne s'intéresse qu'à l'extraction et la quantification des HAP, l'étape de purification et de fractionnement décrite dans d'autres études visant à analyser une plus large gamme de composés n'était pas nécessaire. Cependant, il était nécessaire de concentrer l'extrait par flux d'air et de changer l'hexane par un solvant polaire (DMF/ACN) convenable pour l'analyse par HPLC-Fluo.

L'utilisation de la HPLC-Fluo est privilégiée pour l'analyse des HAP par rapport à la GC-MS car elle permet une meilleure séparation des HAP en un temps d'analyse plus court [575]. En plus, l'HPLC-Fluo est plus sensible et peut présenter des limites de détection de 2 à 5 fois plus faibles pour certains HAP par rapport à la GC-MS [402].

b. Validation de la méthode

Pour qu'une méthode puisse être appliquée pour l'analyse des échantillons, il faut qu'elle soit validée en termes de linéarité, limites de détection et de quantification, précision et justesse. La méthode d'extraction des HAP par solvant est ainsi validée pour les différentes formulations de PE sous formes de granulés et de broyats exposés ou pas aux UV et dopés dans l'eau contenant une concentration de 1 µg/L et 0,5 µg/L pour les HAP légers et lourds respectivement.

- Validation instrumentale : linéarité, LD et LQ

La linéarité de la méthode est vérifiée sur deux gammes de concentrations de HAP en injectant les étalons à différents niveaux de concentration en triplicat sur des jours différents. Les constantes des droites d'étalonnage (surface en fonction de la concentration) ainsi que les coefficients de détermination ( $R^2$ ) et les coefficients de variation (RSD) pour chaque HAP sont présentés dans le Tableau III-6.

**Tableau III-6 :** Equation des droites d'étalonnage des HAP ( $Surface = a \times Concentration + b$ ) à basses (5 - 250 ng/mL) et hautes (100 - 1000 ng/mL) concentrations, leurs coefficients de détermination et les coefficients de variation maximale (n=3).

	HAP	a	b	$R^2$	RSD <sub>max</sub>
Basses concentrations	Phénanthrène	761558,35	413,33	0,99999	2,72 %
	Anthracène	2342190,71	-2253,05	0,99999	1,94 %
	Fluoranthène	437771,14	-61,42	1,00000	3,31 %
	Benzo(a)anthracène	1520571,96	-2013,58	0,99999	2,30 %
	Chrysène	1551760,68	-918,97	1,00000	1,59 %
	Benzo(a)pyrène	4011831,46	-14015,44	0,99994	1,22 %
Hautes concentrations	Phénanthrène	758506,75	7088,33	0,99993	0,25 %
	Anthracène	2300511,72	54403,07	0,99984	0,54 %
	Fluoranthène	439066,51	661,74	0,99996	0,44 %
	Benzo(a)anthracène	1519640,72	3937,39	0,99997	0,36 %
	Chrysène	1540893,70	17554,52	0,99992	0,41 %
	Benzo(a)pyrène	4083625,96	-41610,16	0,99976	2,25 %

L'analyse de régression montre une bonne linéarité, comme indiqué par les valeurs des coefficients de corrélation supérieures à 0,999. Les RSD observés sont inférieurs à 5 % pour tous les niveaux de concentration.

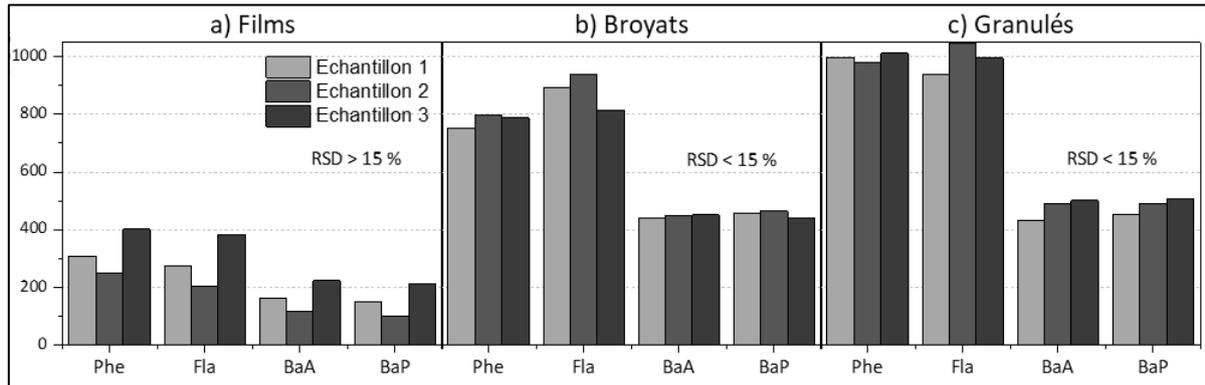
Les limites de détection et de quantification instrumentales des 6 HAP d'intérêts sont présentées dans le Tableau III-7.

**Tableau III-7 :** Limites de détection et de quantification instrumentales (ng/mL) pour l'analyse des 6 HAP par HPLC-Fluo.

	Phe	Ant	Fla	BaA	Chr	BaP
LD	1,77	1,59	1,96	1,85	1,43	2,42
LQ	3,43	2,69	3,90	3,61	2,36	5,10

- Fidélité : répétabilité et fidélité intermédiaire

Des tests préliminaires sont réalisés sur des triplicats (Echantillon 1, 2 et 3) de PENF sous chacune de ses formes, films, broyats et granulés dopés séparément en HAP. Les concentrations obtenues pour les triplicats par forme de PE sont présentés dans la Figure III-10. Les essais sur les films (a) présentent un RSD supérieur à 15 % à l'inverse des broyats (b) et granulés (c) pour lesquels les valeurs de RSD sont inférieures à 15 %. Ceci montre que les HAP sont sorbés sur les films de plastique de façon hétérogène. Ainsi, la suite de l'étude est réalisée sur des PE sous forme de granulés et en broyats.



**Figure III-10 :** Concentrations des HAP dans le PENF (ng/g) sous forme de (a) films, (b) broyats et (c) granulés pour des triplicats d'extraction (répétabilité).

Les résultats de la répétabilité et de fidélité intermédiaire de la méthode d'extraction solvant par agitation et analyse par HPLC-Fluo pour chaque HAP selon les types et formes de PE sont présentés respectivement dans les Tableau III-8 et Tableau III-9.

**Tableau III-8 :** Répétabilité de la méthode d'extraction solvant par agitation et analyse par HPLC-Fluo pour chaque HAP selon les types et formes de PE (RSD en %). obs = à l'obscurité et exp = exposé aux UV.

	Répétabilité (n=3)			
	Phe	Fla	BaA	BaP
PENF <sub>Granulé</sub> obs	2,63 %	2,65 %	0,85 %	3,43 %
PENF <sub>Granulé</sub> exp	2,59 %	5,40 %	7,05 %	4,72 %
PENF <sub>Broyat</sub> obs	3,02 %	3,05 %	1,76 %	6,63 %
PENF <sub>Broyat</sub> exp	0,89 %	0,80 %	0,71 %	3,45 %
PEAd <sub>Granulé</sub> obs	3,23 %	4,14 %	4,24 %	1,61 %
PEAd <sub>Granulé</sub> exp	4,09 %	2,97 %	2,55 %	2,24 %
PEAd <sub>Broyat</sub> obs	4,44 %	4,08 %	0,97 %	2,49 %
PEAd <sub>Broyat</sub> exp	3,87 %	4,00 %	3,26 %	7,92 %
PECr <sub>Granulé</sub> obs	4,91 %	4,63 %	5,83 %	8,44 %
PECr <sub>Granulé</sub> exp	4,96 %	5,69 %	5,78 %	6,37 %
PECr <sub>Broyat</sub> obs	2,09 %	2,33 %	1,01 %	3,72 %
PECr <sub>Broyat</sub> exp	2,71 %	4,37 %	6,11 %	5,64 %
PE <sub>Cosph</sub> obs	3,32 %	0,51 %	0,33 %	3,52 %
PE <sub>Cosph</sub> exp	8,10 %	8,11 %	8,62 %	8,67 %

Les valeurs de répétabilité sont comprises entre 0,33 et 8,67 % et les valeurs de fidélité intermédiaire sont entre 2,30 et 14,19 %. Ces valeurs inférieures à 15 % pour les PE en broyats et granulés sont satisfaisantes.

**Tableau III-9** : Fidélité intermédiaire de la méthode d'extraction solvant par agitation et analyse par HPLC-Fluo pour chaque HAP selon les types et formes de PE (RSD en %).

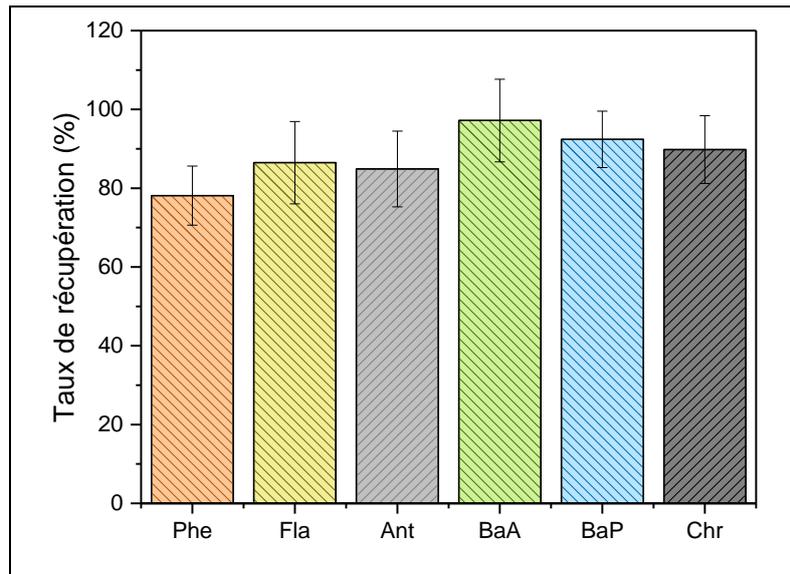
	Fidélité intermédiaire (n=6)			
	Phe	Fla	BaA	BaP
PENF <sub>Granulé</sub> obs	3,51 %	3,32 %	2,48 %	6,72 %
PENF <sub>Granulé</sub> exp	6,12 %	10,30 %	11,39 %	11,16 %
PENF <sub>Broyat</sub> obs	3,68 %	5,93 %	1,70 %	4,56 %
PENF <sub>Broyat</sub> exp	2,38 %	2,77 %	3,37 %	9,46 %
PEAd <sub>Granulé</sub> obs	3,12 %	3,36 %	3,09 %	4,05 %
PEAd <sub>Granulé</sub> exp	4,37 %	3,91 %	2,30 %	3,20 %
PEAd <sub>Broyat</sub> obs	2,82 %	9,02 %	2,19 %	5,35 %
PEAd <sub>Broyat</sub> exp	5,63 %	5,70 %	4,72 %	9,96 %
PECr <sub>Granulé</sub> obs	6,89 %	5,84 %	6,36 %	9,03 %
PECr <sub>Granulé</sub> exp	5,54 %	6,66 %	7,00 %	9,00 %
PECr <sub>Broyat</sub> obs	3,44 %	2,23 %	3,28 %	9,24 %
PECr <sub>Broyat</sub> exp	2,74 %	6,11 %	13,52 %	14,19 %
PE <sub>Cosph</sub> obs	6,32 %	5,49 %	5,63 %	6,42 %
PE <sub>Cosph</sub> exp	5,19 %	13,49 %	6,04 %	6,13 %

- Justesse : nombre d'extraction et taux de récupération

Une troisième extraction est effectuée sur les différents types et formes de PE dopés en HAP et pré-extrait. Le troisième extrait analysé montre que les deux premières extractions par solvant sont suffisantes pour extraire les HAP du PE. Les 6 HAP ne sont pas détectés dans le cas des trois formulations de PE en broyat (PENF<sub>Broyat</sub>, PEAd<sub>Broyat</sub> et PECr<sub>Broyat</sub>) et le PE<sub>Cosph</sub>. Dans le cas des trois formulations de PE en granulé (PENF<sub>Granulé</sub>, PEAd<sub>Granulé</sub> et PECr<sub>Granulé</sub>), le Phe est détecté mais non quantifié (LQ > [Phe] > LD) et les trois autres HAP d'intérêts et les deux traceurs d'extraction ne sont pas détectés.

Les taux de récupération durant les étapes d'extraction et de concentration des 6 HAP dopés dans le solvant sont vérifiés. Les résultats confirment que l'Ant est un traceur convenable pour le Phe et le Fla et que le Chr est un traceur convenable pour le BaA et le BaP. Globalement comme le montre la Figure III-11, les taux de récupération sont compris entre 70 et 110 % pour les HAP légers et entre 80 et 110 % pour les HAP lourds.

Pour l'extraction des échantillons, selon le taux de récupération des traceurs d'extraction, un facteur correctif est appliqué indépendamment pour chaque échantillon analysé.



**Figure III-11** : Taux de récupération des HAP d'intérêts (Phe, Fla, BaA et BaP) et des traceurs d'extraction (Ant et Chr) dopés dans l'hexane durant l'étape d'extraction et de concentration.

- Exactitude

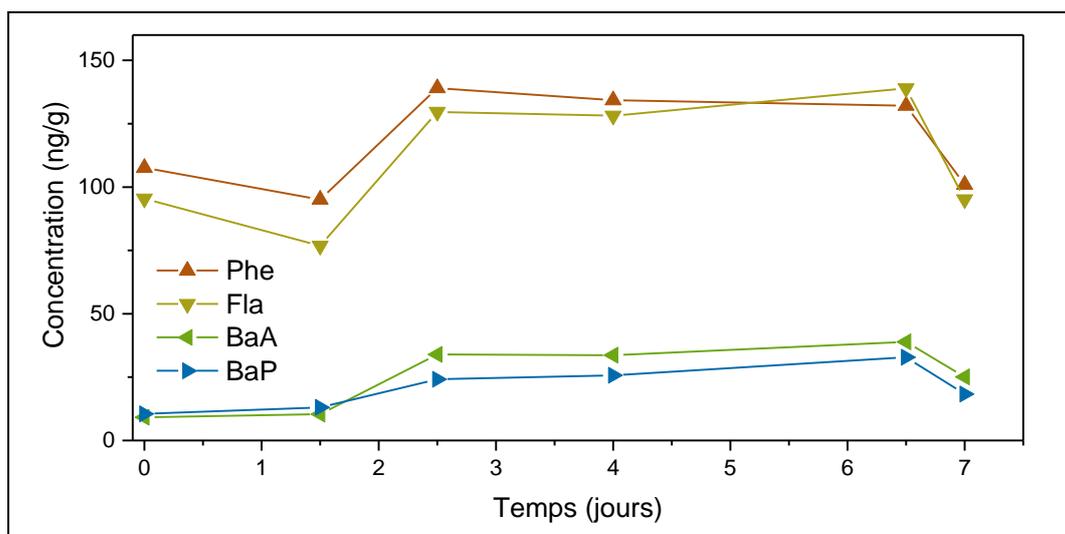
La méthode étant validée en termes de fidélité et de justesse est ainsi considérée comme méthode exacte qui peut être utilisée pour l'analyse des échantillons réels.

- Blancs d'extraction et d'analyse

Les blancs d'extraction de PE ainsi que les blancs de solvants ne montrent pas la présence de HAP (inférieur à la LD).

- Contrôle de l'étape de séchage

Après la validation des protocoles de dopage et d'extraction, il est nécessaire de vérifier qu'il n'y a pas de perte de HAP après la récupération du PE de l'eau et durant le séchage. Pour cela, le suivi de la concentration de HAP dans le PENF<sub>broyat</sub> est réalisé à différents temps de séchage de 1,5 à 7 heures.



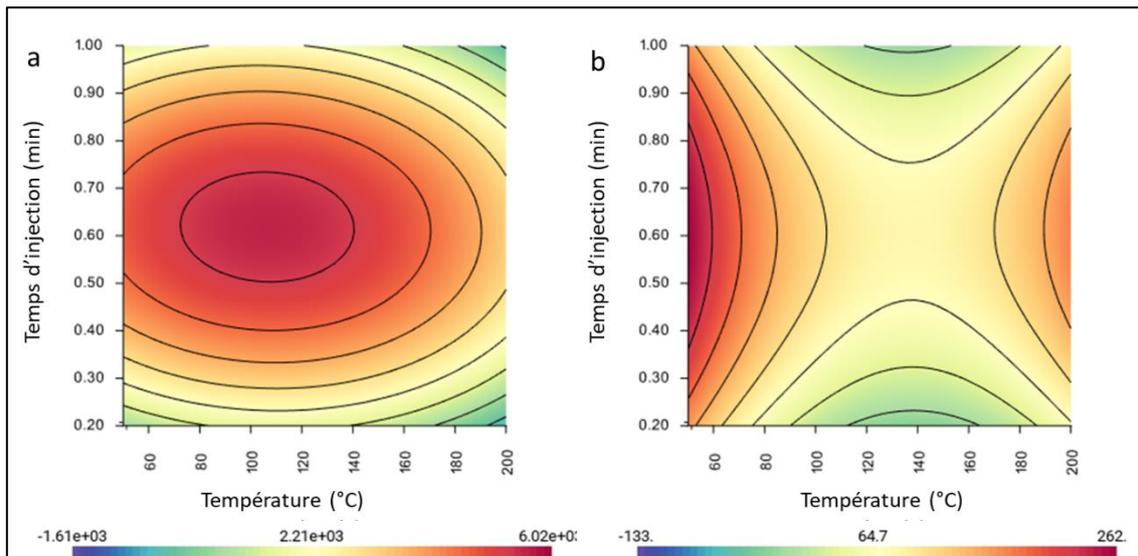
**Figure III-12** : Suivi de la concentration des HAP dans le PE en fonction du temps de séchage.

Selon les résultats présentés dans la Figure III-12, les concentrations des quatre HAP obtenues directement après récupération des PE de l'eau sont inférieures à celles déterminées après 2 h 30 min de séchage sous la hotte. Ceci est dû à la quantité d'eau restée entre les particules de PE qui empêche l'hexane, hydrophobe, de pénétrer et de bien extraire les HAP du PE. La concentration extraite de HAP atteint un maximum entre 2 h 30 min et 6 h 30 min de séchage et puis diminue du fait de la désorption des HAP à cause de la ventilation. De ce fait, le temps de séchage optimal choisi est de 4 heures.

### 2.2.2. Faisabilité de l'extraction et analyse par HS-GC-MS

La possibilité d'analyse des HAP par HS-GC-MS est testée à l'aide de standards liquides préparés dans l'hexane. L'extraction des HAP du PE est ensuite optimisée par un plan d'expériences en utilisant du PENF broyat dopé en HAP. Après la réalisation des expériences et le traitement de données, les résultats expérimentaux obtenus sont édités sous forme de courbes d'iso-réponses. L'exploitation de ces courbes permet de visualiser et de déterminer la ou les condition(s) optimale(s) exclusivement dans le domaine expérimental en faisant varier l'ensemble des facteurs étudiés en même temps.

La stratégie suivie pour déterminer une condition optimale est de fixer un facteur et de visualiser la variation de réponse en fonction des deux autres facteurs. Comme dans notre cas deux réponses sont considérées (la somme des surfaces des HAP légers et la somme des surfaces des HAP lourds), des courbes d'iso-réponses seront tracées séparément pour chaque réponse en essayant de trouver une condition optimale commune permettant l'extraction des HAP lourds et légers en même temps.



**Figure III-13 :** Courbes d'iso-réponses de l'influence de la température et du temps d'injection sur la réponse avec le temps de pressurisation fixe à 4,5 min pour les HAP (a) lourds et (b) légers.

A titre d'exemple, les courbes d'iso-réponse de l'influence de la température et du temps d'injection sur la réponse avec le temps de pressurisation fixe à 4,5 min sont présentées dans la Figure III-13 pour les HAP légers et lourds. Dans le cas des HAP lourds les courbes montrent une faible variation de la réponse expérimentale en fonction de la température lorsque le temps d'injection est inférieur à 0,3 min. En revanche pour un temps de pressurisation de 0,6 min, la réponse varie fortement en fonction de la température et présente un maximum à une température entre 80 et 140°C. Cependant, pour les HAP légers pour un temps de pressurisation de 0,6 min, la réponse présente un maximum à 50°C et puis diminue en fonction de la température pour atteindre un

minimum entre 80 et 180°C. Ceci peut être dû à un problème de perte des HAP légers durant les étapes de chauffage ou de pressurisation.

Après étude de plusieurs courbes d'iso-réponses et des tests de conditions potentiellement optimales, il n'y avait pas de conditions optimales permettant d'extraire à la fois les HAP légers et lourds du fait que : (i) les HAP lourds ne se désorbent pas à faible température (optimale pour les légers) et (ii) un problème de fuite dans les flacons sertis des HAP légers à des températures supérieures nécessaires pour désorber les HAP lourds.

Malgré ces résultats, il reste intéressant de développer la méthode pour une plus large gamme de HAP légers et lourds en utilisant des flacons mieux sertis ou des traceurs d'extraction.

## 2.3. Protocole d'extraction des HAP de l'eau

### 2.3.1. Choix de la méthode d'extraction

En raison de leur hydrophobicité et de leur faible solubilité dans l'eau, les HAP sont présents dans l'eau à des concentrations de l'ordre de quelques nanogrammes par litre. Par conséquent, des procédures de préconcentration sont nécessaires pour leur analyse dans une telle matrice. Les techniques adaptées à l'extraction des HAP de l'eau sont nombreuses parmi lesquelles l'extraction liquide-liquide (Liquid-liquid Extraction, LLE), l'extraction sur phase solide (Solid Phase Extraction, SPE), la micro-extraction sur phase solide (solid-phase microextraction, SPME), l'extraction par sorption sur barreau magnétique (Stir bar sorptive extraction, SBSE) etc.

En raison des taux de récupération élevés obtenus, des hauts facteurs de concentration et de la faible consommation de solvant, la SPE est la plus utilisée pour l'extraction des HAP de l'eau [576]–[580]. Par exemple, deux méthodes de l'United States Environmental Protection Agency (US EPA), les méthodes 525.2 et 3535, décrivent l'utilisation d'un protocole par SPE pour la détermination de composés organiques tels que les HAP à des taux de l'ordre de microgrammes par litre à partir d'échantillons aqueux [581], [582].

Les HAP sont des composés organiques apolaires, ainsi, une phase stationnaire de polarité similaire facilitera la rétention et l'extraction. La phase stationnaire utilisée pour l'extraction des HAP de l'eau est la silice greffée de groupes apolaires d'octadécyle (phase inverse C18) qui présente les meilleures performances d'extraction par rapport aux différentes phases polymériques et à base de carbone [583], [584].

Les conditions d'extraction sont choisies en se basant sur des études précédentes menées par Ma et al., 2010 et Kouzayha et al., 2011 sur l'extraction des HAP par SPE des matrices aqueuses [580], [585]. Le protocole sélectionné (Ch, II, 3.2) est ensuite validé et appliqué pour la détermination de la concentration des HAP dans l'eau après récupération suite aux étapes de dopage et de désorption.

### 2.3.2. Validation du protocole

La méthode d'extraction des HAP de l'eau par SPE est validée en termes de linéarité, limites de détection et de quantification, fidélité et justesse sur de l'eau dopée à une concentration de 100 ng/L pour les HAP d'intérêts.

- Validation instrumentale : linéarité, LD et LQ

La validation instrumentale en termes de linéarité, LD et LQ est réalisée comme présentée précédemment (Ch. II, 3.2.b).

- Fidélité : Répétabilité et fidélité intermédiaire

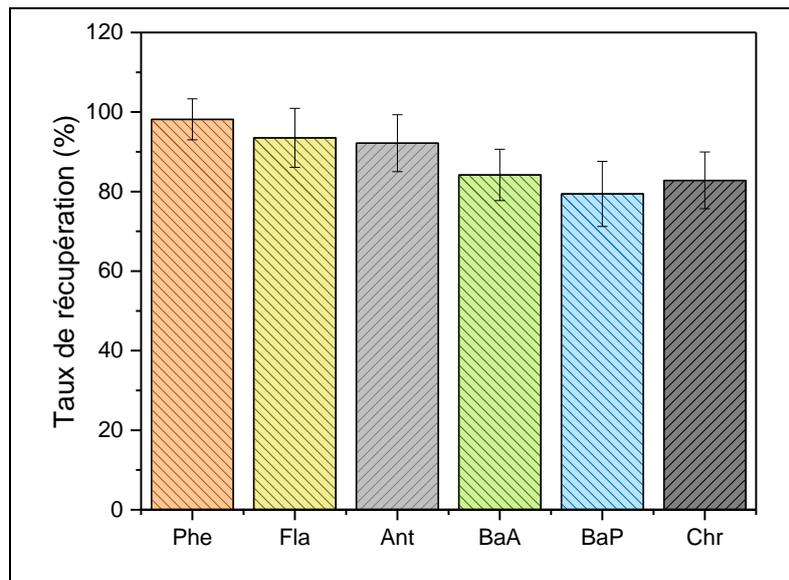
Les résultats de la répétabilité et de fidélité intermédiaire de la méthode d'extraction SPE des HAP de l'eau (Tableau III-10), sont satisfaisants avec des valeurs de RSD inférieures à 15 %.

**Tableau III-10** : Répétabilité et fidélité-intermédiaire de la méthode d'extraction SPE des HAP de l'eau dopé à 100 ng/L (RSD en %).

	Phe	Ant	Fla	BaA	Chr	BaP
Répétabilité	4,74	4,01	2,38	6,42	5,34	5,97
Fidélité-intermédiaire	6,94	7,84	5,42	9,74	8,49	10,07

- Justesse : Taux de récupération

Les taux de récupération de la méthode SPE sont vérifiés (Figure III-14) et sont compris entre 84 et 110 % pour les HAP légers et entre 73 et 98 % pour les HAP lourds.



**Figure III-14** : Taux de récupération des HAP d'intérêts (Phe, Fla, BaA et BaP) et des traceurs d'extraction (Ant et Chr) dopées dans l'eau durant les étapes d'extraction par SPE et de concentration.

Selon le taux de récupération, un facteur correctif est appliqué indépendamment pour chaque échantillon analysé.

- Blancs d'extraction et d'analyse

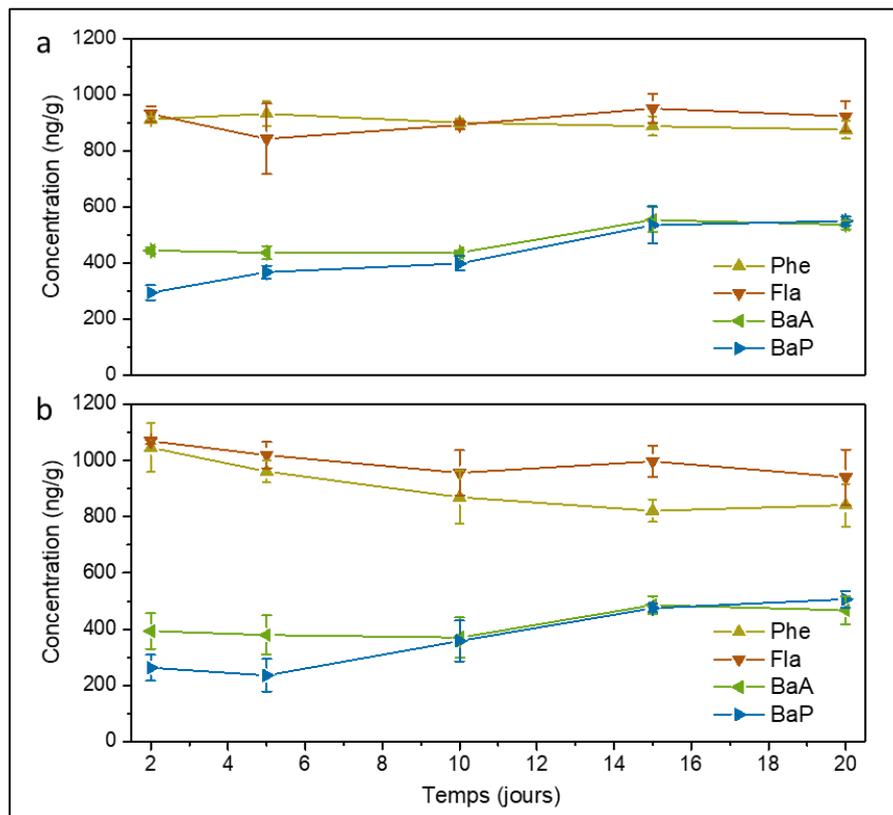
Les blancs d'extraction de l'eau non dopée en HAP ainsi que les blancs de solvants ne montrent pas la présence de HAP (concentrations inférieures à la LD).

### 3. Sorption et désorption des HAP sur les microplastiques

Après le développement des protocoles analytiques pour la détermination des HAP dans le PE et dans l'eau, l'interaction entre les HAP et les plastiques est considérée. Ainsi, la cinétique de sorption des HAP est établie ainsi que la compétition entre les HAP. L'effet de la formulation et de la forme du matériau plastique sur la sorption des HAP est pris en compte ainsi que l'effet du degré de photodégradation sur la sorption et désorption des HAP du PE.

#### 3.1. Cinétique de sorption

L'accumulation des HAP sur les plastiques s'effectue de manière pseudo-linéaire avec le temps, jusqu'à atteindre l'équilibre thermodynamique [441]. Afin de déterminer le temps nécessaire pour atteindre cet équilibre, la cinétique de sorption des HAP est suivie entre 2 et 20 jours sur le PENF sous forme de granulé et de broyat. L'évolution de la concentration des HAP sorbés dans le PE en fonction du temps est présentée dans la Figure III-15.



**Figure III-15** : Cinétique de sorption des HAP sur le PENF sous forme de (a) granulés et (b) broyat. La quantité de PE est de 1 g placée dans 950 mL d'eau contenant des HAP à une concentration de 1 µg/L pour les HAP légers (Phe et Fla) et 0,5 µg/L pour les HAP lourds (BaA et BaP).

Dans le cas du PENF sous forme de granulés : pour les HAP légers (Phe et Fla), l'équilibre est atteint rapidement et la concentration maximale d'environ 900 ng/g est obtenue au bout de 2 jours alors que dans le cas des HAP lourds (BaA et BaP), les concentrations augmentent en fonction du temps jusqu'à un palier et une concentration constante d'environ 500 ng/g après 16 jours d'incubation.

Dans le cas du PENF sous forme de broyat : les concentrations maximales des HAP légers sont atteintes rapidement au bout de 2 jours mais ces concentrations semblent diminuer légèrement en

fonction du temps avec l'augmentation de la concentration des HAP lourds à cause de la compétition entre les HAP pour les sites d'adsorption. Globalement et pour les quatre HAP, l'équilibre est atteint au bout de 16 à 20 jours.

Le temps d'incubation choisi pour la suite de l'étude est ainsi de 20 jours ce qui correspond à l'équilibre de partage pour les quatre HAP dans les PENF granulé et broyat. Ce temps est aussi appliqué pour le PE Cosph présentant des épaisseurs inférieures (180  $\mu\text{m}$ ) à celles des broyats (épaisseur 200  $\mu\text{m}$ ) et granulés (diamètre entre 1 et 2 mm) et qui aura de ce fait un temps d'équilibre plus court. Ce temps est aussi retenu pour les PE exposés aux UV qui présentent des taux de cristallinité plus grands que ceux non exposés aux UV et ainsi des durées pour atteindre l'équilibre plus courtes [586].

Les résultats obtenus à partir de ces cinétiques sont en accord avec ceux estimés à partir des coefficients de diffusion (D) des HAP dans le LDPE déterminés par Rusina et al., 2010 [587]. Par exemple, dans le cas du PE sous forme de broyat avec une épaisseur de 100  $\mu\text{m}$  (épaisseur du film 200  $\mu\text{m}$  divisée par deux car la diffusion se produit des deux côtés), pour le Phe ( $\log D = -12,45 \text{ m}^2/\text{s}$ ), le temps d'équilibre estimé est de 8 heures alors que pour le BaP ( $\log D = -13,72 \text{ m}^2/\text{s}$ ), le temps d'équilibre estimé est de 7 jours.

### 3.2. Compétition de sorption des HAP

La sorption de POP dans les débris plastiques est généralement évaluée pour des polluants individuels ou pour des mélanges de polluants à des concentrations constantes. Cependant, dans l'environnement, les POP sont présents dans des mélanges complexes et dans des proportions qui peuvent varier d'un site à un autre. Par conséquent, les polluants organiques peuvent se sorber sur les plastiques simultanément ce qui affecte le taux de sorption et éventuellement le transport de ces polluants et leur désorption dans l'eau de mer ou les organismes marins.

La compétition de sorption des polluants organiques est largement décrite dans le cas de l'adsorption sur les sites spécifiques des sols et sédiments mais peu d'études décrivent la compétition dans le cas de l'adsorption et de l'absorption dans les débris plastiques [450], [588]–[591].

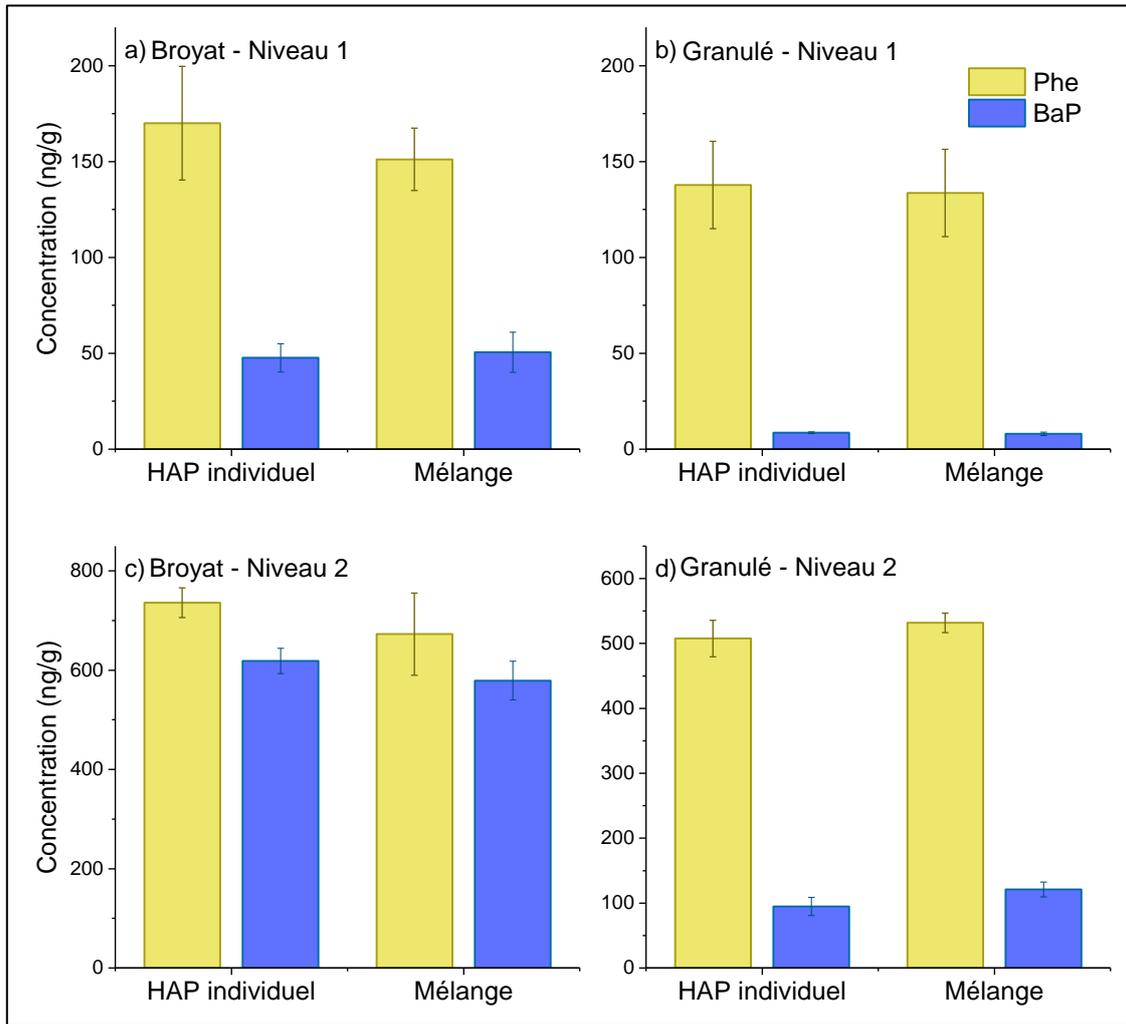
Il est évident qu'il est expérimentalement difficile d'étudier la sorption de mélanges de POP complexes. Néanmoins, dans un premier temps, il apparaît intéressant d'évaluer s'il existe une compétition entre les HAP légers et lourds qui peut modifier les proportions de HAP sorbés dans les plastiques à l'équilibre. Pour cela, le Phe (léger) et le BaP (lourd) sont rajoutés dans 950 mL d'eau individuellement ou en mélange avec 1 g de PENF sous forme de granulés ou de broyats à deux niveaux de concentrations :

- niveau 1 : Phe à 0,2  $\mu\text{g}/\text{L}$  et BaP à 0,05  $\mu\text{g}/\text{L}$
- niveau 2 : Phe à 1  $\mu\text{g}/\text{L}$  et BaP à 0,5  $\mu\text{g}/\text{L}$

Les concentrations de Phe et de BaP individuels et en mélange sorbés sur les plastiques sont présentés dans la Figure III-16.

Si on considère par exemple le cas du PENF sous forme de broyat dopé avec les faibles concentrations dans la Figure III-16(a), les concentrations de Phe sorbé sur le PE individuellement et en présence de BaP sont du même ordre de grandeur. Ceci implique qu'il n'y a pas d'effet de la présence de BaP sur la sorption de Phe dans ces conditions de concentration. De la même façon, les

concentrations de BaP sorbé sur le PE individuellement et en présence de Phe sont semblables soulignant l'effet négligeable de la présence du Phe sur la sorption de BaP.



**Figure III-16** : Concentrations de Phe et de BaP sorbés individuellement ou en mélange sur le PENF sous forme de granulés et de broyat à deux niveaux de concentration. Niveau 1 : Phe à 0,2 µg/L et BaP à 0,05 µg/L ; Niveau 2 : Phe à 1 µg/L et BaP à 0,5 µg/L.

De la même façon, aucun effet de compétition marqué pour la sorption de Phe et de BaP n'est observé dans le cas des granulés dopés avec le niveau 1 de concentration de HAP et des granulés et broyats dopés avec le niveau 2 de concentration.

En revanche dans une étude réalisée par Bakir et al., 2012, la sorption compétitive de Phe et de DDT a été mise en évidence sur du HDPE et du PVC. Selon les auteurs, pour des fortes concentrations (entre 0,8 et 3,1 µg/g de plastique), le DDT a un effet antagoniste sur la sorption de Phe alors que le Phe n'a pas d'effet sur la sorption de DDT. Cet effet a été attribué au caractère plus hydrophobe du DDT ( $\log k_{ow} = 6,2$ ) par rapport à BaP ( $\log k_{ow} = 6,0$ ) qui confère au DDT une affinité supérieure aux plastiques par rapport à BaP [592], [593]. Dans notre cas, la différence d'hydrophobicité entre les HAP étant moindre et les concentrations utilisées plus faibles, il est logique qu'aucun effet de BaP sur la sorption de Phe ne soit mesurable et vice versa.

Néanmoins, il serait intéressant dans de futurs travaux d'évaluer la compétition de sorption entre diverses familles de POP sur les débris plastiques marins de différentes compositions et présentant des

degrés de photodégradation variables.

### 3.3. Effet de la formulation et de la forme du PE sur la sorption

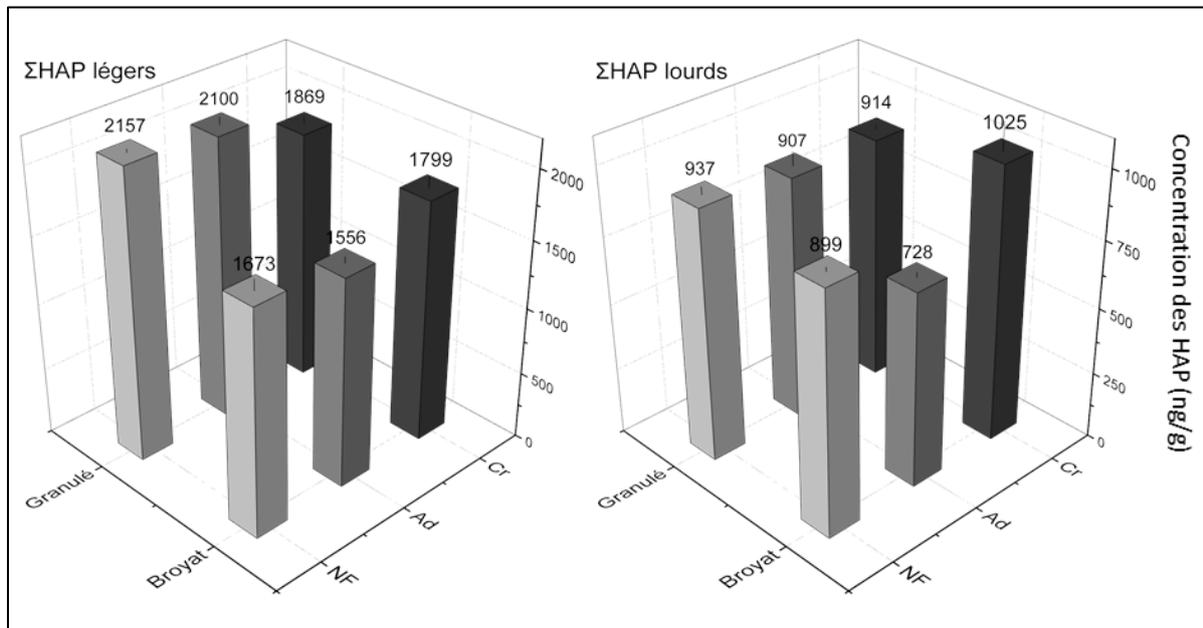
La sorption des HAP sur le PE est évaluée en fonction de sa forme (granulés et broyats) et de sa formulation (non formulé, additivé et additivé avec craie) en incubant pendant 20 jours chaque ensemble forme-formulation dans des bouteilles indépendantes remplies d'eau dopée avec les quatre HAP sélectionnés. Les résultats des concentrations des quatre HAP dans les PE sont présentées dans le Tableau III-11.

**Tableau III-11** : Concentrations des HAP dans les PE en fonction de leur formulation (PENF, PEAd et PECr) et forme (granulés et broyats) après l'étape de sorption.

	Granulés				Broyats			
	Phe	Fla	BaA	BaP	Phe	Fla	BaA	BaP
PENF	1042,8	1114,5	520,0	417,0	776,1	897,2	449,6	449,1
PEAd	1022,5	1077,0	461,8	445,3	758,0	797,9	357,3	370,2
PECr	872,3	996,4	499,3	414,4	830,4	968,8	552,7	472,8

Ces premiers résultats montrent que les concentrations de HAP sorbés sur les PE sont presque équivalentes entre le Phe et le Fla ainsi qu'entre le BaA et le BaP. Par suite pour simplifier, les résultats pour le Phe et le Fla seront présentés comme la somme des HAP légers et ceux du BaA et BaP seront présentés comme la somme des HAP lourds.

La somme des concentrations des HAP légers et la somme des concentrations des HAP lourds en fonction de la forme et de la formulation des PE sont présentées dans la Figure III-17.



**Figure III-17** : Somme des concentrations des HAP légers et somme des concentrations des HAP lourds en ng/g de PE en fonction de la forme et formulation de PE non exposés aux UV (n = 6).

Sur la Figure III-17, il est possible de noter que la forme des échantillons de plastique semble influencer les quantités de HAP dans le PENF et le PEAd. En effet les sommes des concentrations des

HAP légers et lourds dans le cas du PENF et PEAd sont plus grandes dans les granulés par rapport aux broyats. Cependant, les quantités de HAP légers et lourds dans les PECr ne sont pas significativement différentes entre les broyats et les granulés.

Ces résultats sont corrélés aux taux de cristallinité des PE déterminés dans la partie 1.2. Il est important de rappeler que le PE semi-cristallin est formé de deux phases : (i) une phase amorphe dans laquelle les chaînes polymériques sont repliées aléatoirement et (ii) une phase cristalline dans laquelle les chaînes de polymères s'empilent régulièrement sous forme de plis et forment des lamelles [29], [30]. Ainsi, ce taux de cristallinité correspond à la proportion cristalline du plastique par rapport à la phase amorphe.

De façon générale, la sorption de composés organiques sur les plastiques se produit selon deux mécanismes : (i) l'adsorption en surface et (ii) l'absorption dans la partie amorphe [452]. Ainsi, le taux de cristallinité du matériau plastique peut directement affecter la sorption des polluants organiques.

Pour les PENF et PEAd, les taux de cristallinité des granulés sont inférieurs à ceux des broyats avec respectivement 63 et 62 % pour les granulés et 65 et 70 % pour les broyats. De ce fait, les granulés de ces PE contiennent une proportion supérieure de zones amorphes permettant l'absorption et l'accumulation d'une quantité supérieure de HAP. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux d'une étude réalisée par Yao et al., 2021 sur l'effet de la cristallinité et de la morphologie des microplastiques de PE sur la sorption du phtalate de dibutyle. En effet, les auteurs ont aussi noté que la capacité de sorption la plus élevée était obtenue lorsque le taux de cristallinité des microplastiques de PE était le plus faible [586].

Dans le cas du PECr, même avec la différence significative du taux de cristallinité entre les granulés (61 %) et les broyats (55 %), il n'y a pas de différences significatives des quantités de HAP légers et lourds sorbés sur cette formulation en fonction de sa forme. Ceci suggère qu'il y a des facteurs, autres que la cristallinité, potentiellement liés à la présence de la charge minérale qui peuvent affecter la sorption des HAP dans cette formulation. D'où plus d'études doivent être réalisées sur cette formulation afin de mieux comprendre l'effet de la forme sur la sorption des HAP.

Par ailleurs, des observations peuvent être faites sur l'effet de la formulation pour des échantillons de PE de forme identique (granulés ou broyat).

En effet, pour les granulés, la somme des concentrations des HAP légers est identique pour les PENF et PEAd et est d'environ 11 à 13 % plus faible pour le PECr. Comme les granulés de PENF, PEAd et PECr présentent des taux de cristallinité semblables (entre 61 et 63 %), la différence de la quantité de HAP sorbés peut être attribuée à la présence de 15 % de charge minérale ( $\text{CaCO}_3$ ) dans le PECr et par suite à 15 % moins de PE dans lequel les HAP légers s'absorbent. La somme des concentrations des HAP lourds est similaire pour les granulés de ces trois formulations. Ceci est peut-être dû à l'hydrophobicité des HAP lourds par rapport aux légers (coefficients de partage PE-Eau sont supérieurs pour les HAP lourds, Choi et al., 2013) qui ont tendance à s'accumuler plus sur le PE que de rester dans l'eau [594]. D'autres part, la sorption des HAP lourds se produit potentiellement plus par adsorption en surface que par absorption dans le cœur du plastiques (coefficients de diffusion dans le PE des HAP lourds sont plus faibles que ceux des légers, Rusina et al., 2010), raison pour laquelle ils peuvent être moins affectés par le degré de cristallinité [587].

Pour les broyats, la sorption se fait à la fois pour les HAP légers et lourds selon l'ordre suivant : PECr qui a accumulé le plus de HAP, PENF et ensuite PEAd qui a accumulé le moins de HAP. Ceci correspond aux taux de cristallinité croissants de ces PE : PECr de 55 %, PENF de 65 % et PEAd de 70 %.

### 3.4. Sorption et désorption des HAP des MPs photodégradés

L'effet de la photodégradation sur la sorption et désorption des HAP est évalué sur les différents échantillons de PE maintenus à l'obscurité et exposés aux UV pendant 1000 heures en SEPAP 12/24. Les échantillons de PE sous forme de granulés, broyats et microsphères sont exposés aux UV en monocouche dans une boîte de pétri placée dans l'enceinte de vieillissement. Ainsi, les échantillons de PE avant et après exposition présentent la même distribution granulométrique.

Dans un premier temps, la sorption est réalisée en incubant les PE de caractéristiques différentes pendant 20 jours dans des bouteilles indépendantes remplies d'eau dopée avec les quatre HAP sélectionnés. La proportion PE/eau durant l'étape de sorption est un gramme de PE par litre d'eau. La concentration finale des HAP dans la bouteille est de 1 µg/L pour les HAP légers (Phe et Fla) et 0,5 µg/L pour les HAP lourds (BaA et BaP).

Les conditions pour les trois formulations de PE (non formulé, additivé et additivé avec craie) sont : (i) granulés à l'obscurité, (ii) granulés exposés aux UV, (iii) broyat à l'obscurité et (iv) broyat exposé aux UV. La sorption et désorption des HAP sont aussi déterminées dans le cas du PE Cospheric exposé ou pas aux UV.

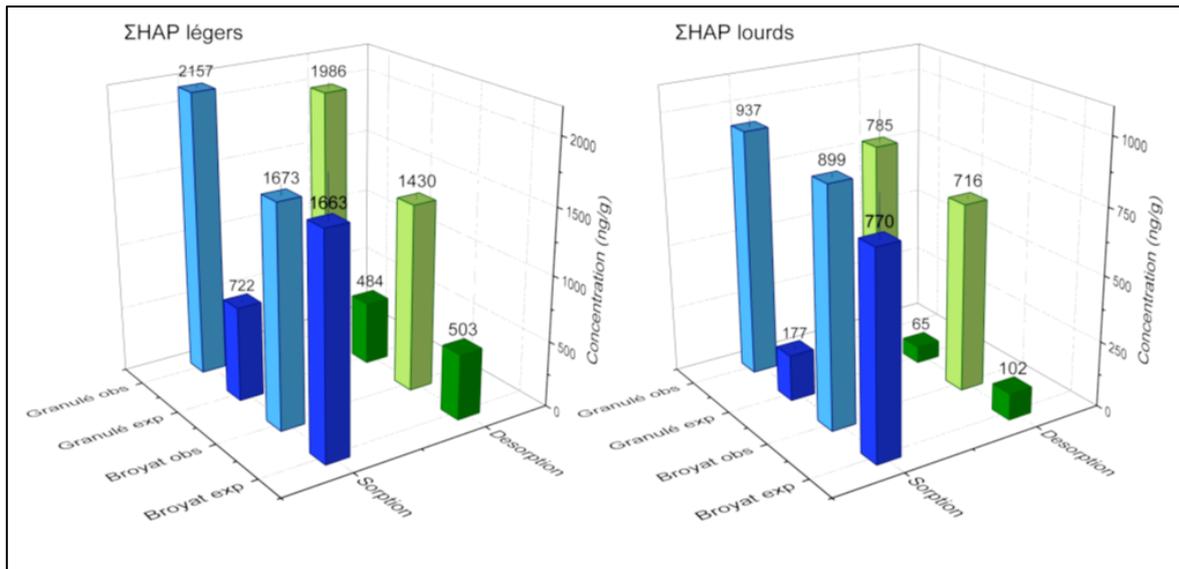
La désorption des HAP est mise en place en incubant 300 mg de PE récupérés après dopage dans un litre d'eau ultrapure sans HAP. L'équilibre est ainsi déplacé ce qui peut conduire, dans certain cas, à la désorption des HAP du PE vers l'eau.

Des duplicats de bouteilles sont incubés par conditions que ce soit pour l'étape de sorption ou de désorption et des triplicats d'extraction sont réalisés par bouteille. Les résultats (moyenne des n = 6 extractions) sont présentés en tant que sommes des concentrations des HAP légers (Phe et Fla) et la somme des concentrations des HAP lourds (BaA et BaP) par formulation de PE.

L'extraction et la quantification des HAP dans l'eau est réalisée après dopage et désorption sur les eaux récupérées séparément des duplicats de bouteilles (n = 2 des duplicats de bouteilles incubées par conditions). L'extraction des parois en verre des bouteilles est aussi réalisée afin de compléter le bilan de masse des HAP dans le système fermé. Le bilan global des HAP est supérieur à 77 % pour les diverses bouteilles incubées. Les concentrations des HAP indépendants dans le PE, dans l'eau et sur les parois de la bouteilles des diverses conditions ainsi que les bilans de masse sont présentés en annexe 3.

#### 3.4.1. PE non formulé

Les résultats des concentrations de HAP pour le PE non formulé après les étapes de sorption et de désorption selon les conditions de formes et d'exposition aux UV sont présentés dans la Figure III-18.



**Figure III-18** : Sommes des concentrations des HAP légers et des HAP lourds en ng/g dans le PE non formulé en granulé et broyat, exposé (exp) ou non aux UV (obs), après les étapes de sorption et de désorption.

Dans le cas du PENF granulé à l'obscurité, les concentrations de HAP légers et lourds dans le PE après le dopage sont respectivement d'environ 2157 et 937 ng/g. Lorsque les granulés de PENF sont exposés aux UV, ces concentrations diminuent fortement pour les HAP légers et lourds avec des valeurs respectivement égales à 722 et 177 ng/g. Alors que la photodégradation des plastiques et leur fragmentation augmentent la surface spécifique et par conséquent la sorption, ceci n'est pas le facteur prépondérant dans ce cas. La formation de groupements hydroxyles et carbonyles en surface (épaisseur limitée à quelques dizaines de microns [224], [230]), comme démontré précédemment en analyse infrarouge (1.1), la rend moins hydrophobe et de ce fait moins sujette à l'adsorption des HAP hydrophobes et à leur absorption par la suite [462]. Par ailleurs, ce comportement est aussi attribué à l'augmentation du taux de cristallinité des granulés de PENF de 63 à 81 % après exposition aux UV ce qui diminue la quantité de HAP absorbée au sein des granulés.

La diminution de la quantité de composés organiques sorbés sur les plastiques exposés aux UV a été aussi montré dans des études antérieures réalisées par Hüffer et al., 2018 et Müller et al., 2018. En comparant la sorption de composés organiques entre des particules de PS exposés ou pas aux UV, les auteurs ont remarqué une baisse des coefficients de sorption sur le PS photodégradé [241], [462]. Cependant dans l'étude effectuée par Müller et al., 2018, la photodégradation des granulés de PP non additivé n'avait pas un effet sur la sorption des BTEX (Benzène, Toluène, Éthylbenzène et Xylènes) et des éthers de carburants. Comme le PP utilisé dans l'étude mentionnée ne contenait pas de stabilisant UV, la différence du comportement des granulés de PENF et de PP vis-à-vis les composés organiques hydrophobes est probablement attribuable au temps d'exposition aux UV plus long dans notre étude [241].

La quantification des HAP dans l'eau ainsi que sur les parois de la bouteille est réalisée et les résultats sont présentés dans le Tableau III-12. Les HAP ne sont pas détectés ni dans l'eau ni sur les parois de la bouteille dans le cas des granulés de PENF à l'obscurité. Alors que pour les granulés de PENF exposés aux UV, les concentrations des HAP dans l'eau sont respectivement égales à 432 et 42 ng/L pour les HAP légers et lourds et les quantités adsorbées sur les parois des bouteilles sont

respectivement de 743 et 714 ng (Tableau III-12(a)). Ces résultats permettent de compléter le bilan de masse de la répartition des HAP dans le système PE - eau - parois de bouteille.

**Tableau III-12** : Sommes des concentrations des HAP légers et des HAP lourds dans l'eau et sur les parois de la bouteille : cas du PE non formulé sous forme de granulés, exposés (exp) ou pas aux UV (obs), après les étapes de (a) sorption et de (b) désorption (n = 2).

	a) Sorption			
	obs (t <sub>0</sub> )		exp (t <sub>1000</sub> )	
	Σ HAP légers	Σ HAP lourds	Σ HAP légers	Σ HAP lourds
Eau (ng/L)	n.d.	n.d.	432 ± 39	42 ± 7
Parois (ng)	n.d.	n.d.	743 ± 89	714 ± 75
	b) Désorption			
	obs (t <sub>0</sub> )		exp (t <sub>1000</sub> )	
	Σ HAP légers	Σ HAP lourds	Σ HAP légers	Σ HAP lourds
Eau (ng/L)	55 ± 4	34 ± 5	70 ± 10	27 ± 6
Parois (ng)	n.d.	41 ± 8	n.q.	n.q.

Durant l'étape de désorption, Figure III-18, les granulés de PENF à l'obscurité désorbent environ 10 % des HAP totaux alors que les granulés exposés aux UV désorbent environ 39 %. Cette désorption des HAP résulte de deux phénomènes. Le premier est lié à une modification des proportions PE/Eau qui changent en faveur de l'eau entre les étapes de sorption et de désorption, ce qui favorise le relargage des HAP des granulés de PE vers l'eau pour établir un nouvel équilibre. Le second phénomène est induit par l'exposition des granulés aux UV, qui présentent alors une surface moins hydrophobe que les granulés non exposés et qui conduit à une moins bonne rétention des HAP adsorbés à leur surface.

Ceci est confirmé par les analyses des HAP désorbés dans l'eau par SPE et adsorbés aux parois des bouteilles qui montrent que les quantités relatives de HAP désorbés sont supérieures après exposition aux UV (Tableau III-12(b)). En effet, la somme des quantités des HAP désorbés du PENF granulés à l'obscurité est de 126 ng (55 ng/L x 0,95 L + 34 ng/L x 0,95 L + 41 ng) pour une quantité de HAP totaux présente dans le PE après dopage d'environ 928 ng (légers 2157 ng/g x 0,3 + lourds 937 ng/g x 0,3). Cependant celle des HAP désorbés du PENF granulé exposé aux UV est de 92 ng (70 ng/L x 0,95 L + 27 ng/L x 0,95 L) pour une quantité totale de HAP présente dans le PE après dopage d'environ 270 ng (légers 722 ng/g x 0,3 + lourds 177 ng/g x 0,3).

Dans le cas des broyats de PENF, Figure III-18, les PE exposés aux UV sorbent légèrement moins de HAP, notamment lourds, que les PE à l'obscurité. La concentration des HAP lourds diminue de 899 à 770 ng/g entre les broyats de PE à l'obscurité et ceux exposés aux UV. D'autre part, Les concentrations de HAP légers ne sont pas significativement différentes et sont de 1673 et 1663 ng/g respectivement pour les broyats de PE à l'obscurité et ceux exposés aux UV. Même si là aussi, le taux de cristallinité des broyats du PENF augmente de 65 à 81 % après exposition aux UV, cette augmentation n'entraîne pas une diminution significative de la quantité de HAP absorbé dans le cœur du PE. Ceci peut être dû dans le cas du broyat à l'augmentation de la surface spécifique et des sites d'adsorption des HAP en surface à cause de la photodégradation. Durant l'exposition aux UV, la surface du PE (broyat et granulé) est vieillie et présente en effet des fissures et des fractures [147], [248]. Les broyats ayant, même avant

exposition aux UV, une surface spécifique supérieure à celle des granulés du fait de leur plus petite taille, verront leur surface spécifique augmentée encore plus après exposition aux UV. Ceci peut, par augmentation de la quantité de HAP adsorbés en surface, compenser la perte des HAP absorbés par le cœur du PE à cause de la cristallinité. Par ailleurs, les broyats ( $A_{1712}/A_{2916} = 0,14$ ) ont un indice carbonyle en surface inférieur à celui des granulés ( $A_{1712}/A_{2916} = 0,31$ ) pour le même temps d'exposition aux UV, ce qui rend la surface des broyats plus hydrophobe que celle des granulés et par la suite plus sujette à l'adsorption des HAP hydrophobes.

Pour les broyats de PENF non exposés, les concentrations des HAP dans l'eau après le dopage sont respectivement égales à 121 et 14 ng/L pour les HAP légers et lourds et les quantités adsorbées sur les parois des bouteilles sont respectivement égales à 73 et 31 ng (Tableau III-13(a)). Ces quantités sont du même ordre de grandeur pour les broyats de PENF exposés aux UV surtout pour les HAP légers. Pour le PENF broyats exposés, les concentrations des HAP dans l'eau sont de 137 et 26 ng/L respectivement pour les HAP légers et lourds et les quantités adsorbées sur les parois des bouteilles sont de 85 et 42 ng respectivement pour les HAP légers et lourds.

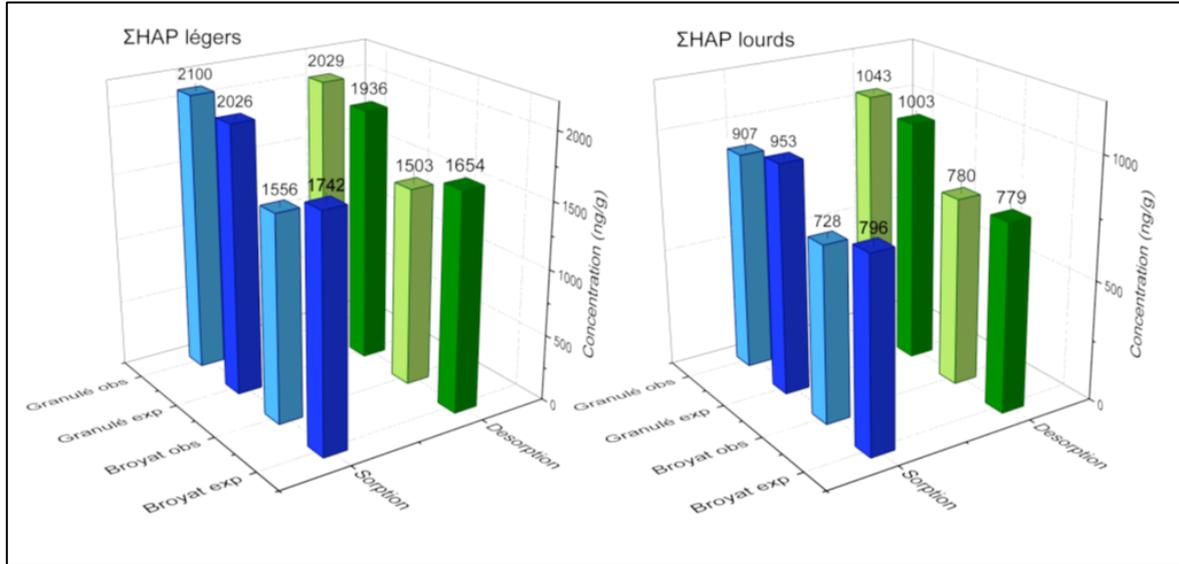
**Tableau III-13** : Sommes des concentrations des HAP légers et des HAP lourds dans l'eau et sur les parois de la bouteille : cas du PE non formulé sous forme de broyat, exposé (exp) ou pas aux UV (obs), après les étapes de (a) sorption et de (b) désorption ( $n = 2$ ).

	a) Sorption			
	obs ( $t_0$ )		exp ( $t_{1000}$ )	
	$\Sigma$ HAP légers	$\Sigma$ HAP lourds	$\Sigma$ HAP légers	$\Sigma$ HAP lourds
Eau (ng/L)	121 ± 17	14 ± 2	137 ± 24	26 ± 3
Parois (ng)	73 ± 25	31 ± 10	85 ± 12	42 ± 5
	b) Désorption			
	obs ( $t_0$ )		exp ( $t_{1000}$ )	
	$\Sigma$ HAP légers	$\Sigma$ HAP lourds	$\Sigma$ HAP légers	$\Sigma$ HAP lourds
Eau (ng/L)	40 ± 6	22 ± 5	181 ± 23	23 ± 3
Parois (ng)	19 ± 7	28 ± 14	65 ± 6	177 ± 14

Même si dans l'étape de sorption il n'y a pas une différence marquante entre les quantités de HAP sorbés dans les broyats qu'ils soient exposés ou pas aux UV, l'effet de la photodégradation est plus significative dans l'étape de désorption (Figure III-18). En effet, le broyat non exposé désorbe respectivement 14 et 20 % de HAP légers et lourds alors que le broyat exposé aux UV désorbe respectivement environ 70 et 86 %. Même si le broyat exposé aux UV présente théoriquement une surface spécifique supérieure au broyat à l'obscurité, cette surface est moins hydrophobe que celle du broyat à l'obscurité. Par suite quand l'équilibre PE/eau se déplace, la surface du PE broyat exposé aux UV désorbe plus de HAP. Ceci est confirmé par les analyses des HAP désorbés dans l'eau par SPE et adsorbés aux parois des bouteilles. La somme des quantités des HAP désorbés du PENF broyat à l'obscurité est de 106 ng ( $40 \text{ ng/L} \times 0,95 \text{ L} + 22 \text{ ng/L} \times 0,95 \text{ L} + 19 \text{ ng} + 28 \text{ ng}$ ) pour une quantité totale de HAP présente dans le PE après dopage d'environ 771 ng (légers  $1673 \text{ ng/g} \times 0,3 +$  lourds  $899 \text{ ng/g} \times 0,3$ ) alors que celle des HAP désorbés du PENF broyat exposé aux UV est de 436 ng ( $181 \text{ ng/L} \times 0,95 \text{ L} + 23 \text{ ng/L} \times 0,95 \text{ L} + 65 \text{ ng} + 177 \text{ ng}$ ) pour une quantité totale de HAP présente dans le PE après dopage d'environ 730 ng (légers  $1663 \text{ ng/g} +$  lourds  $770 \text{ ng/g}$ ).

3.4.2. PE additivé

Les résultats des concentrations de HAP pour le PE additivé après les étapes de sorption et de désorption selon la forme des échantillons et les conditions d'exposition aux UV précédemment mentionnées sont présentés dans la Figure III-19.



**Figure III-19 :** Sommes des concentrations des HAP légers et des HAP lourds en ng/g dans le PE additivé en granulé et broyat, exposé ou non aux UV, après les étapes de sorption et de désorption.

De façon générale pour les PEAd granulé et broyat, il n'y a pas d'effet significatif de la photodégradation sur la sorption des HAP légers et lourds avec des valeurs de concentrations en HAP légers et lourds assez proches. Ceci est attribuable à la présence d'additifs (anti-oxydant et anti-UV) dans cette formulation qui permet de stabiliser le PE et de minimiser la photodégradation comme précédemment remarqué selon le degré d'oxydation (1.1). De plus, au-delà de la faible oxydation en surface des échantillons de PEAd au cours de leur exposition, il est à noter que les taux de cristallinité de ces PE avant et après exposition aux UV ne varient pas énormément. En effet, ces taux de cristallinité augmentent légèrement de 62 à 65 % et de 70 à 73 % respectivement pour les granulés et les broyats. De ce fait, ces phénomènes justifient pleinement qu'aucun effet significatif de la photodégradation sur la sorption des HAP.

Des résultats similaires sont obtenus pour le phénomène de désorption, avec un faible impact de l'exposition aux UV. Ceci se justifie de la même façon que pour le phénomène de sorption, c'est-à-dire faible oxydation et faible modification du taux de cristallinité des échantillons de PE formulés.

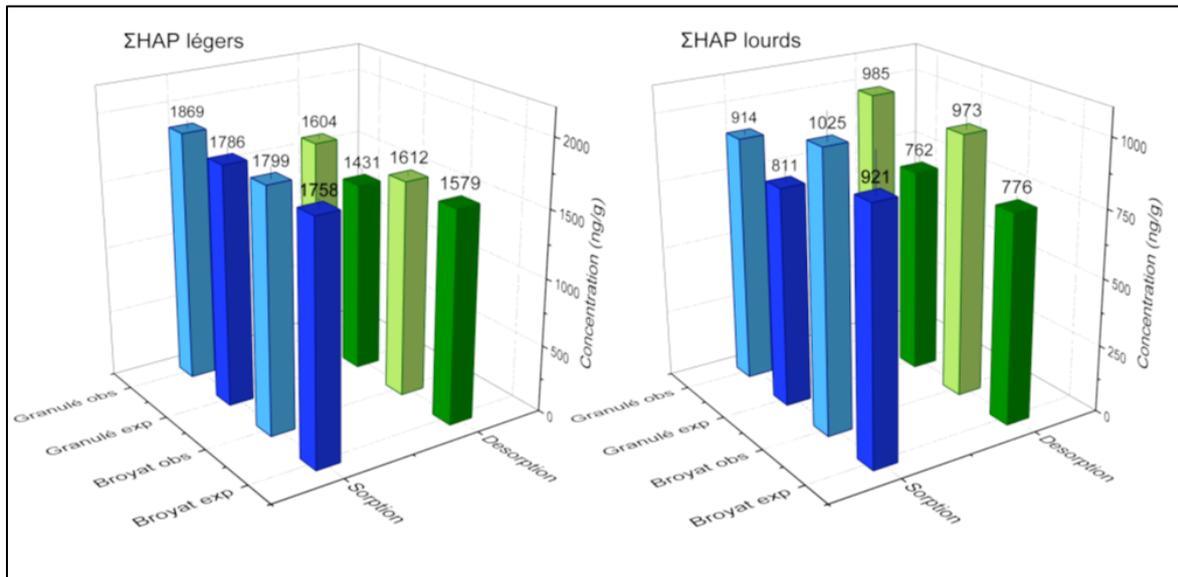
En ce qui concerne la détermination des HAP dans l'eau et sur les parois de la bouteille, les HAP ne sont pas détectés ni après la sorption ni après la désorption dans le cas des granulés de PEAd à l'obscurité et exposé aux UV. La quantité de HAP totaux restantes dans l'eau et les parois de la bouteille après le dopage sont de 507 et 254 ng respectivement pour les PE broyat à l'obscurité et le PE exposé (Tableau III-14). En revanche les HAP ne se sont pas désorbés vers l'eau ni adsorbés sur les parois de la bouteille de façon significative dans l'étape de désorption (les HAP légers sont détectés mais non quantifiés et les HAP lourds ne sont pas détectés).

**Tableau III-14** : Sommes des concentrations des HAP légers et des HAP lourds dans l'eau et sur les parois de la bouteille : cas du PE additivé sous forme de broyats, exposés (exp) ou non aux UV (obs), après l'étape de sorption (n = 2).

	Sorption			
	obs (t <sub>0</sub> )		exp (t <sub>1000</sub> )	
	Σ HAP légers	Σ HAP lourds	Σ HAP légers	Σ HAP lourds
Eau (ng/L)	215 ± 24	84 ± 8	88 ± 5	38 ± 4
Parois (ng)	97 ± 24	126 ± 54	60 ± 5	74 ± 21

### 3.4.3. PE additivé avec craie

Les résultats présentés dans la Figure III-20 correspondent aux concentrations de HAP dans le PE additivé avec craie après les étapes de sorption et de désorption selon les conditions de formes et d'exposition aux UV précédemment mentionnées.



**Figure III-20** : Sommes des concentrations des HAP légers et des HAP lourds en ng/g dans le PE additivé avec craie en granulés et broyat, exposé ou pas aux UV, après les étapes de sorption et de désorption.

Pour le PECr, la forme et l'exposition aux UV n'entraînent pas des différences significatives au niveau des concentrations des HAP légers qui varient entre 1758 et 1869 ng/g après le dopage. Cependant, les concentrations des HAP lourds sorbés sur les PECr exposés sont inférieures à celles sorbés sur les PECr à l'obscurité. Pour le PECr granulés, la concentration des HAP lourds diminue de 914 à 811 ng/g après exposition aux UV et pour le PECr broyat, cette concentration diminue de 1025 à 921 ng/g. Comme il n'y a pas de différence marquante entre les taux de cristallinité entre les PECr exposés ou pas aux UV ( $\pm 2\%$ ), ceci est attribué à l'état de surface. La surface est moins hydrophobe pour les PECr exposés aux UV, comme le montre le degré d'oxydation (1.1), et par suite adsorbent moins de HAP lourds, plus hydrophobes que les HAP légers pour lesquels cet effet n'est pas mis en avant.

Les analyses des HAP légers restants dans l'eau et adsorbés aux parois des bouteilles après le dopage ne montrent pas de différence significative quelles que soient les conditions et présentent des quantités aux alentours de 140 ng. En revanche, les HAP lourds sont détectés mais pas quantifiés après

le dopage des PECr broyat et granulé à l'obscurité mais ils présentent des quantités aux alentours de respectivement 72 et 52 ng après le dopage des PECr granulés et broyats exposés aux UV.

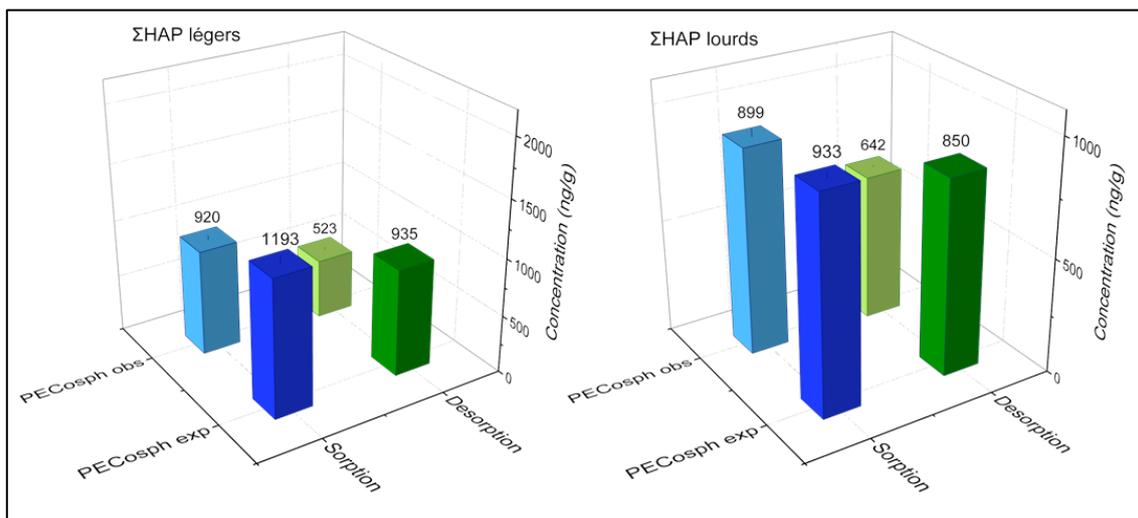
**Tableau III-15** : Sommes des concentrations des HAP légers et des HAP lourds dans l'eau et sur les parois de la bouteille : cas du PE additivé avec craie sous forme de (a) granulés et (b) broyats, exposés (exp) ou non aux UV (obs), après l'étape de sorption (n = 2).

	a) Granulés - Sorption			
	obs (t <sub>0</sub> )		exp (t <sub>1000</sub> )	
	Σ HAP légers	Σ HAP lourds	Σ HAP légers	Σ HAP lourds
Eau (ng/L)	82 ± 9	n.q.	104 ± 12	15 ± 2
Parois (ng)	64 ± 28	n.q.	46 ± 15	58 ± 8
	b) Broyats - Sorption			
	obs (t <sub>0</sub> )		exp (t <sub>1000</sub> )	
	Σ HAP légers	Σ HAP lourds	Σ HAP légers	Σ HAP lourds
Eau (ng/L)	141 ± 12	n.q.	132 ± 11	11 ± 2
Parois (ng)	15 ± 2	n.q.	24 ± 7	42 ± 13

En ce qui concerne la désorption, dans le cas du PECr il n'y a pas d'effet marquant de l'exposition aux UV sur la concentration de HAP finale restante dans le PE. Ainsi, les HAP ne se sont pas désorbés vers l'eau ni adsorbés sur les parois de la bouteille de façon significative dans l'étape de désorption (les HAP sont soit détectés mais non quantifiés soit non détectés).

#### 3.4.4. PE Cospheric

Les résultats des concentrations de HAP pour le PE Cospheric après les étapes de sorption et de désorption exposés ou pas aux UV sont présentés dans la Figure III-21.



**Figure III-21** : Sommes des concentrations des HAP légers et des HAP lourds en ng/g dans le PE Cospheric exposé ou pas aux UV, après les étapes de sorption et de désorption.

Dans le cas du PE Cospheric non exposé, les concentrations de HAP légers et lourds dans le PE après le dopage sont respectivement d'environ 920 et 899 ng/g. Quand le PE est exposé aux UV pendant

1000 heures, ces concentrations ne varient pas significativement et sont respectivement 1193 et 933 ng/g pour les HAP légers et lourds. La concentration des HAP légers sorbés sur le PE Cospheric est environ deux fois inférieure à celles des trois formulations de PE alors que les concentrations des HAP lourds sont du même ordre de grandeur. La différence par rapport aux autres formulation peut être dû à l'hydrophobicité accrue du PE Cospheric non exposé et à sa taille qui à cette échelle a tendance à s'agglomérer dans l'eau, alors que les particules plastiques de plus grandes tailles des trois autres formulations de PE sont mieux dispersées dans l'eau. Ceci peut limiter la diffusion de l'eau contenant les HAP à l'intérieur des agglomérats de PE et limite ainsi le partage et la sorption des HAP légers. Néanmoins, ceci reste un hypothèse proposée qui va à l'encontre des résultats attendus basée sur des études précédentes selon lesquels la diminution de la taille des particules permet d'augmenter la surface spécifique et conduit par la suite à une augmentation de la quantité de composés organiques sorbés sur les plastiques [439], [595].

Pour le PE Cospheric à l'obscurité, Tableau III-16, les concentrations des HAP dans l'eau sont 641 et 34 ng/L respectivement pour les HAP légers et lourds et les quantités adsorbées sur les parois des bouteilles sont de 216 et 37 ng respectivement pour les HAP légers et lourds. Ces quantités sont du même ordre de grandeur pour le PE Cospheric exposés aux UV. Pour ce dernier, les concentrations des HAP dans l'eau sont de 380 et 17 ng/L respectivement pour les HAP légers et lourds et les quantités adsorbées sur les parois des bouteilles sont de 214 et 12 ng respectivement pour les HAP légers et lourds.

**Tableau III-16** : Sommes des concentrations des HAP légers et des HAP lourds dans l'eau et sur les parois de la bouteille : cas du PE Cospheric, exposé (exp) ou pas aux UV (obs), après les étapes de sorption et de désorption (n = 2).

	a) Sorption			
	obs (t <sub>0</sub> )		exp (t <sub>1000</sub> )	
	Σ HAP légers	Σ HAP lourds	Σ HAP légers	Σ HAP lourds
Eau (ng/L)	641 ± 77	34 ± 3	380 ± 37	17 ± 2
Parois (ng)	216 ± 29	37 ± 4	214 ± 25	12 ± 6
	b) Désorption			
	obs (t <sub>0</sub> )		exp (t <sub>1000</sub> )	
	Σ HAP légers	Σ HAP lourds	Σ HAP légers	Σ HAP lourds
Eau (ng/L)	96 ± 10	19 ± 3	42 ± 6	n.q.
Parois (ng)	12 ± 6	48 ± 9	18 ± 4	20 ± 4

En ce qui concerne la désorption, les PE Cospheric à l'obscurité désorbent environ 43 % des HAP légers et 28 % des HAP lourds alors que les PE Cospheric exposés aux UV désorbent environ 21 % des HAP légers et 8 % des HAP lourds (Figure III-21). Ceci est confirmé par les quantités de HAP totaux désorbées du PE vers l'eau et les parois de la bouteille pour les PE Cospheric à l'obscurité et exposé aux UV étant de 170 et 78 ng respectivement (Tableau III-16(b)). Ces résultats, contrairement à ceux attendus (désorption supérieure pour le PE exposé aux UV suite à l'oxydation de surface), demeurent sans explication. Pour comprendre ces résultats, plus d'études sont nécessaires concernant la sorption de polluants organiques sur ces microsphères de PE à la suite d'une caractérisation physico-chimique

approfondie centrée sur la formulation, l'état de surface (oxydation, potentiel zêta) et la méthode de fabrication de ce type de PE.

### 3.5. Distribution des HAP dans la matrice plastique

Les HAP peuvent s'adsorber en surface et / ou s'absorber dans le cœur du plastique. Le but de cette partie est d'étudier la distribution des HAP entre la surface et le cœur du plastique et d'étudier si la distribution est homogène ou s'il y a des zones d'accumulation de HAP dans le PE.

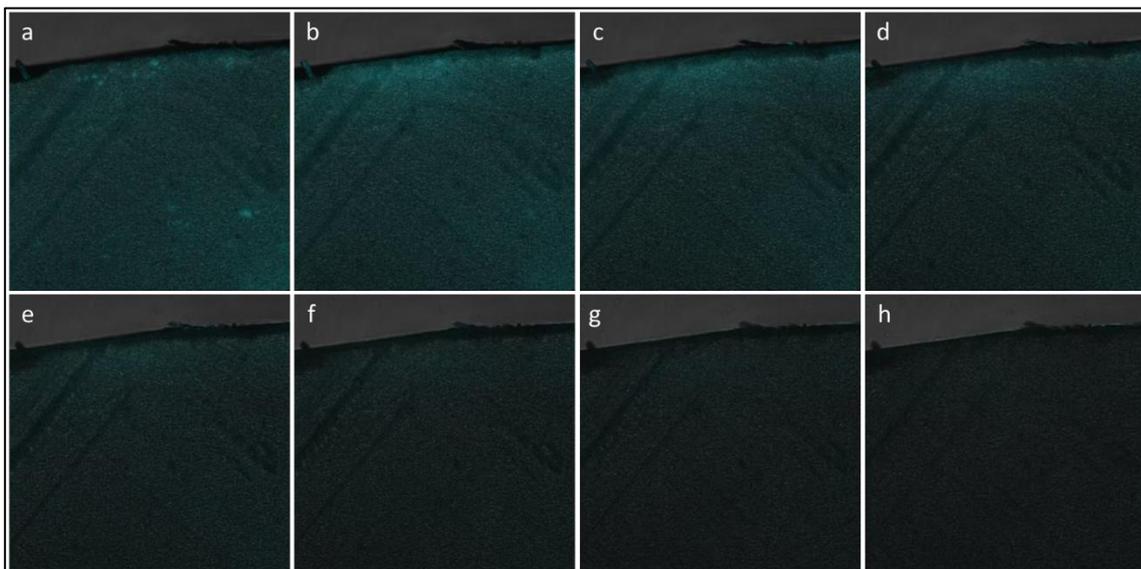
Pour visualiser la distribution des HAP, la microscopie confocale est utilisée pour acquérir des images montrant la fluorescence des HAP dans le plastique. Les images sont acquises en profil z (images de sections situées à différentes profondeurs) après l'étape de dopage.

La fluorescence des HAP est mise en évidence en les excitant à 405 nm et en détectant les longueurs d'onde émises entre 421 et 510 nm. Ces longueurs d'onde sont choisies d'après une étude préliminaire au LCE [596]. A noter qu'avec cette méthode ce n'est pas possible de distinguer entre les HAP entre eux.

Les analyses sont réalisées sur les PE dopés en HAP comme précédemment décrit :

- PENF sous forme de granulés et broyat, exposés ou pas aux UV
- PEAd et PECr sous forme de broyat exposés ou pas aux UV.

Les analyses sont aussi réalisées sur les PE non dopés en HAP pour avoir le bruit de fond de la matrice plastique. Dans le cas du PECr exposés ou pas aux UV, les blancs non dopés en HAP présentent un effet de fluorescence, potentiellement dû à la présence de  $\text{CaCO}_3$ , ce qui n'a pas permis d'étudier la distribution des HAP dans ces échantillons [597]. Par suite, la distribution des HAP dans la matrice plastique n'est évaluée que dans le cas du PENF et PEAd. La Figure III-22 montre la distribution des HAP en surface ainsi que dans le cœur des broyats de PENF exposés aux UV pendant 1000 heures.



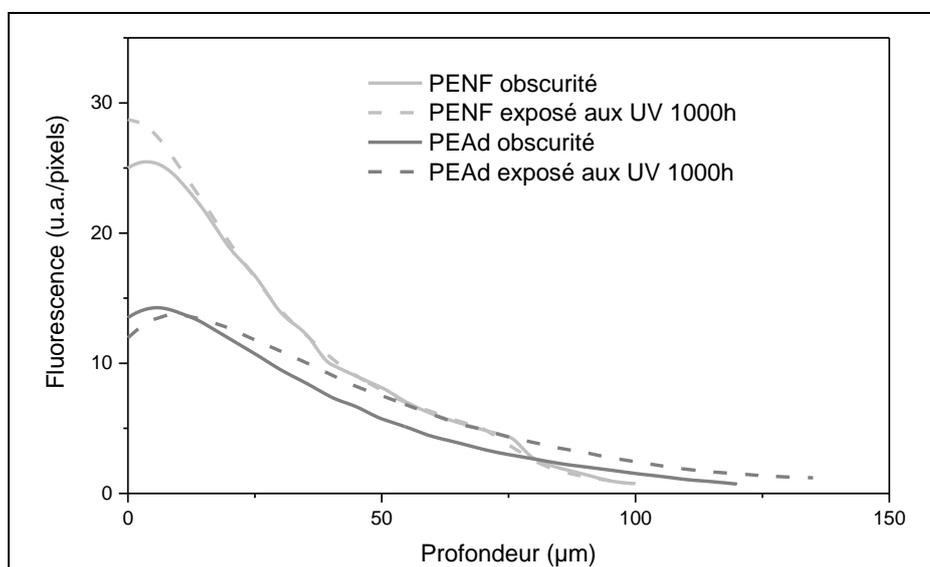
**Figure III-22** : Images de microscopie confocale de la distribution des HAP (a) en surface et (b-h) à différentes profondeurs avec des pas de  $16 \mu\text{m}$  : cas du PENF sous forme de broyats exposés aux UV pour 1000 heures.

En surface, la Figure III-22(a) montre que les HAP adsorbés en surface du PE sont distribués de façon non homogène. Les HAP s'étalent sur les régions uniformes en surface et s'accumulent aussi dans des

creux. D'autre part, les HAP ont diffusés à l'intérieur du PE jusqu'à 112  $\mu\text{m}$  (mesure dépendante des conditions expérimentales) montrant que les HAP sont aussi absorbés dans le cœur du PE, l'épaisseur des films broyés étant de 200  $\mu\text{m}$ . Cependant, l'intensité de fluorescence diminue progressivement en rentrant dans le cœur du matériau à cause de la limitation de diffusion des HAP notamment des lourds.

La détermination de l'intensité de fluorescence (proportion des pixels fluorescent par rapport à la totalité de l'image) est réalisée pour les broyats de PENF et PEAd de la surface au cœur du plastique. Les paramètres d'acquisition sont optimisés pour chaque échantillon, une comparaison des échantillons en fonction de l'intensité n'est donc pas possible.

Néanmoins, il est possible de comparer les profils entre la surface et le cœur du plastique pour un échantillon donné. Ces résultats sont présentés sous forme de courbe dans la Figure III-23 pour les broyats de PENF et PEAd exposés ou non aux UV. Ce traitement n'a pas été possible dans le cas des granulés qui ne présentaient pas une surface plate permettant de déterminer l'intensité de fluorescence en profondeur.



**Figure III-23** : Variation de l'intensité de fluorescence en fonction de la profondeur du plastique pour les broyats de PENF et de PEAd non exposés et exposés aux UV pendant 1000 h dopés en HAP légers et lourds.

Comme décrit, la fluorescence des HAP est plus intense en surface (adsorption) puis cette fluorescence diminue en rentrant dans le cœur du plastique dû à la limitation de diffusion (absorption). D'après ces résultats, il n'y a pas de différence significative du profil selon les conditions étudiées. Ces résultats confirment ceux obtenus dans une étude précédente dans laquelle le signal des HAP est détecté jusqu'à une profondeur inférieure à 150  $\mu\text{m}$  [596].

#### 4. Effet de la sorption des HAP sur la photodégradation

Après la détermination de l'effet de la photodégradation des plastiques sur la sorption des HAP, il est intéressant d'évaluer l'effet de la sorption des HAP sur la photodégradation des plastiques. En effet, il semble important d'évaluer le rôle des micropolluants organiques, notamment en tant que photosensibilisateurs, dans les processus de dégradation et de fragmentation photoinduites des plastiques.

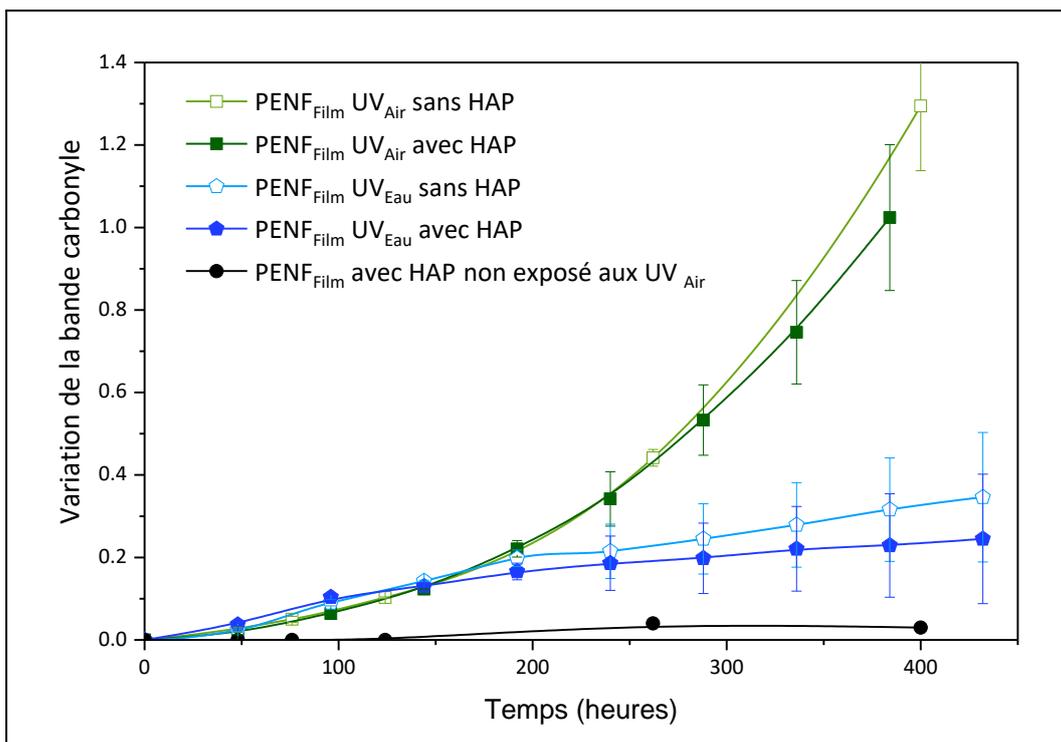
#### 4.1. Photodégradation de PE dopé en HAP

Des films de PE non formulé dopés ou pas en HAP sont exposés aux rayonnements UV à l'air ou dans l'eau. Le suivi du degré de vieillissement photochimique est réalisé par spectrométrie infrarouge en mode transmission.

Dans l'air, trois films de PE sont placés en SEPAP 12/24 : (i) PENF non dopé en HAP, (ii) PENF dopé en HAP et (iii) PENF dopé en HAP mais protégé des UV de l'enceinte par de l'aluminium. La concentration en HAP est déterminée avant ( $t_0$ ) et après irradiation en SEPAP pour les PE exposé (ii) et non exposé (iii) aux UV.

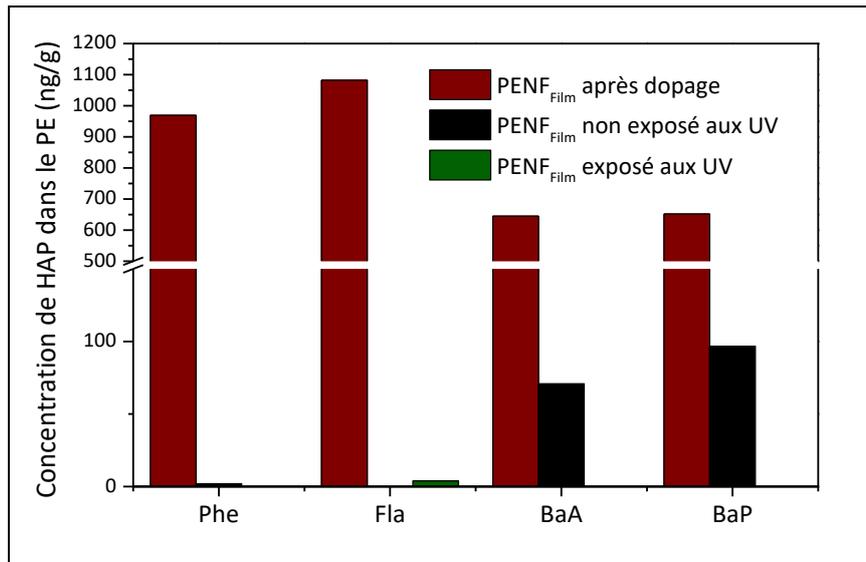
Les résultats sont présentés en termes de surface de la bande carbonyle et non pas selon l'indice carbonyle du PE car la bande à  $2924\text{ cm}^{-1}$  nécessaire pour le calcul de l'indice carbonyle est saturée en mode transmission dû à l'épaisseur du film ( $200\text{ }\mu\text{m}$ ).

Pour les films exposés aux UV, l'évolution de la bande carbonyle en fonction du temps d'exposition aux UV est présentée dans la Figure III-24. Lors de l'exposition à l'air, la bande carbonyle augmente en fonction du temps mais il n'y a pas une différence marquante que ce soit en présence ou en absence de HAP sur notre échelle de temps.



**Figure III-24** : Evolution de la surface de la bande carbonyle des films de PENF avec ou sans HAP en fonction du temps d'exposition aux UV dans la SEPAP 12/24 (mode transmission, spectromètre NICOLET 6700).

Les concentrations en HAP dans les PE déterminées avant et après irradiation dans l'air en SEPAP sont présentées dans la Figure III-25. La concentration en HAP diminue après incubation en SEPAP, que le PE soit exposé ou pas aux UV, par rapport à la concentration initiale de HAP sorbés dans le PE. Cette diminution dans le cas du PENF non exposé aux UV signifie que les HAP, notamment les légers, se sont désorbés à cause de la température et de la forte ventilation dans le système d'irradiation. D'autre part, les HAP ne sont plus détectés dans le PENF exposé aux UV, ce qui montre que les HAP sont photodégradés durant l'exposition aux UV.



**Figure III-25 :** Concentration en HAP dans les films de PE directement après dopage et après irradiation dans l'air en SEPAP 12/24.

Cette perte des HAP peut expliquer l'absence d'effet observé des HAP sur la photodégradation des films de PE dans l'air. Ce premier résultat a impliqué la nécessité d'évaluer l'effet de la présence de HAP sur la photodégradation dans un milieu contrôlé pour éviter la perte des HAP par désorption.

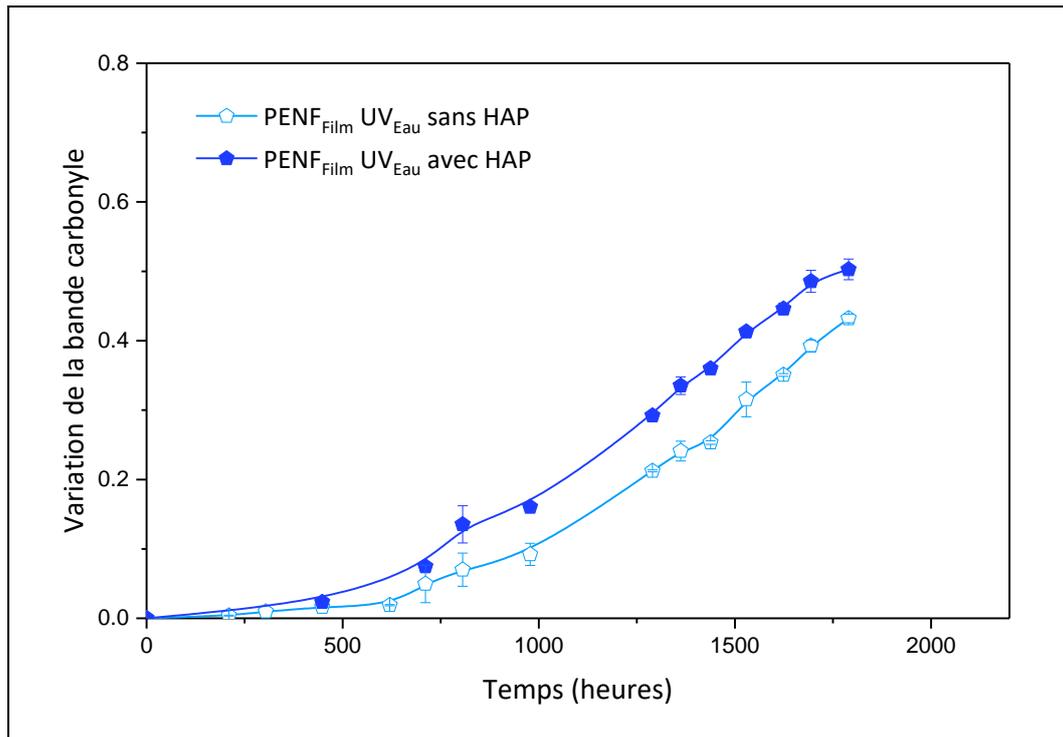
Ainsi, deux films de PE sont placés en SEPAP 12/24 dans un réacteur en quartz rempli d'environ 100 mL d'eau ultrapure et fermé hermétiquement : (i) PENF non dopé en HAP et (ii) PENF dopé en HAP. L'évolution de la bande carbonyle de ces films en fonction du temps d'exposition est présentée dans la Figure III-24.

Dans l'eau ultrapure, la bande carbonyle augmente en fonction du temps jusqu'à 150 heures d'exposition et puis semble se stabiliser. Ce plateau est probablement dû à la migration des produits d'oxydation carbonylés du PE vers l'eau qui limite l'augmentation de la bande carbonyle (1.1). Quant à l'effet des HAP sur la photodégradation, il n'y a pas de différence marquée de l'évolution de la bande carbonyle entre le PENF dopé ou pas en HAP. Ce résultat est certainement attribué à la photodégradation des HAP durant l'exposition car il a été noté une disparition totale des HAP dans le PE à la fin de l'exposition que ce soit pour les HAP légers ou lourds.

De ce fait, il s'est avéré nécessaire d'évaluer l'effet de la présence de ces composés organiques sur la photodégradation du PE dans des conditions expérimentales particulières avec un apport continu de HAP dans le milieu.

#### 4.2. Photodégradation de PE avec dopage continu de HAP

Des broyats dopés initialement en HAP sont exposés aux rayonnements UV dans des cristallisoirs remplis d'un litre d'eau ultrapure couvert d'une plaque en quartz dans l'enceinte Q-sun Xe-3. Un dopage hebdomadaire de 100 µL d'une solution mélange des quatre HAP d'intérêts préparée dans le méthanol est réalisé. La concentration finale dans l'eau après chaque ajout est de 1 µg/L pour les HAP légers et de 0,5 µg/L pour les HAP lourds. En parallèle, des broyats non dopés en HAP sont exposés aux UV dans les mêmes conditions que précédemment décrites mais avec un dopage régulier de 100 µL de méthanol sans HAP.



**Figure III-26** : Evolution de la surface de la bande carbonyle des broyats de PENF avec ou sans HAP en fonction du temps d'exposition aux UV dans la Q-sun Xe 3,  $n = 3$  particules des broyats (mode transmission, spectromètre FRONTIER).

Dans ce cas, on remarque qu'à partir de 500 heures, le PENF dopé initialement en HAP et avec un apport continu en HAP présente un degré d'oxydation supérieur au PENF exposé aux UV sans HAP. Cette différence apparaît significative à partir de 600 h d'exposition et cet écart augmente en fonction du temps. Ce résultat semble indiquer que la présence des HAP dans le milieu qui s'adsorbent/s'absorbent sur les PE contribuent significativement à la photooxydation du PE.

## 5. Conclusions

Dans le cadre de ce travail, les interactions entre les plastiques et les polluants organiques sont étudiées.

Dans une première étape, la formulation et la mise en forme des plastiques ainsi que la détermination de leurs caractéristiques physico-chimiques, notamment la cristallinité et le degré d'oxydation, sont réalisées. L'incidence de la photodégradation est marquée notamment au niveau de l'augmentation du degré de cristallinité et la formation de groupements oxygénés en surface du matériau.

Ensuite, la sorption et la désorption des HAP sur les PE formulés à façon et ayant des degrés de photodégradation différents sont évalués. Dans ce cadre, la sorption des HAP sur le PE est mise en œuvre en incubant le PE dans des bouteilles d'eau dopée en HAP et la désorption est évaluée en incubant du PE dopé en HAP dans de l'eau ultrapure. Les méthodes d'extraction et de quantification des HAP du PE, de l'eau et des parois des bouteilles sont développées et validées.

Ensuite, la cinétique de sorption des HAP sur le PE est évaluée et montre que l'équilibre est atteint au bout de 20 jours pour tous les HAP et pour tous les formulations et formes de PE. Bien évidemment,

l'équilibre est atteint plus rapidement dans le cas des HAP légers. La compétition de sorption entre le Phe et le BaP est étudiée et ne montre aucun effet compétitif entre ces deux composés.

L'effet de la formulation et de la forme du PE sur la sorption des HAP est évalué. Selon la forme, les concentrations des HAP sorbés dans le cas du PENF et PEAd sont supérieures dans les granulés par rapport aux broyats alors que dans le cas du PECr ces concentrations ne sont pas significativement différentes entre les broyats et les granulés. Ces différences sont corrélées au taux de cristallinité des divers matériaux. Selon la formulation : (i) pour les PE sous forme de broyat, la sorption se fait en fonction du taux de cristallinité des diverses formulations : le PECr, le moins cristallin, accumule le plus de HAP, puis le PENF et ensuite le PEAd, le plus cristallin qui a accumulé le moins de HAP et (ii) pour les PE sous forme de granulés, le PENF et PEAd sorbent plus de HAP, notamment légers, que le PECr ce qui est attribué à la présence de charge minérale dans cette dernière formulation.

L'effet de la photodégradation sur la sorption et désorption des HAP est évalué sur les différents échantillons de PE maintenus à l'obscurité ou exposés aux UV pour 1000 heures.

Dans le cas du PENF sous forme de granulés, ceux exposés aux UV sorbent moins de HAP que ceux à l'obscurité et en désorbent plus. Ceci est expliqué par le taux de cristallinité ainsi que l'oxydation de surface qui augmentent avec l'exposition aux UV réduisant l'adsorption et l'absorption des HAP et favorisant leur désorption. Dans le cas du PENF sous forme de broyats, ceux exposés aux UV sorbent la même quantité de HAP que ceux à l'obscurité mais en désorbent plus. Ceci est attribué à l'augmentation de la surface spécifique des broyats exposés aux UV qui consiste le facteur prépondérant par rapport à l'augmentation du taux de cristallinité et de l'oxydation de surface qui sont des facteurs moins marquants dans le cas des broyats que celui des granulés. Le PEAd ne montre pas d'effet significatif de la photodégradation ni sur la sorption ni la désorption des HAP à 1000 h d'exposition très probablement du fait de sa faible photodégradation sur cette durée. Dans le cas du PECr, une légère diminution de la sorption des HAP lourds est constatée pour les granulés et broyats exposés aux UV par rapport à ceux à l'obscurité mais aucun effet n'est remarqué suivant la désorption. Ceci est expliqué par le fait que la surface des PE exposés aux UV est moins hydrophobe que ceux à l'obscurité et ainsi moins sujette à l'adsorption et par la suite à l'absorption des HAP. Dans le cas du PE Cospheric, la quantité de HAP sorbée est inférieure à celle des autres formulations de PE. Ceci ne peut s'expliquer par la forme et va à l'encontre des résultats attendus que ce soit pour les phénomènes de sorption et de désorption de ces PE exposés ou non aux UV.

Autrement, la distribution des HAP dans la matrice plastique est observée par microscopie confocale révélant une distribution non homogène en surface et la présence de zones d'accumulation des HAP adsorbés ainsi que la présence des HAP absorbés dans le cœur du matériau et dont la concentration diminue en rentrant davantage dans le matériaux.

Par ailleurs, l'effet de la présence des HAP dans le PE est évalué sur la photodégradation du PE dans l'air et dans l'eau. Du fait de la désorption et de la photodégradation des HAP durant le photovieillissement dans l'air et dans l'eau sans apport continu en HAP, cet effet n'a pas pu être mis en évidence. Avec un apport régulier en HAP durant l'exposition dans l'eau, le PE dopé en HAP et exposé aux UV se dégrade plus rapidement que le PE non dopé en HAP et exposé aux UV. Ceci montre que les HAP peuvent jouer un rôle de photosensibilisateurs durant la photodégradation de PE.

Dans de futurs travaux, il serait intéressant d'évaluer l'effet de la compétition des HAP sur des échantillons de PE exposés aux UV pour lesquelles des différences de sorption de HAP ont été constaté en fonction du degré de photodégradation. D'autre part, il serait nécessaire d'étudier les

caractéristiques physico-chimiques et notamment la formulation du PE Cospheric afin de mieux comprendre les résultats obtenus durant les étapes de sorption et de désorption de HAP. L'amélioration de la méthode d'analyse des HAP par microscopie confocale dans le but de pouvoir distinguer entre les différents HAP est aussi intéressant.

En perspective, il serait important d'évaluer les interactions entre d'autres familles de polluants organiques (PCB, pesticides, pharmaceutiques etc.) et d'autres type de plastiques et notamment ceux possédant des propriétés différentes non seulement, de nature chimique (polyoléfine, polystyrène, polyester, acrylique etc.), mais aussi, de structure (longueur de chaîne, cristallinité) ou d'architecture (linéaire, branché ou réticulé) et surtout des degrés de photovieillessement variables. Il est intéressant aussi de relier le contenu chimique en polluants organiques d'un déchet plastique à ses propriétés physicochimiques particulières et de valider cela d'une part par des expérience sur site en plaçant des matériaux modèles dans des cages immergées en mer et d'autre part par l'étude de déchets plastiques collectés en mer. De plus, il serait intéressant d'évaluer aussi l'effet de la présence d'autres polluants (organiques et métaux) sur la photodégradation et la fragmentation de plusieurs types de plastiques commerciaux afin de mieux appréhender le devenir de ces déchets dans le milieu marins.

## *Chapitre IV*

# *Impacts éco-toxicologiques*



# Chapitre IV Impacts éco-toxicologiques

Les plastiques sont ubiquistes dans les divers compartiments de l'environnement notamment marin. Il a été clairement établi que : (i) ces débris marins peuvent se fragmenter au cours de leur transport [9], (ii) qu'ils contiennent des polluants organiques (HAP, PCB, etc.) [10], [12] et (iii) qu'ils sont potentiellement toxiques pour les organismes vivants [14].

L'impact des microplastiques sur les microorganismes marins a fait l'objet de plusieurs études, cependant, l'effet combiné plastiques - photodégradation - polluants organiques a été peu étudié. L'objectif de ce travail est d'évaluer l'impact de ce cocktail sur le développement de microorganismes à différentes échelles trophiques : (i) une souche microbienne de *Rhodococcus Rhodochrous*, (ii) de biofilms formés de procaryotes et de diatomées et (iii) de moules bleues *Mytilus Edulis*.

## 1. Impact sur le développement de *Rhodococcus Rhodochrous*

L'objectif de cette étude est de déterminer l'impact du cocktail « PE- Photodégradation - HAP » sur le développement d'une souche bactérienne de *Rhodococcus Rhodochrous*. Pour atteindre cet objectif, les bactéries sont incubées avec des microplastiques ayant des caractéristiques particulières en termes de formulation, de degré de photodégradation et de contenu en HAP. Le suivi de l'ATP bactérien est réalisé à deux temps d'incubation ainsi que la détermination de la composition du milieu en oligomères et HAP.

### 1.1. Sélection des conditions expérimentales

#### 1.1.1. Les matériaux plastiques

Les plastiques utilisés dans ces manipulations sont les trois formulations de PE (non formulé, additivé et additivé avec craie) sous forme de broyats de films (Ch. II, 1.3). Deux conditions d'exposition UV de chaque formulation sont étudiées : (i) des films non exposés aux UV ( $t_0$ ) qui sont broyés et (ii) des films exposés aux UV ( $t_1$ ) qui sont broyés après exposition pour générer les microplastiques.

Les films des différentes formulations sont exposés aux UV à des temps variables (PENF 400 h, PEAd 750 h et PECr 311 h). Ces différentes durées mènent à un même degré d'oxydation des différents PE, tel que déterminé par la mesure de l'indice carbonyle de 0,02 (Ch. II, 5.1).

#### 1.1.2. Choix du microorganisme

Le *Rhodococcus Rhodochrous* est une bactérie ubiquitaire trouvée dans de nombreux écosystèmes tels que les sols, les eaux souterraines, les sédiments marins ainsi que dans des organismes vivants ou morts de plantes et d'animaux [598]. De plus, le genre *Rhodococcus* et même l'espèce *Rhodochrous* est connue pour dégrader un grand nombre de composés organiques (hydrocarbures, pétrole, plastiques, pesticides) [598]–[602]. De plus, il a été montré dans une étude par Eyheraguibel et al., 2017 que cette souche est capable de biodégrader les oligomères formés après la photodégradation de films de PE [546].

La concentration de  $10^4$  cellules/mL utilisée durant l'incubation est assez représentative des concentrations environnementales et permet surtout d'être dans une gamme de mesure correcte pour suivre la croissance bactérienne par mesure de l'ATP [546].

### 1.1.3. Conditions d'incubation

Les conditions d'incubation des bactéries (Ch. II, 6.1.1) sont choisies de façon à déterminer les effets de plusieurs paramètres sur le développement du *Rhodococcus Rhodochrous* : (i) effet de la formulation du PE, (ii) effet de la présence des HAP dans le PE, (iii) effet de la photodégradation du PE et (iv) effet combiné de la présence des HAP et de la photodégradation.

Durant l'incubation et dans le cas de la biodégradation, les souches sont mises en suspension dans un milieu minimum sans carbone dans lequel la seule source de carbone provient des PE de différentes compositions. Ceci permet de suivre la croissance bactérienne ainsi que la disparition du substrat (les produits de photodégradation ou les HAP).

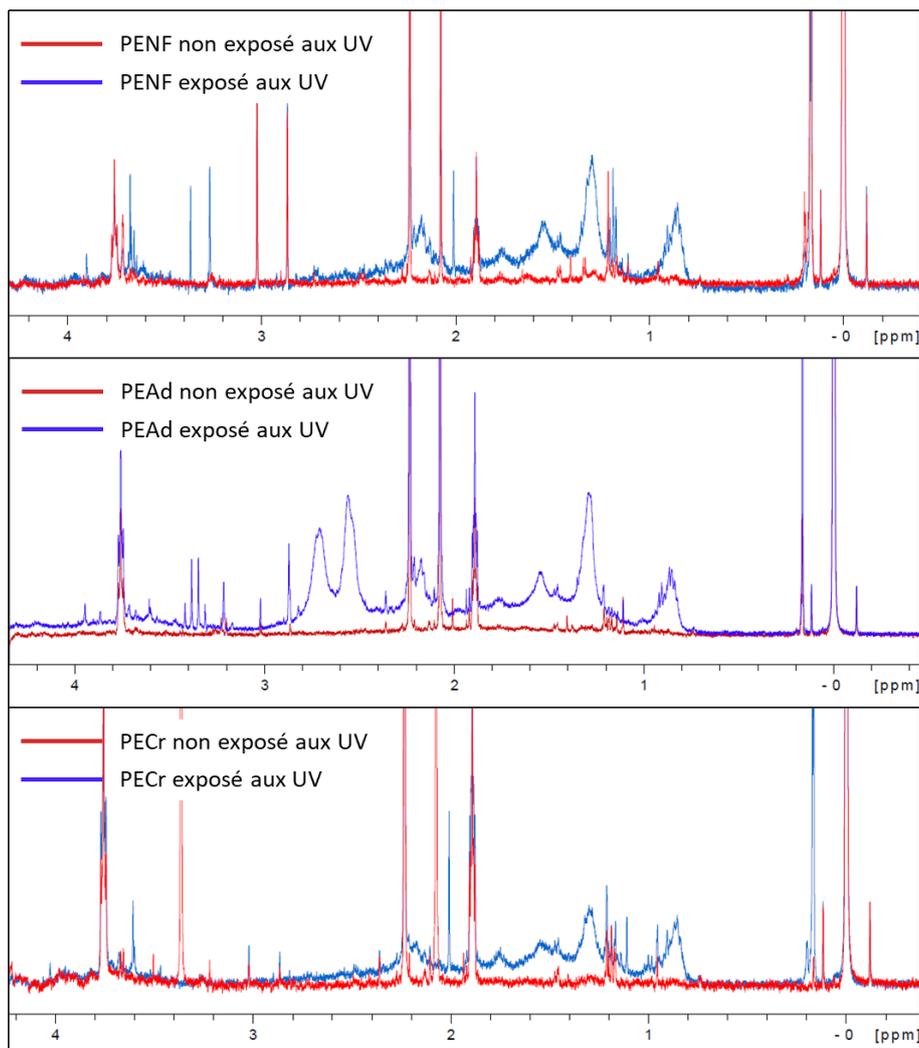
## 1.2. Effet des conditions sur le développement bactérien

### 1.2.1. Comparaison de la composition des milieux avant incubation avec les bactéries : photodégradation et formation d'oligomères

La composition en molécules extractibles des PE avant incubation avec les bactéries est déterminée par RMN- $^1\text{H}$  pour les trois formulations de PE non dopés en HAP et exposés ou non aux UV. Ceci est réalisé en faisant l'extraction de chacun des PE avec de l'eau ultrapure pendant 7 jours. Les extraits d'eau sont ensuite concentrés cent fois et analysés par RMN- $^1\text{H}$ . Les spectres obtenus pour les PE non exposés et exposés aux UV sont présentés sur la Figure IV-1. À noter que les niveaux d'intensité des signaux présentés ici sont ceux des extraits concentrés et ne sont pas représentatifs quantitativement des concentrations présentes dans le milieu minimum durant l'incubation qui sont 5 fois inférieures à celles-là (du fait du dopage de 8 mL de l'extrait obtenu dans 40 mL du milieu minimum dans le cas du PE exposé aux UV et dopé en HAP).

Les spectres sont composés essentiellement d'un signal à 0 ppm correspondant au composé deutéré de référence (TSPd4) et de larges pics correspondants à une superposition de pics individuels localisés dans la région de déplacement chimique des protons comprise entre 0,7 et 4,0 ppm. Selon les études de Eyheraguibel et al., 2017 et 2018, le signal global de ce type d'échantillon est divisé en deux parties correspondant aux : (i) déplacement chimique des protons liés à une fonction alcane ( $\text{CH}_3$  entre 0,7 et 1,1 ppm ;  $\text{CH}_2$  entre 1,1 et 1,4 ppm) nommés les protons aliphatiques et (ii) déplacement chimique des protons liés à des fonctions oxygénées ( $\text{CH}_3$  entre 1,7 et 2,0 ppm ;  $\text{CH}_2$  entre 1,4 et 1,7 et entre 2,0 et 2,3 ppm ; CH entre 2,3 et 3,0 ppm) nommés protons oxydés [347], [546].

Dans la Figure IV-1, les spectres des PE non exposés aux UV présentent, quelle que soit leur formulation, des pics aux alentours de 1,2 ppm caractéristiques de protons  $\text{CH}_2$  aliphatiques. Ces signaux correspondent aux oligomères initialement présents dans le PE (NIAS) provenant potentiellement des molécules n'ayant pas réagi durant la synthèse ou de la dégradation des chaînes de polymères durant la mise en forme. Les spectres des PE non exposés aux UV présentent aussi trois pics entre 1,8 et 2,3 relatifs aux protons oxydés de  $\text{CH}_3$  et  $\text{CH}_2$ . Ces derniers proviennent également de NIAS, potentiellement formés par la dégradation des chaînes de polymères durant la mise en forme.

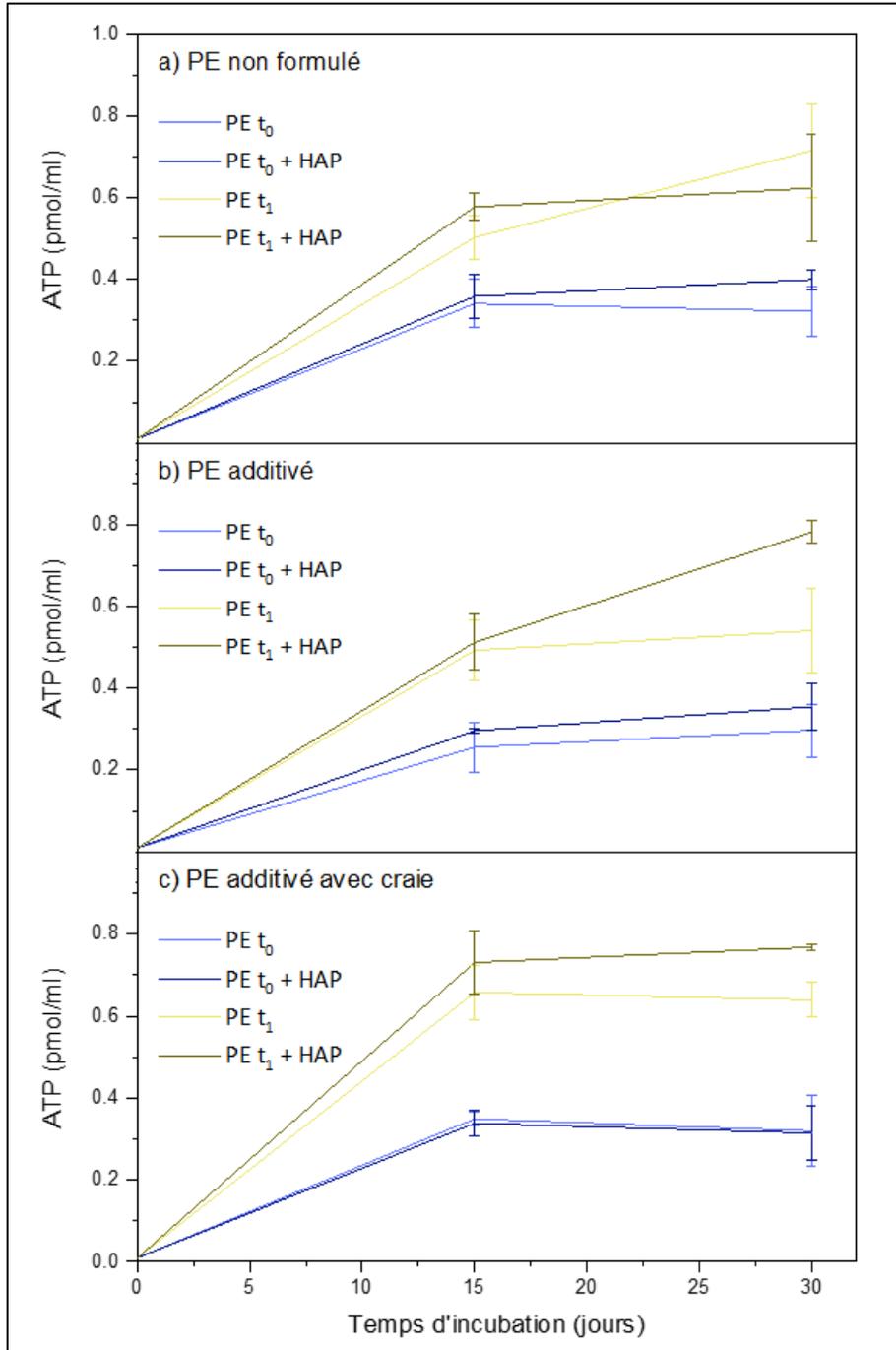


**Figure IV-1 :** Spectres RMN-<sup>1</sup>H des eaux en contact avec les trois formulations de PE non exposés ou exposés aux UV pendant 7 jours.

Après exposition aux UV, des bandes supplémentaires sont présentes sur les spectres. Les bandes supplémentaires, dans le cas des trois formulations, sont situées entre 0,7 et 1,1 ppm et entre 1,1 et 1,4 ppm et correspondent respectivement aux protons aliphatiques de CH<sub>3</sub> et CH<sub>2</sub>. La bande correspondant aux protons CH<sub>3</sub> révèle l'apparition significative de « bouts de chaîne » et donc de plus nombreuses molécules en solution (petites molécules ou des oligomères). La largeur de ces deux bandes, protons CH<sub>3</sub> et CH<sub>2</sub>, semble indiquer que celles-ci sont de nature plus diverse que celle présentes avant exposition aux UV. Une augmentation des bandes entre 1,4 et 1,7 et entre 2,0 et 2,3 ppm est aussi remarquée pour les trois formulations indiquant l'augmentation de la concentration des protons oxydés CH<sub>2</sub>. Malgré l'indice carbonyle identique pour les trois formulations, dans le cas spécifique du PE additivé, une large double bande est observée entre 2,3 et 3,0 ppm indiquant la formation des protons oxydés CH. Celle-ci n'est pas présente dans le cas du PECr, lui aussi additivé, et ne peut donc être directement attribuée à des produits de dégradation des additifs. L'apparition de cette double bande pourrait provenir de l'exposition aux UV de cet échantillon pour une plus longue durée.

1.2.2. Développement bactérien : Mesures d'ATP et composition du milieu

Le développement des bactéries dans les différentes conditions d'incubation est suivi par ATP-métrie. L'ATP reflète la croissance bactérienne car les bactéries captent et stockent l'énergie métabolisée à partir de sources alimentaires (source de carbone) et lumineuses sous forme d'ATP [603]. Les mesures d'ATP après 15 et 30 jours d'incubation sont présentées dans la Figure IV-2.



**Figure IV-2** : Mesures d'ATP en fonction du temps d'incubation pour les bactéries incubées en présence des différents PE (PE(a) PENF, (b) PEAd et (c) PECr) exposés ou non aux UV et dopés ou pas en HAP.

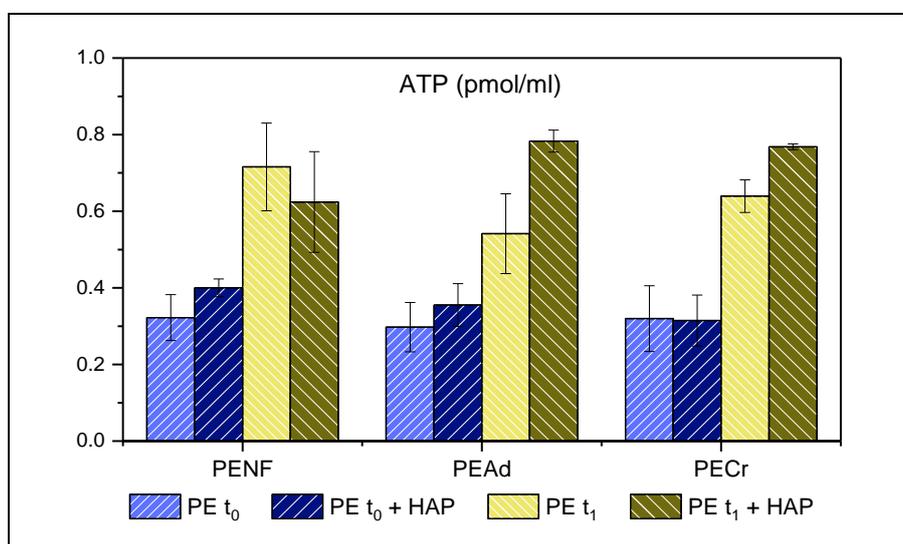
Les valeurs de l'ATP reflétant la croissance bactérienne du *Rhodococcus Rhodochrous* augmentent dans tous les cas présentés. Ceci indique que dans ces conditions, les bactéries utilisent une source de

carbone présente dans le milieu pour se développer (potentiellement des oligomères ou des HAP) et qu'il n'y a pas de toxicité observée quelles que soient les conditions d'incubation (formulation de PE, degré de photodégradation et de présence des HAP).

Globalement, les valeurs de l'ATP croissent pendant les 15 premiers jours d'incubation et puis atteignent un plateau. La présence de deux vitesses de croissance indique que les bactéries se développent rapidement au début de l'incubation et puis ce développement est ralenti du fait de la consommation de la majorité du substrat (source de carbone).

Après 15 jours d'incubation, les mesures d'ATP ne montrent pas de différences significatives entre les PE dopés ou non en HAP quelles que soient la formulation et l'état de photodégradation. Cependant, une différence significative est remarquée en fonction de la photodégradation : le développement bactérien est favorisé dans le cas des PE photodégradés et cela pour toutes les formulations.

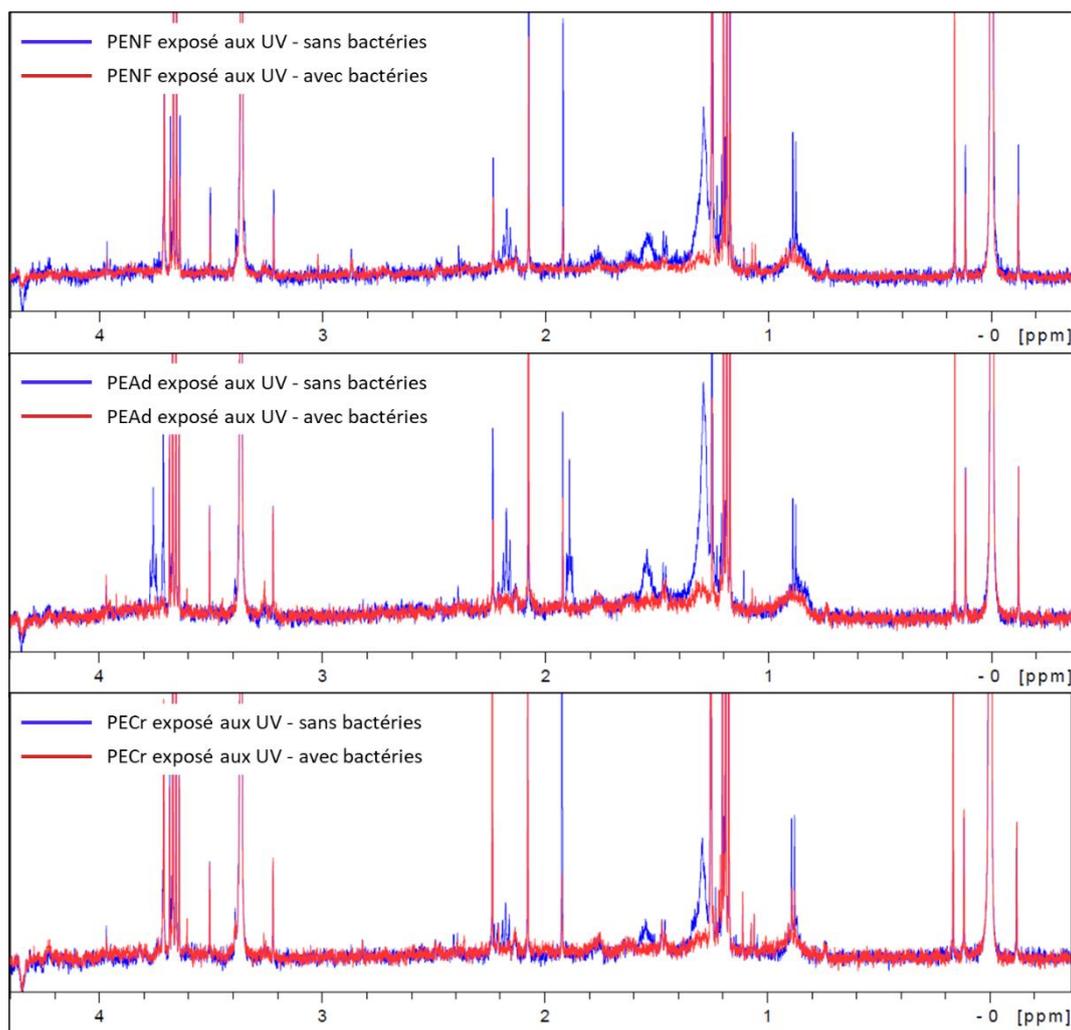
Après l'incubation des bactéries pendant 30 jours, le diagramme présenté dans la Figure IV-3 permet de mieux visualiser les différences observées entre les conditions d'incubation.



**Figure IV-3** : Mesures d'ATP après 30 jours d'incubation des bactéries en présence des différents PE (PENF, PEAd et PECr) exposés ou non aux UV et dopés ou pas en HAP.

D'après les niveaux d'ATP mesurés à 30 jours pour les trois formulations de PE en fonction des conditions de dopage et de photodégradation, il n'y a pas d'effet significative de la formulation sur le développement de *Rhodococcus*. Ils confirment cependant l'impact positif de la photodégradation sur le développement de la souche bactérienne. Ainsi, la quantité d'ATP mesurée est deux fois supérieure pour la souche de *Rhodococcus* incubée en présence de PE photodégradés comparée à celle obtenue en présence de PE non exposés. Ceci est attribué à la formation d'oligomères durant la photodégradation, comme démontrée par RMN-<sup>1</sup>H, qui peuvent être consommés et utilisés comme source de carbone par ce type de bactéries. La consommation d'oligomères est vérifiée par analyse RMN-<sup>1</sup>H des milieux minimums avec PE photodégradés incubés avec ou sans bactéries pendant 30 jours et ces résultats sont présentés sur la Figure IV-4. En l'absence de bactéries, les spectres RMN-<sup>1</sup>H montrent la présence d'oligomères, notamment des protons aliphatiques dans la région comprise entre 1,1 et 1,4 ppm et des protons oxydés entre 1,4 et 1,7 ppm et entre 2,0 et 2,3 ppm. Ces pics disparaissent en présence des bactéries. Ceci montre que ces oligomères sont considérés comme une

source de carbone libre et qu'ils sont consommés par les bactéries au fur et à mesure du temps d'incubation.

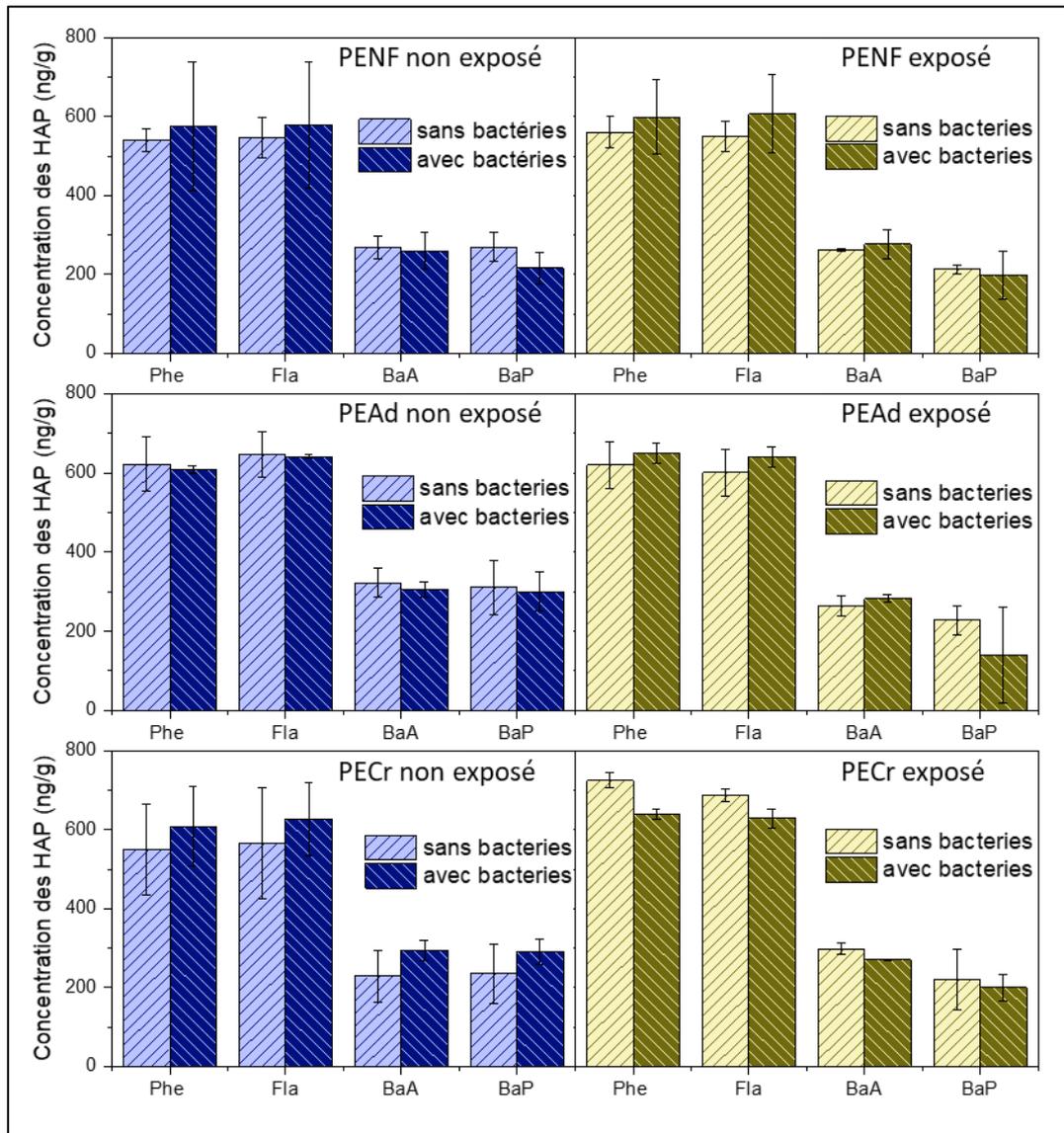


**Figure IV-4 :** Spectres RMN-<sup>1</sup>H du milieu minimum, en contact avec les différentes formulations de PE photodégradés non dopés en HAP, prélevés après 30 jours d'incubation avec ou sans les bactéries.

D'autre part, aucun effet du dopage en HAP sur le développement bactérien n'est remarqué dans le cas du PENF exposés ou non aux UV, ni dans les cas de PEAd et PECr non exposés aux UV (Figure IV-3). Cependant, la présence des HAP dans les PEAd et PECr exposés aux UV favorise sensiblement le développement de *Rhodococcus* mais pas dans le cas du PENF exposés aux UV. Cet effet peut être attribué à la modification du régime des souches de *Rhodococcus* qui peuvent potentiellement consommer les HAP après consommation des oligomères du milieu. Pour vérifier cette hypothèse, la quantification des HAP est réalisée dans des PE dopés en HAP incubés pendant 30 jours avec ou sans les bactéries et ces résultats sont présentés sur la Figure IV-5.

Dans les cas précédemment mentionnés pour lesquels les HAP ne présentent pas un effet sur le développement bactérien (PENF exposés ou non aux UV, PEAd non exposés aux UV et PECr non exposés aux UV), il n'y a pas de différence dans les concentrations de HAP dans les PE avec ou sans bactéries. Dans les autres cas, la présence des HAP a favorisé le développement bactérien : (i) dans le cas du PEAd exposés aux UV, il n'y a pas de différences significatives entre les concentrations de HAP dans les PE incubés avec ou sans bactéries et (ii) dans le cas du PECr exposés aux UV, les concentrations

des HAP légers (Phe et Fla) sont légèrement inférieures dans les PE incubés avec les bactéries que celles mesurées en absence de bactéries. Ceci montre que dans ce dernier cas, il y a effectivement eu une consommation des HAP légers par les bactéries.



**Figure IV-5 :** Concentrations en ng/g des HAP restants dans les PE initialement dopés et incubés pendant 30 jours avec ou sans les bactéries selon les conditions de formulation et de photodégradation.

Néanmoins, ceci n'explique toujours pas pourquoi l'effet de la présence des HAP affecte le développement des bactéries dans le cas du PEAd et PECr exposés aux UV et non pas dans les cas du PENF exposés aux UV. Selon les résultats présentés dans le chapitre III section 3.4 dans le cas du PENF exposés aux UV les HAP se désorbent du PE vers l'eau plus que dans le cas des PEAd et PECr exposés aux UV, ce qui rend les HAP plus disponibles aux bactéries dans le milieu minimum dans le cas du PENF. Plus d'études doivent être réalisées pour mieux comprendre cette différence.

### 1.3. Conclusions

L'impact de la formulation du PE, de sa photodégradation et de l'adsorption de polluants organiques sur le développement d'une souche microbienne de *Rhodococcus Rhodochrous* est évalué.

Ceci est réalisé en incubant les bactéries pendant 15 et 30 jours dans un milieu minimum en présence des microplastiques de PE ayant des compositions chimiques et des propriétés maîtrisées, en suivant le développement bactérien (mesure d'ATP) et en déterminant la composition du milieu en produits de photodégradation et la teneur des microplastiques en HAP.

Dans ces conditions d'incubation, aucun effet toxique sur le développement bactérien n'est remarqué. La formulation du PE n'a pas d'effet significatif sur le développement de *Rhodococcus*, que le PE soit photodégradé ou non. La photodégradation du PE génère néanmoins des oligomères qui sont utilisés comme source de carbone libre par les bactéries et favorisent donc la croissance bactérienne (d'un facteur deux dans les conditions testées). La présence des HAP, dans la majorité des cas étudiés, n'engendre pas d'effet sur le développement mais semble favoriser légèrement le développement bactérien dans le cas des PEAd et PECr exposés aux UV, avec une différence d'autant plus significative que le temps d'incubation est important.

Les résultats obtenus suggèrent que l'effet sur les bactéries de la présence de polluants organiques dans les microplastiques peut dépendre de l'état de photodégradation de ces derniers et que la photodégradation, au-delà d'entraîner une plus forte biodisponibilité du matériau polymère, semble augmenter dans certain cas aussi la biodisponibilité des polluants. Compte-tenu de ces résultats, il s'avère que plus d'études sont nécessaires pour comprendre l'effet des HAP sur le développement bactérien et déterminer leur impact différencié sur la croissance bactérienne. Il serait intéressant de considérer des temps d'incubation plus longs qui permettraient de mettre en évidence une consommation plus importante des HAP et de mieux appréhender ainsi l'impact de la formulation des polymères et de leur photodégradation sur la biodisponibilité de ceux-ci. Néanmoins, cet aspect resterait peu représentatif des conditions environnementales dans le milieu marin avec un apport régulier en oligomères issus de la dégradation photochimique des plastiques flottants ou même la présence d'autres composés organiques plus accessibles aux bactéries que les HAP accumulés dans les plastiques.

## 2. Impact sur le développement de biofilms

L'impact éco-toxicologique du cocktail « PE - produits de photodégradation - HAP » est évalué sur le développement d'un biofilm à la surface des microplastiques durant leur incubation dans de l'eau de mer dans des conditions contrôlées.

### 2.1. Sélection des conditions expérimentales

Les procaryotes (domaine) sont des organismes unicellulaires sans noyaux tels que les bactéries (règne) et les archées (règne) alors que les diatomées (phylum du règne chromista du domaine eucaryote) sont des microalgues unicellulaires dont les cellules contiennent un noyau bordé d'une membrane. Ces microorganismes ont été fréquemment détectés dans les biofilms caractérisés sur des débris plastiques marins [13], [328], [361], [604] et donc feront l'objet de cette étude.

Les conditions expérimentales sélectionnées permettent de déterminer : (i) l'effet de la formulation (PENF vs. PEAd), (ii) de la photodégradation (PENF vs PENF-UV et PEAd vs PEAd-UV), (iii) de la sorption des HAP (PENF vs PENF-HAP) et (iv) l'effet combiné de la photodégradation et de la sorption des HAP (PENF vs PENF-UV-HAP).

Les plastiques utilisés dans ces manipulations sont les deux formulations de PE (non formulé et additivé) sous forme de broyats de films (Ch. II, 1.3). Deux conditions d'exposition aux UV de chaque formulation sont étudiées : (i) des broyats non exposés aux UV et (ii) des broyats exposés aux UV pendant 1000 heures. Les deux formulations exposées aux UV pour la même durée présentent des indices carbonyles différents : 0,14 et 0,02 respectivement pour les PENF-UV et PEAd-UV (Ch. II, 5.1). Il est à noter que l'indice carbonyle des deux formulations avant exposition aux UV est égal à zéro.

Du fait de limites expérimentales (capacité d'incubation limitée), le PECr n'est pas considéré dans cette étude et l'effet de la présence des HAP n'est évalué qu'avec le PENF.

Les plastiques, selon les conditions choisies, sont incubés avec de l'eau de mer prélevée dans la rade de Toulon et filtrée à 80  $\mu\text{m}$ . Ainsi le biofilm qui se développe à la surface des plastiques durant l'incubation est composé essentiellement d'espèces de procaryotes et de diatomées relativement connues et mentionnées dans des études précédentes réalisés par le MAPIEM sur cette même eau [547], [605]. Les conditions d'incubation (température de 18°C, luminosité de 145  $\mu\text{mol.quanta.m}^2.\text{s}^{-1}$ , alternance jour / nuit) sont choisies de façon à favoriser leur développement.

Après 17 jours d'incubation, les plastiques sont récupérés et l'observation et la quantification des biofilms sont réalisées ainsi que l'identification des espèces de procaryotes et de diatomées présentes. Les résultats pour ces analyses sont présentés dans la partie suivante.

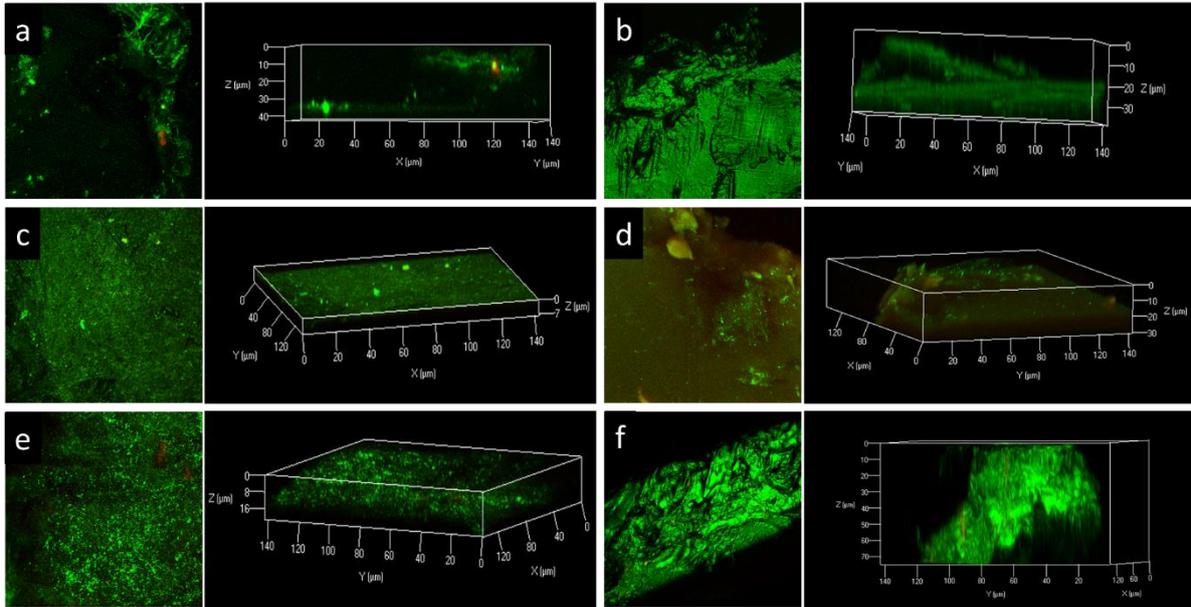
## 2.2. Observation et quantification des biofilms

La visualisation des cellules par microscopie confocale à balayage laser suite au marquage de leurs ADN par le Syto9 (Figure IV-6) montre qu'il y eu un développement de biofilm à la surface des microplastiques dans toutes les conditions (présence de points verts à la surface des plastiques).

D'après ces images, la colonisation suit la rugosité en surface du plastique et se produit d'une façon non homogène à la surface. Par exemple, dans le cas du PENF exposés aux UV (Figure IV-6(c)), il existe des points où l'intensité de fluorescence mesurée est plus forte qu'ailleurs signifiant que les microorganismes du biofilm s'accumulent préférentiellement dans cette zone. L'épaisseur du biofilm dépend de la condition et le volume global du biofilm dépend aussi de la taille de la particule plastique analysée.

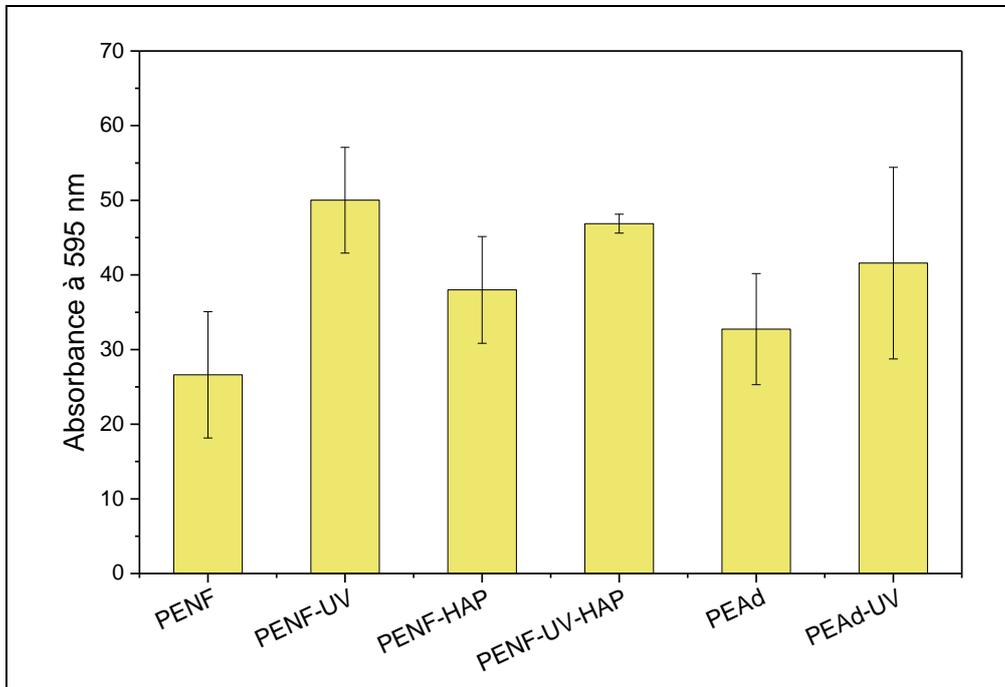
D'autre part, sur les images obtenues et présentées Figure IV-6, notamment celles du PENF (a) et du PEAd (e) non exposés aux UV et non dopés en HAP, il est possible de noter la présence de points rouges qui peuvent être attribués à la présence de diatomées.

Dans le cas du PENF-UV-HAP (d), on observe un signal de fluorescence particulier retranscrit sur les images par un fond rouge présent sur toute le surface du microplastique. Cette fluorescence particulière ne provient pas du biofilm car elle est présente également pour le PE exposés aux UV et dopés en HAP mais non incubé. Cette condition est le seul cas où une telle fluorescence apparait. L'origine de celle-ci est incertaine, mais pourrait donc provenir de la sorption des HAP sur le PE photodégradé ou des interactions potentielles entre les additifs et les NIAS formés durant la photodégradation.



**Figure IV-6** : Images obtenues par microscopie confocale des biofilms s'étant développés sur les PE en 17 jours d'incubation dans de l'eau de mer (rade de Toulon) après marquage par le Syto9. A gauche, la projection maximale et à droite, une vue en 3 dimensions pour les différents PE : (a) PENF, (b) PENF-UV, (c) PENF-HAP, (d) PENF-UV-HAP, (e) PEAd et (f) PEAd-UV.

La quantification du biofilm est réalisée par la méthode du cristal violet qui permet la quantification de la matrice exo-polymère et des cellules bactériennes au sein du biofilm [547]. Les résultats de la quantification du biofilm par cette méthodes sont présentés sur la Figure IV-7.



**Figure IV-7** : Quantification du biofilm par cristal violet (mesure de l'absorbance à 595 nm normalisée par la masse de PE extraite).

Tout d'abord, il est possible de mettre en évidence un impact de la photodégradation sur le développement du biofilm. En effet, en considérant les conditions PENF et PENF-UV, la photodégradation favorise le développement du biofilm autour des particules plastiques, d'un facteur

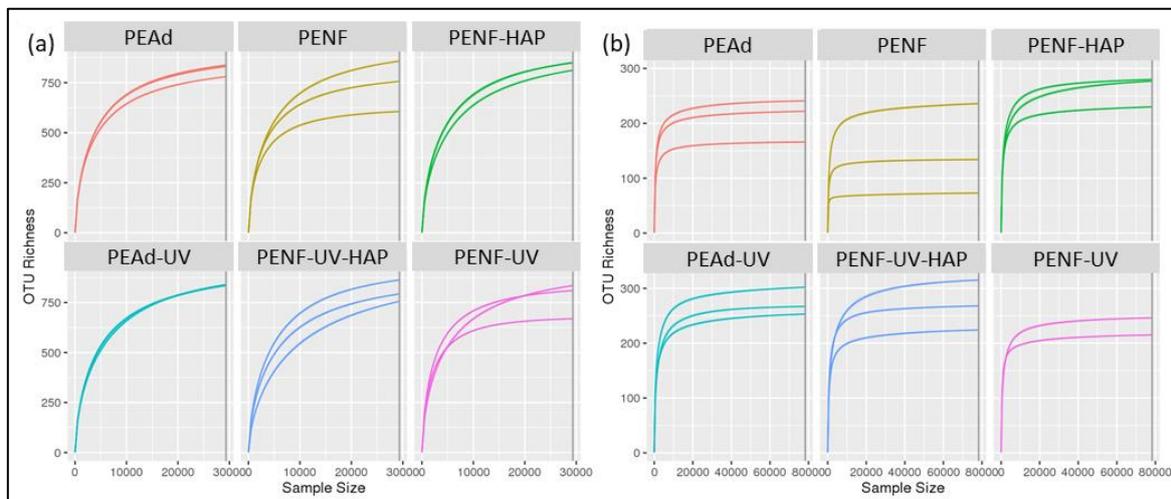
deux environ pour le taux de photodégradation utilisé ici. Cet effet peut être attribué soit à la formation des produits de photodégradation (composés oxygénés, oligomères, etc.) qui constituent une source de carbone pour les microorganismes dans le biofilm ou soit à l'augmentation de la surface spécifique après photodégradation (augmentation de la rugosité en surface) qui accroît la surface disponible pour le développement de biofilm. Un résultat similaire est observé pour la condition PENF-UV-HAP qui favorise aussi le développement du biofilm par rapport au control (PENF) avec une amplitude semblable au PENF-UV.

La présence des HAP (PENF vs PENF-HAP) ne semble pas avoir un effet significatif sur le développement du biofilm.

Dans le cas du PEAd, la quantité de biofilm en surface des plastiques est semblable à celle sur le PENF et il n'y a pas de changement significatif même après exposition aux UV. Ici, les différents PE sont irradiés sur des durées identiques menant à un indice carbonyle du PEAd-UV (0,02) sept fois plus faible que celui du PENF-UV (0,14). Compte tenu de l'incertitude sur les mesures d'absorbance du cristal violet, il apparaît cohérent qu'aucun effet significatif de la photodégradation du PEAd ne soit observé ici. Ceci ne remet donc pas en cause la conclusion précédente faite à partir des PENF et PENF-UV sur l'effet positif de la photodégradation sur le développement du biofilm. Par ailleurs, les additifs étant présents à faibles concentrations (0,2 phr) et incorporés dans le plastique ne sont potentiellement pas disponibles pour être utilisés comme source de carbone par les microorganismes du biofilm et ils n'affectent donc pas le développement du biofilm.

### 2.3. Composition des biofilms

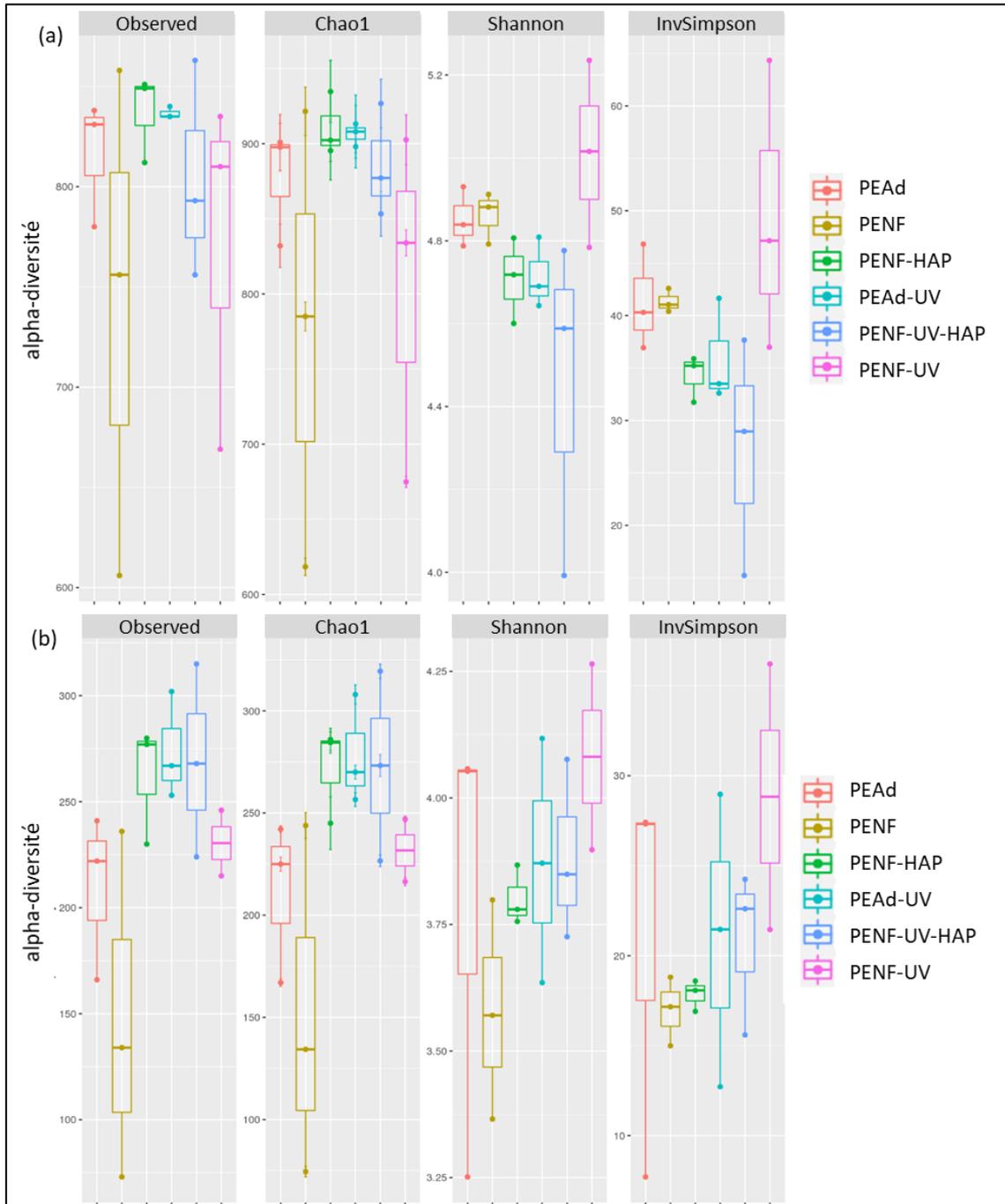
La composition des biofilms en procaryotes et en diatomées sont déterminées par approche de metabarcoding. Cette approche permet de caractériser génétiquement et identifier des individus à partir d'une séquence courte d'ADN choisie en fonction du groupe étudié, la séquence V4-V5 du gène ADNr 16S pour les procaryotes et le gène rbcL pour les diatomées. Les séquences obtenues sont traitées et ont permis la création de la table d'Unités Taxonomiques Opérationnelles (Operational Taxonomic Unit, OTU) qui est utilisée pour regrouper des individus phylogénétiquement proches. Dans les diverses conditions des triplicats sont considérés pour les procaryotes et les diatomées sauf dans le cas des diatomées sur le PENF-UV un point aberrant est supprimé et des duplicats sont considérés.



**Figure IV-8** : Courbes de raréfaction présentant la richesse spécifique en fonction du nombre d'individus pour (a) les procaryotes et (b) les diatomées.

La biodiversité prend en compte à la fois la richesse spécifique et l'abondance relative des espèces. La richesse est évaluée en fonction du nombre d'espèces différentes présentes dans le biofilm et l'abondance est l'évaluation du nombre d'individus (cellules) par espèce présents dans le biofilm.

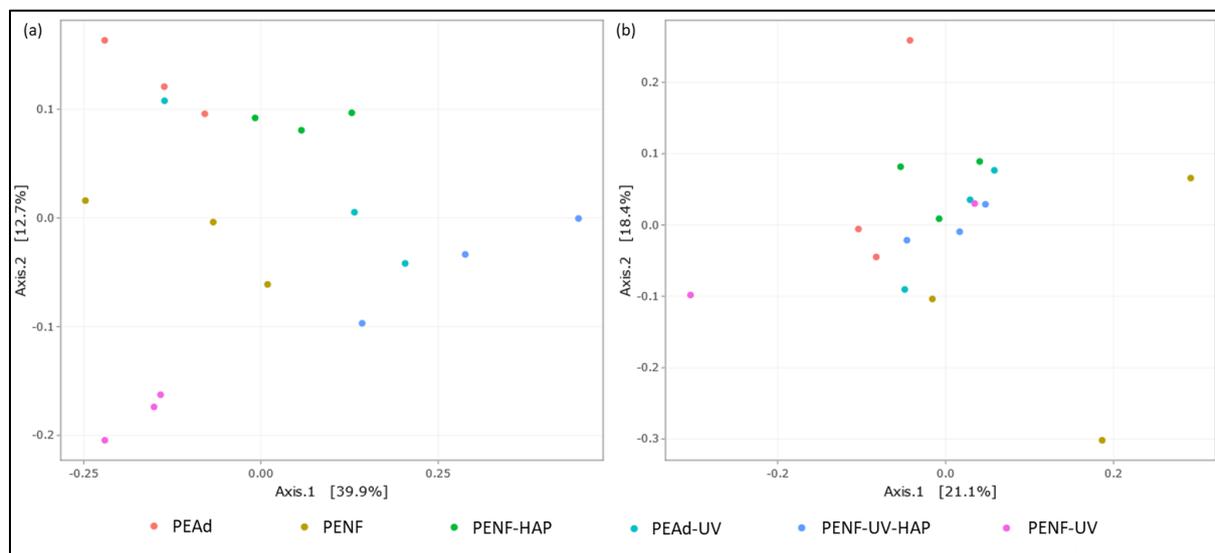
Les courbes de raréfaction (Figure IV-8) présentent l'évolution de la richesse spécifique (OTU Richness) en fonction du nombre d'individus. Ces courbes atteignant le stade asymptotiques ont permis de vérifier que l'ensemble de la diversité au sein des biofilms est bien séquencé aussi bien dans le cas des procaryotes que des diatomées.



**Figure IV-9 :** alpha-diversité des communautés (a) procaryotes et (b) de diatomées de biofilms sur les différents microplastiques. Les lignes supérieure et inférieure correspondent au premier et troisième quartile de la distribution des valeurs. Les valeurs médianes sont représentées par de larges lignes horizontales au milieu.

L'alpha-diversité évaluée dans un premier temps permet de mesurer la diversité au sein d'un échantillon grâce à plusieurs indices. Les indices de richesse (nombre OTUs observed et Chao1) comme ceux de diversité (Shannon et InvSimpson) (Figure IV-9) n'ont pas montré de différence significative quel que soit le type de microplastiques, aussi bien pour les procaryotes que les diatomées (ANOVA,  $p > 0,05$ ). Ces deux communautés sont très diversifiées sur les microplastiques mêmes si, comme attendu, les communautés de diatomées sont moins riches et diversifiées que celles des procaryotes.

La bêta-diversité est ensuite évaluée et permet d'estimer la différence de diversité inter-échantillons. L'analyse multivariée (PCoA) basée sur l'indice de dissimilarité de Bray-Curtis, présenté dans la Figure IV-10(a), montre des différences significatives de structure des communautés procaryotes entre les microplastiques, même si la dispersion des triplicats du contrôle (PENF) limite les conclusions (ANOVA,  $p < 0,0001$ ). Il apparaît que les replicats du PENF-UV sont bien clusterisés et différents significativement de PEAd, de PEAd-UV, de PENF-HAP ou de PENF-UV-HAP. Le PEAd est aussi significativement différent de PENF-UV-HAP comme attendu. Cependant, PEAd et PENF-HAP ne sont pas différents, de même que PEAd-UV et PENF-UV-HAP.



**Figure IV-10** : Analyse multivariée de type PCoA représentant les communautés (a) de procaryotes et (b) de diatomées des biofilms sur les différents microplastiques avec la distance de Bray-Curtis.

Contrairement aux procaryotes, l'analyse multivariée basée sur l'indice de dissimilarité de Bray-Curtis, Figure IV-10(b), ne montre pas de différence de structure des communautés de diatomées sur les différents types de microplastiques (ANOVA,  $p > 0,05$ ).

La core communauté, définie dans cette étude comme étant constituée des OTUs communs à tous les échantillons analysés, a donné les résultats suivants : (i) 838 OTUs constituent la core communauté chez les procaryotes sur 1017 (82 % des OTUs), ce qui représente entre 95 et 98 % des séquences, (ii) 207 OTUs constituent la core communauté chez les diatomées sur 423 (49 % des OTUs), ce qui représente entre 91 et 96 % des séquences. Ceci indique que les différences observées entre communautés procaryotes sur les microplastiques (Figure IV-10(a)) sont liées à des variations d'abondances relatives de ces OTUs core qui représentent un pourcentage très élevé des OTUs totaux. Par ailleurs, l'absence de différence de structure de communauté chez les diatomées entre les microplastiques (Figure IV-10(b)), associée à un nombre d'OTUs core représentant seulement la moitié des OTUs, indique que les OTUs qui ne font pas partie de cette core font partie de la communauté rare.

Les communautés de procaryotes, composés uniquement de taxa associés aux *Bacteria*, à l'échelle des genres pour les triplicats d'analyse par condition (caractéristiques de microplastiques) sont présentées dans la Figure IV-11. Les communautés procaryotes sont dominées dans la majorité des conditions étudiées par les genres *Croceitalea* (*Flavobacteriaceae*) selon des proportions comprises entre 7 et 12 % à l'exception du cas de PENF-UV-HAP pour lequel les proportions de ce genre sont comprises entre 2 et 4 %. Le genre *SAR11-Clade Ia* est aussi dominant dans les cas du PENF-UV-HAP, PEAd-UV et PENF-HAP (12 - 27 % des séquences). Cependant, ce genre est largement moins représenté dans les autres conditions (< 8 %). Les genres *Flavirhabdus* (*Flavobacteriaceae*), *Glaciecola* (*Alteromonadaceae*), *Lewinella* (*Saprospiraceae*), *Oleiphilus* (*Oleiphilaceae*), *Polaribacter* (*Flavobacteriaceae*) et *Roseobacter* (*Rhodobacteraceae*) représentent tous entre 2 et 7 % des séquences sur les différents microplastiques.

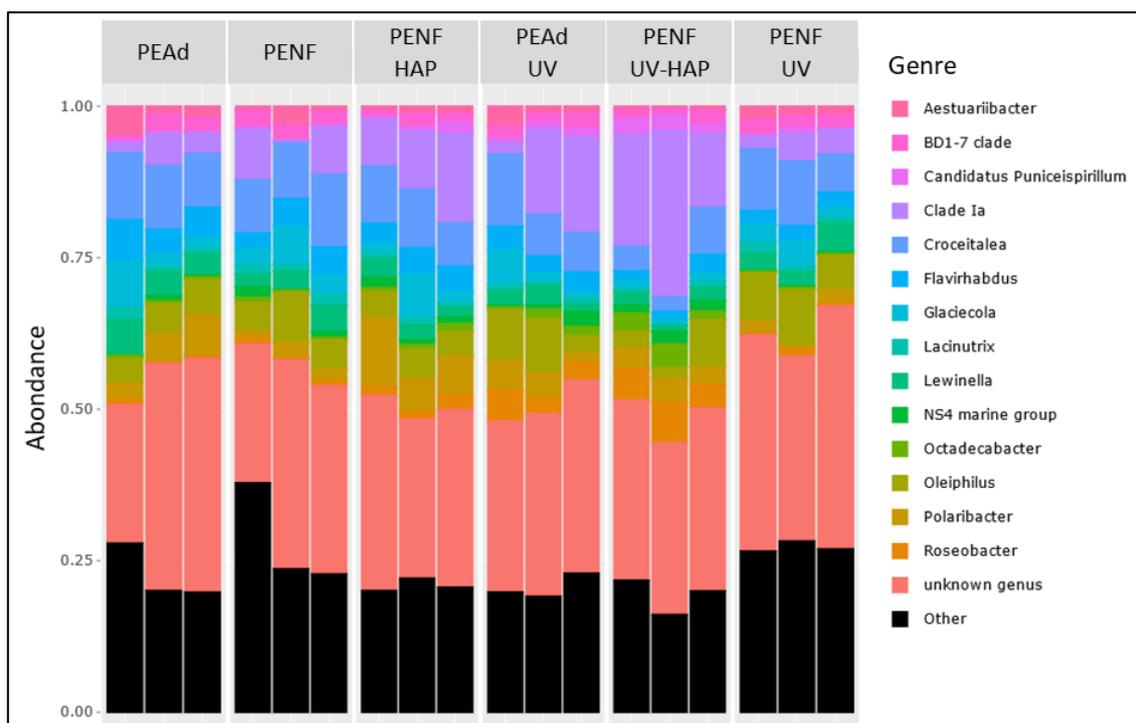


Figure IV-11 : Composition des communautés procaryotes sur les différents microplastiques à l'échelle des genres.

Les *Flavobacteriaceae*, dont trois genres parmi les taxa dominants dans cette étude, sont décrites comme prépondérantes dans la dynamique des biofilms, en particulier dans la rade de Toulon [606]. De plus, *Croceitalea* est identifié comme taxa marqueur des zones avec une pollution métallique intermédiaire dans la Rade de Toulon, ce qui correspond au site où l'eau des mésocosmes est prélevée pour cette étude. *Glaciecola* est un genre initialement isolé en eaux froides et qui fait partie des taxa souvent identifiés dans les biofilms dans la rade de Toulon, notamment en période hivernale [605]–[607]. *Oleiphilus* est un hydrocarbonoclaste dont la présence sur des microplastiques, souvent observée à l'échelle de la famille, pourrait être liée à sa capacité à dégrader des composés aliphatiques. *Roseobacter* est un genre d'*Alphaproteobacteria* abondant en milieu marin mais qui regroupe une diversité fonctionnelle importante.

Une analyse discriminante de type Deseq2 (annexe 4) a permis d'identifier les OTUs les plus dissimilaires par paires de conditions en croisant la significativité de la différence (heatmaps) à l'abondance (valeur absolue du log<sub>2</sub>FoldChange). Ainsi, des taxa de microorganismes qui se sont développés préférentiellement sur une condition par rapport à d'autres sont identifiés. Cependant,

peu d'informations existent dans la littérature quant à la présence et le rôle précis de ces microorganismes dans le milieu marin d'où la difficulté d'associer un type à une condition bien déterminée de microplastiques.

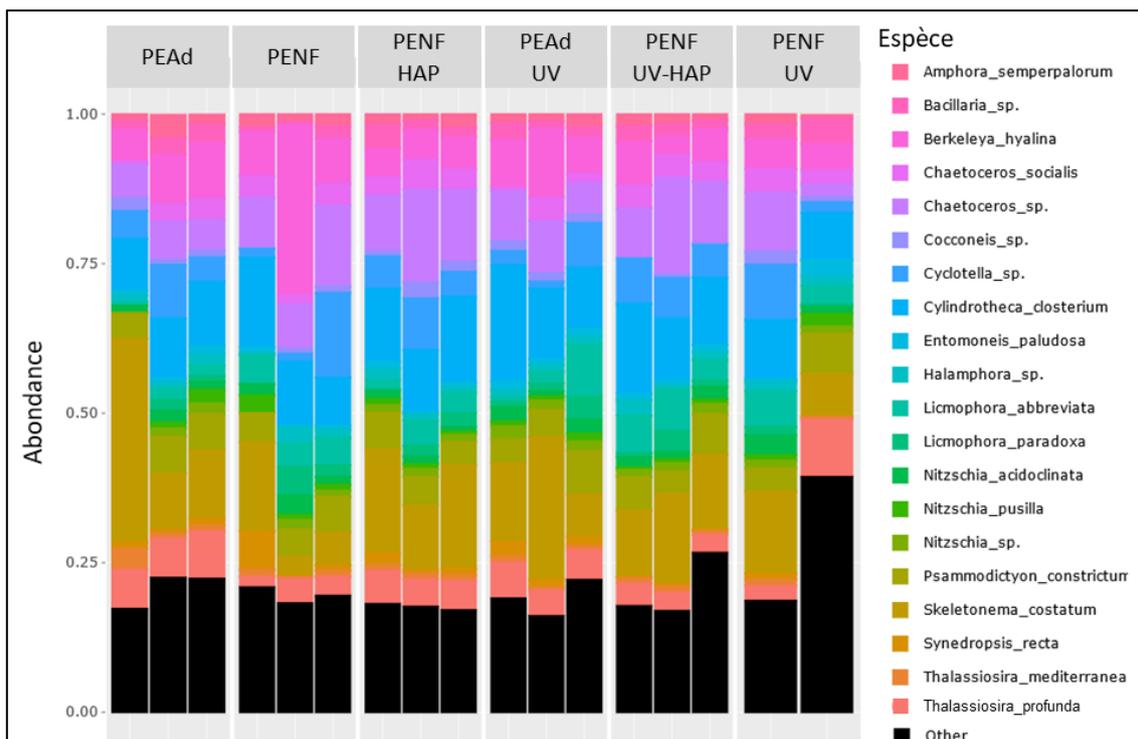
Les taxa procaryotes qui apparaissent enrichis sur le PENF par rapport au PEAd et au PENF-HAP est *Alteromonas sp.* et par rapport au PENF-UV est *Croceibacter sp.*. *Alteromonas* est un genre important de la communauté pionnière des biofilms qui se développent sur les particules plastiques, par ailleurs aussi décrit comme possédant des capacités de résistance au métaux [608], [609]. Il est rare dans les biofilms formés dans cette étude sauf dans le PENF où il constitue en moyenne 2 % des séquences. Au contraire, *Croceibacter* est un genre dominant sur l'ensemble des microplastiques testé ici et, comme déjà mentionné ci-dessus, adapté au niveau de perturbation métallique intermédiaire dans la rade de Toulon [605], [607].

La présence de HAP semble favoriser *Nitrospiraceae sp.* (Pseudomonadales), *Nitrosomonadaceae sp.* (Burkholderiales) et *OM27 Clade* (Bdellovibrionaceae). Les deux premiers taxa sont des acteurs majeurs du cycle de l'azote. Le premier est connu pour réduire les nitrates en ammonium alors que le second oxyde l'ammonium en nitrites. Les *Bdellovibrionaceae* sont une famille de prédateurs de procaryotes ubiquistes. Les deux derniers taxa restent peu abondants (< 1 %). Cependant, le fait que les HAP favorisent le développement de ces taxa n'est pas justifié car ces familles ne sont pas particulièrement connues pour dégrader la matière organique non oxygénée / azotée.

La photodégradation semble favoriser *Robiginotomaculum sp.* (Hyphomonadaceae, < 1 %), *Formosa sp.* et *Ulvibacter sp.* (Flavobacteriaceae, < 0,1 %) qui ne présentent pas de caractéristique claire au niveau du genre. Les deux derniers genres incluent des espèces isolées d'algues de surfaces connues pour leurs propriétés de dégradation de polysaccharides. Selon des études précédentes et les résultats de la partie précédente, le taux de libération de carbone organique dissous des plastiques (ex. PE et PP) est plus élevé lorsqu'ils sont exposés aux UV ce qui peut affecter l'abondance et l'activité bactérienne ce qui soutient l'hypothèse que les caractéristiques du plastique ont un impact significatif sur les micro-organismes [609], [610].

La composition des communautés de diatomées à l'échelle des espèces est présentée dans la Figure IV-12. Des triplicats d'analyse sont considérés pour les diverses conditions sauf le cas du PENF-UV pour lequel des duplicats sont considérés.

Une petite dizaine d'espèces de diatomées (*Bacillariophyta*) dominent les communautés autotrophes sur tous les microplastiques : *Berkeleya hyalina*, *Chaetoceros sp.*, *Cyclotella sp.*, *Cylindrotheca closterium*, *Licmophora abbreviata* et *L. paradoxa*, *Psammodictyon constrictum*, *Skeletonema costatum* et *Thalassiosira profunda*. A l'exception des *Chaetoceros* et *Skeletonema*, plutôt décrites comme planctoniques et dont la présence pourrait être associée à des contaminations lors de l'échantillonnage des microplastiques dans les mésocosmes, tous les autres taxa sont caractéristiques des biofilms marins. De plus, *Cylindrotheca closterium* et *Licmophora spp.* sont des taxa abondants des biofilms dans la rade de Toulon [605], [611]. La composition relative donnée par séquençage du gène *rbcL* est à prendre avec précaution puisque le nombre de copie de ce gène dépend du nombre de chloroplastes dans les organismes et donc de la taille des diatomées. Les diatomées de grande taille (d'environ 200 µm) seront donc théoriquement surreprésentées, mais la taille des microplastiques (< 1 mm) limite ce biais.



**Figure IV-12** : Composition des communautés de diatomées sur les différents microplastiques à l'échelle des espèces.

Comme il n'y a pas de différence significative à l'échelle des communautés pour les diatomées, peu de taxa sont identifiés avec l'analyse discriminante de type Deseq2 et ce sont tous des taxa très peu abondants voir rares. Deux taxa en particulier semblent être enrichis en présence de HAP et / ou suite à la photodégradation du PE, *Halamphora montana* et *Thalassiosira eccentrica*. Le premier est malheureusement répertorié comme taxa d'eau douce, ce qui veut probablement dire que le taxon marin présent dans les biofilms n'est pas encore présent dans la base de données diatbarcode, ce qui limite l'interprétation. Par contre, *T. Eccentrica* est associé à de fortes concentrations en hydrocarbures dans des sédiments pollués près de New-York, ce qui pourrait être cohérent avec son enrichissement sur des microplastiques dopés en HAP [612].

## 2.4. Conclusions

L'impact de la formulation du PE, de sa photodégradation et de l'adsorption de polluants organiques sur le développement de biofilms en termes d'abondance et de diversité des taxa est évalué. Ceci est réalisé en incubant les microplastiques de composition connue pendant 17 jours dans de l'eau de mer prélevée dans la rade de Toulon et contenant des microorganismes.

La visualisation des cellules microbiennes par microscopie confocale à balayage laser montre qu'il y eu une colonisation de microorganismes à la surface des microplastiques dans toutes les conditions d'incubation. La quantification des biofilms par la méthode du cristal violet montre un effet marquant pour la photodégradation dans le cas du PENF-UV qui favorise le développement de deux fois plus de microorganismes. A contrario, la formulation et de la présence des HAP ne semblent pas significativement affecter la quantité de biofilm qui s'est développée à la surface des microplastiques.

La composition des communautés de procaryotes et de diatomées sur les différents microplastiques est déterminée par approche metabarcoding. Les communautés procaryotes sont

dominées par les *Flavobacteriaceae*, *Puniceispirillales*, *Alteromonadaceae*, *Saprospiraceae*, *Oleiphilaceae* et *Rhodobacteraceae*. La comparaison des conditions deux à deux permet de déterminer quelques genres qui se développent préférentiellement sur une ou plusieurs conditions. La présence de HAP semble favoriser *Nitrincolaceae sp.* (Pseudomonadales), *Nitrosomonadaceae sp.* (Burkholderiales) et *OM27 Clade* (Bdellovibrionaceae) alors que la photodégradation semble favoriser *Robiginitomaculum sp.* (Hyphomonadaceae), *Formosa sp.* et *Ulvibacter sp.* (Flavobacteriaceae). Cependant, peu d'informations existantes dans la littérature permettent d'expliquer ces différences observées. Quant aux diatomées, il n'y a pas de différence significative à l'échelle des communautés et peu de taxa, très peu abondants voir rares, sont identifiés avec l'analyse discriminante.

Ces résultats semblent suggérer quelques tendances mais ne sont pas assez significatifs pour pouvoir en tirer des conclusions éclairantes liant la composition du microplastique aux espèces dans le biofilm. Plus d'études sont nécessaires à ce stade pour obtenir des résultats plus significatifs en considérant par exemple des temps de photodégradation plus longs, des concentrations plus élevées en HAP ou même analyser plus de réplicats pour réduire les incertitudes. Il sera aussi intéressant de diversifier les conditions d'incubation en utilisant divers échantillons d'eaux pour avoir une meilleure représentativité spatio-temporelle (différents lieux, différentes saisons) des biofilms ainsi que varier les échantillons de plastiques (type de matériaux, caractéristiques physicochimique et polluants).

### 3. Impact sur les moules bleues *Mytilus Edulis*

Le but de ces expériences est d'obtenir des informations sur l'effet des microplastiques de PE sur la moule bleue, en tenant compte des facteurs potentiellement influant : le vieillissement photochimique et la sorption des hydrocarbures aromatiques polycycliques.

#### 3.1. Sélection des conditions expérimentales

##### 3.1.1. Choix de l'espèce *Mytilus Edulis*

Les plastiques étant ubiquistes dans le milieu marin, aucune espèce marine n'est désormais préservée. Une importance particulière est accordée aux organismes filtreurs, dont les moules, qui du fait de leur mode d'alimentation ont tendance à accumuler des polluants environnementaux et permettent ainsi de fournir une mesure intégrative de la concentration et de la biodisponibilité des polluants de l'eau de mer [613], [614]. La moule bleue, *Mytilus edulis*, est l'une des espèces de moules commerciales les plus importantes et contrairement à de nombreux autres organismes d'importance commerciale équivalente en aquaculture, tels que les vertébrés et les crustacés, les moules sont presque complètement sédentaires. Elles sont faciles à trouver, se reproduisent rapidement et ont un cycle de vie entièrement cartographié. Ce sont des organismes relativement simples et qui produisent des enzymes de stress directement liées aux perturbations environnementales. Tous ces facteurs en font un organisme expérimentalement rentable, parfait pour la dissection et les expériences d'études d'impacts [614], [615].

##### 3.1.2. Matériaux plastiques et conditions d'exposition

Dans la littérature, les effets des HAP et des microplastiques sur les moules ont été étudiés séparément, cependant l'évaluation de leurs effets combinés est encore incomplète [478], [554].

Les conditions expérimentales sélectionnées ici permettent de déterminer : (i) l'effet de présence de microplastique (MP), (ii) l'effet de la photodégradation des plastiques (MP-UV), (iii) l'effet de la présence des HAP dans les microplastiques (MP-HAP) et (iv) l'effet combiné de la photodégradation des microplastiques et de la présence des HAP sur ces derniers (MP-UV-HAP).

Des mélanges microplastiques-eau à une concentration de 20 mg/L ont été préparés par condition expérimentale. Les microplastiques de base utilisés sont des microsphères de PE ayant une densité égale à 1,08 ce qui les empêche de flotter (densité eau de mer 1,03) et augmente la probabilité de leur ingestion par les moules.

Les microplastiques photodégradés, exposés aux UV pendant 1000 heures dans la SEPAP 12/24, ont un indice carbonyle de 0,036 qui est relativement faible par rapport à ceux du PENF utilisés dans les études précédentes mais équivalents à ceux des PEAd. Ceci est dû à la composition en stabilisant des PE Cospheric qui, selon le fournisseur Cospheric LLC, peut aller jusqu'à 30 %.

Les PE contenant les HAP sont dopés en suspension dans l'eau à une concentration de 1 µg/L pour les HAP légers (Phe et Fla) et de 0,5 µg/L pour les HAP lourds (BaA et BaP). Les aquariums contenant les moules sont ensuite dopés des mélanges microplastiques-eau à une concentration de 10 µg/L. Dans chacun de ces systèmes PE-eau, à l'atteinte de l'équilibre, une certaine quantité de HAP est sorbée sur le PE et une autre quantité de HAP reste dissoute dans l'eau. Selon les coefficients de diffusion (D) des HAP dans le LDPE déterminés par (Rusina et al., 2010), l'équilibre est atteint entre 8 min et 7 heures (valeur minimale pour la diffusion de Phe, « composé le plus rapide »  $\log D = -12,45 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , dans des microsphères de plus petite taille de 27 µm de diamètre ; valeur maximale pour la diffusion du BaP, « composé le plus lent »  $\log D = -13,72 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , dans des microsphères de plus grande taille de 45 µm de diamètre). Dans cette étude, la quantification des HAP sorbés sur les microsphères de PE n'a pas été possible en raison de la faible quantité de PE utilisée pour simuler les niveaux de contamination environnementale qui est insuffisante avec nos limites de détection. Néanmoins, des valeurs théoriques (Tableau IV-1) basées sur les coefficients de partage PE-eau permettent de supposer les concentrations de HAP dans l'eau et sorbés sur les microsphères de PE.

**Tableau IV-1 :** Estimation de la répartition des HAP dans les systèmes Eau – PE à l'équilibre thermodynamique. Les valeurs sont calculées à partir des coefficients de partage déterminé par Choi et al., 2013<sup>[594]</sup> pour l'eau ultrapure et l'eau de mer. Le mélange initial pour le dopage des PE en HAP contient 4 mg de PE dans 200 mL de l'eau ultrapure et l'aquarium des moules contient 200 µg de PE dans 20 L d'eau de mer reconstituée.

	log $K_{PE/W}$ <sup>a</sup>	Mélange initial		log $K_{PE/W}$ <sup>a</sup>	Aquarium	
	eau ultrapure L/kg	Eau µg/L	PE µg/g	eau de mer L/kg	Eau ng/L	PE ng/g
Phe	4,04	0,82	8,99	4,10	0,49	6,29
Fla	4,75	0,47	26,46	4,85	0,49	35,34
BaA	5,43	0,07	21,08	5,55	0,24	86,90
BaP	6,14	0,02	24,13	6,11	0,25	319,62

Après 8 jours d'exposition, les caractéristiques biométriques et le taux de mortalité des moules sont déterminés par condition. Pour mieux comprendre l'effet des conditions avec les MP, l'étude du stress oxydatif ainsi que la lipidomique sont réalisées.

### 3.2. Caractéristiques biométriques et mortalité des moules

Le Tableau IV-2 montre les masses moyennes des moules entières mesurées avant la dissection pour chaque condition expérimentale. La masse moyenne la plus faible est de  $6,00 \pm 2,22$  g et la plus élevée de  $7,89 \pm 2,67$  g correspondant respectivement aux MP-UV et MP-HAP. Le test de Kruskal-Wallis n'a montré aucune différence significative des masses des moules en fonction de la condition.

**Tableau IV-2 :** Masses moyennes des moules et les taux de mortalité par condition.

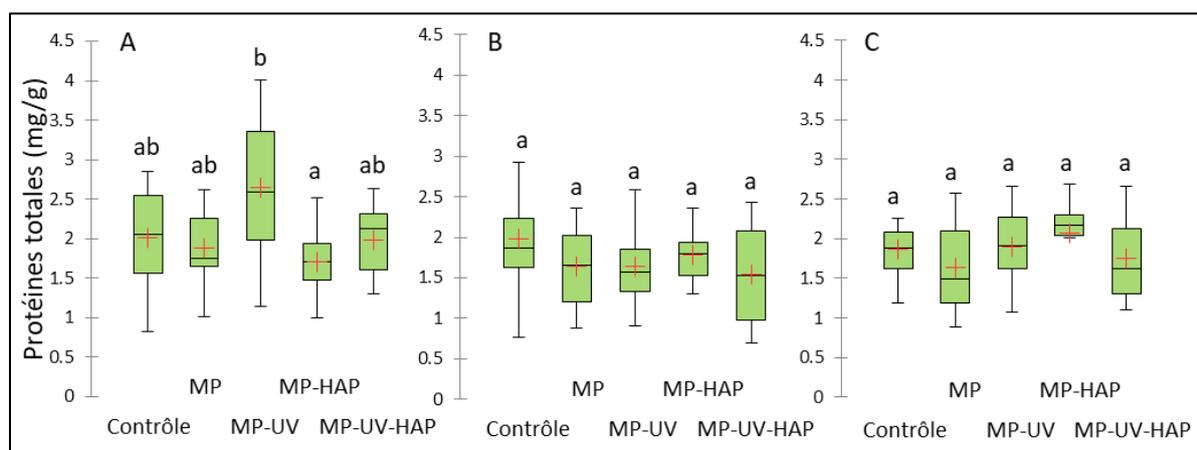
Masse moyenne des moules (g)				
Contrôle	MP	MP-UV	MP-HAP	MP-UV-HAP
$7,23 \pm 1,79$	$7,39 \pm 1,74$	$6,00 \pm 2,22$	$7,89 \pm 2,67$	$7,56 \pm 1,65$
Moyenne de mortalité des moules des triplicats d'aquarium (/20)				
Contrôle	MP	MP-UV	MP-HAP	MP-UV-HAP
4,0	6,7	6,7	5,7	6,7

En considérant le taux de mortalité des moules, le contrôle (condition sans microplastiques) semble présenter le taux de mortalité le plus faible (4 moules sur 20) par rapport aux autres conditions avec les MP (plus de 5,7 moules sur 20). Cependant, après un test de Kruskal Wallis, il n'y a pas de différences significatives entre ces taux et la présence de microplastiques n'engendre pas systématiquement une surmortalité des individus.

### 3.3. Marquage biochimique

#### 3.3.1. Protéines totales

La Figure IV-13, montre les diagrammes en boîte de moustache pour les teneurs totales en protéines dans la glande digestive, les branchies et le manteau. Dans les glandes digestives, les valeurs médianes sont respectivement égales à 2,05 ; 1,76 ; 2,59 ; 1,71 et 2,13 mg/g pour le contrôle et les traitements MP, MP-UV, MP-HAP et MP-UV-HAP.



**Figure IV-13 :** Teneurs totales en protéines mesurées dans (A) les glandes digestives, (B) les branchies et (C) le manteau de *M. Edulis* exposés à des microplastiques (MP), des microplastiques exposés aux UV (MP-UV), des microplastiques avec des HAP (MP-HAP), des microplastiques exposés aux UV et dopés en HAP (MP-UV-HAP) à  $10 \mu\text{g/L}$  et le contrôle sans microplastiques ( $n=15$ ). Les lettres (a, b et ab) correspondent à la significativité des différences entre les traitements (test de Kruskal Wallis ;  $p < 0,05$ ).

Le taux de protéines total dans les glandes digestives est ainsi significativement plus élevé dans le cas du MP-UV et significativement plus faible dans le cas du MP-HAP (selon le test de Kruskal Wallis). En revanche, dans les branchies et le manteau, aucune différence significative n'est mise en évidence pour les protéines.

Même si des différences peuvent apparaître entre les conditions expérimentales, ces taux de protéines ne sont pas interprétables en eux-mêmes. Dépendant de l'organisme étudié, ces taux de protéines totales sont essentiellement utilisés pour corriger les taux des différentes enzymes présentés ci-après.

### 3.3.2. Stress oxydatif

Les espèces réactives produites dans la cellule au cours du métabolisme cellulaire normal peuvent réagir chimiquement avec les biomolécules cellulaires telles que les acides nucléiques, les protéines et les lipides, provoquant ainsi leurs modifications oxydatives entraînant des altérations de leurs compositions et des dommages potentiels à leurs activités cellulaires.

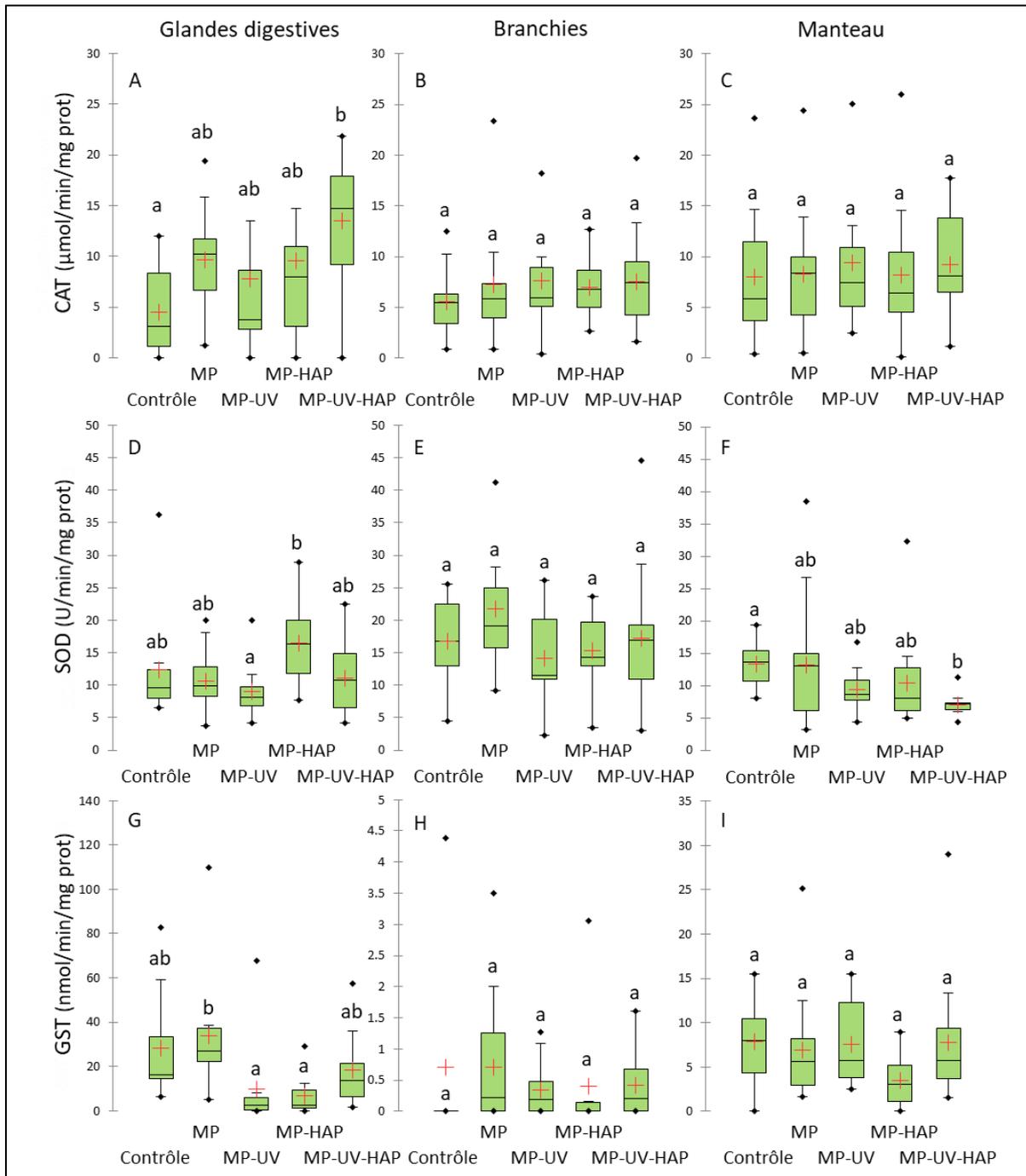
Pour y remédier, les cellules ont développé plusieurs mécanismes de défense antioxydants (comme les métabolites, les vitamines et les enzymes) pour neutraliser ou atténuer les effets nocifs des espèces réactives et / ou de leurs sous-produits.

Ainsi, toute perturbation de l'équilibre au niveau des antioxydants et des espèces réactives entraîne un état physiologique appelé « stress oxydatif » [616]–[618]. Le suivi de biomarqueurs est ainsi essentiel lors de l'exposition des moules à différentes conditions qui peuvent potentiellement engendrer leur stress oxydatif.

Les activités des biomarqueurs CAT, SOD et GST (qui sont des biomarqueurs de défense chargés de la dégradation des xénobiotiques) dans les glandes digestives, les branchies et le manteau sont représentées sous forme de boîtes à moustaches dans la Figure IV-14.

Sur ce graphique, les lettres a, b et ab correspondent à la significativité des différences entre les traitements (test de Kruskal Wallis ;  $p < 0,05$ ) : seuls les traitement n'ayant pas de lettre commune sont significativement différents (par ex. deux traitement notés a et b sont significativement différents, deux traitements notés a et ab ne le sont pas). Dans le cas où l'organisme est soumis au stress oxydatif, les activités de ces enzymes sont censées augmenter. Les valeurs sont normalisées par la quantité totale de protéines.

La CAT élimine le peroxyde d'hydrogène des cellules lors du métabolisme basal (métabolisme permettant d'assurer l'énergie minimum quotidienne permettant à l'organisme de survivre) ou après une génération de radicaux oxygénés induite par la pollution qui peut être dans la limite de tolérance de l'organisme [619], [620]. Les variations de l'activité CAT ont été validées comme indicateur de stress oxydatif dans des études précédentes en fonction de paramètres océanographiques (température, salinité, oxygène, pH) chez des mollusques collectés sur le terrain [621], [622]. Dans cette étude, les valeurs médianes pour la CAT pour le contrôle et les traitements MP, MP-UV, MP-HAP et MP-UV-HAP respectivement sont de (A) 3,10 ; 10,17 ; 3,76 ; 7,96 et 14,75  $\mu\text{mol}/\text{min}/\text{mg}$  dans les glandes digestives, (B) 5,50 ; 5,84 ; 5,95 ; 6,80 et 7,43  $\mu\text{mol}/\text{min}/\text{mg}$  dans les branchies et (C) 5,83 ; 8,38 ; 7,40 ; 6,43 et 8,09  $\mu\text{mol}/\text{min}/\text{mg}$  dans le manteau.



**Figure IV-14** : Activité CAT mesurée dans (A) les glandes digestives, (B) les branchies et (C) le manteau, activité SOD mesurée dans (D) les glandes digestives, (E) les branchies et (F) le manteau et activité GST mesurée dans (G), les glandes digestives, (H) les branchies et (I) le manteau de *M. Edulis* exposés à des microplastiques (MP), des microplastiques exposés aux UV (MP-UV), des microplastiques avec des HAP (MP-HAP), des microplastiques exposés aux UV et dopés en HAP (MP-UV-HAP à 10  $\mu\text{g}/\text{L}$  et le contrôle sans microplastiques ( $n=15$ ). Les lettres (a, b et ab) correspondent à la significativité des différences entre les traitements (test de Kruskal Wallis ;  $p < 0,05$ ).

Dans les glandes digestives, les moules incubés selon la condition MP-UV-HAP montrent des activités CAT significativement plus élevées que le contrôle alors que les autres conditions ne montrent pas des différences marquées par rapport au contrôle. Un tel effet n'est pas observé dans la condition MP-HAP ce qui signifie que ce ne sont pas les HAP solubilisés dans l'eau qui induise la suractivité CAT, ni les HAP sorbés sur des MP non photodégradés. Par ailleurs, les conditions MP et MP-UV ne

présentent pas non plus de suractivité CAT, ce qui signifie que la simple ingestion de MP, même photodégradés, n'induit pas non plus d'effet sur ce biomarqueur. Ainsi, seule la combinaison MP-UV-HAP induit une augmentation de l'activité CAT. Compte tenu des résultats obtenus par ailleurs, cette observation peut éventuellement être expliquée par le fait que les MP photodégradés peuvent plus facilement libérer les HAP sorbés dans l'organisme de la moule que les MP non photodégradés. La disponibilité de ces polluants, HAP et les produits de photodégradation, dans la condition MP-UV-HAP a engendré l'augmentation de l'activité en CAT pour défendre l'organisme [484], [623]. D'autre part, pour les branchies et le manteau aucune différence significative n'est constatée entre les différentes conditions. En comparant les trois organes étudiés, les valeurs d'activité catalase sont du même ordre de grandeur.

La SOD est une enzyme oxydoréductase qui catalyse la dismutation de l'anion superoxyde en oxygène et peroxyde d'hydrogène [624], [625]. Les valeurs médianes pour la SOD pour le contrôle et les traitements MP, MP-UV, MP-HAP et MP-UV-HAP sont respectivement de (A) 9,57 ; 9,95 ; 8,14 ; 16,27 et 10,83 U/min/mg dans les glandes digestives, (B) 16,79 ; 19,14 ; 11,53 ; 14,25 ; 16,87 U/min/mg dans les branchies et (C) 13,58 ; 12,98 ; 8,64 ; 8,10 et 7,13 U/min/mg dans le manteau.

Dans les glandes digestives, les activités de SOD sont significativement plus faibles pour les moules présentes dans les aquariums contaminés par des microplastiques exposés aux UV (MP-UV) par rapport à celles dans les aquariums contenant des microplastiques absorbant les HAP (MP-HAP). L'augmentation de l'activité SOD après exposition aux MP-HAP indique qu'il est nécessaire de contrer l'excès de radicaux superoxyde ( $O_2^{\bullet-}$ ) et de les transformer en  $H_2O_2$  moins nocif pour éviter de dommage supplémentaire à l'organisme. Cet effet a été déjà présenté dans des études antérieures sur des moules exposés à des microplastiques (PS, mélange PP et PE) et des microplastiques de PS contenant du Fla [484], [623]. Par ailleurs la raison pour laquelle l'activité SOD est inférieure dans le cas du MP-UV par rapport au MP-HAP n'est pas identifiée. Une diminution de l'activité SOD dans les glandes digestives des moules exposées à des microplastiques de PE et de PP (100  $\mu$ g/L) par rapport au contrôle a été remarqué dans une étude précédente mais cet aspect n'a pas été expliqué [623]. Par ailleurs, la différence entre les deux conditions MP-UV et MP-HAP ne permet pas de conclure sur l'effet des microplastiques et leur composition chimique sur l'activité SOD car ces deux conditions présentent des effets contraires et la variation dans chacun de ces cas n'est pas significativement différente du contrôle. D'autre part, il n'y a pas de différences significatives de la SOD dans les glandes digestives entre les autres conditions d'incubation. Aucune différence significative n'est observée pour les activités SOD dans les branchies entre les différentes conditions d'incubation. Dans le cas du manteau, l'activité SOD est significativement plus faible pour dans la condition MP-UV-HAP par rapport au contrôle. Ce résultat est difficilement explicable, ces enzymes de défense étant censées augmenter en cas de stress. En comparant les trois organes étudiés, les valeurs d'activité SOD sont aussi du même ordre de grandeur.

La GST est une enzyme conçue pour détoxifier les cellules et les protéger des substances toxiques. Ils sont médiateurs du stress oxydatif et une augmentation de l'activité GST est aussi directement liée au stress d'un organisme [626]. Les valeurs médianes pour la GST pour le contrôle et les traitements MP, MP-UV, MP-HAP et MP-UV-HAP sont respectivement de (A) 16,12 ; 26,74 ; 2,26 ; 2,41 et 13,47 nmol/min/mg dans les glandes digestives, (B) 0,00 ; 0,21 ; 0,19 ; 0,00 et 0,20 nmol/min/mg dans les branchies et (C) 7,97 ; 5,66 ; 5,77 ; 3,06 et 5,72 nmol/min/mg dans le manteau.

Dans les glandes digestives, l'activité de la GST dans les moules incubés dans la condition MP est significativement plus élevée que celles dans les conditions MP-UV et MP-HAP. L'activité supérieure de la GST dans la condition MP pourrait être attribuée à une production excessive de cette enzyme pour réagir à la présence de contaminant, cependant la valeur de GST obtenue dans cette condition n'est pas significativement différente du contrôle. Toutefois, la diminution significative de l'activité GST dans les cas de MP-UV et MP-HAP par rapport au MP pourrait être expliquée par la dégradation de la GST ou par sa désactivation potentiellement dû à la présence des HAP ou des produits de photodégradation de PE. L'inactivation de la GST par des xénobiotiques tels que les métaux ou les produits pharmaceutiques a été déjà rapportée et une diminution de son activité a été déjà constatée dans les glandes digestives des moules exposées pendant 10 jours à de fortes concentrations de microplastiques de PE et de PP (100 µg/L) [623], [627]. Cependant, les activités GST dans ces conditions ne sont pas significativement différentes de celle du contrôle. Aucune différence significative n'est observée pour les activités GST dans les branchies et le manteau entre les différentes conditions d'incubation.

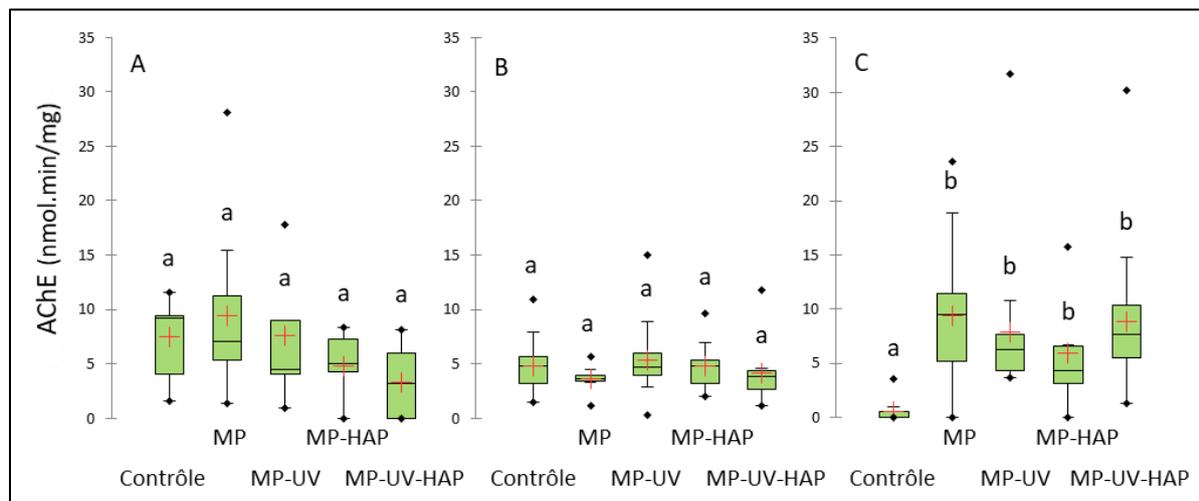
Pour les expériences réalisées, seule la combinaison MP-UV-HAP induit un stress oxydatif significatif détecté par l'augmentation de l'activité CAT au niveau des glandes digestives. D'autres différences significatives apparaissent entre conditions d'exposition aux microplastiques mais la non-significativité des différences observées avec les contrôles limite l'interprétation des résultats. Dans tous les cas les glandes digestives semblent être plus directement affectées par un stress oxydatif que les branchies et le manteau. Ces résultats pourraient s'expliquer par l'accumulation des particules ingérées essentiellement dans les voies digestives par rapport aux autres organes [628]. L'impact de la diffusion des composés organiques à travers les organes de la moule [629], [630] n'est pas observé ici.

### 3.3.3. Neurotoxicité - Acétylcholinestérase (AChE)

L'enzyme AChE est considérée comme un biomarqueur approprié pour détecter la pollution de l'environnement causée par des composés neurotoxiques (par exemple les composés organophosphorés, les métaux, etc.). L'AChE (hydrolase à sérine, enzyme qui intervient dans l'hydrolyse des substrats) est responsable de la terminaison du signal au niveau des synapses cholinergiques par hydrolyse rapide du neurotransmetteur acétylcholine. La présence des composés neurotoxiques mentionnés ci-dessus entraîne une inhibition mesurable de cette enzyme. En conséquence, l'acétylcholine s'accumule et la membrane postsynaptique reste hyperpolarisée et la transmission nerveuse est interrompue. À cet égard, les composés neurotoxiques peuvent provoquer de graves dysfonctionnements allant des changements de comportement, à la paralysie ou même à la mort [631], [632].

La Figure IV-15 présente les activités AChE mesurées dans (A) les glandes digestives, (B) les branchies et (C) le manteau de *M. Edulis* exposés aux microplastiques dans différentes conditions. Les valeurs médianes de la GST pour le contrôle et les traitements MP, MP-UV, MP-HAP et MP-UV-HAP sont respectivement de (A) 9,15 ; 7,02 ; 4,48 ; 5,00 et 3,16 mol/min/mg dans les glandes digestives, (B) 4,81 ; 3,66 ; 4,69 ; 4,77 et 3,80 mol/min/mg dans les branchies et (C) 0,00 ; 9,46 ; 6,23 ; 4,28 et 7,67 mol/min/mg dans le manteau. Aucune différence significative n'est remarquée entre les différentes conditions ni dans les glandes digestives ni dans les branchies. Néanmoins dans le manteau, les activités AChE sont significativement plus faibles dans la condition contrôle que dans les autres conditions en présence de microplastiques. Ce résultat va à l'encontre de ce qui est attendu et reste sans explication. Dans une étude précédente sur des moules exposées à des microplastiques de PS et

une autre dans laquelle les moules sont exposées à des microplastiques et des lixiviats de PVC, la présence de tel contaminant à engendrer une inhibition de l'activité AChE [633], [634].



**Figure IV-15 :** Activités AChE mesurées dans (A) les glandes digestives, (B) les branchies et (C) le manteau de *M. Edulis* exposés à des microplastiques (MP), des microplastiques exposés aux UV (MP-UV), des microplastiques avec des HAP (MP-HAP), des microplastiques exposés aux UV et dopés en HAP (MP-UV-HAP) à 10 µg/L et le contrôle sans microplastiques (n=15). Les lettres (a, b et ab) correspondent à la significativité des différences entre les traitements (test de Kruskal Wallis ;  $p < 0,05$ ).

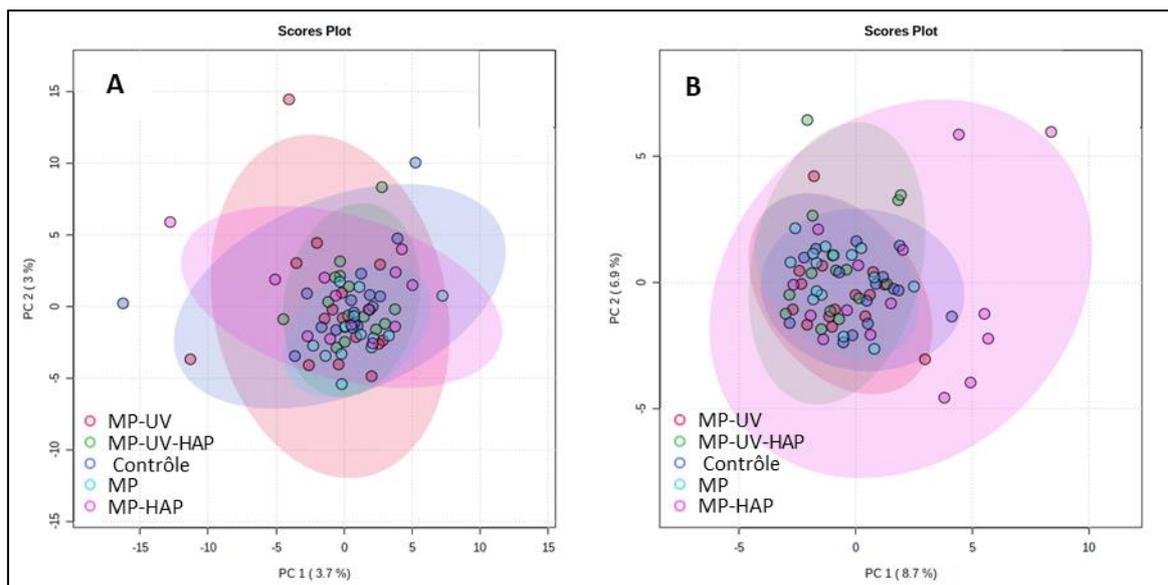
### 3.3.4. Immunotoxicité - phosphatase acide

Comme chez les organismes stressés et malades le niveau d'AcP augmente. Ainsi il est intéressant de mesurer l'AcP dans l'hémolymphe des moules [635], [636]. Les activités AcP médianes pour le contrôle et les conditions MP, MP-UV, MP-HAP et MP-UV-HAP sont respectivement égales à 31,65 (14,65-64,47) ; 20,22 (10,57-67,78) ; 31,12 (8,65-67,22) ; 34,57 (7,42-56,36) et 28,89 (8,02-49,87) UI/L. Aucune différence significative n'est observée entre les différentes conditions. Aucune immunotoxicité des différents MP testés ici n'a donc pu être mise en évidence dans nos conditions expérimentales.

## 3.4. Approche métabolomique

Les lipides jouent un rôle important dans l'homéostasie des organismes. Chez *M. Edulis*, les lipides peuvent montrer comment l'organisme réagit à une exposition chronique ou aiguë à des facteurs de stress. Leur étude permet l'identification potentielle de nouveaux composés de stress, et permet une analyse plus approfondie des réponses au stress. Dans ce cas particulier, l'objectif est de déterminer si différentes compositions lipidiques sont liées aux réponses des moules au stress.

Deux matrices de données métabolomiques pour les ions positifs et négatifs sont obtenues par conditions expérimentales après injection des extraits lipidiques en FIA-HRMS. Les matrices sont formées d'une sélection de m/z réalisée à l'aide d'un logiciel de sélection automatique de pics [637]. Dans un premier temps, une analyse en composantes principales (ACP) est réalisée pour discriminer entre les extraits lipidiques des moules incubées avec des microplastiques différents et le contrôle. Les résultats sont présentés dans la Figure IV-16 pour (A) les ions positifs et (B) les ions négatifs.



**Figure IV-16** : Représentation de l'analyse en composantes principales des données FIA-HRMS des extraits lipidiques des glandes digestives de *M. Edulis* de la condition contrôle et de ceux exposés à des microplastiques (MP), des microplastiques exposés aux UV (MP-UV), des microplastiques avec des HAP (MP-HAP), des microplastiques exposés aux UV et dopés en HAP (MP-UV-HAP) à 10 µg/L et le contrôle sans microplastiques. A : ions positifs et B : ions négatifs.

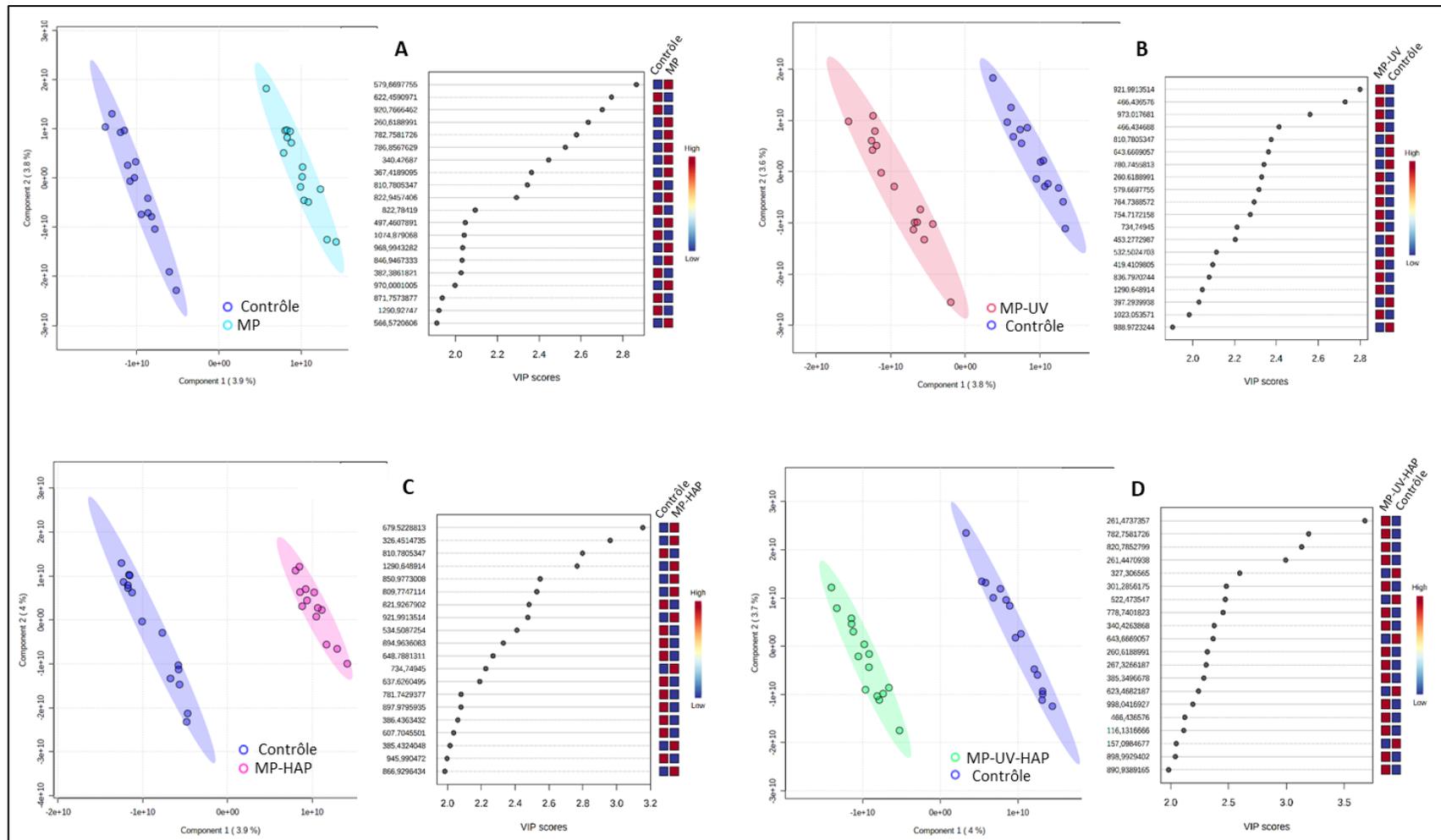
Dans les deux cas pour les ions positifs et négatifs, l'analyse en composantes principales ne montre pas de discrimination entre les extraits lipidiques des moules de contrôle et des extraits de celles incubées avec les microplastiques. Ce résultat ne montrant aucun cluster spécifique quelles que soient les conditions et ne permet pas d'émettre une hypothèse sur les ions potentiellement impliqués dans les altérations lipidiques par exposition aux microplastiques.

Pour approfondir cette étude, une analyse supervisée des données par régression des moindres carrés partiels avec une analyse discriminante (PLS-DA) est réalisée sur les matrices de données métabolomiques obtenues pour les ions positifs et négatifs. Pour chaque type d'ions, quatre analyses sont réalisées pour la discrimination de chacune des conditions MP, MP-UV, MP-HAP, MP-UV-HAP par rapport au contrôle sans microplastique. Les 20 premières « Very Important for Projection » (VIP) avec un score supérieur à 2 sont sélectionnées car elles peuvent être considérées comme significatives pour la discrimination des traitements des moules par rapport aux témoins.

Les résultats pour les données des ions négatifs ne montrent pas de discrimination des moules entre les conditions et le contrôle et donc ne sont pas présentés. Pour les ions positifs, les « scores plots » et « loading plots » permettant d'identifier les ions potentiels responsables de la discrimination sont présentés sur la Figure IV-17.

Les résultats graphiques de l'analyse discriminante sont similaires et mettent en évidence une séparation entre le contrôle et chacune des conditions avec les microplastiques selon la composante 1 (axe horizontal) avec des pourcentages de contribution allant de 3,8 à 4 %.

## Chapitre IV : Impacts éco-toxicologiques

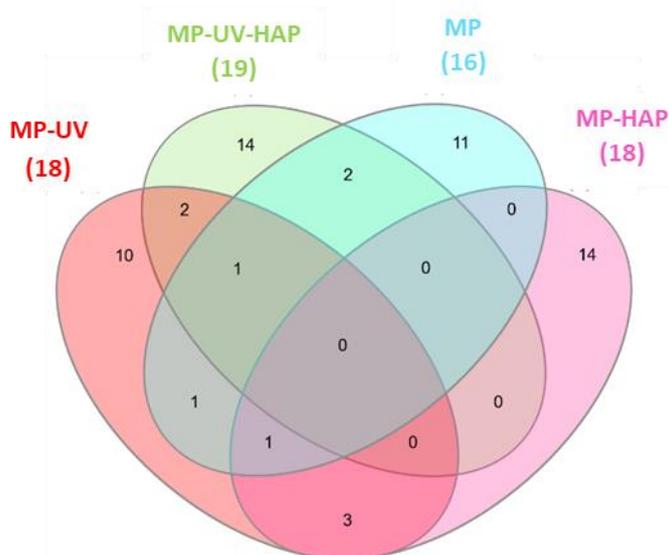


**Figure IV-17** : Score plots et loading plots de l'analyse en composantes principales supervisée des matrices d'ions positifs dans les extraits lipidiques des glandes digestives de *M. Edulis* dans la condition contrôle par rapport à ceux dans les conditions exposés à (A) des microplastiques (MP), (B) des microplastiques exposés aux UV (MP-UV), (C) des microplastiques avec des HAP (MP-HAP) et (D) des microplastiques exposés aux UV et dopés en HAP (MP-UV-HAP) à 10 µg/L. High correspond à une sur-régulation et low correspond à une sous-régulation entre les deux conditions.

La liste des ions d'importance variable dans les projections est déterminée (Tableau IV-3) et elle est utilisée pour construire un diagramme de Venn (Figure IV-18) [555].

**Tableau IV-3** : Liste des ions positifs importants discriminants entre la condition contrôle et chacune des conditions d'exposition aux microplastiques. (+) sur-régulés dans une condition par rapport au contrôle et (-) sous-régulés dans la condition par rapport au contrôle. e.c. : équivalent contrôle.

Ions communs au contrôle (m/z)	MP	MP-UV	MP-HAP	MP-UV-HAP	
260,618	+	+	e.c.	+	
340,427	+	e.c.	e.c.	+	
466,437	e.c.	+	e.c.	+	
579,670	+	+	e.c.	e.c.	
643,667	e.c.	-	e.c.	-	
734,750	e.c.	+	+	e.c.	
782,758	+	e.c.	e.c.	+	
810,781	-	-	-	e.c.	
921,991	e.c.	+	+	e.c.	
1290,649	e.c.	+	+	e.c.	
Autres ions (nombre)	Sur-régulés	6	6	5	10
	Sous-régulés	5	4	9	4



**Figure IV-18** : Diagramme de Venn montrant le nombre d'ions positifs communs aux conditions sélectionnées.

Les ions les plus importants sont soit sur ou sous-régulés dans les conditions avec les microplastiques par rapport au contrôle. Parmi ces m/z sélectionnés il n'y a aucun ion commun à toutes les conditions. Néanmoins, il existe des ions sur ou sous-régulés dans les extraits lipidiques de plusieurs conditions. Ainsi, l'ion de m/z 466,437 n'est sur-régulé et l'ion de m/z 643,667 n'est sous-régulé que dans les conditions dans lesquelles les microplastiques sont exposés aux UV (MP-UV et MP-UV-HAP). Il est ainsi possible de dire que la photodégradation des plastiques peut potentiellement engendrer une sur-régulation de l'ion de m/z 466,437 et une sous-régulation l'ion de m/z 643,667 par rapport au

contrôle. Toutefois, pour les autres ions, aucune tendance logique ne ressort. Par exemple, l'ion ayant un m/z de 260,618 est sur-régulé à la fois dans MP, MP-UV et MP-UV-HAP par rapport au contrôle mais n'est pas significativement différent entre la condition MP-HAP et le contrôle. La présence de cet ion dans ces conditions bien différentes ne permet pas de le relier à une caractéristique spécifique des microplastiques.

Les m/z partagés entre certains traitements sont également montrés sur le Tableau IV-4. Seuls cinq ions sont identifiés à partir de la base de données Lipid Blast [558]. Quatre d'entre eux sont identifiés comme des diradylglycérolipides et le cinquième comme un triradylglycérolipide, aucun n'a été précédemment mentionnés dans les études sur les moules. Cependant, plus de recherches doivent être effectuées sur la présence de ces lipides avant de pouvoir en tirer davantage de conclusions.

**Tableau IV-4** : Les m/z des ions positifs d'intérêts mis en évidence suite à l'analyse en composantes principales supervisée des données d'analyse des extraits lipidiques annotées selon la base de données Lipid Blast [558].

m/z	Conditions	Régulation par rapport au contrôle	Annotations
780,745	MP-UV	-	diradylglycerolipids (46:1)
782,758	MP ; MP-UV-HAP	+	diradylglycerolipids (46:0)
820,785	AMP-PAH	+	diradylglycerolipids (49:2)
822,784	MP	+	diradylglycerolipids (49:1)
920,767	MP	-	triradylglycerolipids (56:8)

### 3.5. Conclusions

L'impact des microsphères de PE, de leur photodégradation et de l'adsorption de polluants organiques est évalué sur une espèce de moules bleues *Mytilus Edulis* en termes de stress oxydatif et d'approche métabolomique. Ceci est réalisé en incubant les moules pendant 8 jours dans des aquariums avec une concentration de 10 µg/L de microplastiques ayant des compositions chimiques maîtrisées.

Des biomarqueurs de défense (CAT, SOD, GST) et un biomarqueur de dommage (AChE) sont mesurés après exposition dans les glandes digestives, les branchies et le manteau et un indicateur d'immunotoxicité (AcP) est mesurée dans l'hémolymphe.

Ainsi, il a été possible de montrer que dans les glandes digestives : (i) l'activité CAT est significativement plus élevée pour les moules incubées selon la condition MP-UV-HAP que pour le contrôle, (ii) l'activité SOD est significativement plus faible dans les moules incubés selon la condition MP-UV par rapport à celles dans la condition MP-HAP et (iii) l'activité de la GST dans les moules incubés dans la condition MP est significativement plus élevée que celles dans les conditions MP-UV et MP-HAP. Dans les branchies, les activités des biomarqueurs ne sont pas affectées par les différentes conditions. Dans le manteau, l'activité SOD est significativement plus faible pour dans la condition MP-UV-HAP par rapport au contrôle. A part ces quelques effets mentionnés, aucune autre différence n'est remarquée pour la CAT, SOD et GST dans ces organes. Par ailleurs, aucune neurotoxicité (inhibition d'activité AChE) n'est constatée dans le manteau en présence de microplastiques par rapport au contrôle. Au contraire, dans le manteau, les activités AChE sont significativement plus élevés en présence de microplastiques par rapport au contrôle alors que celles-ci devraient diminuer en cas de

stress. Plus d'études sont nécessaires afin de confirmer ou infirmer ce résultat et comprendre cet effet. Aucune immunotoxicité (activité AcP) n'est constatée dans l'hémolymphe quelles que soient les conditions d'exposition.

L'approche métabolomique de l'analyse des lipides par FIA-HRMS a permis de mettre en évidence des différences de profils lipidiques entre le contrôle et les différentes conditions d'exposition aux microplastiques. Cependant, peu de tendances logiques des variabilités des ions ressortent entre les conditions. Cinq de ces lipides ont pu être identifiés (quatre diradylglycérolipides et un triradylglycérolipide). Cependant, des études supplémentaires sont nécessaires pour conclure sur la variation de la composition des extraits lipidiques entre les conditions d'incubation.

En perspective, des études complémentaires, avec des temps d'exposition plus longs et une concentration plus élevée en contaminant (plastiques + produits de photodégradation + polluants organiques), seraient intéressantes afin de mettre en évidence de façon plus significative l'effet d'une pollution aux microplastiques sur les moules.



## *Chapitre V*

# *Transfert mer-atmosphère des particules plastiques*



# Chapitre V Transfert mer-atmosphère des particules plastiques

La notion de « missing plastic » (Ch. I, 2.2.3), signalant la différence entre la quantité de plastiques estimés par les modèles et celle échantillonnée, traduit l'existence d'un ou plusieurs puits de plastiques non pris en compte dans les modèles utilisés [15]. Ceci est le plus souvent attribué à la fraction nano des plastiques non analysée ou aux plastiques perdus au fond des mers et océans. Cependant, il existe encore des facteurs inconnus qui ne sont pas pris en compte dans ces modèles et il n'y a toujours pas de réponse définitive au bilan de masse négatif des débris plastiques marins entrants par rapport aux débris plastiques marins détectés.

D'autre part, des micro plastiques sont détectés dans des régions éloignées des sources potentielles de pollution signalant ainsi l'importance du transport atmosphérique dans la problématique globale MP-NP [529]–[532].

Pour répondre à ces deux problématiques, il a été suggéré récemment que les particules de plastique pouvaient être transférées de la surface de l'océan à l'atmosphère par l'éclatement de bulles d'air à la surface de la mer suite à l'effet du vent et au déferlement des vagues [97], [486], [487].

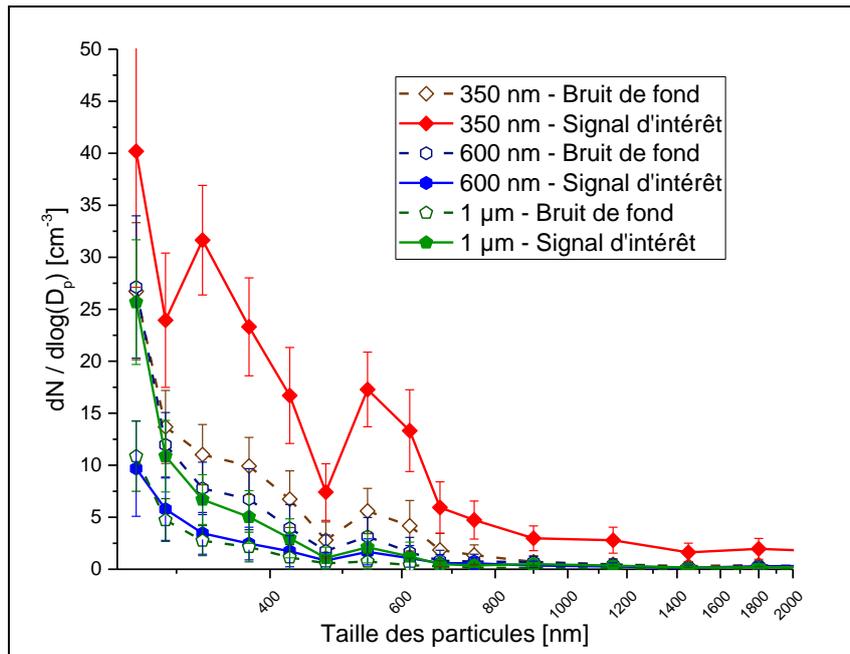
Dans ce travail, le transfert eau-air des MPs et/ou NPs par l'éclatement des bulles est évalué dans des conditions de laboratoire contrôlées. L'approche utilisée consiste à simuler l'éclatement des bulles d'air à la surface d'eau de composition « synthétique » et des eaux naturelles dopées en MP ou NP. La distribution granulométrique des particules transférées vers l'air est enregistrée en fonction de la taille et du type de particules, de la composition de l'eau, de la taille des bulles et de l'effet de la photodégradation.

## 1. Transfert en fonction de la taille des particules

Pour déterminer les tailles de particules qui sont le plus susceptibles d'être transférées vers l'atmosphère par l'éclatement des bulles, 5 gouttes de standard de PS monodispersé de différentes tailles, 350 nm, 600 nm et 1  $\mu\text{m}$  sont ajoutées dans l'eau ultrapure dans des expériences indépendantes. Le verre fritté (porosité 3) est utilisé pour générer les bulles et le système est utilisé sans ligne de dilution.

La Figure V-1 montre les concentrations de particules normalisées en fonction de la taille des particules (en nm) selon les canaux de mesure de l'OPC.

Comme présenté dans la Figure V-1, pour les particules de PS de taille égale à 600 nm et 1  $\mu\text{m}$ , aucune différence significative n'est observée entre le bruit de fond et le signal d'intérêt suite à l'ajout de particules. Cela signifie qu'aucun transfert de particules n'a lieu. Cependant, le profil de distribution obtenu après l'ajout de particules de PS de 350 nm montre clairement que les particules de 350 nm sont transférées dans l'atmosphère sous forme de particules isolées (350 nm) ou d'agglomérats (taille supérieure à 350 nm).



**Figure V-1 :** Distribution de taille de particules normalisée mesurée par l'OPC après ajout de particules de PS de différents diamètres dans de l'eau ultrapure. Les symboles fermés représentent le signal d'intérêt moyenné pendant 20 min après l'ajout de particules et la stabilisation du signal. Les symboles ouverts représentent le signal de bruit de fond moyen obtenu pendant 10 min avec de l'eau ultrapure juste avant l'ajout de particules.

Même si les particules de PS sont en suspension dans l'eau, les particules plus grosses ont tendance à décanter en raison de leur densité de 1,05 (à 25°C). Ainsi, les particules PS<sub>350 nm</sub> sont davantage susceptibles d'être dispersées dans la colonne d'eau et transportées par les bulles jusqu'à la surface tandis que celles de 600 nm et 1 µm ont tendance à s'accumuler dans le bas de la colonne d'eau malgré le bullage. Ces tailles de particules sont de ce fait moins enclines à être transférées dans la phase atmosphérique lors de l'éclatement des bulles du fait de leur faible présence en surface.

## 2. Transfert en fonction de la composition de l'eau et des propriétés des particules

L'effet de la composition de l'eau est testé à la fois sur le transfert des PS<sub>350 nm</sub> et PE<sub>Nano</sub> dans de l'eau ultrapure en présence ou pas de tensioactifs et/ou de polysaccharides ainsi que dans de l'eau de l'étang de l'Estomac avec ou sans microcouche de surface (Tableau V-1).

L'influence de la présence du surfactant SDS est évaluée à deux niveaux de concentration, 0,43 (SDS 1) et 8,67 µM (SDS 2), tout comme celle de l'acide nonanoïque à 0,43 µM (Ac Nona 1) et 0,5 mM (Ac Nona 2). L'effet de la présence de polysaccharides est pris en compte avec la présence simultanée de gomme xanthane et de dextran à respectivement 300 µg/L et 150 µg/L dans de l'eau ultrapure. Enfin, le transfert des particules est mesuré dans un mélange de SDS et des deux polysaccharides avec 0,43 µM de SDS et 300 µg/L et 150 µg/L respectivement de gomme xanthane et de dextran. Les concentrations sont choisies afin de se rapprocher des conditions environnementales en se basant sur des études antérieures qui ont permis de déterminer la composition de la microcouche de surface marine [638]–[642].

**Tableau V-1** : Liste des manipulations réalisées pour évaluer le transfert de particules en fonction de la composition de l'eau et des propriétés des particules. Le bullage est généré en injectant de l'air propre à un débit de 2,5 L/min dans le verre fritté (porosité 3) fixé sur le support. L'aérosol est caractérisé par l'OPC qui prélève à un débit de 1,2 L/min.

	Composition de l'eau	Prélèvement grille	Dilution
PS <sub>350 nm</sub>	Eau ultrapure	MET (90 min, 0,3 L/min)	non
	Eau ultrapure + SDS à 0,43 µM	MET (90 min, 0,3 L/min)	non
	Eau ultrapure + SDS à 8,67 µM	MET (90 min, 0,3 L/min)	non
	Eau ultrapure + acide nonanoïque à 0,43 µM	non	non
	Eau ultrapure + acide nonanoïque à 0,5 mM	non	non
	Eau ultrapure + gomme xanthane à 300 µg/L + dextran à 150 µg/L	non	non
	Eau ultrapure + SDS à 0,43 µM + gomme xanthane à 300 µg/L + dextran à 150 µg/L	non	non
	Eau de l'étang de l'Estomac sans microcouche	MET (4 min, 0,3 L/min)	débit 1 L/min
Eau de l'étang de l'Estomac avec microcouche	non	débit 1 L/min	
PE <sub>Nano</sub>	Eau ultrapure	MET (90 min, 0,3 L/min)	non
	Eau ultrapure + acide nonanoïque à 0,5 mM	non	non
	Eau ultrapure + SDS à 0,43 µM	MET (90 min, 0,3 L/min)	non
	Eau ultrapure + SDS à 8,67 µM	non	non
	Eau ultrapure + gomme xanthane à 300 µg/L + dextran à 150 µg/L	non	non
	Eau ultrapure + SDS à 0,43 µM + gomme xanthane à 300 µg/L + dextran à 150 µg/L	non	non
	Eau de l'étang de l'Estomac sans microcouche	non	débit 1 L/min
	Eau de l'étang de l'Estomac avec microcouche	non	débit 1 L/min

Le transfert des PS<sub>350 nm</sub> et PE<sub>Nano</sub> est aussi évalué dans de l'eau de l'étang de l'Estomac avec et sans ajout de microcouche prélevée sur l'étang. Le volume de microcouche ajouté (0,835 mL) est calculé de façon à reproduire la même épaisseur de microcouche trouvée dans l'étang (26,6 µm) sur la surface du réacteur.

Après la purge du système avec de l'eau (ultrapure ou de l'Estomac), l'ajout si nécessaire en fonction de la manipulation de modificateurs organiques (surfactants, polysaccharides ou microcouche) et le temps d'équilibrage du système de 10 min, le signal du bruit de fond est enregistré pendant 10 min indépendamment pour chaque condition.

Les particules de plastiques sont ensuite ajoutées à un premier niveau de concentration (C1) et un premier signal d'intérêt de 20 min est enregistré après une phase de stabilisation de 10 min. Puis, le niveau initial de concentration en particules est doublé par un deuxième ajout identique (C2) suivi d'une nouvelle phase de stabilisation avant l'enregistrement du signal d'intérêt pendant 30 min.

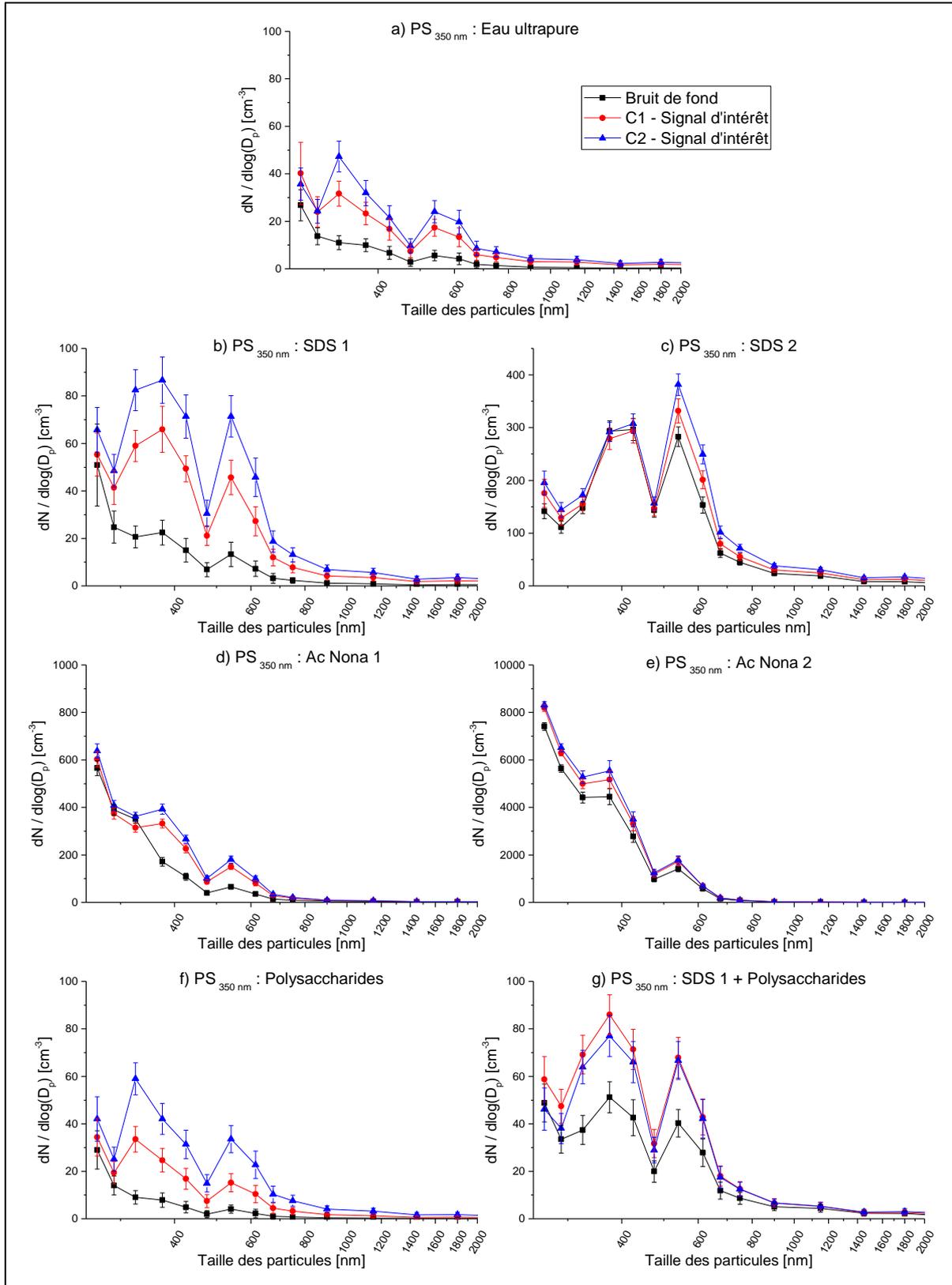
Ainsi, pour chaque type de particules, deux niveaux de concentration sont testés (C1 et C2). Pour les PS<sub>350 nm</sub>, 5 gouttes initiales sont ajoutées suivies de 5 gouttes supplémentaires 30 min après le premier ajout. Pour le PE<sub>Nano</sub>, 25.10<sup>-3</sup> g sont initialement mis en suspension dans l'eau, suivis d'un second ajout de 25.10<sup>-3</sup> g 30 min après le premier ajout.

## 2.1. Effet de la composition de l'eau sur le transfert des PS<sub>350 nm</sub>

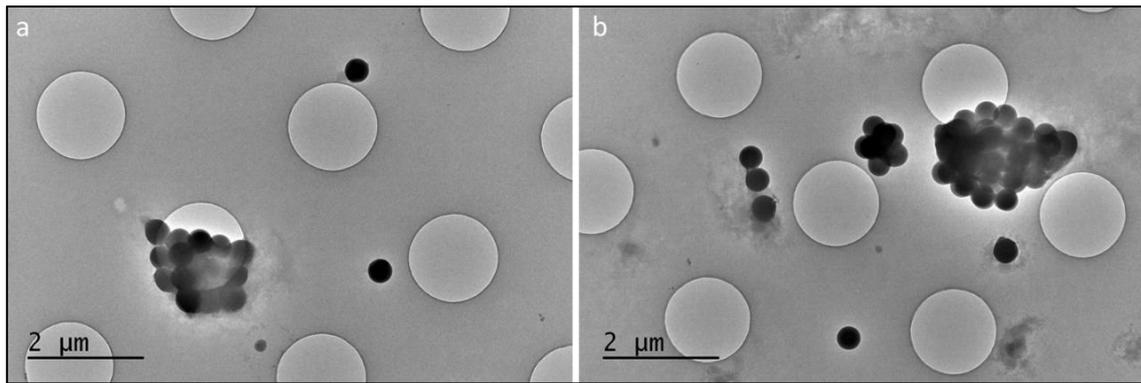
Les résultats du transfert eau-air des particules PS 350 nm en fonction de la composition de l'eau sont présentés dans la Figure V-2.

Comme cela est mentionné précédemment, dans l'eau ultrapure, les PS<sub>350 nm</sub> sont transférés dans l'atmosphère du réacteur puisque la concentration de particules normalisée dans la plage de taille comprise entre 300 et 350 nm augmente de 11 à 32 cm<sup>-3</sup> après le premier ajout de PS et atteint 47 cm<sup>-3</sup> après le deuxième ajout de PS Figure V-2(a). Une augmentation de la concentration en particules est également notée pour des tailles supérieures à 350 nm. Cela peut être dû à des particules de PS transférées entourées de microcouches d'eau de différentes épaisseurs non éliminées dans l'étape de séchage ou à des PS transférés sous forme d'agglomérats. Ceci est confirmé par les images MET dans la Figure V-3, montrant des particules isolées de PS<sub>350 nm</sub> ainsi que des agglomérats.

En présence de 0,43 μM de SDS, comme présenté dans la Figure V-2(b), la concentration de particules normalisée augmente dans la gamme de taille de 300 - 350 nm de 20 à 59 cm<sup>-3</sup> après le premier ajout de PS<sub>350 nm</sub> et atteint 82 cm<sup>-3</sup> après le deuxième ajout. Contrairement au cas dans l'eau ultrapure où le maximum de la distribution des particules transférées se situait entre 300 et 350 nm, la présence de 0,43 μM de SDS décale ce maximum entre 350 et 400 nm. Ce décalage est plus évident sur la Figure V-2(c) avec la concentration plus élevée de SDS de 8,67 μM. En effet, le maximum de cette distribution se décale dans la gamme de taille entre 500 et 580 nm (+ 49 cm<sup>-3</sup>) après le premier et le deuxième ajout, alors qu'aucune différence significative n'est observée dans la plage de taille de 300 à 350 nm. Cette variation est probablement attribuable à l'adsorption de SDS à la surface des particules de PS qui augmente le diamètre apparent de la particule de PS, en plus de la couche d'eau et des agglomérats déjà mentionnés [643], [644]. Les images des grilles analysées par MET sont présentées dans la Figure V-4. La Figure V-4(a) présente les différents scénarios rencontrés dans le cas du transfert avec 0,43 μM de SDS : des particules isolées ainsi que des agglomérats de trois particules de PS ou plus. Sur la Figure V-4(b), avec la concentration plus élevée de SDS, des particules sphériques isolées de diamètre de 600 nm sont présentes ainsi que de plus gros agglomérats suggérant que les particules de PS sont transférées enrobées d'une couche de SDS.

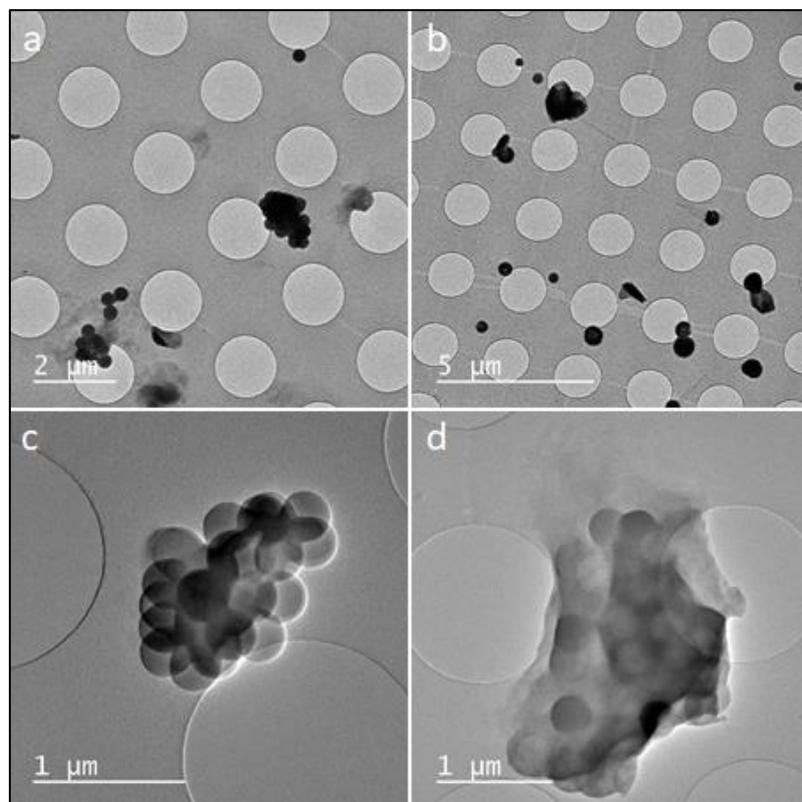


**Figure V-2 :** Distribution de taille de particules normalisée mesurée par l'OPC pour le bruit de fond et les signaux d'intérêt générés après l'ajout de deux concentrations successives de PS<sub>350 nm</sub> dans l'eau à différentes composition : (a) Eau ultrapure, (b) Eau + SDS 1 à 0,43 μM, (c) Eau + SDS 2 à 8,67 μM, (d) Eau + Acide nonanoïque 1 à 0,43 μM, (e) Eau + Acide nonanoïque 2 à 0,5 mM, (f) Eau + gomme xanthane à 300 μg/L + dextran à 150 μg/L, et (g) Eau + SDS 1 à 0,43 μM + gomme xanthane à 300 μg/L + dextran à 150 μg/L.



**Figure V-3 :** Images MET de la grille de prélèvement du PS  $350\text{ nm}$  (C1) dans l'eau ultrapure.

Concernant les agglomérats transférés avec  $0,43\ \mu\text{M}$  de SDS, les Figure V-4 (c) et (d) montrent que ces agglomérats peuvent être transférés avec ou sans couche de SDS.



**Figure V-4 :** Images MET des PS  $350\text{ nm}$  transférés avec l'aérosol généré de (a) eau + SDS  $0,43\ \mu\text{M}$  et (b) eau + SDS  $8,67\ \mu\text{M}$  ; et des agglomérats transférés en présence de  $0,43\ \mu\text{M}$  de SDS (c) agglomérat et (d) agglomérat entouré d'une couche de SDS.

La nature de cette couche est confirmée par la présence du soufre dans l'analyse EDX présentée dans la Figure V-5. Cela suggère que les agglomérats peuvent être transférés vers la phase atmosphérique par les gouttelettes générées par les phénomènes de « film drop » et « jet drop », ces phénomènes conduisant à des gouttelettes de composition chimique et de fraction volumique organique différentes [498]. En effet, les gouttelettes générées par le processus de « film drop » sont plus enrichies en matière organique du fait de leur forte concentration en microcouche de surface marine. Dans notre cas, l'enrichissement de la microcouche de surface en SDS et l'observation d'agglomérats recouverts d'une couche de SDS suggère que ces derniers sont transférés par le

phénomène de film drop. A l'inverse, les agglomérats ne comportant pas de couche de SDS sont probablement transférés par le phénomène de jet drop entourés d'une couche d'eau qui a disparu lors de leur passage dans le sécheur.

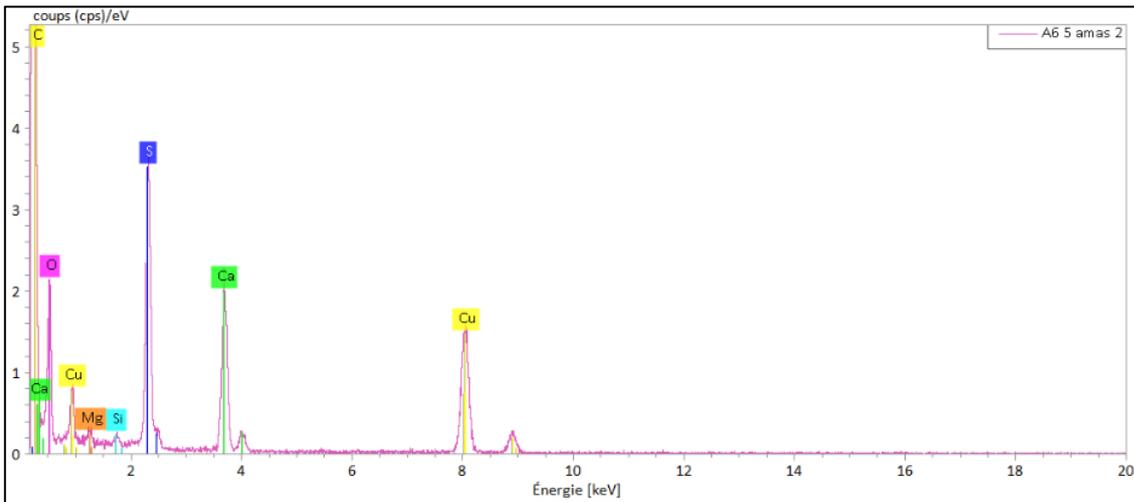


Figure V-5 : Analyse EDX de la couche qui entoure l'agglomérat présent dans la Figure V-4(d).

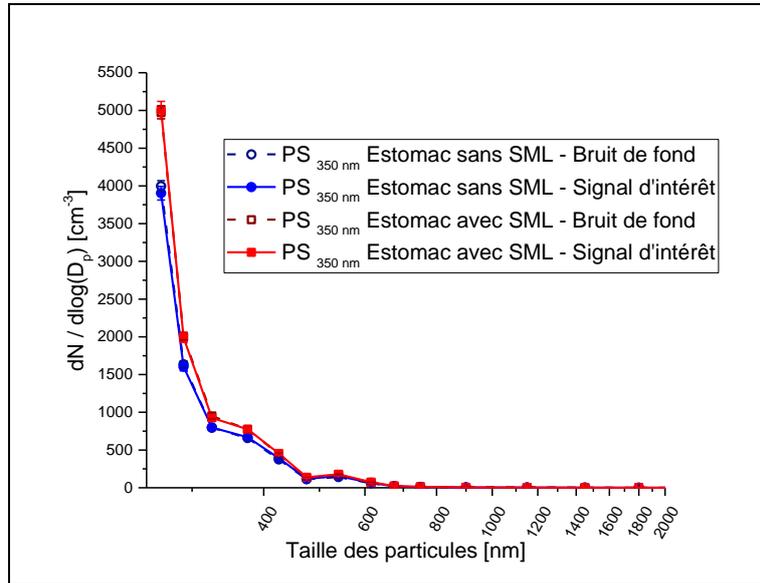
En présence d'acide nonanoïque, l'évolution de la concentration des particules transférées et leur distribution varie quelque peu en fonction de sa concentration.

Dans le cas où l'acide nonanoïque est introduit à une concentration de  $0,43 \mu\text{M}$  (Figure V-2(d)), une augmentation de la concentration de particules normalisée de  $161 \text{ cm}^{-3}$  et  $60 \text{ cm}^{-3}$  est constaté entre 350 et 400 nm respectivement après les deux ajouts successifs de particules. A ce niveau de concentration l'acide nonanoïque comme le SDS favorise le transfert des particules de PS, du fait de la nature de cet acide (acide gras insoluble et tensioactif), qui induit la formation d'une microcouche organique à l'interface eau-air.

Avec  $0,5 \text{ mM}$  d'acide nonanoïque (Figure V-2(e)), on constate une forte augmentation du signal du bruit de fond par rapport à l'eau ultrapure. Malgré ce bruit de fond plus important, la concentration de particules normalisée croit significativement après le premier et le second ajout de PS de  $575$  et  $284 \text{ cm}^{-3}$  respectivement dans la plage de taille de 300 à 350 nm et de  $719$  et  $367 \text{ cm}^{-3}$  respectivement dans la plage de tailles de 350 à 400 nm. Cependant, l'ajout de PS 350 nm modifie aussi la concentration de particules normalisée sur la gamme de taille inférieure à 350 nm. Ce résultat surprenant nécessite plus d'investigations pour appréhender l'effet de la présence d'une forte concentration d'acide nonanoïque dans l'eau sur le transfert de particules de PS.

En présence des polysaccharides (gomme xanthane et dextran), la Figure V-2(f) montre qu'il existe un transfert des PS  $350 \text{ nm}$  avec les deux ajouts de particules mais que ce transfert est équivalent à celui obtenu dans le cas de l'eau ultrapure (Figure V-2(a)). Ceci montre que les polysaccharides n'ont pas un effet significatif sur le transfert des particules. La Figure V-2(g) montre les résultats pour le transfert en présence de la faible concentration de SDS et des deux polysaccharides. La distribution de taille de particules normalisée après le premier ajout de PS ne montre pas de différence significative par rapport à celle dans le cas du SDS seul (Figure V-2(b)). Cependant, lors du deuxième ajout de PS, la distribution de taille de particules normalisée n'augmente pas à l'inverse de ce qui avait été observé avec SDS seul. Ici, encore l'impact des polysaccharides est inexplicé et la compréhension des phénomènes mis en jeu nécessite une étude plus approfondie.

Le transfert de PS<sub>350 nm</sub> vers la phase atmosphérique est aussi évalué dans une matrice environnementale, l'eau de l'étang de l'Estomac avec ou sans sa microcouche de surface marine. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure V-6.



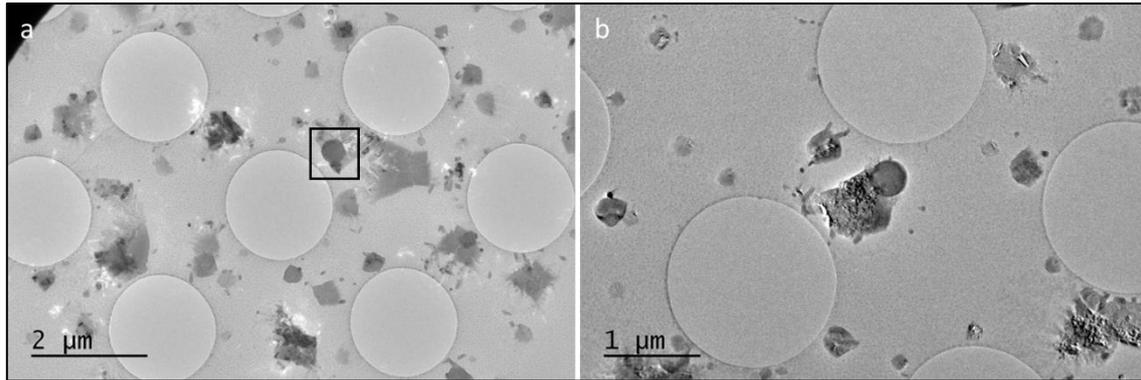
**Figure V-6 :** Distribution de taille de particules normalisée mesurée par l'OPC du bruit de fond et signal d'intérêt pour le PS<sub>350 nm</sub> transféré de l'eau de l'Estomac avec ou sans microcouche de surface marine.

Pour le PS<sub>350 nm</sub>, que ce soit en présence ou en absence de microcouche, on remarque qu'il n'y a pas une différence significative entre le bruit de fond et le signal d'intérêt. Ceci peut s'expliquer par la génération de mousse stable dans le réacteur (Figure V-7), à la place de bulles qui éclatent en surface. Ceci affecte donc le transfert des particules de PS qui peuvent être dans l'eau sous cette mousse ou même dans le film des bulles constituant la mousse.



**Figure V-7 :** Photo du réacteur rempli de l'eau de l'étang de l'Estomac avec bullage.

Cependant même si les résultats de l'OPC ne montrent pas une différence significative, les images MET des grilles montre qu'il y a quelques rares particules de PS<sub>350 nm</sub> transférées de l'eau vers la phase atmosphérique mais aussi des cristaux de sels (Figure V-8).



**Figure V-8** : Images MET de la grille de prélèvement du PS  $_{350\text{ nm}}$  dans l'eau de l'étang de l'Estomac sans SML.

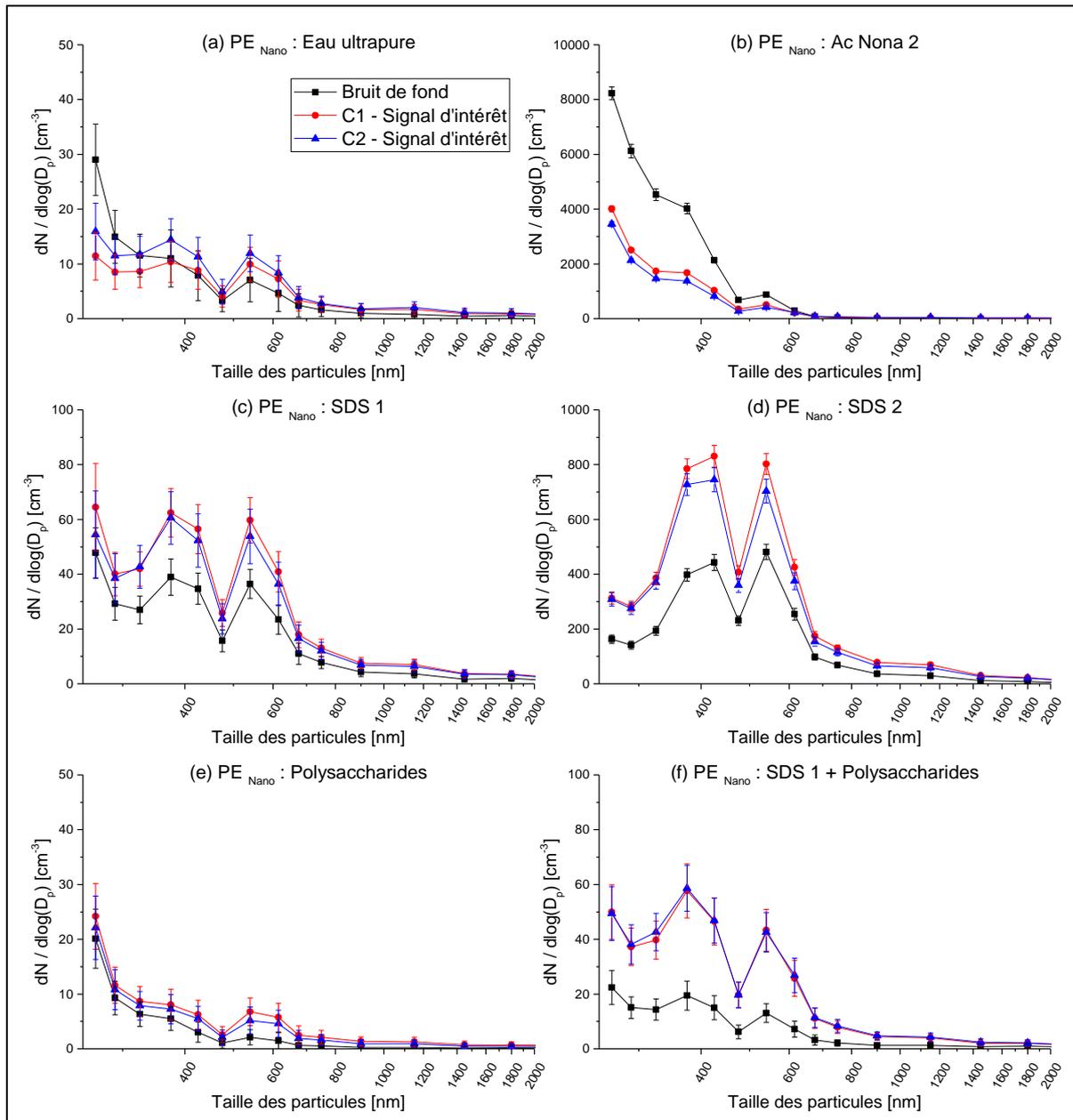
## 2.2. Effet de la composition de l'eau sur le transfert de PE $_{\text{Nano}}$

L'effet de la composition de l'eau est également estimé sur  $25 \cdot 10^{-3}$  g et  $50 \cdot 10^{-3}$  g de PE  $_{\text{Nano}}$  (diamètres compris entre 200 et 9900 nm) en suspension dans l'eau.

Dans la Figure V-9(a), en comparant le bruit de fond au signal généré après l'ajout de PE  $_{\text{Nano}}$  (C1 et C2), aucun transfert de particules significatif n'est observable dans de l'eau ultrapure. Ceci est probablement dû à la nature hydrophobe du PE qui favorise la formation d'agglomérats à la surface de l'eau limitant leur présence dans l'épaisseur du film lors de l'éclatement de la bulle. Néanmoins, l'image MET de la grille de prélèvement dans la Figure V-10(a) montre que quelques particules de PE  $_{\text{Nano}}$  de taille micrométrique sont transférées.

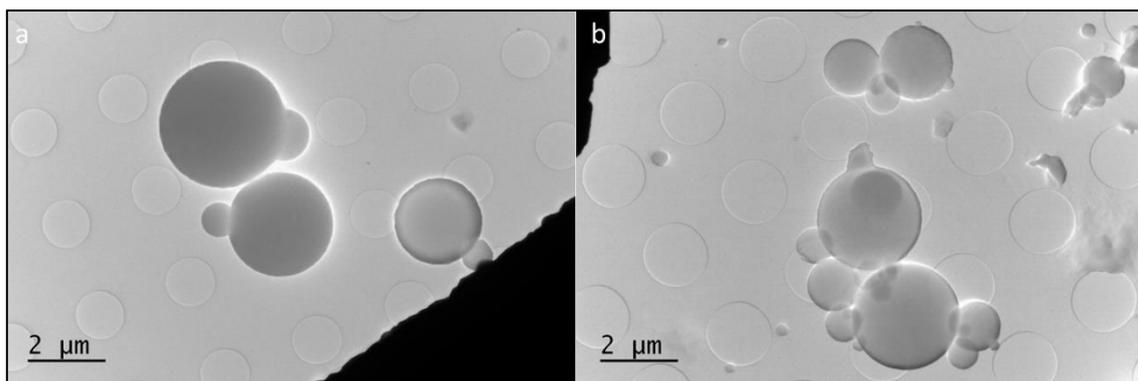
Dans le cas du PE  $_{\text{Nano}}$  avec une concentration d'acide nonanoïque de 0,5 mM présenté dans la Figure V-9(b), le signal a montré une diminution de la concentration de particules normalisée pour les tailles inférieures à 540 nm après ajout de PE  $_{\text{Nano}}$ . Ce résultat est difficilement interprétable en l'état. Il est toutefois possible qu'il soit dû à la nature hydrophobe du PE : l'acide nonanoïque peut ainsi s'adsorber sur la surface du PE ce qui altérerait la couche d'acide nonanoïque à l'interface eau-air et modifierait la distribution de l'aérosol généré.

L'effet du SDS à 0,43 et 8,67  $\mu\text{M}$  est également évalué sur les particules de PE  $_{\text{Nano}}$  et les résultats sont présentés respectivement dans les Figure V-9(c) et Figure V-9(d). Pour les deux concentrations, le transfert est plus accentué pour les particules dont la taille est comprise entre 350 et 650 nm. La présence de 0,43  $\mu\text{M}$  de SDS augmente la concentration de particules normalisée d'environ  $22\text{ cm}^{-3}$  dans chaque canal de l'OPC entre 350 et 580 nm tandis que la présence de 8,67  $\mu\text{M}$  de SDS augmente la concentration de particules normalisée d'environ  $388\text{ cm}^{-3}$  entre 350 et 400 nm, et  $321\text{ cm}^{-3}$  entre 500 et 580 nm. Pour les gammes de taille entre 250 et 350 nm, aucune augmentation significative n'est remarquée avec 0,43  $\mu\text{M}$  de SDS, alors que dans le cas de 8,67  $\mu\text{M}$  une augmentation de 140 à  $192\text{ cm}^{-3}$  est notée suggérant que le SDS peut stabiliser les particules de PE  $_{\text{Nano}}$  présentes limitant la formation de certains agglomérats. Un exemple d'image MET est montré dans la Figure V-10(b) pour des particules de PE  $_{\text{Nano}}$  transférées de l'eau ultrapure avec 0,43  $\mu\text{M}$  de SDS. Sur ce cliché, il est possible de voir que les particules transférées sont sphériques avec un diamètre de 200 nm jusqu'à environ 5  $\mu\text{m}$ .



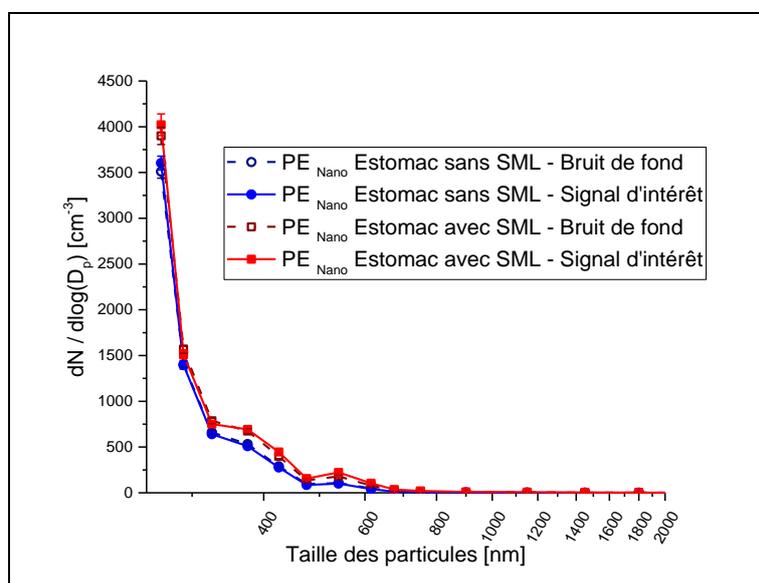
**Figure V-9 :** Distribution de taille de particules normalisée mesurée par l'OPC pour le bruit de fond et les signaux d'intérêt générés après l'ajout de deux concentrations successives de PE Nano dans l'eau de différentes compositions : (a) Eau ultrapure, (b) Eau + Acide nonanoïque 2 à 0,5 mM, (c) Eau + SDS 1 à 0,43  $\mu$ M, (d) Eau + SDS 2 à 8,67  $\mu$ M, (e) Eau + gomme xanthane à 300  $\mu$ g/L + dextran à 150  $\mu$ g/L et (f) Eau + SDS 1 à 0,43  $\mu$ M + gomme xanthane à 300  $\mu$ g/L + dextran à 150  $\mu$ g/L.

Comme précédemment décrit dans le cas de PS<sub>350 nm</sub>, la présence des polysaccharides n'a aucun effet significatif sur le transfert des particules de PE Nano. En effet, comme cela est présenté sur la Figure V-9, le PE Nano n'est pas transféré vers la phase atmosphérique que ce soit à partir de l'eau contenant des polysaccharides (e) ou à partir de l'eau ultrapure (a). De la même façon, dans la Figure V-9(f) le transfert du PE Nano à partir d'une eau contenant le mélange SDS et polysaccharides est similaire au transfert observé dans l'eau avec SDS seul (Figure V-9(c)).



**Figure V-10** : Images MET de la grille de prélèvement du PE Nano (C1) dans (a) l'eau ultrapure et (b) l'eau ultrapure avec 0,43 µM de SDS.

Le transfert de PE Nano de l'eau de l'étang de l'Estomac avec ou sans sa microcouche de surface marine vers la phase atmosphérique est aussi évalué et les résultats sont présentés dans la Figure V-11. Comme précédemment décrit pour le PS 350 nm, dans le cas du PE Nano aussi il n'y a pas de différence significative entre le bruit de fond et le signal d'intérêt ; ceci implique que les particules de PE ne sont pas transférées vers la phase atmosphérique à partir de cet échantillon d'eau et que l'ajout de microcouche de surface prélevée in situ ne modifie pas ce résultat. Il est toutefois à noter que la concentration en surfactants de cet échantillon d'eau apparaît telle qu'il est possible que la concentration micellaire critique soit atteinte. Dans cette hypothèse, il semble cohérent que l'ajout de microcouche de surface n'influence pas significativement le système. La mesure de la CMC de cet échantillon n'a malheureusement pas pu être réalisée sur la durée de ce travail.

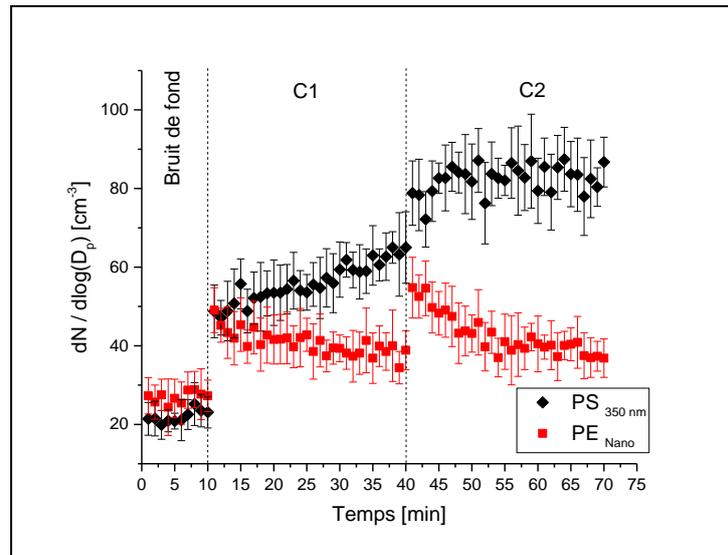


**Figure V-11** : Distribution de taille de particules normalisée mesurée par l'OPC du bruit de fond et signal d'intérêt pour le PS Nano transféré de l'eau de l'Estomac avec ou sans microcouche de surface marine.

### 2.3. Comparaison du comportement du PS 350 nm et PE Nano

Afin de comparer le comportement des PS 350 nm et PE Nano lors de leur transfert de l'eau, l'évolution temporelle de la concentration de particules transférées normalisée et mesurée sur le canal 300 - 350

nm de l'OPC est tracée. L'évolution de leur concentration après stabilisation du bruit de fond et ajouts des particules est visible sur la Figure V-12.



**Figure V-12** : Evolution de la concentration de particules normalisée mesurée dans le canal 300 - 350 nm de l'OPC pour les particules de PS<sub>350 nm</sub> et PE<sub>Nano</sub> dans l'eau ultrapure avec 0,43 µM de SDS en fonction du temps.

D'après ces résultats, on remarque que le transfert des particules de PS et PE ne suit pas la même évolution au cours du temps. Dans le cas du PS<sub>350 nm</sub>, la concentration de particules transférées augmente progressivement puis se stabilise après chacun des deux ajouts de PS dans le réacteur, tandis que dans le cas du PE<sub>Nano</sub>, cette concentration augmente directement après l'ajout puis diminue. Ceci suggère que : (i) les particules de PS restent en suspension dans l'eau, ce qui permet de stabiliser le nombre de particules de PS transférées après chaque ajout ; (ii) les particules de PE<sub>Nano</sub> hydrophobes ont tendance à s'agglomérer au cours du temps entraînant ainsi une diminution du nombre de particules libres présentes dans l'eau et de fait, du nombre de particules transférées dans l'atmosphère.

### 3. Transfert en fonction de la taille des bulles

Pour évaluer l'effet de la taille des bulles sur le transfert des particules, deux matériaux poreux sont utilisés pour produire différentes tailles de bulles : un verre fritté (porosité 3) et une maille métallique avec une taille de maille de 125 µm (Tableau V-2).

Le verre fritté de porosité 3 est utilisé pour produire des bulles de taille inférieure à l'échelle de Hinze et théoriquement similaire à celle produite lors du déferlement naturel des vagues. Avec la maille métallique, les bulles ont une taille supérieure à l'échelle de Hinze, ce qui peut également être généré naturellement lors du déferlement des vagues [504], [506], [507], [645], [646]. La gamme de taille des bulles est estimée en se basant sur les résultats de Robinson et al. 2019 qui ont utilisé des verres frittés avec des porosités similaires à celles utilisées dans cette étude pour produire des bulles de taille se situant en dessous (pores plus petits) et au-dessus (pores plus grands) de l'échelle de Hinze [504].

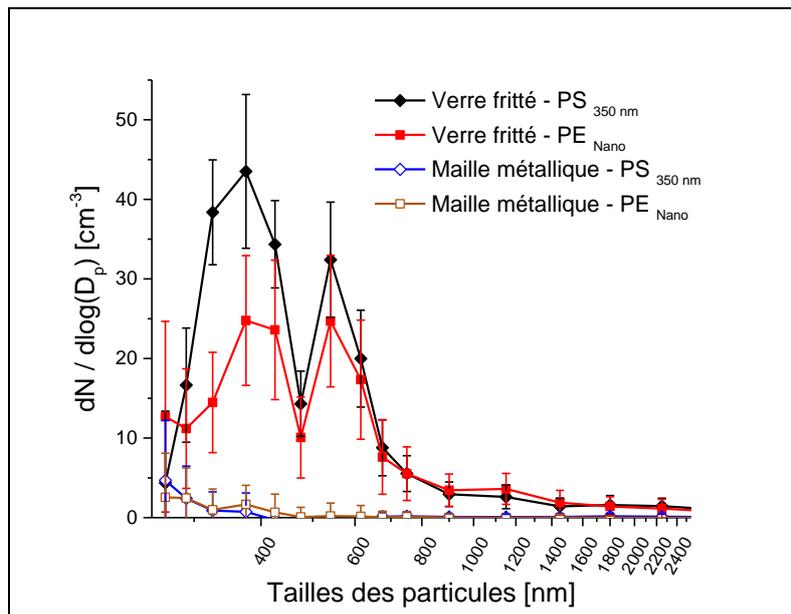
L'effet de la taille des bulles sur le transfert est étudié en présence de 0,43 µM de SDS car ce dernier favorise le transfert des particules par rapport à l'eau ultrapure. Étant donné que la concentration de

SDS utilisée ici est inférieure à la concentration micellaire critique (CMC égale à 8,2 mM), l'effet de SDS sur la distribution de la taille des bulles est considéré comme limité [646], [647].

**Tableau V-2 :** Liste des manipulations réalisées pour évaluer le transfert de particules en fonction de la taille des bulles. L'aérosol est caractérisé par l'OPC qui prélève à un débit de 1,2 L/min.

Particules plastiques	Matériaux poreux	Composition de l'eau	Prélèvement grille	Dilution
PS <sub>350 nm</sub>	verre fritté (porosité 3)	Eau ultrapure + SDS à 0,43 µM	non	non
PE <sub>Nano</sub>	verre fritté (porosité 3)	Eau ultrapure + SDS à 0,43 µM	non	non
PS <sub>350 nm</sub>	maille métallique (125 µm)	Eau ultrapure + SDS à 0,43 µM	non	non
PE <sub>Nano</sub>	maille métallique (125 µm)	Eau ultrapure + SDS à 0,43 µM	non	non

L'effet de la taille des bulles sur le transfert est évalué sur les particules de PS<sub>350 nm</sub> et PE<sub>Nano</sub> au premier niveau de concentration de particules c'est-à-dire avec 5 gouttes de PS et 25.10<sup>-3</sup> g de PE. Les signaux du bruit de fond et d'intérêt sont enregistrés pendant 10 minutes puis soustraits et les résultats obtenus sont présentés sur la Figure V-13.



**Figure V-13 :** Distribution de taille de particules normalisée mesurée par l'OPC pour les PS<sub>350 nm</sub> et PE<sub>Nano</sub> avec différentes tailles de bulles générées dans de l'eau ultrapure contenant 0,43 µM de SDS. À des fins de clarté, le signal du bruit de fond est soustrait du signal d'intérêt, un temps moyen de mesure de 10 min pour chacun étant considéré.

Le nombre de particules transférées par éclatement des bulles formées avec la maille métallique pour les PS<sub>350 nm</sub> et PE<sub>Nano</sub> est bien inférieur à celui obtenu par éclatement des plus petites bulles générées par le verre fritté. Bien que la maille métallique (pores 125 µm) produise des bulles plus grandes que celles produites par le verre fritté (pores entre 16 et 40 µm), les bulles produites par le verre fritté sont plus nombreuses (le débit d'air étant constant). Le résultat s'explique par le fait que

bien que les bulles les plus grosses sont susceptibles de produire des gouttelettes d'aérosol plus nombreuses, la quantité de bulles produites avec le fritté étant très supérieure à celle obtenue avec la maille permet de générer davantage de gouttelettes qui sont connues pour favoriser le transfert de composés organiques de la surface de l'eau vers l'atmosphère [490], [493], [501]. Ceci signifie donc que les bulles plus petites et plus nombreuses ont tendance à produire une multitude de gouttelettes d'aérosol qui augmente ainsi la probabilité de transfert de particules.

#### 4. Effet de la salinité de l'eau sur le transfert

L'effet de la salinité de l'eau sur le transfert des particules de la phase aqueuse vers la phase atmosphérique est aussi évalué sur les particules PS<sub>350 nm</sub> et PE<sub>Nano</sub> avec différents niveaux de salinité : 1 g/L, 10 g/L et 38 g/L (Tableau V-3). Les résultats sont présentés sur la Figure V-14. Les résultats présentés pour le PS<sub>350 nm</sub> avec l'eau ultrapure et les différentes concentrations de sel et ceux pour le PE<sub>Nano</sub> avec l'eau ultrapure et les deux faibles concentrations en sel (1 et 10 g/L) sont obtenus sans la ligne de dilution. En revanche, les signaux du bruit de fond et d'intérêt pour le PE<sub>Nano</sub> avec 38 g/L de sel sont enregistrés après raccordement d'une ligne de dilution sur le montage expérimental pour éviter de saturer l'OPC (Tableau V-3).

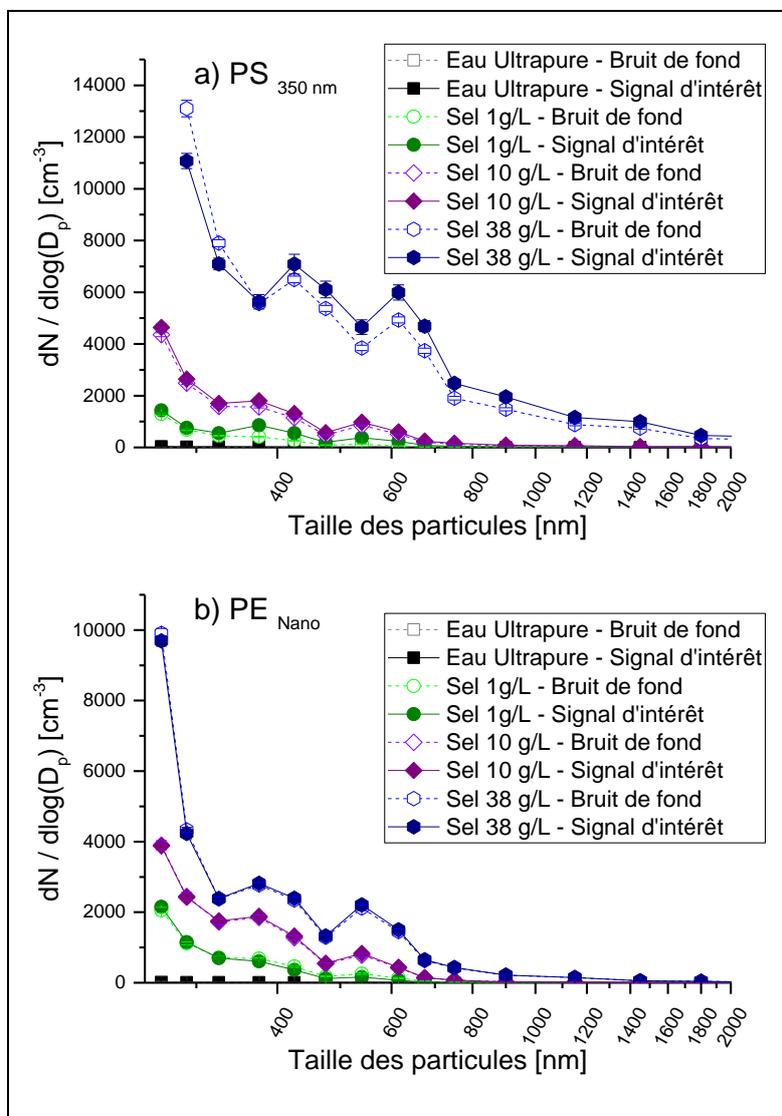
**Tableau V-3 :** Liste des manipulations réalisées pour évaluer le transfert de particules en fonction de la salinité de l'eau. Le bullage est généré en injectant de l'air propre à un débit de 2,5 L/min dans le verre fritté (porosité 3) fixé sur le support. L'aérosol est caractérisé par l'OPC qui prélève à un débit de 1,2 L/min.

Particules plastiques	Composition de l'eau	Prélèvement grille	Dilution
PS <sub>350 nm</sub>	Eau ultrapure	MET (90 min, 0,3 L/min)	non
PS <sub>350 nm</sub>	Eau ultrapure + sel à 1 g/L	non	non
PS <sub>350 nm</sub>	Eau ultrapure + sel à 10 g/L	MET, MEB (2,5 min, 0,3 L/min)	non
PS <sub>350 nm</sub>	Eau ultrapure + sel à 38 g/L	non	non
PE <sub>Nano</sub>	Eau ultrapure	MET (90 min, 0,3 L/min)	non
PE <sub>Nano</sub>	Eau ultrapure + sel à 1 g/L	non	non
PE <sub>Nano</sub>	Eau ultrapure + sel à 10 g/L	MET, MEB (2,5 min, 0,3 L/min)	non
PE <sub>Nano</sub>	Eau ultrapure + sel à 38 g/L	non	1 L/min

D'une façon générale, il est possible de constater que le signal du bruit de fond augmente d'une façon significative avec l'augmentation de la salinité de l'eau. Cette évolution implique que l'aérosol généré est en partie constitué de cristaux de sels.

Comme précédemment décrit, dans le cas de transfert du PS 350 nm de l'eau ultrapure vers la phase atmosphérique la concentration de particules normalisée augmente au maximum d'environ 21 cm<sup>-3</sup> dans la plage de taille comprise entre 300 et 350 nm et d'environ 12 cm<sup>-3</sup> dans la plage de taille comprise entre 500 et 580 nm. Dans le cas où la salinité de l'eau est de 1 g/L, la concentration de particules normalisée augmente au maximum d'environ 446 cm<sup>-3</sup> dans la plage de taille comprise entre 350 et 400 nm et d'environ 246 cm<sup>-3</sup> dans la plage de taille comprise entre 500 et 580 nm. De façon

analogue, une augmentation de la concentration de particules normalisée transférée est remarquée dans le cas de la salinité de 10 g/L par rapport à l'eau ultrapure d'environ  $233 \text{ cm}^{-3}$  dans la plage de taille comprise entre 350 et 400 nm. Dans le cas où la salinité de l'eau est de 38 g/L, la concentration de particules normalisée augmente de plus que  $500 \text{ cm}^{-3}$  dans chaque canal de l'OPC pour les gammes de tailles entre 400 et 1000 nm.

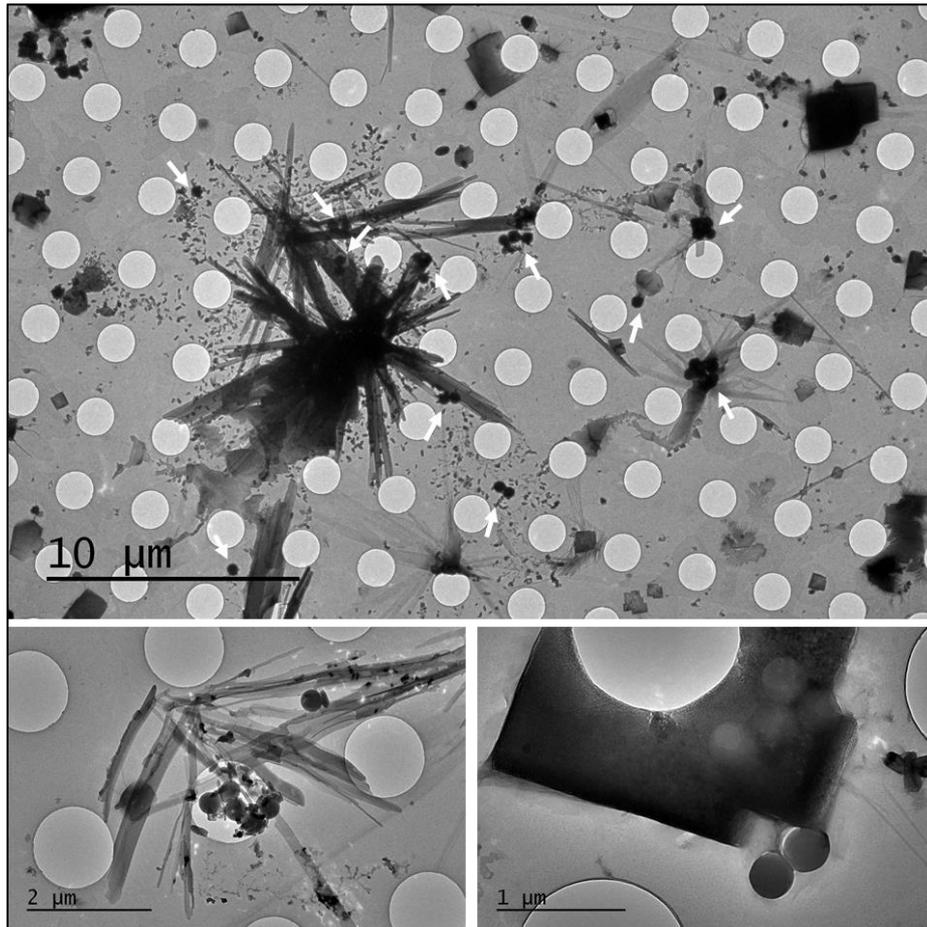


**Figure V-14** : Distribution de taille de particules normalisée mesurée par l'OPC après ajout de particules dans de l'eau de salinités différentes : (a) PS  $_{350 \text{ nm}}$  et (b) PE  $_{\text{Nano}}$ . Les symboles fermés représentent le signal d'intérêt moyenné pendant 30 min après l'ajout de particules et la stabilisation du signal. Les symboles ouverts représentent le signal de bruit de fond moyen acquis pendant 10 min juste avant l'ajout de particules.

L'augmentation (non proportionnelle) de la concentration de particules transférées avec la salinité de l'eau peut être due à l'augmentation de la densité de l'eau, de 1 à 1,03 entre l'eau ultrapure et l'eau avec 38 g/L de sel, qui facilite le transport des particules de PS (densité = 1,05) par les bulles dans la colonne d'eau vers la surface. Ceci augmente la proportion de PS présent en surface et favorise ainsi leur transfert vers la phase atmosphérique. Le décalage dans la distribution de taille peut correspondre au transfert des PS 350 nm entourés des cristaux de sel.

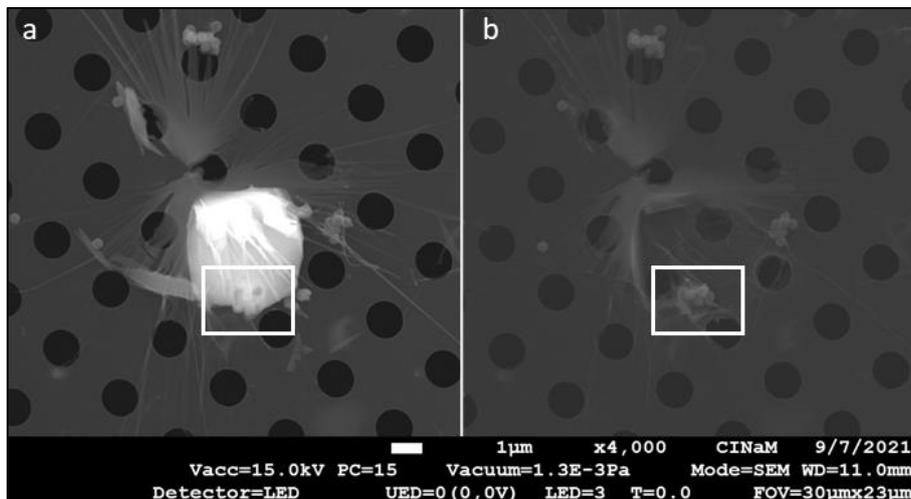
Afin de mieux appréhender, l'influence des sels sur la taille des particules, des études par microscopie électronique sont réalisées après prélèvement des aérosols sur des grilles. Quelques

clichés MET et MEB sont présentés en Figure V-15 et Figure V-16.



**Figure V-15** : Images MET de la grille de prélèvement du PS  $350\text{ nm}$  dans l'eau de salinité  $10\text{ g/L}$ .

Il est possible d'observer des particules de PS  $350\text{ nm}$  entourés de cristaux de sels sur la Figure V-15 et un exemple d'agglomérat entouré par un cristal de sel avant et après rinçage à l'eau sur la Figure V-16. Ces résultats montrent clairement que les particules transférées correspondent à des particules de PS isolées ou en agglomérats entourées potentiellement de cristaux de sels.



**Figure V-16** : Images MEB d'un agglomérat de PS  $350\text{ nm}$  entourés d'un cristal de sel de la grille de prélèvement dans l'eau de salinité  $10\text{ g/L}$  : (a) avant rinçage à l'eau et (b) après rinçage à l'eau.

Dans le cas du PE<sub>Nano</sub>, aucune différence significative entre le bruit de fond et le signal d'intérêt n'est remarquée pour les différentes salinités testées, suggérant que les particules de PE ne sont pas ou très peu transférées vers la phase atmosphérique. Ceci peut s'expliquer du fait de la nature hydrophobe des particules de PE<sub>Nano</sub> qui ont tendance à s'agglomérer dans l'eau saline ou encore douce, comme cela est précédemment montré. Néanmoins, et comme cela est mis en évidence dans l'eau ultrapure, les images MEB présentées sur la Figure V-17 montrent la présence de quelques rares particules de PE<sub>Nano</sub> transférées avec les sels vers la phase atmosphérique.

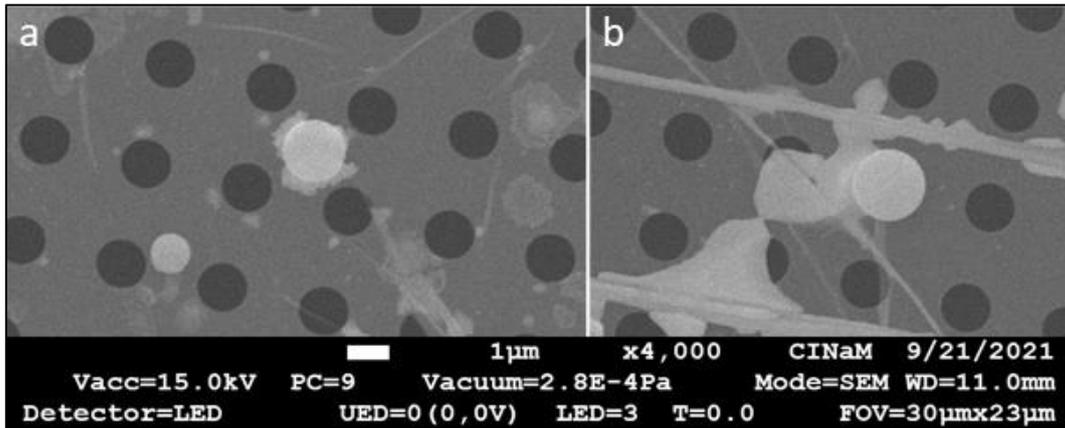


Figure V-17 : Images MEB de de la grille de prélèvement du PE<sub>Nano</sub> dans l'eau de salinité 10 g/L.

A partir des observation en MET et MEB, les particules de PS et de PE sont transférées notamment avec des cristaux de sels. Ces cristaux se seraient formés même en l'absence de particules plastiques et la présence de ces derniers dans les cristaux n'aurait peut-être qu'augmenter légèrement les dimensions des cristaux. Un tel transfert n'est pas détectable par les mesures OPC en comparant le signal du bruit de fond (de l'aérosol formé de cristaux de sels) à celui du signal d'intérêt (l'aérosol formé de cristaux de sels et des particules plastiques isolées ou entourées des cristaux). Les résultats et conclusions à partir des données OPC sous-estiment donc potentiellement le transfert des particules plastiques.

## 5. Transfert de particules plastiques photodégradées

La liste des manipulations et des conditions expérimentales réalisées pour déterminer l'effet de la photodégradation des plastiques sur le transfert de ces particules vers la phase atmosphériques est présentée dans le Tableau V-4.

Chapitre V : Transfert mer-atmosphère des particules plastiques

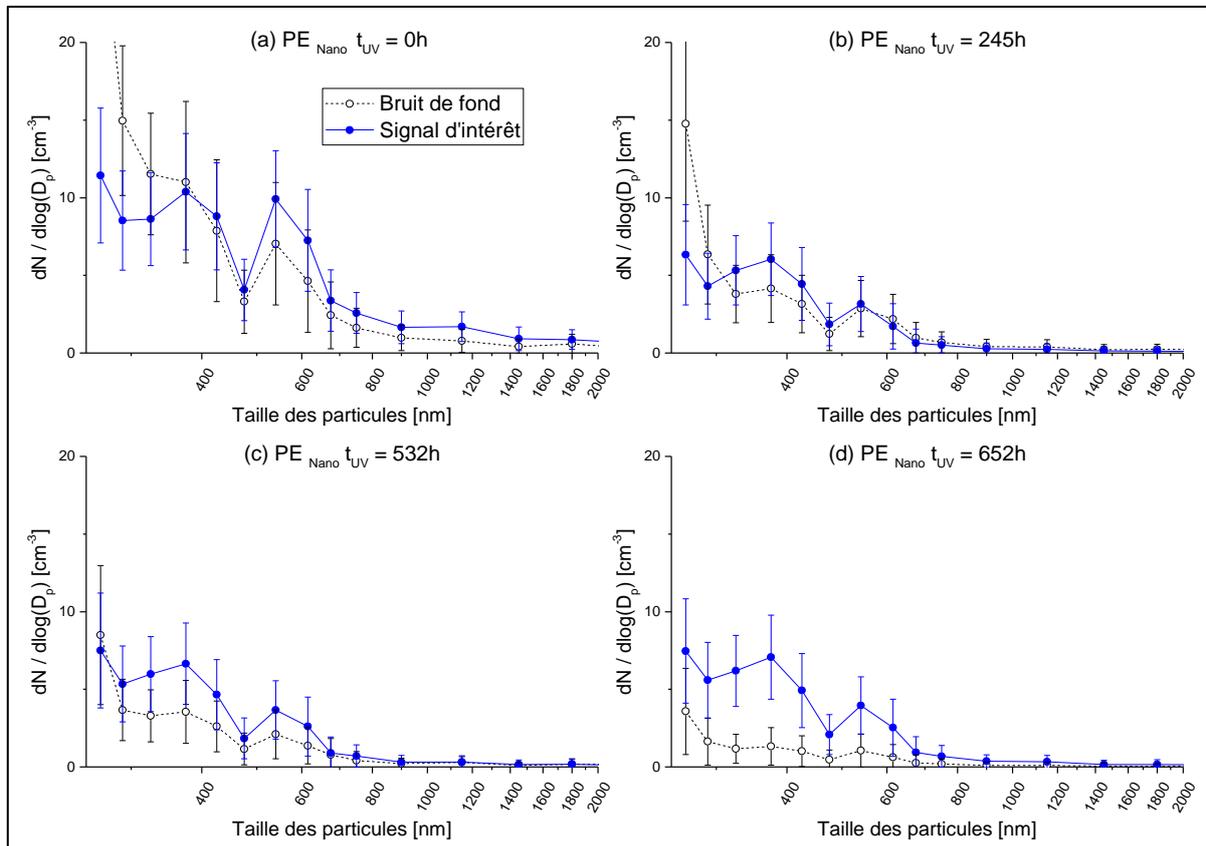
**Tableau V-4** : Liste des manipulations réalisées pour évaluer l'effet de la photodégradation sur le transfert. Le bullage est généré en injectant de l'air propre à un débit de 2,5 L/min dans le verre fritté (porosité 3) fixé sur le support. L'aérosol est caractérisé par l'OPC qui prélève à un débit de 1,2 L/min.

Particules plastiques	Exposition UV	Composition de l'eau	Prélèvement grille	Dilution
PE Nano	0 h	Eau ultrapure	MET (90 min, 0,3 L/min)	non
PE Nano	245 h	Eau ultrapure	non	non
PE Nano	532 h	Eau ultrapure	non	non
PE Nano	652 h	Eau ultrapure	MET (90 min, 0,3 L/min)	non
PE Nano	0 h	Eau de l'étang de l'Estomac	non	1 L/min
PE Nano	652 h	Eau de l'étang de l'Estomac	non	1 L/min
PENF broyats	0 h	Eau ultrapure	non	non
PENF broyats	400 h	Eau ultrapure + SDS à 0,43 µM	non	non
PECr broyats	0 h	+ gomme xanthane à 300 µg/L + dextran à 150 µg/L	MET (90 min, 0,3 L/min)	non
PECr broyats	311 h		MET (90 min, 0,3 L/min)	non
PENF broyats + granulés	0 h	Eau de mer de Toulon	non	1 L/min
PENF broyats + granulés	1000 h	Eau de mer de Toulon	non	1 L/min
PEAd broyats + granulés	0 h	Eau de mer de Toulon	non	1 L/min
PEAd broyats + granulés	1000 h	Eau de mer de Toulon	non	1 L/min
PENF broyats + granulés	0 h	Eau de l'étang de l'Estomac	non	1 L/min
PENF broyats + granulés	1000 h	Eau de l'étang de l'Estomac	non	1 L/min
Plastiques commerciaux	0 h	Eau de mer de Toulon	TEM, MEB (1,5 min, 0,3 L/min)	1 L/min
Plastiques commerciaux	282 h	Eau de mer de Toulon	TEM, MEB (1,5 min, 0,3 L/min)	1 L/min

### 5.1. Etude des particules de polyéthylène nanométrique (PE<sub>Nano</sub>)

Pour estimer l'effet de la photodégradation et du changement de l'état de surface sur le transfert de PE<sub>Nano</sub> vers l'atmosphère, des expériences sont réalisées sur des particules de PE<sub>Nano</sub> exposées aux UV à différents temps d'irradiation. Les transferts eau-air sont évalués à partir d'eau ultrapure et de l'eau de l'étang de l'Estomac.

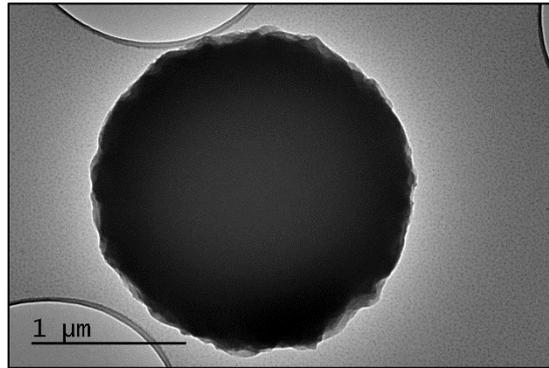
Les résultats du transfert des particules de PE<sub>Nano</sub> à partir de l'eau ultrapure sont présentés dans la Figure V-18. Comme précédemment décrit dans la partie 2.2, le PE<sub>Nano</sub> est hydrophobe et a tendance à s'agglomérer dans l'eau ultrapure limitant son passage en phase atmosphérique. Ce comportement est de nouveau observé pour le PE<sub>Nano</sub> non exposé mais aussi pour ceux exposés aux UV pendant 245 et 532 heures (avec une différence non significative). En revanche, dans le cas du PE<sub>Nano</sub> exposé pendant 652 heures, le signal d'intérêt est clairement distinct du bruit de fond, ce qui prouve indéniablement le transfert de particules de PE de taille comprise entre 300 et 500 nm. Ce résultat suggère que l'exposition prolongée aux UV modifie les particules de PE au point de réduire leur caractère hydrophobe.



**Figure V-18** : Distribution de taille de particules normalisée mesurée par l'OPC du bruit de fond et signal d'intérêt pour le PE<sub>Nano</sub> exposé aux UV à différents temps d'irradiation transféré de l'eau ultrapure vers la phase atmosphérique.

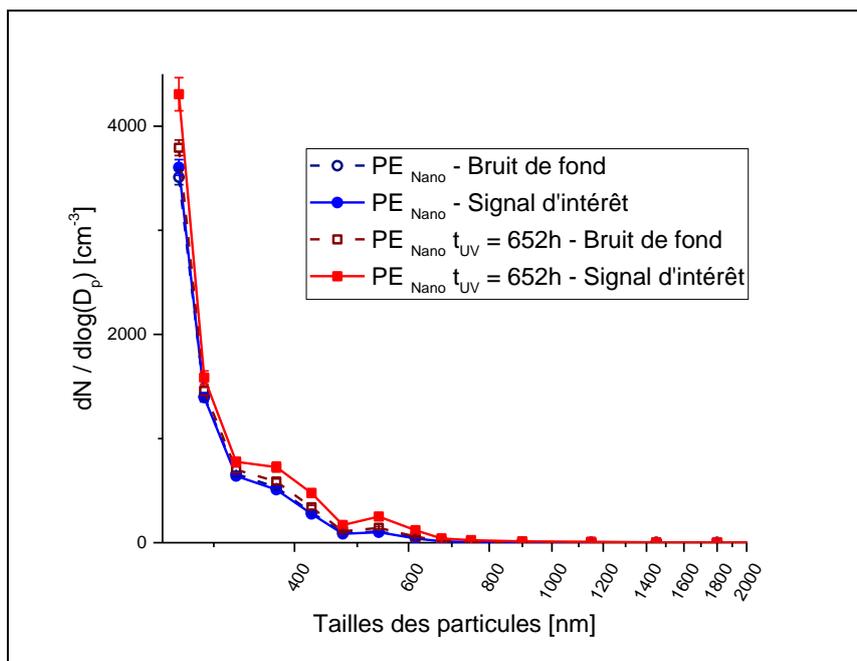
Afin de mieux comprendre les modifications subies par les particules de PE lors de leur exposition, des analyses MET sont faites sur des grilles après prélèvement. La Figure V-19 montre que la surface d'une particule de PE Nano exposés aux UV pendant 652 heures présente une rugosité de surface plus importante que celle des particules de PE Nano non exposés aux UV (Figure V-10). Cette rugosité de

surface est peut être liée à la perte de matière suite à l'oxydation et la fragmentation des plastiques après leur exposition aux UV et est un indice du degré de photodégradation de ces particules [9], [68].



**Figure V-19** : Image MET d'une particule de PE Nano transférée à la phase atmosphérique après exposition aux UV pour 652 heures.

Une étude similaire est entreprise sur le transfert vers la phase atmosphérique du PE Nano exposé ou pas aux UV à partir de l'eau de l'Estomac sans SML. Le temps d'exposition aux UV retenu est de 652h et les résultats obtenus sont présentés dans la Figure V-20.



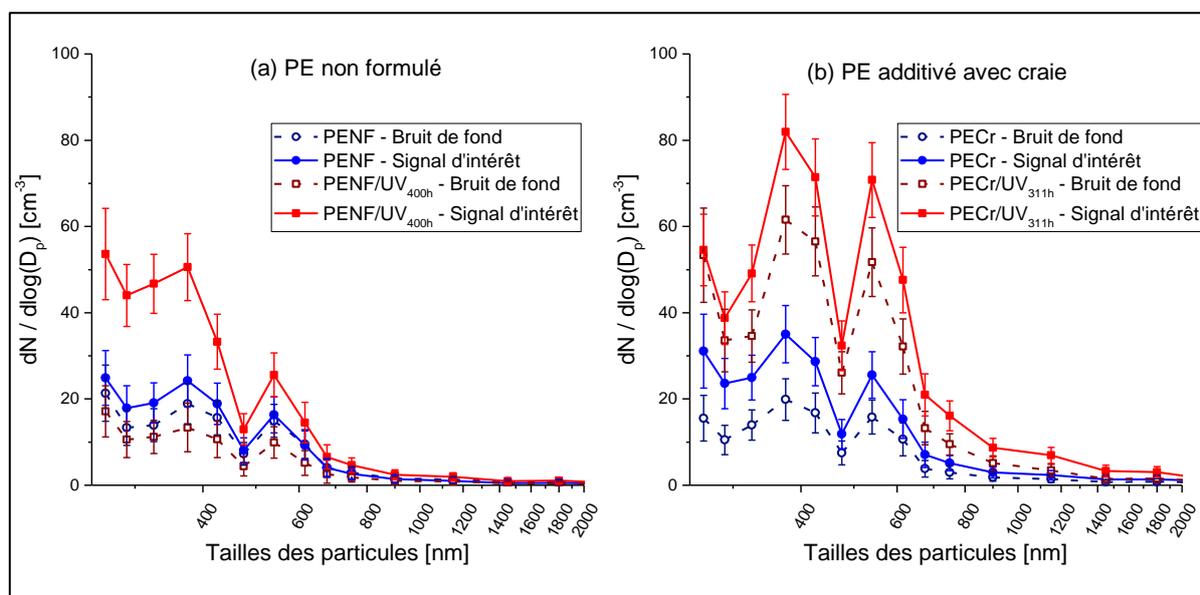
**Figure V-20** : Distribution de taille de particules normalisée mesurée par l'OPC du bruit de fond et signal d'intérêt pour le PE Nano exposé ou pas aux UV transféré de l'eau de l'Estomac sans microcouche de surface.

Dans le cas du PE Nano non exposé aux UV, comme précédemment décrit dans la partie 2.2, il n'y a pas de transfert significatif. Cependant, dans le cas du PE Nano exposé pendant 652h aux UV, il a un transfert significatif notamment pour les classes de taille entre 250 et 280 nm où la concentration de particules normalisées augmente d'environ  $514 \text{ cm}^{-3}$  et entre 350 et 450 nm où cette concentration varie d'environ  $100 \text{ cm}^{-3}$  par canal de l'OPC. Les PE Nano préalablement photodégradés apparaissent donc être transférés à partir de l'eau de l'étang de l'estomac plus efficacement que les PE Nano et les PS<sub>350</sub> non exposés aux UV. Il semble donc que l'état de surface des particules (oxydation et / ou rugosité) impacte le transfert eau-air des particules plastiques.

## 5.2. Etude de l'effet de la formulation des plastiques à des degrés de photodégradation similaires

Pour évaluer l'effet de la formulation des plastiques et de leur photodégradation dans l'environnement marin sur leur transfert vers l'atmosphère, des expériences sont réalisées avec deux formulations différentes de PE exposés et non exposés aux UV. Le PE non formulé est irradié pendant 400 heures aux UV tandis que le PE additivé avec craie l'est pendant 311 heures, ce qui correspond au même degré d'oxydation pour les deux formulations (indice carbonyle,  $A_{1712}/A_{2916} = 0,02$ ). Il est à noter que ces PE sont exposés aux UV sous forme de films d'épaisseur 200  $\mu\text{m}$ , puis cryobroyés pour générer des micro et nano plastiques.

Des concentrations environnementales de tensioactifs et de polysaccharides sont ajoutées à l'eau : 0,43  $\mu\text{M}$  de SDS et respectivement 300 et 150  $\mu\text{g/L}$  pour la gomme xanthane et le dextran. Ensuite, le signal d'intérêt généré pendant 30 min après l'ajout de PE est enregistré à la fois pour les formulations différentes mais aussi avant et après irradiation. L'ensemble des signaux sont présentés sur la Figure V-21.

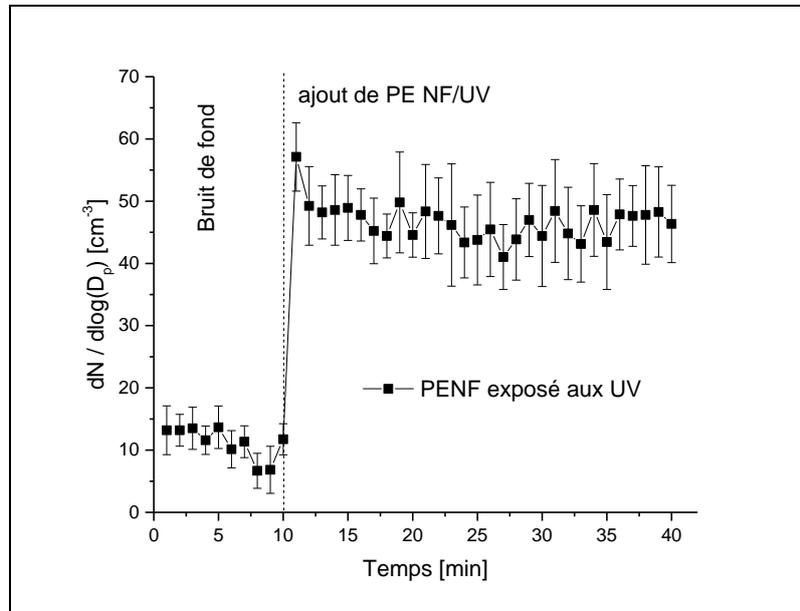


**Figure V-21** : Distribution de taille de particules normalisée mesurée par l'OPC du bruit de fond et signal d'intérêt de PE exposé ou pas aux UV avec 0,43  $\mu\text{M}$  de SDS, 300  $\mu\text{g/L}$  de gomme xanthane et 150  $\mu\text{g/L}$  de dextran : (a) PE non formulé  $t_{UV} = 0h$  et 400h et (b) PE additivé avec craie  $t_{UV} = 0h$  et 311h.

Comme présenté dans la Figure V-21(a) pour le PE non formulé non exposé aux UV, aucune différence significative n'est remarquée entre le bruit de fond et le signal d'intérêt. Ceci suggère que le PE non formulé à l'état initial (i) ne produit pas, par cryo-broyage, des tailles de fragments qui puissent être transférés vers l'atmosphère ou (ii) peut produire des fragments de taille adéquate mais qui sont hydrophobes et s'agglomèrent sans passage possible vers la phase atmosphérique.

Dans le cas du PE non formulé exposé aux UV, les particules de taille inférieure à 500 nm sont clairement transférées de la surface de l'eau vers l'atmosphère. Cela démontre que l'exposition aux UV combinée à des contraintes mécaniques peuvent réellement induire une fragmentation des plastiques jusqu'à une taille bien inférieure au micron, comme cela a déjà été prouvé dans la littérature [9], [68] et permettent aussi le transfert de ces fragments nanométriques vers la phase atmosphérique.

De plus, sur la Figure V-22, l'évolution temporelle de la concentration de particules normalisée mesurée montre qu'après l'ajout de PE exposés aux UV (PENF/UV), cette concentration demeure constante sur la durée totale de l'enregistrement (30 min). Ce comportement suggère que le phénomène d'agglomération des particules ne se produit pas ici alors qu'il avait été observé dans le cas du PE<sub>Nano</sub> hydrophobe (Figure V-9(a)). Cette réduction du caractère hydrophobe des PE irradiés par rapport aux PE non irradiés peut être attribuée à la photooxydation de la surface du PE qui induit la formation de groupements oxygénés [222], [232].



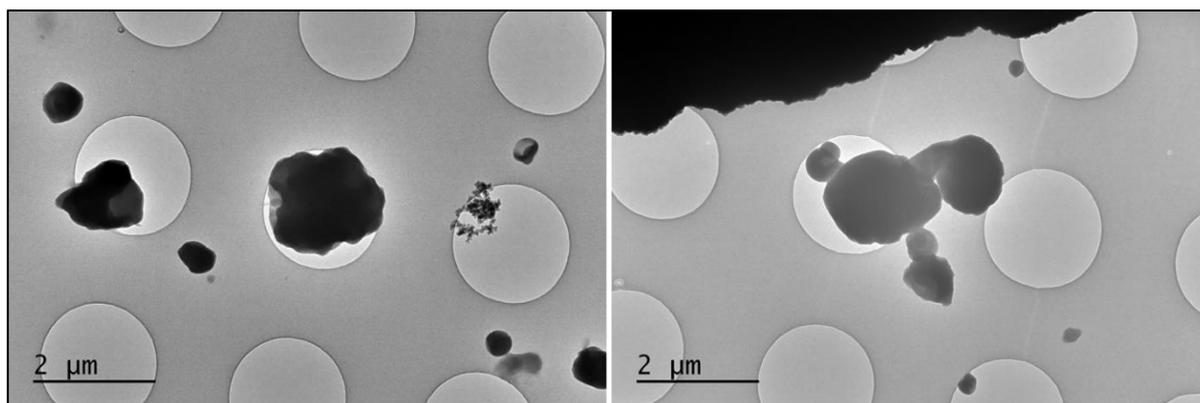
**Figure V-22** : Evolution temporelle de la concentration de particules normalisée mesurée dans le canal 300 - 350 nm de l'OPC pour les particules générées par photodégradation du PE non formulé (PE NF/UV) et transférées de l'eau ultrapure avec 0,43 µM de SDS, 300 µg/L de gomme xanthane et 150 µg/L de dextran vers la phase atmosphérique.

D'autre part, la même légère augmentation du signal d'intérêt est notée pour le PE additivé avec craie (PECr) exposé ou pas aux UV par rapport à leur signal respectif de bruit de fond (Figure V-21(b)).

Pour les PE non exposés aux UV, le taux de transfert supérieur de particules observé avec le PECr par rapport au PENF peut être due à la présence de craie qui rendent les particules moins hydrophobes ou à la distribution granulométrique après cryo-broyage qui diffère entre ces deux formulations. Ainsi, plus de fragments de taille inférieure à un micron peuvent être générés par cryo-broyage et / ou les fragments générés sont moins hydrophobes dans le cas du PECr par rapport au PENF.

Après exposition aux UV, le transfert des PECr/UV<sub>311h</sub> est amplifié par rapport à ceux non exposés aux UV mais d'une façon moins marquée que pour le PENF. Le taux de transfert inférieur de particules observé avec le PECr/UV<sub>311h</sub> par rapport au PENF/UV<sub>400h</sub> peut être due à la présence de 15 % de carbonate de calcium dans ce dernier qui augmente sa densité. Cette évolution contribue à une répartition des fragments de PECr tout au long de la colonne d'eau réduisant leur transfert vers la phase atmosphérique. A l'inverse, les fragments de PE non formulé se trouvent majoritairement à la surface de l'eau, ce qui favorise leur passage vers la phase atmosphérique.

Des exemples de particules transférées sont présentés sur les images MET de la Figure V-23 pour le PE contenant de la craie.



**Figure V-23** : Images MET des particules transférées à partir de l'eau ultrapure avec 0,43 µM de SDS, 300 µg/L de gomme xanthane et 150 µg/L de dextran dans le cas du PE additivé avec craie exposé aux UV pour 311 heures.

Ces résultats montrent très clairement que la fragmentation des plastiques et le transfert des particules générées dépendent de la formulation et de la photodégradation des plastiques.

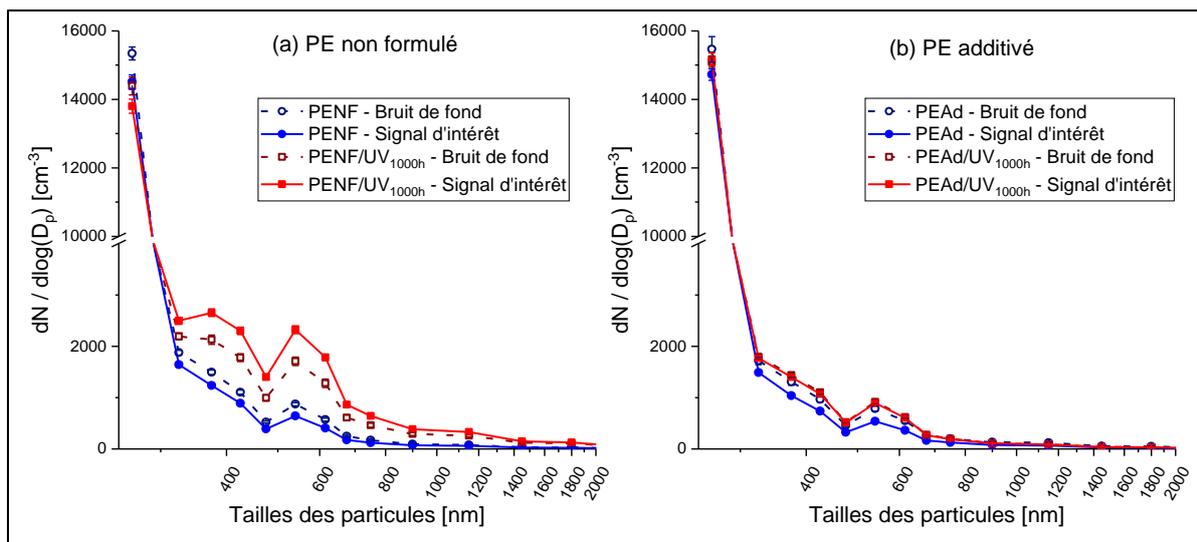
### 5.3. Etude de l'effet de la formulation à des temps d'exposition identiques

Afin de mieux appréhender l'effet de la formulation sur la photodégradation, la fragmentation et le transfert des plastiques du milieu marin vers l'atmosphère, des expériences comparables à celles décrites dans la partie précédente sont réalisées en exposant aux UV deux formulations différentes de PE, un PE non formulé et un PE additivé, pendant une durée similaire. Les deux formulations de PE sont sous forme d'un mélange de granulés (entre 1 et 2 mm) et de broyats (1:1) et sont placées en monocouche dans l'enceinte de photo vieillissement et exposés pendant 1000h aux UV.

Après irradiation, l'indice carbonyle du PENF granulés est de 0,31 et celui des broyats est de 0,14. Pour le PEAd l'indice carbonyle après irradiation est de 0,04 et 0,02 respectivement pour les granulés et les broyats. A noter que pour les deux formulation l'indice carbonyle avant exposition aux UV est zéro. Les expériences de transfert eau-air sont faites à partir de l'eau mer collectée à Toulon en enregistrant le bruit de fond pendant 10 min et le signal d'intérêt pendant 30 min.

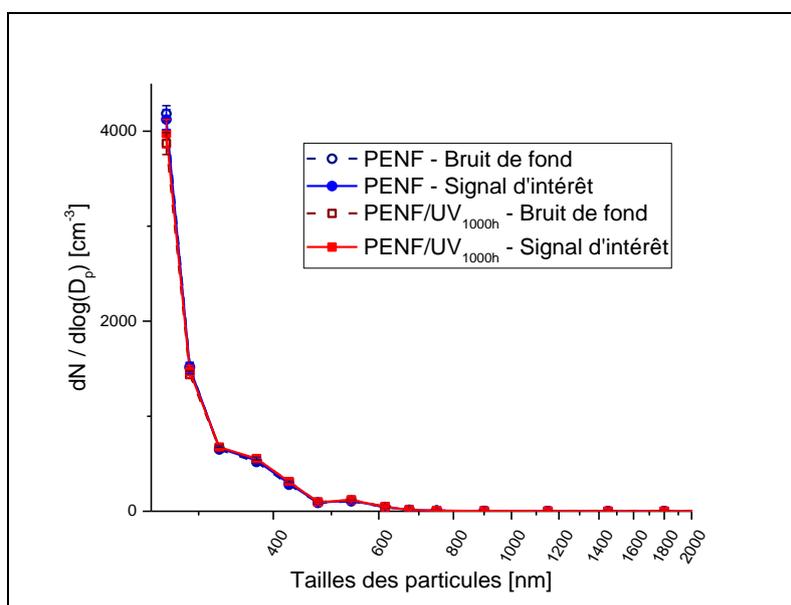
Dans le cas du PENF non exposé aux UV, les résultats présentés sur la Figure V-24(a) montrent qu'il n'y pas de différence significative entre le bruit de fond et le signal d'intérêt comme cela avait été observé précédemment pour le transfert à partir d'une eau reconstituée contenant un surfactant et des polysaccharides (Figure V-21).

Dans le cas du PENF exposé aux UV, la concentration de particules normalisée augmente en moyenne d'environ  $490 \text{ cm}^{-3}$  sur chaque canal de l'OPC pour les gammes de tailles entre 300 et 650 nm et d'environ  $177 \text{ cm}^{-3}$  entre 650 et 1100 nm. Ainsi, plus de particules plastiques sont transférés dans le cas des granulés et broyats de PENF exposés aux UV ce qui est potentiellement dû à l'état de surface des particules (rugosité et /ou polarité) ou à la génération davantage de particules suite à la fragmentation dans l'eau de mer sous l'action du bullage.



**Figure V-24 :** Distribution de taille de particules normalisée mesurée par l'OPC du bruit de fond et signal d'intérêt de PE exposé ou pas aux UV dans l'eau de Toulon : (a) PE non formulé  $t_{UV} = 0h$  et  $1000h$  et (b) PE additivé  $t_{UV} = 0h$  et  $1000h$ .

D'autre part, dans le cas du PE additivé Figure V-24(b), aucune différence significative entre le bruit de fond et le signal d'intérêt n'est remarqué qu'il soit exposé ou pas aux UV. Ceci est dû à la présence d'antioxydant et d'anti-UV dans la formulation additivé le rendant plus résistant à la photodégradation (moins d'oxydation de surface et donc un caractère hydrophobe plus marqué favorisant l'agglomération) et à la fragmentation.



**Figure V-25 :** Distribution de taille de particules normalisée mesurée par l'OPC du bruit de fond et signal d'intérêt de PE exposé ou pas aux UV dans l'eau de l'étang de l'estomac pour le PE non formulé  $t_{UV} = 0h$  et  $1000h$ .

Des expériences supplémentaires sont réalisées dans l'eau de l'Estomac pour le PE non formulé. Ainsi, sur la Figure V-25, il est possible de voir qu'aucune différence significative entre le bruit de fond et le signal d'intérêt n'est notable que ce soit avant ou après l'exposition aux rayonnements UV. Ce résultat est de nouveau attribuable à la formation d'une couche de mousse riche en surfactant, qui

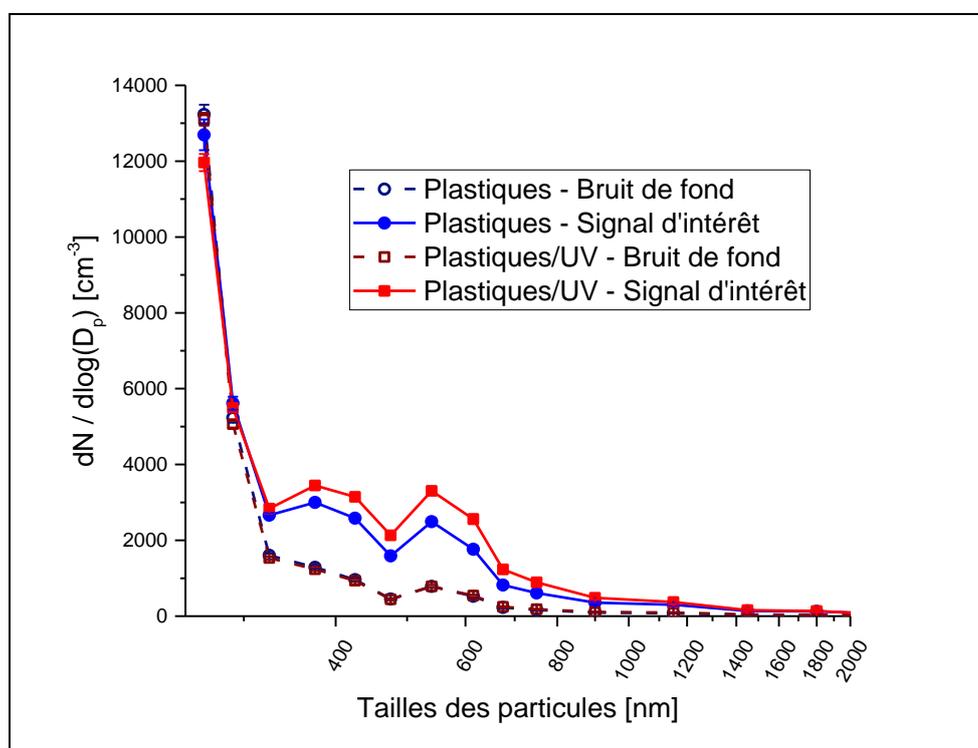
stabilise ainsi les bulles formées et limite le transfert de fragments de plastiques vers la phase atmosphérique.

#### 5.4. Transfert de fragments de plastiques commerciaux

Afin de se rapprocher le plus possible de conditions environnementales, l'étude du transfert de particules plastiques est entreprise sur des échantillons de plastiques commerciaux les plus représentatifs possible des déchets plastiques marins : sacs en plastique en PE et bouteilles d'eau en PET. Ce transfert est mesuré sur ces plastiques commerciaux exposés et non aux rayonnements UV.

Le degré de photodégradation dépend du type, de l'épaisseur et de la composition des plastiques. Ainsi, les différents échantillons présentaient des indices carbonyles variables compris entre 0,02 et 0,3 pour ceux en PE, certains étaient décolorés et fragilisés alors que les propriétés mécaniques d'autres n'étaient pas affectées.

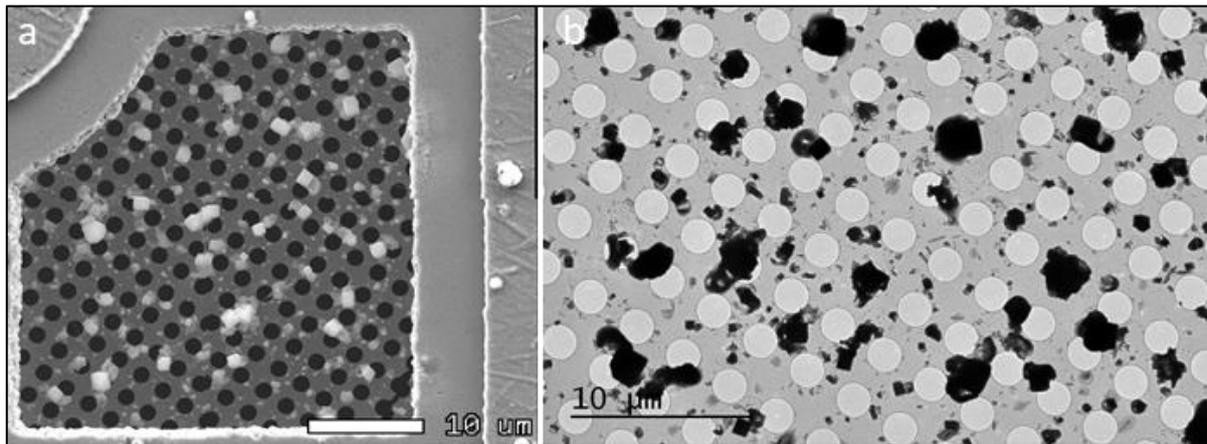
Ainsi, des morceaux de sacs en plastiques en PE et de bouteilles d'eau en PET, non vieillis en conditions réelles et non exposés aux UV sont placés conjointement dans une bouteille contenant 500 mL d'eau de mer (Toulon) sur un agitateur orbital à 50 tours/minute pendant 48 h à l'obscurité pour simuler l'action des vagues qui peut induire la fragmentation des plastiques. Le même protocole est appliqué sur ces mêmes plastiques mais préalablement exposés aux UV pendant 282 heures en enceinte de vieillissement. Pour chacune des deux expériences réalisées, le réacteur est rempli de 4 L d'eau de mer (Toulon) et l'enregistrement du bruit de fond est fait pendant 10 min. Ensuite 500 mL d'eau sont prélevés du réacteur avant de rajouter le contenu d'une bouteille.



**Figure V-26 :** Distribution de taille de particules normalisée mesurée par l'OPC du bruit de fond et signal d'intérêt de plastiques commerciaux (mélange de sac en PE et bouteille en PET) exposés ou pas aux UV dans l'eau de mer de Toulon  $t_{UV} = 0h$  et  $282h$ .

Un transfert significatif est observé, Figure V-26, dans le cas des plastiques commerciaux non

exposés aux UV dans lequel il y a une différence bien marquée entre le bruit de fond et le signal d'intérêt avec une quantité importante de particules transférées (plus que  $1000 \text{ cm}^{-3}$  entre 350 et 600 nm). Ce qui indique que ces plastiques génèrent durant leur utilisation domestique ou durant l'agitation mécanique dans l'eau des fragments de taille inférieure à 700 nm qui peuvent être ensuite transférés vers l'atmosphère. Ce transfert est encore plus important pour les plastiques commerciaux exposés aux UV, ce qui est cohérent avec une fragilisation des plastiques menant à un plus grand nombre de fragments générés sous agitation et / ou à un état de surface oxydés des fragments limitant les phénomènes d'agglomération.



**Figure V-27** : Images (a) MEB et (b) MET de la grille de prélèvement de l'eau de mer de Toulon des plastiques commerciaux non exposés aux UV.

En ce qui concerne l'analyse des grilles par microscopie, des images de mailles de la grille de prélèvement par MEB et MET sont présentées dans la Figure V-27. La présence d'une multitude de particules (cristaux de sels, matières organiques etc.) sur la grille rend difficile la détection des particules de plastiques non sphériques. Les particules de sels cristallines étaient différenciées des amorphes par les réseaux de diffraction par MET et l'analyse chimique EDX couplée au MET et au MEB. De plus, les sels se sublimaient sous le faisceau d'électron. Cependant, la distinction entre les particules plastiques, la matière organique naturelle et les particules en suspension s'est avérée difficile même avec l'analyse chimique. Des mesures comparant le ratio Oxygène/Carbone entre la matière organique et les particules plastiques sont réalisés mais la détection des plastiques par cette méthode s'est avérée délicate car ce ratio peut varier en fonction du degré de photodégradation et de l'état de surface des plastiques. D'autres essais sont réalisés en rinçant les grilles par des solvants organiques (hexane, dichlorométhane) pour essayer d'éliminer la matière organique naturelle mais sans succès. D'où la nécessité d'améliorer le protocole de rinçage dans de futures études en termes de durée de mise en contact et d'agitation.

## 6. Conclusions

Dans ce travail, le transfert des particules plastiques de tailles micro et nanométriques de l'eau vers l'atmosphère par le phénomène d'éclatement de bulles d'air à l'interface eau-air est évalué. Les effets de la composition de l'eau, de la taille des bulles, du type et de la taille des particules sur leur transfert sont évalués en simulant l'éclatement des bulles d'air dans un réacteur de laboratoire et en échantillonnant la phase atmosphérique du réacteur à l'aide d'un OPC et de grilles analysées par microscopie MET et MEB.

La possibilité d'un transfert de particules de plastique de la surface de l'eau vers l'atmosphère par l'éclatement des bulles est mise expérimentalement en évidence pour la première fois. Les effets des paramètres tels que la taille et les propriétés des particules, la composition de l'eau et la taille des bulles sont évalués sur le transfert et une attention particulière est accordée à l'effet de la photodégradation des particules de plastique.

Dans les conditions expérimentales testées, ce transfert implique principalement des particules submicroniques et est plus important pour les particules de plus petite taille. Selon les images en microscopie, ces particules de plastique peuvent être transférées isolées ou en agglomérats. Le transfert est fortement affecté par l'état de surface des particules : les particules hydrophobes telles que des particules de PE ont tendance à s'agglomérer ce qui diminue leur transfert tandis que les particules ayant une surface plus hydrophile (cas des microsphères de PS ou des PE photodégradés) restent dispersées dans l'eau et sont ainsi plus facilement transférées.

Tant qu'à la composition de l'eau, la présence de surfactants tels que le SDS et l'acide nonanoïque aux concentrations testées favorise le transfert des particules de plastiques. Cependant, la présence d'une grande quantité de surfactants, comme dans le cas de l'eau de l'étang de l'Estomac, semble bloqué le transfert dans certains cas en stabilisant les bulles formées. La présence de polysaccharides aux concentrations testées n'affecte pas le taux de transfert des particules de plastique. La présence des sels dans l'eau semble favoriser le transfert des particules plastiques, néanmoins, ce transfert ne paraît pas proportionnel à la quantité de sel ajoutée. De plus en présence des sels, des particules de plastiques isolées ainsi que des particules entourés par des cristaux de sels sont transférées.

Pour la taille des bulles, un taux de transfert de particules plus élevé est obtenu avec des bulles plus petites et plus nombreuses générant plus d'aérosol par rapport aux plus grosses pour un débit d'air identique.

L'exposition aux UV de PE<sub>Nano</sub> initialement hydrophobes a conduit à plus de transfert vers la phase atmosphérique du fait que la photodégradation engendre une oxydation et une érosion à la surface de ces particules les rendant moins hydrophobes. Par ailleurs, l'exposition aux UV et la force mécanique dans les cas de PE de différentes formulations ont induit plus de transfert potentiellement dû à la fragmentation et la génération de fragments de plus petites tailles ou dû à la modification en surface (oxydation et rugosité) des particules déjà présentes.

Des expériences réalisées sur des échantillons de plastiques commerciaux, sacs et bouteilles, montrent que des fragments sont transférés même avant exposition aux UV du fait de la fragmentation durant l'utilisation domestique de ces plastiques ou durant l'agitation mécanique dans l'eau. Ce transfert est encore plus important après exposition aux UV dû à la fragilisation de ces plastiques menant à un plus grand nombre de fragments générés sous agitation et / ou à un état de surface oxydés des fragments limitant les phénomènes d'agglomération. Cependant, plus d'études et de développement de méthodes doivent être faits pour déterminer la forme des fragments transférés par microscopie.

Dans des conditions environnementales réelles, le transfert peut également dépendre de la composition de la SML, des types et concentrations des tensioactifs présents, ainsi que de la salinité de l'eau qui facilite la flottation des particules plastiques de faibles densités. Dans de futurs travaux, il sera intéressant de quantifier le taux de transfert des particules plastiques car cela peut apporter une réponse au bilan négatif de plastiques dans les modèles marins et à l'importance du bubble bursting comme source de particules plastiques atmosphériques.



## *Conclusions et perspectives*



# Conclusions et perspectives

Le travail présenté s'est intéressé au devenir des débris plastiques marins exposés à la lumière solaire, et plus précisément à : (i) l'évolution des propriétés de sorption des plastiques vis-à-vis de polluants organiques après leur exposition aux UV et à l'impact de la sorption de ces polluants sur la photodégradation des plastiques (ii) l'impact du cocktail « Plastiques - Photodégradation - Polluants organiques » sur le développement d'organismes marins et (iii) au transfert mer-atmosphère de particules de plastiques de taille micro et nanométrique.

Dans un premier temps, la formulation, la mise en forme et la photodégradation de trois formulations de polyéthylène sous forme de granulés (entre 1 et 2 mm) et de broyats (taille entre 0,2 et 1 mm) ont été réalisées. A l'issue, la détermination de leurs caractéristiques physico-chimiques a été entreprise et cela avant et après leur exposition aux UV. Selon la formulation du PE, la présence d'additifs (anti-oxydant et anti-UV) a un effet stabilisant du processus de photodégradation par rapport au PE non formulé alors que la présence d'une charge minérale (carbonate de calcium) avec ces mêmes additifs a un effet pro-dégradant sur le PE. Les effets de la photodégradation évalués se traduisent essentiellement par l'augmentation du degré de cristallinité et la formation de groupements oxygénés en surface des matériaux. Ces effets sont en accord avec ceux observés dans la littérature pour des plastiques exposés à la lumière solaire. Les granulés de PE présentent un degré d'oxydation en surface supérieur à celui des broyats, plus d'études sont cependant nécessaires afin de déterminer l'incidence de la forme sur la photodégradation.

Ensuite, la sorption et la désorption de HAP (deux légers (Phe et Fla) et deux lourds (BaA et BaP)) sur les PE de caractéristiques connues ont été évalués afin de déterminer l'effet de la forme des échantillons de PE, de leur formulation et de leur degré de photodégradation sur ces phénomènes. Dans ce cadre, la sorption des HAP sur le PE a été mise en œuvre en incubant le PE dans des bouteilles d'eau dopée en HAP et la désorption a été mesurée en incubant du PE dopé en HAP dans de l'eau ultrapure. Des méthodes spécifiques d'extraction et de quantification des HAP dans le PE et dans l'eau ont été développées et validées en termes de LD et LQ, de linéarité (coefficients de corrélation supérieures > 0,999,) de répétabilité et de fidélité-intermédiaire (RSD < 15 %) et des taux de récupération (entre 70 et 110 %).

La cinétique de sorption des HAP sur le PE a été évaluée et montre que l'équilibre est atteint au bout de 20 jours pour tous les HAP dans nos conditions expérimentales sans aucune influence nette de la forme du PE. En parallèle, la compétition de sorption entre deux HAP (Phe et BaP) a été étudiée à deux niveaux de concentration (Phe à 0,2 µg/L et BaP à 0,05 µg/L ; Phe à 1 µg/L et BaP à 0,5 µg/L) et aucun effet compétitif entre ces deux composés n'a pu être décelé.

Par ailleurs, l'effet de la forme (granulé ou broyat), de la formulation (PENF, PEAd et PECr) et du degré de photodégradation du PE (exposé ou non aux UV pendant 1000h en SEPAP 12/24) sur la sorption des HAP a été estimé.

En fonction de la forme des échantillons de PE, les concentrations des HAP sorbés dans le cas du PENF et PEAd sont supérieures dans les granulés par rapport aux broyats alors que dans le cas du PECr ces concentrations ne sont pas significativement différentes entre les broyats et les granulés. Ces

différences sont directement corrélées aux taux de cristallinité des divers matériaux pour lequel un taux de cristallinité élevé correspond à une moindre concentration de HAP dans le PE.

Selon la formulation, pour les PE sous forme de broyat, la sorption des HAP semble être principalement contrôlée par le taux de cristallinité des diverses formulations. En effet, le PECr, le moins cristallin, accumule le plus de HAP, puis le PENF et ensuite le PEAd qui est l'échantillon de PE le plus cristallin et qui a accumulé le moins de HAP. Pour les PE sous forme de granulés, le PENF et PEAd sorbent plus de HAP que le PECr. Ceci a été attribué à la présence de charge minérale dans cette dernière formulation.

L'effet de la photodégradation sur la sorption et désorption des HAP a été mesuré en comparant le comportement des différents échantillons de PE, d'une part de ceux maintenus à l'obscurité et d'autre part de ceux exposés aux UV. Cet effet a déjà été évaluée dans des deux études précédentes sur la sorption de polluants organiques hydrophobes sur des échantillons de PS et de PE. Dans ces études la sorption de polluants sur le PE n'a pas été affecté après exposition aux UV et une diminution de la sorption sur le PS exposés aux UV a été constaté. Par la suite, les manipulations réalisées durant ce travail permettent de compléter les résultats décrits dans la littérature en considérant différentes formulation de PE et des temps d'exposition aux UV plus longs.

Dans le cas du PENF sous forme de granulés, ceux exposés aux UV sorbent moins de HAP que ceux à l'obscurité et en désorbent plus. Ceci est expliqué par le taux de cristallinité ainsi que l'oxydation de surface qui augmentent avec l'exposition aux UV réduisant l'adsorption et l'absorption des HAP et favorisant leur désorption. Dans le cas du PENF sous forme de broyats, ceux exposés aux UV sorbent la même quantité de HAP que ceux à l'obscurité mais en désorbent plus. Ceci est attribué à l'augmentation de la surface spécifique des broyats exposés aux UV qui devient le facteur prépondérant par rapport à l'augmentation du taux de cristallinité et de l'oxydation de surface. Le PEAd ne montre pas d'effet significatif de la photodégradation ni sur la sorption ni la désorption des HAP à 1000 h d'exposition très probablement du fait de sa faible photodégradation sur cette durée. Dans le cas du PECr, une légère diminution de la sorption des HAP lourds est constatée pour les granulés et broyats exposés aux UV par rapport à ceux à l'obscurité mais aucun effet n'est remarqué pour la désorption. Ceci est expliqué par le fait que la surface des PE exposés aux UV est moins hydrophobe que ceux à l'obscurité et ainsi moins sujette à l'adsorption et par la suite à l'absorption des HAP. Dans le cas du PE Cospheric, microsphères de composition inconnue ayant une taille comprise entre 150 et 180  $\mu\text{m}$ , la quantité de HAP sorbée est inférieure à celle des autres formulations de PE. Ceci ne peut s'expliquer par la taille et va à l'encontre des résultats attendus que ce soit pour les phénomènes de sorption et de désorption de ces PE exposés ou non aux UV. Le manque de données sur les caractéristiques physico-chimiques de ce PE (cristallinité, taux et nature des additifs, charge en surface etc.) a limité l'interprétation des résultats obtenus.

Globalement, ces résultats montrent que la photodégradation influence les phénomènes de sorption et de désorption des polluants organiques et les variations sont liés aux caractéristiques physico-chimiques des plastiques. Ainsi des caractéristiques tels que la forme, la formulation, la taille, le taux de cristallinité, l'oxydation en surface et la surface spécifique, déjà décrites dans la littérature, régissent ces phénomènes. Cependant, peu d'informations existantes permettent de déterminer le ou les facteur(s) majeur(s) influençant ces phénomènes dans chaque cas. Par la suite, l'interprétation de ces résultats pour les interactions PE-HAP a été réalisée au cas par cas en fonction des variations observées mais plus d'études doivent être réalisées afin de pouvoir prédire le comportement d'un

déchet plastique de caractéristiques inconnues dans le milieu marin vis-à-vis de polluants organiques. Pour ce faire, il faudra déterminer le poids de chaque caractéristique du plastique, celles déjà cités et d'autres tels que le potentiel zêta, à la fois sur l'adsorption et l'absorption de polluant en prenant en compte le type d'interaction possible (liaison hydrogène, liaison  $\pi$ - $\pi$ , liaison électrostatique etc.) en fonction du type du plastiques et du polluants.

Par ailleurs, la distribution des HAP dans les matrices plastiques, largement supposée dans la littérature, a été observée par microscopie confocale. Les observations ont révélé une distribution non homogène en surface et la présence de zones d'accumulation des HAP adsorbés. De plus, il a été possible de mettre en évidence la présence des HAP absorbés dans le cœur des matériaux (jusqu'à plus de 100  $\mu\text{m}$ ) et d'établir des profils de distribution des HAP qui ont montré que la concentration des HAP diminue de la surface vers le cœur des matériaux. Enfin, aucun effet de l'exposition aux UV n'a pu être mis en évidence sur la distribution des HAP par cette technique.

L'effet de la sorption des HAP sur la photodégradation a été évalué en exposant des plastiques dopés en HAP aux rayonnements UV à l'air ou dans l'eau. Pour ce faire, le degré de photodégradation de ces derniers en fonction du temps d'exposition aux UV a été suivi par spectroscopie infrarouge et il a été comparé à celui d'un plastique identique non dopé en HAP et exposé aux UV dans les mêmes conditions. Du fait de la désorption et de la photodégradation prouvées des HAP durant le photovieillissement dans l'air et dans l'eau sans apport continu en HAP, aucun effet n'a pu être mis en évidence dans un premier temps. De ce fait, des expériences supplémentaires avec un apport régulier en HAP durant l'exposition dans l'eau ont été entreprises. Ainsi, il a été possible de montrer que le PE dopé en HAP et exposé aux UV se dégrade plus rapidement que le PE non dopé en HAP et exposé aux UV. Ce résultat a permis de montrer que les HAP peuvent jouer un rôle de photosensibilisateurs durant la photodégradation de PE, ce qui n'était pas prouvé avant dans la littérature.

Compte-tenu de ces résultats, il serait intéressant en perspective d'évaluer les interactions entre d'autres familles de polluants organiques (PCB, pesticides, pharmaceutiques etc.) et d'autres type de plastiques et notamment ceux possédant des propriétés différentes non seulement, de nature chimique (polyoléfine, polystyrène, polyester, acrylique etc.), mais aussi, de structure (longueur de chaîne, cristallinité) ou d'architecture (linéaire, branché ou réticulé) et surtout des degrés de photovieillissement variables. De plus, il apparait important de pouvoir relier le contenu chimique en polluants organiques d'un déchet plastique à ses propriétés physicochimiques particulières afin de pouvoir prédire le comportement de déchets plastiques vis-à-vis l'accumulation et le transfert des polluants organiques. Des approches de base (théoriques : modèles étudiant le type d'interaction et expérimentales : études de sorption-désorption dans des systèmes plus complexes) peuvent ensuite être validées sur site en prenant en compte la complexité du milieu marin en plaçant par exemple des matériaux modèles ayant des propriétés physico-chimiques connues dans des cages immergées en mer afin de déterminer les variétés de polluants organiques qui y seront sorbés. D'autre part, l'étude de déchets plastiques collectés en mer en déterminant leur propriétés physico-chimique et en quantifiant leur contenu en polluants organiques pourra aussi permettre de relier le contenu en polluants organiques aux caractéristiques des plastiques.

Dans une second partie, l'impact du cocktail « PE - photodégradation - HAP » sur le développement de microorganismes à différentes échelles trophiques a été étudié sur: (i) une souche microbienne de

*Rhodococcus Rhodochrous*, (ii) la formation de biofilms formés de procaryotes et de diatomées et (iii) des moules bleues *Mytilus Edulis*.

Pour l'espèce bactérienne *Rhodococcus Rhodochrous*, ceci a été réalisé en incubant les bactéries pendant 15 et 30 jours dans un milieu minimum en présence des microplastiques de PE ayant des compositions chimiques et des propriétés maîtrisées. Durant cette période d'incubation, le développement bactérien a été mesuré et la composition du milieu en oligomères et en HAP a été déterminée. Dans les conditions d'incubation étudiées, aucun effet toxique sur le développement bactérien n'a été remarqué. En effet, la formulation du PE n'affecte pas le développement de *Rhodococcus* et la photodégradation du PE favorise la croissance bactérienne en générant des oligomères considérés par les bactéries comme source de carbone libre. En présence de HAP, dans la majorité des cas étudiés, le développement bactérien se produit normalement. Néanmoins, dans le cas des PEAd et PECr exposés aux UV, une légère diminution de la concentration des HAP légers (Phe et Fla) a été remarquée dans ces plastiques du fait de leur consommation par les bactéries potentiellement après épuisement des oligomères du milieu.

Des effets similaires ont été observés sur le développement de biofilm de procaryotes et de diatomées à la surface des plastiques incubés dans l'eau de mer (Toulon) pendant 17 jours. Il a été montré par microscopie confocale la colonisation par des biofilm dans toutes les conditions. La quantification des biofilms par la méthode du cristal violet a permis de mettre en avant un effet positif marquant de la photodégradation dans le cas du PENF exposé aux UV avec le développement de deux fois plus de biofilm. Cependant, la formulation et de la présence des HAP ne semblent pas modifier significativement la quantité de biofilm à la surface des microplastiques. De plus, par l'approche metabarcoding, il a été possible d'accéder à la composition des communautés de procaryotes et de diatomées sur les différents microplastiques. Des communautés spécifiques ont été identifiées en fonction des conditions pour les procaryotes et les diatomées. Les traitements statistiques réalisés ont permis de voir des différences entre les espèces de procaryotes en fonction des conditions alors que pour les diatomées les espèces sont peu nombreuses et ne varient quasiment pas entre les conditions. Cependant, l'interprétation de ces résultats s'est avérée difficile car peu d'informations existent dans la littérature sur les communautés observées.

A un niveau trophique supérieur, une espèce de moules bleues *Mytilus Edulis* a été exposés pendant 8 jours dans des aquariums contenant de l'eau de mer reconstituée avec 10 µg/L de microplastiques à différentes compositions. Après l'exposition, des biomarqueurs (CAT, SOD, GST et AChE) ont été mesurés dans les glandes digestives, les branchies et le manteau des moules et l'AcP a été mesuré dans l'hémolymphe après exposition aux microplastiques. L'impact se traduit par la détection d'un stress oxydatif dépendants des organes. Pour les expériences réalisées, seule la combinaison MP-UV-HAP induit un stress oxydatif significatif détecté par l'augmentation de l'activité CAT au niveau des glandes digestives. D'autres différences significatives apparaissent entre conditions d'exposition aux microplastiques mais la non-significativité des différences observées avec les contrôles limite l'interprétation des résultats. Par ailleurs, aucune neurotoxicité (inhibition d'activité AChE) n'est pas constatée dans le manteau en présence de microplastiques par rapport au contrôle. Au contraire, dans le manteau, les activités AChE sont significativement plus élevés en présence de microplastiques par rapport au contrôle alors que celles-ci devraient diminuer en cas de stress. Plus d'études sont nécessaires afin de confirmer ou infirmer ce résultat et comprendre cet effet. D'autre part, aucune immunotoxicité (activité AcP) n'est constatée dans l'hémolymphe quelles que soient les conditions d'exposition. Par ailleurs, une approche métabolomique a été développée sur des extraits

lipidiques des glandes digestives et elle a permis d'identifier de nombreux composés distincts dans les extraits lipidiques des moules. Certains d'entre eux (diradylglycérolipides et triradylglycérolipides) ont été spécifiquement détectés pour les moules incubées en présence des microplastiques par rapport au contrôle.

Pour de futures études, il serait intéressant d'étudier l'impact de ce cocktail sur d'autres organismes marins en complexifiant la matrice et en variant le type de polymère, les temps d'exposition aux UV et la famille de polluants. Une attention particulière doit être portée sur la bioaccumulation des microplastiques dans la chaîne trophique et l'effet de ceux là sur la bioamplification des polluants organiques. La désorption de polluants organiques accumulés dans les microplastiques en fonction de leurs propriétés physico-chimiques peut jouer un rôle important dans la bioaccumulation et la bioamplification des polluants organiques dans les organismes marins.

Le transfert des particules plastiques de tailles micro et nanométriques de l'eau vers l'atmosphère par le phénomène d'éclatement de bulles d'air à l'interface eau-air (ou bubble bursting) a été envisagé afin d'apporter une réponse potentielle au bilan massique négatif des plastiques dans l'environnement marin et à la présence de microplastiques dans les atmosphères marines. Les effets du type et de la taille des particules plastiques, de la composition de l'eau et de la taille des bulles, ainsi que de la photodégradation des plastiques ont été considérés sur le transfert en simulant l'éclatement des bulles d'air dans un simple réacteur de laboratoire et en mesurant la distribution granulométrique de l'aérosol généré et en l'échantillonnant sur des grilles analysées par la suite en microscopie électronique (MET et MEB).

Ainsi, il a été possible de montrer que le transfert eau-air était effectif pour des particules submicroniques et qu'il est davantage marqué pour les particules de plus petite taille (< 500 nm). Cette étude constitue une première preuve directe d'un tel transfert et permet de compléter les travaux des études antérieures dans lesquelles des preuves indirectes du transfert sont présentées. Les résultats mettent en avant surtout le transfert des particules nanométriques qui n'était pas encore mesuré en phase atmosphérique. De plus, les images obtenues par microscopie ont permis de montrer que les particules sont transférées individuellement ou sous forme d'agglomérats. Par ailleurs, les résultats ont montré que le phénomène de transfert est fortement affecté par la nature et l'état de surface des particules. En effet, les particules hydrophobes telles que PE<sub>Nano</sub> ont tendance à s'agglomérer dans la phase aqueuse ce qui diminue leur passage en phase atmosphérique alors que les particules plus hydrophiles telles que les microsphères de PS ou des PE photodégradés restent dispersées dans l'eau et sont ainsi plus facilement transférées.

En ce qui concerne la composition de l'eau dans les conditions testées, la présence de surfactants (SDS et acide nonanoïque) a induit un taux de transfert plus élevé de particules dépendant de la concentration en surfactant alors que la présence de polysaccharides (gomme xanthane et dextran) n'a eu aucun effet. Néanmoins, dans des échantillons d'eaux environnementales telles que l'eau de l'étang de l'estomac qui contient une forte concentration de surfactants, le transfert semble être limité voire totalement inexistant, visiblement « bloqué » par la formation d'une mousse stable. D'autre part, lors de l'étude de l'effet de la salinité de l'eau, il a été montré que la présence de sel semble favoriser le transfert des particules plastiques, mais sans véritable relation de proportionnalité entre la concentration en sels et le nombre de particules plastiques transférées, du point de vue de la mesure de la distribution granulométrique. Les images obtenues en microscopie électronique montrent que

les particules plastiques collectés en phase atmosphérique sont soit isolées soit entourées de cristaux de sels. Il est ainsi possible qu'une partie du transfert ne soit pas détectable lors la mesure de la distribution granulométrique, notamment lorsque les plastiques sont transférés avec des cristaux de sels.

Les résultats sur l'incidence de la taille des bulles ont montré que la quantité de particules transférées est plus élevée avec des bulles de plus petite taille. Ce phénomène a été principalement attribué à un nombre de bulles générées de petite taille supérieur à celui de bulles de grosse taille pour un débit d'air massique identique qui favorise la formation d'aérosol. Ensuite, l'effet de la photodégradation a été évalué sur des particules de PE<sub>Nano</sub> et il a été prouvé que leur passage vers la phase atmosphérique augmente après exposition aux UV du fait de leur oxydation et de leur érosion en surface limitant leur agglomération dans l'eau.

Par ailleurs, il a été possible de mettre en évidence que l'exposition aux UV en amont de l'application d'une contrainte mécanique (cryobroyage ou agitation dans l'eau) augmentait la quantité de particules transférées. Il a été proposé que cette augmentation était due à la formation de fragments de plus petites tailles après exposition aux UV et/ou à des modifications en surface (augmentation de l'oxydation et de la rugosité) des particules générées par contrainte mécanique, ces paramètres allant tous dans le sens d'un transfert accru. De plus, des expériences réalisées sur des échantillons de plastiques commerciaux (sacs et bouteilles) dans de l'eau de mer (Toulon), ont montré que des fragments sont générés lors de leur utilisation et / ou durant la phase d'agitation mécanique dans l'eau puis sont transférés vers la phase atmosphérique et cela avant même toute exposition aux UV. Ce phénomène est encore plus marqué après exposition aux UV du fait de la fragilisation de ces plastiques qui conduit, comme précédemment sur les PE à façon, à un plus grand nombre de fragments générés sous agitation et / ou à une oxydation de la surface des fragments qui limite les phénomènes d'agglomération.

D'une façon générale, ces résultats ont permis, même si le système de simulation de bullage utilisé est perfectible, d'avoir une première idée sur le devenir des micro et nano-plastiques dans le milieu marin et de mettre en avant leur diffusion dans l'environnement. Ainsi, le milieu marin ne doit plus être considéré comme un milieu récepteur uniquement mais participant aussi à la dissémination de particules plastiques vers les autres compartiments.

Cependant, plus de développement doit être envisagé pour améliorer le système de bullage afin de reproduire fidèlement le phénomène de bubble bursting (utilisation d'un système de recirculation d'eau, simulation du vent, ajout de plusieurs d'entrée d'air avec verre fritté pour avoir un plus large éventail de taille de bulles, control de température et d'humidité dans le réacteur, couplage à une caméra CCD, etc.). Il sera intéressant d'étaler plus la gamme de taille étudiée de particules transférées vers les nano en utilisant par exemple un spectromètre de mobilité électrique permettant de caractériser les particules jusqu'à 2,5 nm. D'autre part, plus d'études et de développement de méthodes doivent être envisagés pour déterminer la forme des fragments transférés par microscopie ainsi que pour la détermination de leur état de surface et potentiel zéta.

Dans de futurs travaux, il serait intéressant de pouvoir quantifier le taux de transfert des particules plastiques afin de déterminer ces flux en fonction de la composition de l'eau, de la vitesse du vent et de la température, etc. Par la suite, la validation de ces flux par des prélèvements sur terrain doit être envisagée. Cela peut apporter une réponse à la fois au bilan négatif de plastiques dans les modèles

### *Conclusions et perspectives*

marins mais aussi à l'importance du bubble bursting comme source de particules plastiques atmosphériques.

Ce travail, malgré les questions soulevées à l'issu, a permis de contribuer à la compréhension du devenir des déchets plastiques aquatiques exposés à la lumière solaire. Des effets marquants de la photodégradation des plastiques influençant leur propriétés ont été mis en évidence vis-à-vis leurs interactions avec des polluants organiques. La photodégradation des plastiques et leurs interactions avec les polluants affectent des organismes marins à différentes échelles trophiques. Finalement, la photodégradation engendrant le changement de propriétés de surface des plastiques et leur fragmentation favorise le transfert des particules plastiques vers la phase atmosphérique.



# Références

- [1] A. L. Andrady, "Microplastics in the marine environment," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 62, no. 8, pp. 1596–1605, Aug. 2011, doi: 10.1016/j.marpolbul.2011.05.030.
- [2] Plastics Europe, "Plastics - the Facts 2020." 2020.
- [3] E. Kosior and J. Mitchell, "Current industry position on plastic production and recycling," in *Plastic Waste and Recycling*, Elsevier, 2020, pp. 133–162. doi: 10.1016/B978-0-12-817880-5.00006-2.
- [4] R. Geyer, "Production, use, and fate of synthetic polymers," in *Plastic Waste and Recycling*, Elsevier, 2020, pp. 13–32. doi: 10.1016/B978-0-12-817880-5.00002-5.
- [5] J. R. Jambeck *et al.*, "Plastic waste inputs from land into the ocean," *Mar. Pollut.*, vol. 347, no. 6223, pp. 768–771, 2015.
- [6] UNEP, "Global Program of Action for the Protection of the Marine Environment from Land-Based Activities." 1995. Accessed: Jun. 09, 2020. [Online]. Available: <https://papersmart.unon.org/resolution/uploads/1995-gpa.pdf>
- [7] GESAMP, *Guidelines for the monitoring and assessment of plastic litter in the ocean*. United Nations Environment Programme (UNEP), 2019.
- [8] A. L. Andrady, "Environmental degradation of plastics under land and marine exposure conditions.," in *Proceedings of the Second International Conference on Marine Debris*, 1989, p. 22.
- [9] A. ter Halle *et al.*, "Understanding the Fragmentation Pattern of Marine Plastic Debris," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 50, no. 11, pp. 5668–5675, Jun. 2016, doi: 10.1021/acs.est.6b00594.
- [10] L. M. Rios, P. R. Jones, C. Moore, and U. V. Narayan, "Quantitation of persistent organic pollutants adsorbed on plastic debris from the Northern Pacific Gyre's 'eastern garbage patch,'" *J. Environ. Monitoring*, vol. 12, no. 12, p. 2226, 2010, doi: 10.1039/c0em00239a.
- [11] J. N. Hahladakis, C. A. Velis, R. Weber, E. Iacovidou, and P. Purnell, "An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 344, pp. 179–199, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.10.014.
- [12] L. M. Rios, C. Moore, and P. R. Jones, "Persistent organic pollutants carried by synthetic polymers in the ocean environment," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 54, no. 8, pp. 1230–1237, Aug. 2007, doi: 10.1016/j.marpolbul.2007.03.022.
- [13] J. Jacquin *et al.*, "Microbial Ecotoxicology of Marine Plastic Debris: A Review on Colonization and Biodegradation by the 'Plastisphere,'" *Front. Microbiol.*, vol. 10, p. 865, Apr. 2019, doi: 10.3389/fmicb.2019.00865.
- [14] S. L. Wright, R. C. Thompson, and T. S. Galloway, "The physical impacts of microplastics on marine organisms: A review," *Environ. Pollut.*, vol. 178, pp. 483–492, Jul. 2013, doi: 10.1016/j.envpol.2013.02.031.
- [15] D. Wichmann, P. Delandmeter, and E. van Sebille, "Influence of Near-Surface Currents on the Global Dispersal of Marine Microplastic," *J. Geophys. Res. Oceans*, vol. 124, no. 8, pp. 6086–6096, Aug. 2019, doi: 10.1029/2019JC015328.
- [16] L. C. Woodall *et al.*, "The deep sea is a major sink for microplastic debris," *R. Soc. open sci.*, vol. 1, no. 4, p. 140317, Dec. 2014, doi: 10.1098/rsos.140317.
- [17] R. Geyer, J. R. Jambeck, and K. L. Law, "Production, use, and fate of all plastics ever made," *Sci. Adv.*, vol. 3, no. 7, p. e1700782, Jul. 2017, doi: 10.1126/sciadv.1700782.
- [18] D. Hosler, "Prehistoric Polymers: Rubber Processing in Ancient Mesoamerica," *Science*, vol. 284, no. 5422, pp. 1988–1991, Jun. 1999, doi: 10.1126/science.284.5422.1988.
- [19] A. L. Andrady and M. A. Neal, "Applications and societal benefits of plastics," *Phil. Trans. R. Soc. B*, vol. 364, no. 1526, pp. 1977–1984, Jul. 2009, doi: 10.1098/rstb.2008.0304.

- [20] H. I. Bolker, *Natural and Synthetic Polymers: An Introduction*. Marcel Dekker Incorporated, 1974.
- [21] C. E. Carraher Jr, *Introduction to Polymer Chemistry*, Third Edition. CRC Press, 2012.
- [22] Plastics Europe, "Global plastic production," *Statista*, 2020. <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/> (accessed May 12, 2020).
- [23] Plastics Europe, "Plastics - the Facts 2019." 2019. Accessed: Apr. 16, 2020. [Online]. Available: [https://www.plasticseurope.org/application/files/9715/7129/9584/FINAL\\_web\\_version\\_Plastics\\_the\\_facts2019\\_14102019.pdf](https://www.plasticseurope.org/application/files/9715/7129/9584/FINAL_web_version_Plastics_the_facts2019_14102019.pdf)
- [24] Q. Schuyler *et al.*, "Human Population Density is a Poor Predictor of Debris in the Environment," *Front. Environ. Sci.*, vol. 9, p. 583454, May 2021, doi: 10.3389/fenvs.2021.583454.
- [25] F. Ciardelli, M. Bertoldo, S. Bronco, and E. Passaglia, *Polymers from Fossil and Renewable Resources: Scientific and Technological Comparison of Plastic Properties*. Springer, 2018.
- [26] A. Prieto, "To be, or not to be biodegradable... that is the question for the bio-based plastics," *Microbial Biotechnology*, vol. 9, no. 5, pp. 652–657, 2016, doi: 10.1111/1751-7915.12393.
- [27] S. Lambert and M. Wagner, "Environmental performance of bio-based and biodegradable plastics: the road ahead," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, no. 22, pp. 6855–6871, 2017, doi: 10.1039/C7CS00149E.
- [28] S. RameshKumar, P. Shaiju, K. E. O'Connor, and R. B. P, "Bio-based and biodegradable polymers - State-of-the-art, challenges and emerging trends," *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 21, pp. 75–81, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.cogsc.2019.12.005.
- [29] A. K. Van der Vegt, *From polymers to plastics*. The Netherlands: Delft University Press, 2002.
- [30] J. A. Brydson, *Plastics materials*, 7th ed. Oxford ; Boston: Butterworth-Heinemann, 1999.
- [31] N. Board, *Modern Technology of Plastic & Polymer Processing Industries*. ASIA PACIFIC BUSINESS PRESS Inc., 2003.
- [32] M. FONTANILLE and J.-P. VAIRON, "Polymérisation," *Techniques de l'ingénieur*, 1994, Accessed: May 19, 2020. [Online]. Available: <https://www-techniques-ingenieur-fr.lama.univ-amu.fr/res/pdf/encyclopedia/42139210-am3040.pdf>
- [33] M. FONTANILLE and J.-P. VAIRON, "Polymérisation," *Techniques de l'ingénieur*, 1975, Accessed: May 19, 2020. [Online]. Available: <https://www-techniques-ingenieur-fr.lama.univ-amu.fr/res/pdf/encyclopedia/tiaam-a3070-version1.pdf>
- [34] N. S. Muralisrinivasan, *Introduction to Polymer Compounding: Raw Materials, Volume 1*. Smithers Rapra, 2014.
- [35] B. Bitsch, "Amélioration des thermoplastiques - Rôle du compoundeur," *Techniques de l'ingénieur*, p. 20, 2003.
- [36] J. Murphy, *Additives for Plastics Handbook*. Elsevier, 2001.
- [37] M. Bolgar, J. Hubball, J. Groeger, and S. Meronek, *Handbook for the Chemical Analysis of Plastic and Polymer Additives*. CRC Press, 2007.
- [38] L. Carette, "Antistatiques. Lubrifiants. Antichocs," *Techniques de l'ingénieur*, p. 15, 1993.
- [39] S. Girois, "Stabilisation des plastiques - Principes généraux," p. 25, 2013.
- [40] L. Ferry and J.-M. Lopez-Cuesta, "Retardateurs de flammes RF des matériaux polymères," *Techniques de l'ingénieur*, p. 24, 2016.
- [41] P. Verrier, "Plastifiants," *Techniques de l'ingénieur*, 1992, Accessed: May 21, 2020. [Online]. Available: <https://www-techniques-ingenieur-fr.lama.univ-amu.fr/res/pdf/encyclopedia/42138210-a3231.pdf>
- [42] E. Hansen, N. Nilsson, D. Lithner, and C. Lassen, *Hazardous substances in plastic materials*. COWI-Danmark, 2013. Accessed: Jun. 16, 2020. [Online]. Available: [https://www.byggemiljo.no/wp-content/uploads/2014/10/72\\_ta3017.pdf](https://www.byggemiljo.no/wp-content/uploads/2014/10/72_ta3017.pdf)
- [43] K. Ragaert, L. Delva, and K. Van Geem, "Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste," *Waste Management*, vol. 69, pp. 24–58, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.wasman.2017.07.044.

- [44] L. Lombardi, E. Carnevale, and A. Corti, "A review of technologies and performances of thermal treatment systems for energy recovery from waste," *Waste Management*, vol. 37, pp. 26–44, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.wasman.2014.11.010.
- [45] R. Verma, K. S. Vinoda, M. Papireddy, and A. N. S. Gowda, "Toxic Pollutants from Plastic Waste-A Review," *Procedia Environmental Sciences*, vol. 35, pp. 701–708, 2016, doi: 10.1016/j.proenv.2016.07.069.
- [46] P. He, L. Chen, L. Shao, H. Zhang, and F. Lü, "Municipal solid waste (MSW) landfill: A source of microplastics? -Evidence of microplastics in landfill leachate," *Water Research*, vol. 159, pp. 38–45, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.watres.2019.04.060.
- [47] J. G. B. Derraik, "The pollution of the marine environment by plastic debris: a review," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 44, no. 9, pp. 842–852, Sep. 2002, doi: 10.1016/S0025-326X(02)00220-5.
- [48] A. Cheshire, E. Adler, and J. Barbière, *UNEP/IOC guidelines on survey and monitoring of marine litter*. Nairobi : Paris: United Nations Environment Programme, Regional Seas Programme ; Intergovernmental Oceanographic Commission, Integrated Coastal Area Management and Regional Programme, 2009.
- [49] C. Arthur, J.E. Baker, and H.A. Bramford, "Proceedings on microplastics," National Oceanic and Atmospheric Administration U.S. Department of Commerce, 2009.
- [50] W. F. Clunie and D. W. Hendricks, "Refuse Pollution of Seas and Oceans," p. 11, 1996.
- [51] M. R. Gregory, "Accumulation and distribution of virgin plastic granules on New Zealand beaches," *New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research*, vol. 12, no. 4, pp. 399–414, Dec. 1978, doi: 10.1080/00288330.1978.9515768.
- [52] N. G. Willoughby, H. Sangkoyo, and B. O. Lakaseru, "Beach litter: an increasing and changing problem for Indonesia," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 34, no. 6, pp. 469–478, Jun. 1997, doi: 10.1016/S0025-326X(96)00141-5.
- [53] A. Madzena and T. Lasiak, "Spatial and temporal variations in beach litter on the Transkei coast of South Africa," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 34, no. 11, pp. 900–907, Nov. 1997, doi: 10.1016/S0025-326X(97)00052-0.
- [54] C. A. Ribic, "Use of indicator items to monitor Marine Debris on a New Jersey Beach from 1991 to 1996," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 36, no. 11, pp. 887–891, Nov. 1998, doi: 10.1016/S0025-326X(98)00064-2.
- [55] A. Frost and M. Cullen, "Marine debris on northern New South Wales beaches (Australia): Sources and the role of beach usage," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 34, no. 5, pp. 348–352, May 1997, doi: 10.1016/S0025-326X(96)00149-X.
- [56] A. Stefatos, M. Charalampakis, G. Papatheodorou, and G. Ferentinos, "Marine Debris on the Seafloor of the Mediterranean Sea: Examples from Two Enclosed Gulfs in Western Greece," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 38, no. 5, p. 5, 1999.
- [57] F. Galgani *et al.*, "Litter on the Sea Floor Along European Coasts," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 40, no. 6, pp. 516–527, Jun. 2000, doi: 10.1016/S0025-326X(99)00234-9.
- [58] M. R. Gregory, "Plastics and South Pacific Island shores: environmental implications," *Ocean. Coast. Manag.*, p. 13, 1999.
- [59] J. A. Ivar do Sul and M. F. Costa, "Marine debris review for Latin America and the Wider Caribbean Region: From the 1970s until now, and where do we go from here?," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 54, no. 8, pp. 1087–1104, Aug. 2007, doi: 10.1016/j.marpolbul.2007.05.004.
- [60] J. A. Ivar do Sul and M. F. Costa, "The present and future of microplastic pollution in the marine environment," *Environ. Pollut.*, vol. 185, pp. 352–364, Feb. 2014, doi: 10.1016/j.envpol.2013.10.036.
- [61] A. M. Cundell, "Plastics in the Marine Environment," *Environmental Conservation*, vol. 1, no. 1, pp. 63–68, ed 1974, doi: 10.1017/S0376892900003945.
- [62] J. G. Shiber, "Plastic pellets on the coast of Lebanon," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 10, no. 1, pp. 28–30, Jan. 1979, doi: 10.1016/0025-326X(79)90321-7.
- [63] S. I. Rothstein, "Plastic Particle Pollution of the Surface of the Atlantic Ocean: Evidence from a Seabird," *The Condor*, vol. 75, no. 3, pp. 344–345, Oct. 1973, doi: 10.2307/1366176.

- [64] L. Peng, D. Fu, H. Qi, C. Q. Lan, H. Yu, and C. Ge, "Micro- and nano-plastics in marine environment: Source, distribution and threats — A review," *Sci. Total Environ.*, vol. 698, p. 134254, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.134254.
- [65] M. Cole, P. Lindeque, C. Halsband, and T. S. Galloway, "Microplastics as contaminants in the marine environment: A review," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 62, no. 12, pp. 2588–2597, Dec. 2011, doi: 10.1016/j.marpolbul.2011.09.025.
- [66] T. Wang *et al.*, "Emission of primary microplastics in mainland China: Invisible but not negligible," *Water Research*, vol. 162, pp. 214–224, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.watres.2019.06.042.
- [67] P. K. Cheung and L. Fok, "Characterisation of plastic microbeads in facial scrubs and their estimated emissions in Mainland China," *Water Research*, vol. 122, pp. 53–61, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.watres.2017.05.053.
- [68] Y. K. Song, S. H. Hong, M. Jang, G. M. Han, S. W. Jung, and W. J. Shim, "Combined Effects of UV Exposure Duration and Mechanical Abrasion on Microplastic Fragmentation by Polymer Type," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 51, no. 8, pp. 4368–4376, Apr. 2017, doi: 10.1021/acs.est.6b06155.
- [69] J. Gigault *et al.*, "Current opinion: What is a nanoplastic?," *Environ. Pollut.*, vol. 235, pp. 1030–1034, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.envpol.2018.01.024.
- [70] L. M. Rios Mendoza, H. Karapanagioti, and N. R. Álvarez, "Micro(nanoplastics) in the marine environment: Current knowledge and gaps," *Current Opinion in Environmental Science & Health*, vol. 1, pp. 47–51, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.coesh.2017.11.004.
- [71] D. M. Mitrano, P. Wick, and B. Nowack, "Placing nanoplastics in the context of global plastic pollution," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 16, no. 5, pp. 491–500, May 2021, doi: 10.1038/s41565-021-00888-2.
- [72] R. Hurley, A. Horton, A. Lusher, and L. Nizzetto, "Plastic waste in the terrestrial environment," in *Plastic Waste and Recycling*, Elsevier, 2020, pp. 163–193. doi: 10.1016/B978-0-12-817880-5.00007-4.
- [73] W. C. Li, H. F. Tse, and L. Fok, "Plastic waste in the marine environment: A review of sources, occurrence and effects," *Sci. Total Environ.*, vol. 566–567, pp. 333–349, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.05.084.
- [74] K. Waldschläger, S. Lechthaler, G. Stauch, and H. Schüttrumpf, "The way of microplastic through the environment – Application of the source-pathway-receptor model (review)," *Sci. Total Environ.*, vol. 713, p. 136584, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.136584.
- [75] F. Petersen and J. A. Hubbart, "The occurrence and transport of microplastics: The state of the science," *Science of The Total Environment*, vol. 758, p. 143936, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.143936.
- [76] A. E. Schwarz, T. N. Ligthart, E. Boukris, and T. van Harmelen, "Sources, transport, and accumulation of different types of plastic litter in aquatic environments: A review study," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 143, pp. 92–100, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.marpolbul.2019.04.029.
- [77] H. S. Auta, C. U. Emenike, and S. H. Fauziah, "Distribution and importance of microplastics in the marine environment: A review of the sources, fate, effects, and potential solutions," *Environ. Int.*, vol. 102, pp. 165–176, May 2017, doi: 10.1016/j.envint.2017.02.013.
- [78] S. Galafassi, L. Nizzetto, and P. Volta, "Plastic sources: A survey across scientific and grey literature for their inventory and relative contribution to microplastics pollution in natural environments, with an emphasis on surface water," *Sci. Total Environ.*, vol. 693, p. 133499, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.07.305.
- [79] M. W. Ryberg, A. Laurent, and M. Hauschild, *Mapping of global plastics value chain and plastics losses to the environment: with a particular focus on marine environment*. Department of Management Engineering, Technical University of Denmark, 2018. Accessed: Jun. 17, 2020. [Online]. Available: [http://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/26745/mapping\\_plastics.pdf?sequence=1&isAllowed=y](http://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/26745/mapping_plastics.pdf?sequence=1&isAllowed=y)

- [80] N. U. Benson, "COVID pollution: impact of COVID-19 pandemic on global plastic waste footprint," *Heliyon*, p. 9, 2021.
- [81] S. Dharmaraj *et al.*, "The COVID-19 pandemic face mask waste: A blooming threat to the marine environment," *Chemosphere*, vol. 272, p. 129601, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.129601.
- [82] L. S. Fendall and M. A. Sewell, "Contributing to marine pollution by washing your face: Microplastics in facial cleansers," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 58, no. 8, pp. 1225–1228, Aug. 2009, doi: 10.1016/j.marpolbul.2009.04.025.
- [83] I. E. Napper and R. C. Thompson, "Release of synthetic microplastic plastic fibres from domestic washing machines: Effects of fabric type and washing conditions," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 112, no. 1–2, pp. 39–45, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.marpolbul.2016.09.025.
- [84] S. Ziajahromi, P. A. Neale, L. Rintoul, and F. D. L. Leusch, "Wastewater treatment plants as a pathway for microplastics: Development of a new approach to sample wastewater-based microplastics," *Water Res.*, vol. 112, pp. 93–99, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.watres.2017.01.042.
- [85] S. A. Mason *et al.*, "Microplastic pollution is widely detected in US municipal wastewater treatment plant effluent," *Environ. Pollut.*, vol. 218, pp. 1045–1054, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.envpol.2016.08.056.
- [86] J. Talvitie *et al.*, "Do wastewater treatment plants act as a potential point source of microplastics? Preliminary study in the coastal Gulf of Finland, Baltic Sea," *Water Science and Technology*, vol. 72, no. 9, pp. 1495–1504, Nov. 2015, doi: 10.2166/wst.2015.360.
- [87] F. Murphy, C. Ewins, F. Carbonnier, and B. Quinn, "Wastewater Treatment Works (WwTW) as a Source of Microplastics in the Aquatic Environment," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 50, no. 11, pp. 5800–5808, Jun. 2016, doi: 10.1021/acs.est.5b05416.
- [88] L. M. Hernandez, N. Yousefi, and N. Tufenkji, "Are There Nanoplastics in Your Personal Care Products?," *Environ. Sci. Technol. Lett.*, vol. 4, no. 7, pp. 280–285, Jul. 2017, doi: 10.1021/acs.estlett.7b00187.
- [89] M. A. Browne *et al.*, "Accumulation of Microplastic on Shorelines Worldwide: Sources and Sinks," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, no. 21, pp. 9175–9179, Nov. 2011, doi: 10.1021/es201811s.
- [90] T. M. Karlsson, L. Arneborg, G. Broström, B. C. Almroth, L. Gipperth, and M. Hassellöv, "The unaccountability case of plastic pellet pollution," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 129, no. 1, pp. 52–60, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.marpolbul.2018.01.041.
- [91] O. T. Frey and P. DeVogelaere, *The Containerized Shipping Industry and the Phenomenon of Containers Lost at Sea*. Maryland, U.S.: Silver Spring, 2014.
- [92] J. Standley, "Ducks' odyssey nears end," *BBC News*, Jul. 12, 2003. Accessed: Apr. 28, 2021. [Online]. Available: <http://news.bbc.co.uk/2/hi/americas/3060579.stm>
- [93] S. S. Sadri and R. C. Thompson, "On the quantity and composition of floating plastic debris entering and leaving the Tamar Estuary, Southwest England," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 81, no. 1, pp. 55–60, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.marpolbul.2014.02.020.
- [94] C. Schmidt, T. Krauth, and S. Wagner, "Export of Plastic Debris by Rivers into the Sea," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 51, no. 21, pp. 12246–12253, Nov. 2017, doi: 10.1021/acs.est.7b02368.
- [95] L. C. M. Lebreton, J. van der Zwet, J.-W. Damsteeg, B. Slat, A. Andrady, and J. Reisser, "River plastic emissions to the world's oceans," *Nature Communications*, vol. 8, p. 15611, Jun. 2017, doi: 10.1038/ncomms15611.
- [96] K. Liu *et al.*, "Consistent Transport of Terrestrial Microplastics to the Ocean through Atmosphere," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 53, no. 18, pp. 10612–10619, Sep. 2019, doi: 10.1021/acs.est.9b03427.
- [97] Y. Zhang, S. Kang, S. Allen, D. Allen, T. Gao, and M. Sillanpää, "Atmospheric microplastics: A review on current status and perspectives," *Earth. Sci. Rev.*, vol. 203, p. 103118, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.earscirev.2020.103118.
- [98] N. Kowalski, A. M. Reichardt, and J. J. Waniek, "Sinking rates of microplastics and potential implications of their alteration by physical, biological, and chemical factors," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 109, no. 1, pp. 310–319, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.marpolbul.2016.05.064.

- [99] I. Chubarenko, A. Bagaev, M. Zobkov, and E. Esiukova, "On some physical and dynamical properties of microplastic particles in marine environment," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 108, no. 1–2, pp. 105–112, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.marpolbul.2016.04.048.
- [100] G. Erni-Cassola, V. Zadjelovic, M. I. Gibson, and J. A. Christie-Oleza, "Distribution of plastic polymer types in the marine environment; A meta-analysis," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 369, pp. 691–698, May 2019, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.02.067.
- [101] M. Kooi *et al.*, "The effect of particle properties on the depth profile of buoyant plastics in the ocean," *Sci Rep*, vol. 6, no. 1, p. 33882, Dec. 2016, doi: 10.1038/srep33882.
- [102] H. Zhang, "Transport of microplastics in coastal seas," *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, vol. 199, pp. 74–86, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.ecss.2017.09.032.
- [103] C. Alomar, F. Estarellas, and S. Deudero, "Microplastics in the Mediterranean Sea: Deposition in coastal shallow sediments, spatial variation and preferential grain size," *Marine Environmental Research*, vol. 115, pp. 1–10, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.marenvres.2016.01.005.
- [104] M.-T. Nuelle, J. H. Dekiff, D. Remy, and E. Fries, "A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments," *Environ. Pollut.*, vol. 184, pp. 161–169, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.envpol.2013.07.027.
- [105] H. S. Carson, S. L. Colbert, M. J. Kaylor, and K. J. McDermid, "Small plastic debris changes water movement and heat transfer through beach sediments," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 62, no. 8, pp. 1708–1713, Aug. 2011, doi: 10.1016/j.marpolbul.2011.05.032.
- [106] L. Van Cauwenberghe, L. Devriese, F. Galgani, J. Robbins, and C. R. Janssen, "Microplastics in sediments: A review of techniques, occurrence and effects," *Marine Environmental Research*, vol. 111, pp. 5–17, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.marenvres.2015.06.007.
- [107] T. Kukulka, G. Proskurowski, S. Morét-Ferguson, D. W. Meyer, and K. L. Law, "The effect of wind mixing on the vertical distribution of buoyant plastic debris," *Geophysical Research Letters*, vol. 39, no. 7, 2012, doi: <https://doi.org/10.1029/2012GL051116>.
- [108] M. L. Pedrotti *et al.*, "Changes in the Floating Plastic Pollution of the Mediterranean Sea in Relation to the Distance to Land," *PLoS ONE*, vol. 11, no. 8, p. e0161581, Aug. 2016, doi: 10.1371/journal.pone.0161581.
- [109] F. M. C. Fazey and P. G. Ryan, "Biofouling on buoyant marine plastics: An experimental study into the effect of size on surface longevity," *Environmental Pollution*, vol. 210, pp. 354–360, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.envpol.2016.01.026.
- [110] P. G. Ryan, "Does size and buoyancy affect the long-distance transport of floating debris?," *Environ. Res. Lett.*, vol. 10, no. 8, p. 084019, Aug. 2015, doi: 10.1088/1748-9326/10/8/084019.
- [111] Y. Song and A. L. Andrady, "Fouling of floating plastic debris under Biscayne Bay exposure conditions," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 22, no. 12, pp. 608–613, Dec. 1991, doi: 10.1016/0025-326X(91)90249-R.
- [112] D. Kaiser, N. Kowalski, and J. J. Waniek, "Effects of biofouling on the sinking behavior of microplastics," *Environ. Res. Lett.*, vol. 12, no. 12, p. 124003, Dec. 2017, doi: 10.1088/1748-9326/aa8e8b.
- [113] A. Cózar *et al.*, "Plastic debris in the open ocean," *PNAS*, vol. 111, no. 28, pp. 10239–10244, Jul. 2014, doi: 10.1073/pnas.1314705111.
- [114] Z. Dai *et al.*, "Occurrence of microplastics in the water column and sediment in an inland sea affected by intensive anthropogenic activities," *Environmental Pollution*, vol. 242, pp. 1557–1565, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.envpol.2018.07.131.
- [115] O. Wurl, E. Wurl, L. Miller, K. Johnson, and S. Vagle, "Formation and distribution of sea-surface microlayers," *Biogeosciences Discuss.*, vol. 7, no. 4, pp. 5719–5755, Jul. 2010, doi: 10.5194/bgd-7-5719-2010.
- [116] J. D. Burton, P. G. Brewer, and R. Chesselet, Eds., *Dynamic Processes in the Chemistry of the Upper Ocean*. Boston, MA: Springer US, 1986. doi: 10.1007/978-1-4684-5215-0.
- [117] Z. T. Anderson, A. B. Cundy, I. W. Croudace, P. E. Warwick, O. Celis-Hernandez, and J. L. Stead, "A rapid method for assessing the accumulation of microplastics in the sea surface microlayer

- (SML) of estuarine systems," *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, Dec. 2018, doi: 10.1038/s41598-018-27612-w.
- [118] L. Galgani and S. Loiseau, "Plastic Accumulation in the Sea Surface Microlayer: An Experiment-Based Perspective for Future Studies," *Geosciences*, vol. 9, no. 2, p. 66, Jan. 2019, doi: 10.3390/geosciences9020066.
- [119] D.-H. Chae, I.-S. Kim, S.-K. Kim, Y. K. Song, and W. J. Shim, "Abundance and Distribution Characteristics of Microplastics in Surface Seawaters of the Incheon/Kyeonggi Coastal Region," *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 69, no. 3, pp. 269–278, Oct. 2015, doi: 10.1007/s00244-015-0173-4.
- [120] Y. K. Song *et al.*, "Large Accumulation of Micro-sized Synthetic Polymer Particles in the Sea Surface Microlayer," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 48, no. 16, pp. 9014–9021, Aug. 2014, doi: 10.1021/es501757s.
- [121] J. A. Ivar do Sul, M. F. Costa, J. S. Silva-Cavalcanti, and M. C. B. Araújo, "Plastic debris retention and exportation by a mangrove forest patch," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 78, no. 1, pp. 252–257, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.marpolbul.2013.11.011.
- [122] P. L. Corcoran, "Benthic plastic debris in marine and fresh water environments," *Environ. Sci.: Processes Impacts*, vol. 17, no. 8, pp. 1363–1369, 2015, doi: 10.1039/C5EM00188A.
- [123] W. G. Pichel *et al.*, "Marine debris collects within the North Pacific Subtropical Convergence Zone," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 54, no. 8, pp. 1207–1211, Aug. 2007, doi: 10.1016/j.marpolbul.2007.04.010.
- [124] Z. Pan *et al.*, "Prevalence of microplastic pollution in the Northwestern Pacific Ocean," *Chemosphere*, vol. 225, pp. 735–744, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.03.076.
- [125] M. J. Doyle, W. Watson, N. M. Bowlin, and S. B. Sheavly, "Plastic particles in coastal pelagic ecosystems of the Northeast Pacific ocean," *Marine Environmental Research*, vol. 71, no. 1, pp. 41–52, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.marenvres.2010.10.001.
- [126] E. Martinez, K. Maamaatuaiahutapu, and V. Taillandier, "Floating marine debris surface drift: Convergence and accumulation toward the South Pacific subtropical gyre," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 58, no. 9, pp. 1347–1355, Sep. 2009, doi: 10.1016/j.marpolbul.2009.04.022.
- [127] M. Eriksen *et al.*, "Plastic pollution in the South Pacific subtropical gyre," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 68, no. 1–2, pp. 71–76, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.marpolbul.2012.12.021.
- [128] R. J. Wilber, "Plastic in the North-Atlantic.," *Oceanus*, vol. 30, no. 3, pp. 61–68, 1987.
- [129] K. L. Law *et al.*, "Plastic Accumulation in the North Atlantic Subtropical Gyre," *Science*, vol. 329, no. 5996, pp. 1185–1188, Sep. 2010, doi: 10.1126/science.1192321.
- [130] S. Morét-Ferguson, K. L. Law, G. Proskurowski, E. K. Murphy, E. E. Peacock, and C. M. Reddy, "The size, mass, and composition of plastic debris in the western North Atlantic Ocean," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 60, no. 10, pp. 1873–1878, Oct. 2010, doi: 10.1016/j.marpolbul.2010.07.020.
- [131] R. J. Morris, "Plastic Debris in the Surface Waters of the South Atlantic," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 11, no. 6, pp. 164–166, 1980.
- [132] P. G. Ryan, "Seabirds indicate changes in the composition of plastic litter in the Atlantic and south-western Indian Oceans," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 56, no. 8, pp. 1406–1409, Aug. 2008, doi: 10.1016/j.marpolbul.2008.05.004.
- [133] A. Cózar *et al.*, "Plastic Accumulation in the Mediterranean Sea," *PLoS ONE*, vol. 10, no. 4, p. e0121762, Apr. 2015, doi: 10.1371/journal.pone.0121762.
- [134] A. Collignon, J.-H. Hecq, F. Glagani, P. Voisin, F. Collard, and A. Goffart, "Neustonic microplastic and zooplankton in the North Western Mediterranean Sea," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 64, no. 4, pp. 861–864, Apr. 2012, doi: 10.1016/j.marpolbul.2012.01.011.
- [135] W. P. de Haan, A. Sanchez-Vidal, and M. Canals, "Floating microplastics and aggregate formation in the Western Mediterranean Sea," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 140, pp. 523–535, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.marpolbul.2019.01.053.

- [136] N. Schmidt, D. Thibault, F. Galgani, A. Paluselli, and R. Sempéré, "Occurrence of microplastics in surface waters of the Gulf of Lion (NW Mediterranean Sea)," *Progress in Oceanography*, vol. 163, pp. 214–220, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.pocean.2017.11.010.
- [137] N. Maximenko, J. Hafner, and P. Niiler, "Pathways of marine debris derived from trajectories of Lagrangian drifters," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 65, no. 1–3, pp. 51–62, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.marpolbul.2011.04.016.
- [138] E. van Sebille *et al.*, "A global inventory of small floating plastic debris," *Environ. Res. Lett.*, vol. 10, no. 12, p. 124006, Dec. 2015, doi: 10.1088/1748-9326/10/12/124006.
- [139] B. D. Hardesty *et al.*, "Using Numerical Model Simulations to Improve the Understanding of Micro-plastic Distribution and Pathways in the Marine Environment," *Front. Mar. Sci.*, vol. 4, Mar. 2017, doi: 10.3389/fmars.2017.00030.
- [140] M. F. Costa, J. Pinto da Costa, and A. C. Duarte, "Sampling of micro(nano)plastics in environmental compartments: How to define standard procedures?," *Current Opinion in Environmental Science & Health*, vol. 1, pp. 36–40, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.coesh.2017.10.001.
- [141] A. B. Silva, A. S. Bastos, C. I. L. Justino, J. P. da Costa, A. C. Duarte, and T. A. P. Rocha-Santos, "Microplastics in the environment: Challenges in analytical chemistry - A review," *Anal. Chim. Acta.*, vol. 1017, pp. 1–19, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.aca.2018.02.043.
- [142] T. M. Karlsson, A. Kärrman, A. Rotander, and M. Hassellöv, "Comparison between manta trawl and in situ pump filtration methods, and guidance for visual identification of microplastics in surface waters," *Environ Sci Pollut Res*, vol. 27, no. 5, pp. 5559–5571, Feb. 2020, doi: 10.1007/s11356-019-07274-5.
- [143] A. P. W. Barrows, C. A. Neumann, M. L. Berger, and S. D. Shaw, "Grab vs. neuston tow net: a microplastic sampling performance comparison and possible advances in the field," *Anal. Methods*, vol. 9, no. 9, pp. 1446–1453, 2017, doi: 10.1039/C6AY02387H.
- [144] J. M. Whitaker, T. N. Garza, and A. M. Janosik, "Sampling with Niskin bottles and microfiltration reveals a high prevalence of microfibers," *Limnologia*, vol. 78, p. 125711, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.limno.2019.125711.
- [145] R. Di Mauro, M. Kupchik, and M. Benfield, "Abundant plankton-sized microplastic particles in shelf waters of the northern Gulf of Mexico," *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)*, vol. 230, pp. 798–809, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.envpol.2017.07.030.
- [146] G. Renner, T. C. Schmidt, and J. Schram, "Analytical methodologies for monitoring micro(nano)plastics: Which are fit for purpose?," *Current Opinion in Environmental Science & Health*, vol. 1, pp. 55–61, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.coesh.2017.11.001.
- [147] P. L. Corcoran, M. C. Biesinger, and M. Grifi, "Plastics and beaches: A degrading relationship," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 58, no. 1, pp. 80–84, Jan. 2009, doi: 10.1016/j.marpolbul.2008.08.022.
- [148] R. Nakajima, M. Tsuchiya, D. J. Lindsay, T. Kitahashi, K. Fujikura, and T. Fukushima, "A new small device made of glass for separating microplastics from marine and freshwater sediments," *PeerJ*, vol. 7, p. e7915, Oct. 2019, doi: 10.7717/peerj.7915.
- [149] B. Quinn, F. Murphy, and C. Ewins, "Validation of density separation for the rapid recovery of microplastics from sediment," *Anal. Methods*, vol. 9, no. 9, pp. 1491–1498, 2017, doi: 10.1039/C6AY02542K.
- [150] M. B. Zobkov and E. E. Esiukova, "Evaluation of the Munich Plastic Sediment Separator efficiency in extraction of microplastics from natural marine bottom sediments," *Limnology and Oceanography: Methods*, vol. 15, no. 11, pp. 967–978, 2017, doi: <https://doi.org/10.1002/lom3.10217>.
- [151] A. Van *et al.*, "Persistent organic pollutants in plastic marine debris found on beaches in San Diego, California," *Chemosphere*, vol. 86, no. 3, pp. 258–263, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.chemosphere.2011.09.039.
- [152] M. Claessens, S. D. Meester, L. V. Landuyt, K. D. Clerck, and C. R. Janssen, "Occurrence and distribution of microplastics in marine sediments along the Belgian coast," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 62, no. 10, pp. 2199–2204, Oct. 2011, doi: 10.1016/j.marpolbul.2011.06.030.

- [153] J. A. Ivar do Sul, Â. Spengler, and M. F. Costa, "Here, there and everywhere. Small plastic fragments and pellets on beaches of Fernando de Noronha (Equatorial Western Atlantic)," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 58, no. 8, pp. 1236–1238, Aug. 2009, doi: 10.1016/j.marpolbul.2009.05.004.
- [154] D. G. Shaw and R. H. Day, "Colour- and form-dependent loss of plastic micro-debris from the North Pacific Ocean," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 28, no. 1, pp. 39–43, Jan. 1994, doi: 10.1016/0025-326X(94)90184-8.
- [155] J. Lin, "A novel thermoanalytical method for quantifying microplastics in marine sediments," *Science of The Total Environment*, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.144316.
- [156] J. Duan *et al.*, "Development of a digestion method for determining microplastic pollution in vegetal-rich clayey mangrove sediments," *Science of The Total Environment*, vol. 707, p. 136030, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.136030.
- [157] M. Lavoy and J. Crossman, "A novel method for organic matter removal from samples containing microplastics," *Environmental Pollution*, vol. 286, p. 117357, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.envpol.2021.117357.
- [158] S. Huppertsberg and T. P. Knepper, "Instrumental analysis of microplastics—benefits and challenges," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 410, no. 25, pp. 6343–6352, Oct. 2018, doi: 10.1007/s00216-018-1210-8.
- [159] K. Enders, R. Lenz, S. Beer, and C. A. Stedmon, "Extraction of microplastic from biota: recommended acidic digestion destroys common plastic polymers," *ICES Journal of Marine Science*, vol. 74, no. 1, pp. 326–331, Jan. 2017, doi: 10.1093/icesjms/fsw173.
- [160] M. G. J. Löder *et al.*, "Enzymatic Purification of Microplastics in Environmental Samples," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 51, no. 24, pp. 14283–14292, Dec. 2017, doi: 10.1021/acs.est.7b03055.
- [161] M. Cole, H. Webb, P. K. Lindeque, E. S. Fileman, C. Halsband, and T. S. Galloway, "Isolation of microplastics in biota-rich seawater samples and marine organisms," *Sci Rep*, vol. 4, no. 1, p. 4528, May 2015, doi: 10.1038/srep04528.
- [162] J. C. Prata, J. P. da Costa, A. C. Duarte, and T. Rocha-Santos, "Methods for sampling and detection of microplastics in water and sediment: A critical review," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 110, pp. 150–159, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.trac.2018.10.029.
- [163] V. Hidalgo-Ruz, L. Gutow, R. C. Thompson, and M. Thiel, "Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Methods Used for Identification and Quantification," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, no. 6, pp. 3060–3075, Mar. 2012, doi: 10.1021/es2031505.
- [164] Z. Angelini, N. Kinner, J. Thibault, P. Ramsey, and K. Fuld, "Marine debris visual identification assessment," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 142, pp. 69–75, May 2019, doi: 10.1016/j.marpolbul.2019.02.044.
- [165] K. Karkanorachaki, S. Kiparissis, G. C. Kalogerakis, E. Yiantzi, E. Psillakis, and N. Kalogerakis, "Plastic pellets, meso- and microplastics on the coastline of Northern Crete: Distribution and organic pollution," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 133, pp. 578–589, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.marpolbul.2018.06.011.
- [166] A. Abreu and M. L. Pedrotti, "Microplastics in the oceans: the solutions lie on land," *Field Actions Science Reports. The journal of field actions*, no. Special Issue 19, Art. no. Special Issue 19, Mar. 2019.
- [167] Q. Chen *et al.*, "Pollutants in Plastics within the North Pacific Subtropical Gyre," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 52, no. 2, pp. 446–456, Jan. 2018, doi: 10.1021/acs.est.7b04682.
- [168] N. B. Hartmann *et al.*, "Are We Speaking the Same Language? Recommendations for a Definition and Categorization Framework for Plastic Debris," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 53, no. 3, pp. 1039–1047, Feb. 2019, doi: 10.1021/acs.est.8b05297.
- [169] A. S. Tagg and J. A. Ivar do Sul, "Is this your glitter? An overlooked but potentially environmentally-valuable microplastic," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 146, pp. 50–53, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.marpolbul.2019.05.068.

- [170] M. Yurtsever, "Tiny, shiny, and colorful microplastics: Are regular glitters a significant source of microplastics?," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 146, pp. 678–682, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.marpolbul.2019.07.009.
- [171] A. K ppler *et al.*, "Analysis of environmental microplastics by vibrational microspectroscopy: FTIR, Raman or both?," *Anal Bioanal Chem*, vol. 408, no. 29, pp. 8377–8391, Nov. 2016, doi: 10.1007/s00216-016-9956-3.
- [172] Thermo Fisher Scientific, "Guide to the identification of microplastics by FTIR and Raman spectroscopy," ThermoScientific, WHITE PAPER WP53077, 2018.
- [173] M. R. Jung *et al.*, "Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 127, pp. 704–716, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.marpolbul.2017.12.061.
- [174] H. Lobo and J. V. Bonilla, *Handbook of Plastics Analysis*. CRC Press, 2003.
- [175] F. Corami, B. Rosso, B. Bravo, A. Gambaro, and C. Barbante, "A novel method for purification, quantitative analysis and characterization of microplastic fibers using Micro-FTIR," *Chemosphere*, vol. 238, p. 124564, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.124564.
- [176] L. Hildebrandt, F. E. Gareb, T. Zimmermann, O. Klein, and K.-C. Emeis, "Fast, Automated Microplastics Analysis Using Laser Direct Chemical Imaging," *Application Note. Environ. Water Anal.*, p. 8, 2020.
- [177] A. Scircle, J. V. Cizdziel, L. Tisinger, T. Anumol, and D. Robey, "Occurrence of Microplastic Pollution at Oyster Reefs and Other Coastal Sites in the Mississippi Sound, USA: Impacts of Freshwater Inflows from Flooding," *Toxics*, vol. 8, no. 2, p. 35, May 2020, doi: 10.3390/toxics8020035.
- [178] M. Heskett *et al.*, "Measurement of persistent organic pollutants (POPs) in plastic resin pellets from remote islands: Toward establishment of background concentrations for International Pellet Watch," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 64, no. 2, pp. 445–448, Feb. 2012, doi: 10.1016/j.marpolbul.2011.11.004.
- [179] M. Mecozzi, M. Pietroletti, and Y. B. Monakhova, "FTIR spectroscopy supported by statistical techniques for the structural characterization of plastic debris in the marine environment: Application to monitoring studies," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 106, no. 1–2, pp. 155–161, May 2016, doi: 10.1016/j.marpolbul.2016.03.012.
- [180] D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, and J. A. Vyvyan, *Introduction to Spectroscopy*. Cengage Learning, 2008.
- [181] R. Lenz, K. Enders, C. A. Stedmon, D. M. A. Mackenzie, and T. G. Nielsen, "A critical assessment of visual identification of marine microplastic using Raman spectroscopy for analysis improvement," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 100, no. 1, pp. 82–91, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.marpolbul.2015.09.026.
- [182] S. Zhao, L. Zhu, and D. Li, "Characterization of small plastic debris on tourism beaches around the South China Sea," *Regional Studies in Marine Science*, vol. 1, pp. 55–62, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.rsma.2015.04.001.
- [183] B. Chabert, J. L. Gardette, G. Lachenal, and I. Stevenson, "Applications of FT-Raman and FT-IR Microspectroscopy in the Near Infrared to Polymer Analysis," in *Progress in Fourier Transform Spectroscopy*, J. Mink, G. Keresztury, and R. Kellner, Eds. Vienna: Springer Vienna, 1997, pp. 399–402. doi: 10.1007/978-3-7091-6840-0\_93.
- [184] P. Ribeiro-Claro, M. M. Nolasco, and C. Araújo, "Characterization of Microplastics by Raman Spectroscopy," in *Comprehensive Analytical Chemistry*, vol. 75, Elsevier, 2017, pp. 119–151. doi: 10.1016/bs.coac.2016.10.001.
- [185] Z. Sobhani, X. Zhang, C. Gibson, R. Naidu, M. Megharaj, and C. Fang, "Identification and visualisation of microplastics/nanoplastics by Raman imaging (i): Down to 100 nm," *Water Res.*, vol. 174, p. 115658, May 2020, doi: 10.1016/j.watres.2020.115658.
- [186] R. Pe alver, N. Arroyo-Manzanares, I. López-García, and M. Hernández-Córdoba, "An overview of microplastics characterization by thermal analysis," *Chemosphere*, vol. 242, p. 125170, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.125170.

- [187] M. Fischer and B. M. Scholz-Böttcher, "Simultaneous Trace Identification and Quantification of Common Types of Microplastics in Environmental Samples by Pyrolysis-Gas Chromatography–Mass Spectrometry," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 51, no. 9, pp. 5052–5060, May 2017, doi: 10.1021/acs.est.6b06362.
- [188] L. Hermabessiere *et al.*, "Optimization, performance, and application of a pyrolysis-GC/MS method for the identification of microplastics," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 410, no. 25, pp. 6663–6676, Oct. 2018, doi: 10.1007/s00216-018-1279-0.
- [189] P. Kusch, "Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry of Polymeric Materials," *Gas Chromatography*, p. 21, 2012.
- [190] J. Peris-Vicente, U. Baumer, H. Stege, K. Lutzenberger, and J. V. Gimeno Adelantado, "Characterization of Commercial Synthetic Resins by Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry: Application to Modern Art and Conservation," *Anal. Chem.*, vol. 81, no. 8, pp. 3180–3187, Apr. 2009, doi: 10.1021/ac900149p.
- [191] M. Herrera, G. Matuschek, and A. Kettrup, "Fast identification of polymer additives by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 70, no. 1, pp. 35–42, Oct. 2003, doi: 10.1016/S0165-2370(02)00078-5.
- [192] S. Primpke, M. Fischer, C. Lorenz, G. Gerdts, and B. M. Scholz-Böttcher, "Comparison of pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry and hyperspectral FTIR imaging spectroscopy for the analysis of microplastics," *Anal Bioanal Chem*, vol. 412, no. 30, pp. 8283–8298, Dec. 2020, doi: 10.1007/s00216-020-02979-w.
- [193] B. Gewert, M. M. Plassmann, and M. MacLeod, "Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment," *Environ. Sci. Process Impacts.*, vol. 17, no. 9, pp. 1513–1521, 2015, doi: 10.1039/C5EM00207A.
- [194] J. E. Pickett, D. A. Gibson, and M. M. Gardner, "Effects of irradiation conditions on the weathering of engineering thermoplastics," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 93, no. 8, pp. 1597–1606, Aug. 2008, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.02.009.
- [195] J. R. White, "Polymer ageing: physics, chemistry or engineering? Time to reflect," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 9, no. 11–12, pp. 1396–1408, Nov. 2006, doi: 10.1016/j.crci.2006.07.008.
- [196] N. S. Allen and J. F. MacKellar, *Photochemistry of dyed and pigmented polymers*. London: Applied Science Publishers, 1980.
- [197] N. C. Billingham, "The physical chemistry of polymer oxidation and stabilization.," in *Atmospheric oxidation and antioxidants*, vol. 2, Amsterdam: Elsevier, 1993, pp. 219–77.
- [198] D. Feldman, "Polymer Weathering: Photo-Oxidation," *J. Polym. Environ.*, vol. 10, no. 4, pp. 163–173, 2002.
- [199] K. N. Fotopoulou and H. K. Karapanagioti, "Degradation of Various Plastics in the Environment," in *Hazardous Chemicals Associated with Plastics in the Marine Environment*, vol. 78, H. Takada and H. K. Karapanagioti, Eds. Cham: Springer International Publishing, 2017, pp. 71–92. doi: 10.1007/698\_2017\_11.
- [200] J. L. Gardette, "Fundamental and technical aspects of the photoageing of polymers. Handbbok of Polymer Degradation," in *Handbook of Polymer Degradation*, CRC Press, 2000, pp. 671–698.
- [201] R. G. W. Norrish and C. H. Bamford, "Photodecomposition of Aldehydes and Ketones," *Nature*, vol. 138, no. 3502, Art. no. 3502, Dec. 1936, doi: 10.1038/1381016a0.
- [202] Jan. F. Rabek, *Polymer Photodegradation: Mechanisms and experimental methods*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1995. Accessed: Feb. 10, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/978-94-011-1274-1>
- [203] B. Singh and N. Sharma, "Mechanistic implications of plastic degradation," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 93, no. 3, pp. 561–584, Mar. 2008, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.11.008.
- [204] N. S. Allen and K. O. Fatinikun, "Destruction of carbonyl and hydroperoxide groups in oxidised polypropylene: Effect on photo-oxidation," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 3, no. 5, pp. 327–332, Sep. 1981, doi: 10.1016/0141-3910(81)90038-0.
- [205] J. L. Bolland, "Kinetics of olefin oxidation," *Quarterly Reviews, Chemical Society.*, p. 21, 1949.

- [206] B. Rånby, "Photodegradation and photo-oxidation of synthetic polymers," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 15, pp. 237–247, Mar. 1989, doi: 10.1016/0165-2370(89)85037-5.
- [207] O. Agboola, R. Sadiku, T. Mokrani, I. Amer, and O. Imoru, "Polyolefins and the environment," in *Polyolefin Fibres*, Elsevier, 2017, pp. 89–133. doi: 10.1016/B978-0-08-101132-4.00004-7.
- [208] M. Gardette *et al.*, "Photo- and thermal-oxidation of polyethylene: Comparison of mechanisms and influence of unsaturation content," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 98, no. 11, pp. 2383–2390, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.07.017.
- [209] P. Gijsman, G. Meijers, and G. Vitarelli, "Comparison of the UV-degradation chemistry of polypropylene, polyethylene, polyamide 6 and polybutylene terephthalate," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 65, no. 3, pp. 433–441, Sep. 1999, doi: 10.1016/S0141-3910(99)00033-6.
- [210] A. Torikai, A. Takeuchi, S. Nagaya, and K. Fueki, "Photodegradation of polyethylene: Effect of crosslinking on the oxygenated products and mechanical properties," *Polymer Photochemistry*, vol. 7, no. 3, pp. 199–211, Jan. 1986, doi: 10.1016/0144-2880(86)90027-8.
- [211] G. J. M. Fachine, M. S. Rabello, and R. M. Souto-Maior, "The effect of ultraviolet stabilizers on the photodegradation of poly(ethylene terephthalate)," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 75, no. 1, pp. 153–159, Jan. 2002, doi: 10.1016/S0141-3910(01)00214-2.
- [212] P. Gijsman, "18 - Polymer Stabilization," *Applied Plastics Engineering Handbook*, p. 27, 2017.
- [213] J. R. White and A. V. Shyichuk, "Effect of stabilizer on scission and crosslinking rate changes during photo-oxidation of polypropylene," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 92, no. 11, pp. 2095–2101, Nov. 2007, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.07.013.
- [214] H. Zweifel, *Stabilization of Polymeric Materials*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1998. doi: 10.1007/978-3-642-80305-5.
- [215] J. P. G. L. Frias, P. Sobral, and A. M. Ferreira, "Organic pollutants in microplastics from two beaches of the Portuguese coast," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 60, no. 11, pp. 1988–1992, Nov. 2010, doi: 10.1016/j.marpolbul.2010.07.030.
- [216] D. Q. Le, H. Takada, R. Yamashita, K. Mizukawa, J. Hosoda, and D. A. Tuyet, "Temporal and spatial changes in persistent organic pollutants in Vietnamese coastal waters detected from plastic resin pellets," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 109, no. 1, pp. 320–324, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.marpolbul.2016.05.063.
- [217] K. Mizukawa *et al.*, "Monitoring of a wide range of organic micropollutants on the Portuguese coast using plastic resin pellets," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 70, no. 1–2, pp. 296–302, May 2013, doi: 10.1016/j.marpolbul.2013.02.008.
- [218] Y. Ogata *et al.*, "International Pellet Watch: Global monitoring of persistent organic pollutants (POPs) in coastal waters. 1. Initial phase data on PCBs, DDTs, and HCHs," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 58, no. 10, pp. 1437–1446, Oct. 2009, doi: 10.1016/j.marpolbul.2009.06.014.
- [219] N. Bandow, V. Will, V. Wachtendorf, and F.-G. Simon, "Contaminant release from aged microplastic," *Environ. Chem.*, vol. 14, no. 6, p. 394, 2017, doi: 10.1071/EN17064.
- [220] J. Gauquie, L. Devriese, J. Robbens, and B. De Witte, "A qualitative screening and quantitative measurement of organic contaminants on different types of marine plastic debris," *Chemosphere*, vol. 138, pp. 348–356, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.06.029.
- [221] A. Turner, R. Arnold, and T. Williams, "Weathering and persistence of plastic in the marine environment: Lessons from LEGO," *Environ. Pollut.*, vol. 262, p. 114299, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.envpol.2020.114299.
- [222] J.-L. Gardette, "MicroFTIR spectroscopic profiling of aged polymer films Spectroscopy Europe.," vol. 5, pp. 28–32, 1993.
- [223] X. Jouan and J.-L. Gardette, "Development of a micro (FTIR) spectrometric method for characterisation of heterogeneities in polymer films.," *Polymer Communications*, vol. 28, pp. 329–331, 1987.
- [224] Y. Malajati, "Etude des mécanismes de photovieillessement de revêtements organiques anti-corrosion pour application comme peintures marines. Influence de l'eau.," Blaise Pascal University, 2009.

- [225] J. Pospíšil, J. Pilař, N. C. Billingham, A. Marek, Z. Horák, and S. Nešpůrek, "Factors affecting accelerated testing of polymer photostability," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, no. 3, pp. 417–422, Mar. 2006, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.01.049.
- [226] A. Shyichuk, D. Melnyk, and J. R. White, "Delocalized free electron densities in degraded polystyrene and polypropylene macroradicals: The source of different photooxidation rates," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 41, no. 8, pp. 1070–1076, Apr. 2003, doi: 10.1002/pola.10645.
- [227] A. V. Shyichuk, J. R. White, I. H. Craig, and I. D. Syrotynska, "Comparison of UV-degradation depth-profiles in polyethylene, polypropylene and an ethylene–propylene copolymer," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 88, no. 3, pp. 415–419, Jun. 2005, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.12.006.
- [228] C. Sinturel, J.-L. Philippart, J. Lemaire, and L. Gardette, "Photooxidation of <sup>®</sup>re retarded polypropylene. I. Photoageing in accelerated conditions," *European Polymer Journal*, p. 9, 1999.
- [229] N. Nagai, H. Okumura, T. Imai, and I. Nishiyama, "Depth profile analysis of the photochemical degradation of polycarbonate by infrared spectroscopy," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 81, no. 3, pp. 491–496, Jan. 2003, doi: 10.1016/S0141-3910(03)00135-6.
- [230] A. Rivaton, J.-L. Gardette, B. Mailhot, and S. Morlat-Therlas, "Basic Aspects of Polymer Degradation," *Macromol. Symp.*, vol. 225, no. 1, pp. 129–146, May 2005, doi: 10.1002/masy.200550711.
- [231] F. M. Rugg, J. J. Smith, and R. C. Bacon, "Infrared spectrophotometric studies on polyethylene. II. Oxidation," *Journal of Polymer Science*, vol. 13, no. 72, pp. 535–547, 1954, doi: <https://doi.org/10.1002/pol.1954.120137202>.
- [232] C. Rouillon *et al.*, "Is carbonyl index a quantitative probe to monitor polypropylene photodegradation?," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 128, pp. 200–208, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2015.12.011.
- [233] J. Brandon, M. Goldstein, and M. D. Ohman, "Long-term aging and degradation of microplastic particles: Comparing in situ oceanic and experimental weathering patterns," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 110, no. 1, pp. 299–308, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.marpolbul.2016.06.048.
- [234] J. Lemaire, J.-L. Gardette, J. Lacoste, P. Delprat, and D. Vaillant, "Mechanisms of Photooxidation of Polyolefins: Prediction of Lifetime in Weathering Conditions," in *Polymer Durability*, vol. 249, R. L. Clough, N. C. Billingham, and K. T. Gillen, Eds. Washington, DC: American Chemical Society, 1996, pp. 577–598. doi: 10.1021/ba-1996-0249.ch035.
- [235] Y. Lv *et al.*, "Outdoor and accelerated laboratory weathering of polypropylene: A comparison and correlation study," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 112, pp. 145–159, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.12.023.
- [236] A. Copinet, C. Bertrand, S. Govindin, V. Coma, and Y. Couturier, "Effects of ultraviolet light (315 nm), temperature and relative humidity on the degradation of polylactic acid plastic films," *Chemosphere*, vol. 55, no. 5, pp. 763–773, May 2004, doi: 10.1016/j.chemosphere.2003.11.038.
- [237] C. Ioakeimidis *et al.*, "The degradation potential of PET bottles in the marine environment: An ATR-FTIR based approach," *Sci Rep*, vol. 6, no. 1, p. 23501, Sep. 2016, doi: 10.1038/srep23501.
- [238] M. Gniadek and A. Dąbrowska, "The marine nano- and microplastics characterisation by SEM-EDX: The potential of the method in comparison with various physical and chemical approaches," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 148, pp. 210–216, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.marpolbul.2019.07.067.
- [239] S. Massey, A. Adnot, A. Rjeb, and D. Roy, "Action of water in the degradation of low-density polyethylene studied by X-ray photoelectron spectroscopy," *Express Polymer Letters*, vol. 1, no. 8, pp. 506–511, 2007, doi: 10.3144/expresspolymlett.2007.72.
- [240] L. Tian *et al.*, "A carbon-14 radiotracer-based study on the phototransformation of polystyrene nanoplastics in water versus in air," *Environ. Sci.: Nano*, vol. 6, no. 9, pp. 2907–2917, 2019, doi: 10.1039/C9EN00662A.

- [241] A. Müller, R. Becker, U. Dorgerloh, F.-G. Simon, and U. Braun, "The effect of polymer aging on the uptake of fuel aromatics and ethers by microplastics," *Environ. Pollut.*, vol. 240, pp. 639–646, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.envpol.2018.04.127.
- [242] M. Tiwari, T. D. Rathod, P. Y. Ajmal, R. C. Bhangare, and S. K. Sahu, "Distribution and characterization of microplastics in beach sand from three different Indian coastal environments," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 140, pp. 262–273, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.marpolbul.2019.01.055.
- [243] Z.-M. Wang, J. Wagner, S. Ghosal, G. Bedi, and S. Wall, "SEM/EDS and optical microscopy analyses of microplastics in ocean trawl and fish guts," *Science of The Total Environment*, vol. 603–604, pp. 616–626, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.06.047.
- [244] X. F. Yang, J. Li, S. G. Croll, D. E. Tallman, and G. P. Bierwagen, "Degradation of low gloss polyurethane aircraft coatings under UV and prohesion alternating exposures," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 80, no. 1, pp. 51–58, Jan. 2003, doi: 10.1016/S0141-3910(02)00382-8.
- [245] A. Ceccarini *et al.*, "The Hidden Microplastics: New Insights and Figures from the Thorough Separation and Characterization of Microplastics and of Their Degradation Byproducts in Coastal Sediments," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 52, no. 10, pp. 5634–5643, May 2018, doi: 10.1021/acs.est.8b01487.
- [246] C. Goedecke *et al.*, "A First Pilot Study on the Sorption of Environmental Pollutants on Various Microplastic Materials," *Journal of Environmental Analytical Chemistry*, vol. 04, no. 01, 2017, doi: 10.4172/2380-2391.1000191.
- [247] Y. Hiejima, T. Kida, K. Takeda, T. Igarashi, and K. Nitta, "Microscopic structural changes during photodegradation of low-density polyethylene detected by Raman spectroscopy," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 150, pp. 67–72, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.02.010.
- [248] A. ter Halle, L. Ladirat, M. Martignac, A. F. Mingotaud, O. Boyron, and E. Perez, "To what extent are microplastics from the open ocean weathered?," *Environ. Pollut.*, vol. 227, pp. 167–174, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.envpol.2017.04.051.
- [249] D. A. Cooper and P. L. Corcoran, "Effects of mechanical and chemical processes on the degradation of plastic beach debris on the island of Kauai, Hawaii," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 60, no. 5, pp. 650–654, May 2010, doi: 10.1016/j.marpolbul.2009.12.026.
- [250] A. V. Girão, G. Caputo, and M. C. Ferro, "Application of Scanning Electron Microscopy–Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS)," in *Comprehensive Analytical Chemistry*, vol. 75, Elsevier, 2017, pp. 153–168. doi: 10.1016/bs.coac.2016.10.002.
- [251] J.-F. Larché, P.-O. Bussière, S. Thérias, and J.-L. Gardette, "Photooxidation of polymers: Relating material properties to chemical changes," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 97, no. 1, pp. 25–34, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.10.020.
- [252] L. Roweczyk *et al.*, "Microstructure Characterization of Oceanic Polyethylene Debris," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 54, no. 7, pp. 4102–4109, Apr. 2020, doi: 10.1021/acs.est.9b07061.
- [253] N. Taghavi, N. Singhal, W.-Q. Zhuang, and S. Baroutian, "Degradation of plastic waste using stimulated and naturally occurring microbial strains," *Chemosphere*, vol. 263, p. 127975, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127975.
- [254] M. S. Rabello and J. R. White, "Crystallization and melting behaviour of photodegraded polypropylene — I. Chemi-crystallization," *Polymer*, vol. 38, no. 26, pp. 6379–6387, Jan. 1997, doi: 10.1016/S0032-3861(97)00213-9.
- [255] A. L. Andrady, "The plastic in microplastics: A review," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 119, no. 1, pp. 12–22, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.marpolbul.2017.01.082.
- [256] A. L. Andrady, K. K. Pandey, and A. M. Heikkilä, "Interactive effects of solar UV radiation and climate change on material damage," *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 18, no. 3, pp. 804–825, 2019, doi: 10.1039/C8PP90065E.
- [257] D. Kockott, "Natural and artificial weathering of polymers," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 25, no. 2–4, pp. 181–208, Jan. 1989, doi: 10.1016/S0141-3910(89)81007-9.

- [258] A. Beltrán-Sanahuja, N. Casado-Coy, L. Simó-Cabrera, and C. Sanz-Lázaro, "Monitoring polymer degradation under different conditions in the marine environment," *Environ. Pollut.*, vol. 259, p. 113836, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113836.
- [259] S. M. Al-Salem, "Influence of natural and accelerated weathering on various formulations of linear low density polyethylene (LLDPE) films," *Materials & Design*, vol. 30, no. 5, pp. 1729–1736, May 2009, doi: 10.1016/j.matdes.2008.07.049.
- [260] S. M. Al-Salem *et al.*, "Mechanical profiling of commercial grade biodegradable plastic films post exposure to natural and accelerated weathering.," Lisbon, Portugal, Jul. 2019, pp. 229–242. doi: 10.2495/MC190221.
- [261] E. Espí, A. Salmerón, A. Fontecha, Y. García, and A. I. Real, "The effect of different variables on the accelerated and natural weathering of agricultural films," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 92, no. 12, pp. 2150–2154, Dec. 2007, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2006.12.016.
- [262] D. Feldman, "Natural and accelerated weathering of some polyblends," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 26, no. 10, pp. 3493–3501, Oct. 1981, doi: 10.1002/app.1981.070261028.
- [263] A. Fairbrother *et al.*, "Temperature and light intensity effects on photodegradation of high-density polyethylene," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 165, pp. 153–160, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2019.05.002.
- [264] F. Gugumus, "The performance of light stabilizers in accelerated and natural weathering," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 50, no. 1, pp. 101–116, Jan. 1995, doi: 10.1016/0141-3910(95)00134-8.
- [265] J. F. Larché, P. O. Bussière, and J. L. Gardette, "Characterisation of accelerated ageing devices for prediction of the service life of acrylic-melamine/urethane thermosets," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 96, no. 8, pp. 1530–1536, Aug. 2011, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.04.013.
- [266] M. Philip and F. Al-Azzawi, "Effects of Natural and Artificial Weathering on the Physical Properties of Recycled Poly(ethylene terephthalate)," *J Polym Environ*, vol. 26, no. 8, pp. 3139–3148, Aug. 2018, doi: 10.1007/s10924-018-1191-x.
- [267] L. R. Pimentel, J.-L. Gardette, and A. Pereira Rocha, "Artificial simulated and natural weathering of poly(vinyl chloride) for outdoor applications: the influence of water in the changes of properties," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 88, no. 3, pp. 357–362, Jun. 2005, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.11.012.
- [268] L. R. Pimentel and J.-L. Gardette, "Ageing and characterisation of PVC-based compounds utilised for exterior applications in the building construction field 2: Artificial accelerated ageing with xenon light," *Polymer Testing*, p. 6, 2001.
- [269] D. S. Rosa, J. M. G. Angelini, J. A. M. Agnelli, and L. H. I. Mei, "The use of optical microscopy to follow the degradation of isotactic polypropylene (iPP) subjected to natural and accelerated ageing," *Polymer Testing*, vol. 24, no. 8, pp. 1022–1026, Dec. 2005, doi: 10.1016/j.polymertesting.2005.07.009.
- [270] M. Scoponi, S. Cimmino, and M. Kaci, "Photo-stabilisation mechanism under natural weathering and accelerated photo-oxidative conditions of LDPE<sup>®</sup> films for agricultural applications," *Polymer*, vol. 41, pp. 7969–7980, 2000.
- [271] A. Tidjani, "Photooxidation of polypropylene under natural and accelerated weathering conditions," p. 7, 1996.
- [272] A. Tidjani, "Comparison of formation of oxidation products during photo-oxidation of linear low density polyethylene under different natural and accelerated weathering conditions.," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 68, pp. 465–469, 2000.
- [273] M. A. Tuasikal, O. Y. Alothman, M. Luqman, S. M. Al-Zahrani, and M. Jawaid, "Influence of Natural and Accelerated Weathering on the Mechanical Properties of Low-Density Polyethylene Films," *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, vol. 19, no. 3, pp. 189–203, Apr. 2014, doi: 10.1080/1023666X.2014.877212.
- [274] C. C. White *et al.*, "Laboratory accelerated and natural weathering of styrene–ethylene–butylene–styrene (SEBS) block copolymer," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 96, no. 6, pp. 1104–1110, Jun. 2011, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.03.003.

- [275] J. Wypych, *Weathering Handbook.*, 1st ed. Toronto: Chemtec, 1990.
- [276] J. Andrade, V. Fernández-González, P. López-Mahía, and S. Muniategui, "A low-cost system to simulate environmental microplastic weathering," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 149, p. 110663, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.marpolbul.2019.110663.
- [277] C. Avenel, J.-L. Gardette, S. Therias, A. Disdier, and O. Raccurt, "Accelerated aging test of solar mirrors: Comparison of different UV chambers," Abu Dhabi, United Arab Emirates, 2017, p. 130001. doi: 10.1063/1.4984495.
- [278] J. E. Pegram and A. L. Andrady, "Outdoor weathering of selected polymeric materials under marine exposure conditions," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 26, no. 4, pp. 333–345, Jan. 1989, doi: 10.1016/0141-3910(89)90112-2.
- [279] A. Maxwell, W. Broughton, and G. Dean, *Review of accelerated ageing methods and lifetime prediction techniques for polymeric materials.* 2005.
- [280] S. Therias, G. Rapp, C. Poncet-Masson, and J.-L. Gardette, "Influence of irradiance and temperature on the photooxidation kinetics of low-density polyethylene," 2021.
- [281] L. Audouin, S. Girois, L. Achimsky, and J. Verdu, "Effect of temperature on the photooxidation of polypropylene films," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 60, no. 1, pp. 137–143, Apr. 1998, doi: 10.1016/S0141-3910(97)00042-6.
- [282] C. Avenel, O. Raccurt, J.-L. Gardette, and S. Therias, "Review of accelerated ageing test modelling and its application to solar mirrors," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 186, pp. 29–41, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.solmat.2018.06.024.
- [283] L. A. Escobar and W. Q. Meeker, "A Review of Accelerated Test Models," *Statist. Sci.*, vol. 21, no. 4, Nov. 2006, doi: 10.1214/088342306000000321.
- [284] A. L. Andrady, J. E. Pegram, and Y. Song, "Studies on enhanced degradable plastics. II. Weathering of enhanced photodegradable polyethylenes under marine and freshwater floating exposure," *J Environ Polym Degr*, vol. 1, no. 2, pp. 117–126, Apr. 1993, doi: 10.1007/BF01418205.
- [285] N. F. A. Biber, A. Foggo, and R. C. Thompson, "Characterising the deterioration of different plastics in air and seawater," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 141, pp. 595–602, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.marpolbul.2019.02.068.
- [286] L. Cai, J. Wang, J. Peng, Z. Wu, and X. Tan, "Observation of the degradation of three types of plastic pellets exposed to UV irradiation in three different environments," *Sci. Total Environ.*, vol. 628–629, pp. 740–747, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.02.079.
- [287] V. P. Ranjan and S. Goel, "Degradation of Low-Density Polyethylene Film Exposed to UV Radiation in Four Environments," *J. Hazard. Toxic Radioact. Waste*, vol. 23, no. 4, p. 04019015, Oct. 2019, doi: 10.1061/(ASCE)HZ.2153-5515.0000453.
- [288] C.-C. Tang, H.-I. Chen, P. Brimblecombe, and C.-L. Lee, "Textural, surface and chemical properties of polyvinyl chloride particles degraded in a simulated environment," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 133, pp. 392–401, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.marpolbul.2018.05.062.
- [289] C.-C. Tang, H.-I. Chen, P. Brimblecombe, and C.-L. Lee, "Morphology and chemical properties of polypropylene pellets degraded in simulated terrestrial and marine environments," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 149, p. 110626, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.marpolbul.2019.110626.
- [290] A. L. Andrady and J. E. Pegram, "Weathering of polystyrene foam on exposure in air and in seawater," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 42, no. 6, pp. 1589–1596, Mar. 1991, doi: 10.1002/app.1991.070420612.
- [291] T. O'Brine and R. C. Thompson, "Degradation of plastic carrier bags in the marine environment," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 60, no. 12, pp. 2279–2283, Dec. 2010, doi: 10.1016/j.marpolbul.2010.08.005.
- [292] I. Yakimets, D. Lai, and M. Guigon, "Effect of photo-oxidation cracks on behaviour of thick polypropylene samples," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 86, no. 1, pp. 59–67, Oct. 2004, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.01.013.

- [293] F. Julienne, N. Delorme, and F. Lagarde, "From macroplastics to microplastics: Role of water in the fragmentation of polyethylene," *Chemosphere*, vol. 236, p. 124409, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.124409.
- [294] A.-M. Resmeriță *et al.*, "Erosion as a possible mechanism for the decrease of size of plastic pieces floating in oceans," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 127, pp. 387–395, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.marpolbul.2017.12.025.
- [295] M. Kedzierski *et al.*, "Threat of plastic ageing in marine environment. Adsorption/desorption of micropollutants," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 127, pp. 684–694, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.marpolbul.2017.12.059.
- [296] J. Gigault, B. Pedrono, B. Maxit, and A. Ter Halle, "Marine plastic litter: the unanalyzed nano-fraction," *Environ. Sci.: Nano*, vol. 3, no. 2, pp. 346–350, 2016, doi: 10.1039/C6EN00008H.
- [297] M. Filella, "Questions of size and numbers in environmental research on microplastics: methodological and conceptual aspects," *Environ. Chem.*, vol. 12, no. 5, p. 527, 2015, doi: 10.1071/EN15012.
- [298] J. E. Weinstein, B. K. Crocker, and A. D. Gray, "From macroplastic to microplastic: Degradation of high-density polyethylene, polypropylene, and polystyrene in a salt marsh habitat: Degradation of plastic in a salt marsh habitat," *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 35, no. 7, pp. 1632–1640, Jul. 2016, doi: 10.1002/etc.3432.
- [299] N. Kalogerakis *et al.*, "Microplastics Generation: Onset of Fragmentation of Polyethylene Films in Marine Environment Mesocosms," *Front. Mar. Sci.*, vol. 4, Mar. 2017, doi: 10.3389/fmars.2017.00084.
- [300] S. Lambert and M. Wagner, "Formation of microscopic particles during the degradation of different polymers," *Chemosphere*, vol. 161, pp. 510–517, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.07.042.
- [301] S. Lambert and M. Wagner, "Characterisation of nanoplastics during the degradation of polystyrene," *Chemosphere*, vol. 145, pp. 265–268, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.11.078.
- [302] I. Efimova, M. Bagaeva, A. Bagaev, A. Kileso, and I. P. Chubarenko, "Secondary Microplastics Generation in the Sea Swash Zone With Coarse Bottom Sediments: Laboratory Experiments," *Front. Mar. Sci.*, vol. 5, p. 313, Sep. 2018, doi: 10.3389/fmars.2018.00313.
- [303] I. Chubarenko, I. Efimova, M. Bagaeva, A. Bagaev, and I. Isachenko, "On mechanical fragmentation of single-use plastics in the sea swash zone with different types of bottom sediments: Insights from laboratory experiments," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 150, p. 110726, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.marpolbul.2019.110726.
- [304] Q. Yu, X. Hu, B. Yang, G. Zhang, J. Wang, and W. Ling, "Distribution, abundance and risks of microplastics in the environment," *Chemosphere*, vol. 249, p. 126059, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126059.
- [305] D. K. A. Barnes, F. Galgani, R. C. Thompson, and M. Barlaz, "Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments," *Phil. Trans. R. Soc. B*, vol. 364, no. 1526, pp. 1985–1998, Jul. 2009, doi: 10.1098/rstb.2008.0205.
- [306] C. P. Ward, C. J. Armstrong, A. N. Walsh, J. H. Jackson, and C. M. Reddy, "Sunlight Converts Polystyrene to Carbon Dioxide and Dissolved Organic Carbon," *Environ. Sci. Technol. Lett.*, vol. 6, no. 11, pp. 669–674, Nov. 2019, doi: 10.1021/acs.estlett.9b00532.
- [307] L. Zhu, S. Zhao, T. B. Bittar, A. Stubbins, and D. Li, "Photochemical dissolution of buoyant microplastics to dissolved organic carbon: Rates and microbial impacts," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 383, p. 121065, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121065.
- [308] C. Watanabe, S. Tsuge, and H. Ohtani, "Development of new pyrolysis–GC/MS system incorporated with on-line micro-ultraviolet irradiation for rapid evaluation of photo, thermal, and oxidative degradation of polymers," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 94, no. 9, pp. 1467–1472, Sep. 2009, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.05.005.
- [309] T. Yuzawa, C. Watanabe, N. Nemoto, and H. Ohtani, "Rapid evaluation of photo, thermal and oxidative degradation of high impact polystyrene by a xenon lamp-based online ultraviolet

- irradiation-pyrolysis-GC/MS system," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 98, no. 2, pp. 671–676, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.11.005.
- [310] Y. K. Lee, C. Romera-Castillo, S. Hong, and J. Hur, "Characteristics of microplastic polymer-derived dissolved organic matter and its potential as a disinfection byproduct precursor," *Water Res.*, vol. 175, p. 115678, May 2020, doi: 10.1016/j.watres.2020.115678.
- [311] S. C. Gall and R. C. Thompson, "The impact of debris on marine life," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 92, no. 1–2, pp. 170–179, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.marpolbul.2014.12.041.
- [312] C. J. Moore, "Synthetic polymers in the marine environment: A rapidly increasing, long-term threat," *Environ. Res.*, vol. 108, no. 2, pp. 131–139, Oct. 2008, doi: 10.1016/j.envres.2008.07.025.
- [313] D. W. Laist, "Impacts of Marine Debris: Entanglement of Marine Life in Marine Debris Including a Comprehensive List of Species with Entanglement and Ingestion Records," in *Marine Debris*, J. M. Coe and D. B. Rogers, Eds. New York, NY: Springer New York, 1997, pp. 99–139. doi: 10.1007/978-1-4613-8486-1\_10.
- [314] A. D. Syakti *et al.*, "Bleaching and necrosis of staghorn coral (*Acropora formosa*) in laboratory assays: Immediate impact of LDPE microplastics," *Chemosphere*, vol. 228, pp. 528–535, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.04.156.
- [315] T. Kögel, Ø. Bjørøy, B. Toto, A. M. Bienfait, and M. Sanden, "Micro- and nanoplastic toxicity on aquatic life: Determining factors," *Sci. Total Environ.*, p. 16, 2020.
- [316] R. C. Thompson, C. J. Moore, F. S. vom Saal, and S. H. Swan, "Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends," *Phil. Trans. R. Soc. B*, vol. 364, no. 1526, pp. 2153–2166, Jul. 2009, doi: 10.1098/rstb.2009.0053.
- [317] M. A. Browne, T. Galloway, and R. Thompson, "Microplastic - an emerging contaminant of potential concern?," *Integr Environ Assess Manag*, vol. 3, no. 4, pp. 559–561, Oct. 2007, doi: 10.1002/ieam.5630030412.
- [318] M. A. Browne, A. Dissanayake, T. S. Galloway, D. M. Lowe, and R. C. Thompson, "Ingested Microscopic Plastic Translocates to the Circulatory System of the Mussel, *Mytilus edulis* (L.)," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 13, pp. 5026–5031, Jul. 2008, doi: 10.1021/es800249a.
- [319] E. J. Carpenter, S. J. Anderson, G. R. Harvey, H. P. Miklas, and B. B. Peck, "Polystyrene Spherules in Coastal Waters," *Science*, vol. 178, no. 4062, pp. 749–750, Nov. 1972, doi: 10.1126/science.178.4062.749.
- [320] R. Hofman, "The changing focus of marine mammal conservation," *Trends in Ecology & Evolution*, vol. 10, no. 11, pp. 462–465, Nov. 1995, doi: 10.1016/S0169-5347(00)89184-3.
- [321] N. A. Welden, "The environmental impacts of plastic pollution," in *Plastic Waste and Recycling*, Elsevier, 2020, pp. 195–222. doi: 10.1016/B978-0-12-817880-5.00008-6.
- [322] D. M. Fry, S. I. Fefer, and L. Sileo, "Ingestion of plastic debris by Laysan Albatrosses and Wedge-tailed Shearwaters in the Hawaiian Islands," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 18, no. 6, pp. 339–343, Jun. 1987, doi: 10.1016/S0025-326X(87)80022-X.
- [323] B. K. Dau *et al.*, "Fishing gear-related injury in California marine wildlife.," *Journal of Wildlife Diseases*, p. 8, 2009.
- [324] T. P. Good, J. A. June, M. A. Etnier, and G. Broadhurst, "Derelict fishing nets in Puget Sound and the Northwest Straits: Patterns and threats to marine fauna," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 60, no. 1, pp. 39–50, Jan. 2010, doi: 10.1016/j.marpolbul.2009.09.005.
- [325] C. W. Fowler, "Marine debris and northern fur seals: A case study," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 18, no. 6, pp. 326–335, Jun. 1987, doi: 10.1016/S0025-326X(87)80020-6.
- [326] F. Galgani *et al.*, *Marine strategy framework directive : task group 10 report*. LU: European Commission. Joint Research Centre, 2010. Accessed: Jul. 19, 2021. [Online]. Available: <https://data.europa.eu/doi/10.2788/86941>
- [327] D. Debroas, A. Mone, and A. Ter Halle, "Plastics in the North Atlantic garbage patch: A boat-microbe for hitchhikers and plastic degraders," *Sci. Total Environ.*, vol. 599–600, pp. 1222–1232, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.05.059.

- [328] A. Keswani, D. M. Oliver, T. Gutierrez, and R. S. Quilliam, "Microbial hitchhikers on marine plastic debris: Human exposure risks at bathing waters and beach environments," *Marine Environmental Research*, vol. 118, pp. 10–19, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.marenvres.2016.04.006.
- [329] C. D. Rummel, A. Jahnke, E. Gorokhova, D. Kühnel, and M. Schmitt-Jansen, "Impacts of Biofilm Formation on the Fate and Potential Effects of Microplastic in the Aquatic Environment," *Environ. Sci. Technol. Lett.*, vol. 4, no. 7, pp. 258–267, Jul. 2017, doi: 10.1021/acs.estlett.7b00164.
- [330] M. Shen *et al.*, "Micro(nano)plastics: Unignorable vectors for organisms," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 139, pp. 328–331, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.marpolbul.2019.01.004.
- [331] O. Setälä, M. Lehtiniemi, R. Coppock, and M. Cole, "Microplastics in Marine Food Webs," in *Microplastic Contamination in Aquatic Environments*, Elsevier, 2018, pp. 339–363. doi: 10.1016/B978-0-12-813747-5.00011-4.
- [332] M. G. S. Brillant and B. A. MacDonald, "Postingestive selection in the sea scallop, *Placopecten magellanicus* (Gmelin): the role of particle size and density," *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, vol. 253, no. 2, pp. 211–227, Oct. 2000, doi: 10.1016/S0022-0981(00)00258-6.
- [333] M. Oliveira, A. Ribeiro, K. Hylland, and L. Guilhermino, "Single and combined effects of microplastics and pyrene on juveniles (0+ group) of the common goby *Pomatoschistus microps* (Teleostei, Gobiidae)," *Ecological Indicators*, vol. 34, pp. 641–647, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.ecolind.2013.06.019.
- [334] D. Mazurais *et al.*, "Evaluation of the impact of polyethylene microbeads ingestion in European sea bass (*Dicentrarchus labrax*) larvae," *Marine Environmental Research*, vol. 112, pp. 78–85, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.marenvres.2015.09.009.
- [335] D. Yang, H. Shi, L. Li, J. Li, K. Jabeen, and P. Kolandhasamy, "Microplastic Pollution in Table Salts from China," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 49, no. 22, pp. 13622–13627, Nov. 2015, doi: 10.1021/acs.est.5b03163.
- [336] L. Van Cauwenberghe and C. R. Janssen, "Microplastics in bivalves cultured for human consumption," *Environmental Pollution*, vol. 193, pp. 65–70, Oct. 2014, doi: 10.1016/j.envpol.2014.06.010.
- [337] K. D. Cox, G. A. Covernton, H. L. Davies, J. F. Dower, F. Juanes, and S. E. Dudas, "Human Consumption of Microplastics," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 53, no. 12, pp. 7068–7074, Jun. 2019, doi: 10.1021/acs.est.9b01517.
- [338] B. E. Oßmann, G. Sarau, H. Holtmannspötter, M. Pischetsrieder, S. H. Christiansen, and W. Dicke, "Small-sized microplastics and pigmented particles in bottled mineral water," *Water Research*, vol. 141, pp. 307–316, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.watres.2018.05.027.
- [339] C. M. Rochman *et al.*, "Anthropogenic debris in seafood: Plastic debris and fibers from textiles in fish and bivalves sold for human consumption," *Sci. Rep.*, vol. 5, no. 1, Nov. 2015, doi: 10.1038/srep14340.
- [340] S. L. Wright and F. J. Kelly, "Plastic and Human Health: A Micro Issue?," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 51, no. 12, pp. 6634–6647, Jun. 2017, doi: 10.1021/acs.est.7b00423.
- [341] M. Revel, A. Châtel, and C. Mouneyrac, "Micro(nano)plastics: A threat to human health?," *Current Opinion in Environmental Science & Health*, vol. 1, pp. 17–23, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.coesh.2017.10.003.
- [342] O. H. Fred-Ahmadu, G. Bhagwat, I. Oluyoye, N. U. Benson, O. O. Ayejuyo, and T. Palanisami, "Interaction of chemical contaminants with microplastics: Principles and perspectives," *Sci. Total Environ.*, vol. 706, p. 135978, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.135978.
- [343] S. H. Hong, W. J. Shim, and M. Jang, "Chemicals Associated With Marine Plastic Debris and Microplastics: Analyses and Contaminant Levels," in *Microplastic Contamination in Aquatic Environments*, Elsevier, 2018, pp. 271–315. doi: 10.1016/B978-0-12-813747-5.00009-6.
- [344] V. M. León, I. García, E. González, R. Samper, V. Fernández-González, and S. Muniategui-Lorenzo, "Potential transfer of organic pollutants from littoral plastics debris to the marine

- environment," *Environ. Pollut.*, vol. 236, pp. 442–453, May 2018, doi: 10.1016/j.envpol.2018.01.114.
- [345] Y. Aminot *et al.*, "Leaching of flame-retardants from polystyrene debris: Bioaccumulation and potential effects on coral," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 151, p. 110862, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.marpolbul.2019.110862.
- [346] X. Cao *et al.*, "Occurrence of organic pollutants in plastics on beach: Stranded foams can be sources of pollutants in islands," *Sci. Total Environ.*, vol. 707, p. 136119, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.136119.
- [347] B. Eyheraguibel *et al.*, "Environmental scenarii for the degradation of oxo-polymers," *Chemosphere*, vol. 198, pp. 182–190, May 2018, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.01.153.
- [348] A. A. Koelmans, E. Besseling, and E. M. Foekema, "Leaching of plastic additives to marine organisms," *Environ. Pollut.*, vol. 187, pp. 49–54, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.envpol.2013.12.013.
- [349] B. G. Kwon, K. Koizumi, S.-Y. Chung, Y. Kodera, J.-O. Kim, and K. Saido, "Global styrene oligomers monitoring as new chemical contamination from polystyrene plastic marine pollution," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 300, pp. 359–367, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.07.039.
- [350] E. Nakashima, A. Isobe, S. Kako, T. Itai, S. Takahashi, and X. Guo, "The potential of oceanic transport and onshore leaching of additive-derived lead by marine macro-plastic debris," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 107, no. 1, pp. 333–339, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.marpolbul.2016.03.038.
- [351] T. J. Suhrhoff and B. M. Scholz-Böttcher, "Qualitative impact of salinity, UV radiation and turbulence on leaching of organic plastic additives from four common plastics — A lab experiment," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 102, no. 1, pp. 84–94, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.marpolbul.2015.11.054.
- [352] H. Luo, Y. Li, Y. Zhao, Y. Xiang, D. He, and X. Pan, "Effects of accelerated aging on characteristics, leaching, and toxicity of commercial lead chromate pigmented microplastics," *Environ. Pollut.*, vol. 257, p. 113475, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113475.
- [353] Q. Chen *et al.*, "Marine microplastics bound dioxin-like chemicals: Model explanation and risk assessment," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 364, pp. 82–90, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.10.032.
- [354] S. Coffin *et al.*, "Comparisons of analytical chemistry and biological activities of extracts from North Pacific gyre plastics with UV-treated and untreated plastics using in vitro and in vivo models," *Environment International*, vol. 121, pp. 942–954, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.envint.2018.10.012.
- [355] S. Santana-Viera, S. Montesdeoca-Esponda, Z. Sosa-Ferrera, and J. J. Santana-Rodríguez, "UV filters and UV stabilisers adsorbed in microplastic debris from beach sand," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 168, p. 112434, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.marpolbul.2021.112434.
- [356] C. M. Rochman, T. Kurobe, I. Flores, and S. J. Teh, "Early warning signs of endocrine disruption in adult fish from the ingestion of polyethylene with and without sorbed chemical pollutants from the marine environment," *Sci. Total Environ.*, vol. 493, pp. 656–661, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.06.051.
- [357] C. M. Rochman, R. L. Lewison, M. Eriksen, H. Allen, A.-M. Cook, and S. J. Teh, "Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in fish tissue may be an indicator of plastic contamination in marine habitats," *Sci. Total Environ.*, vol. 476–477, pp. 622–633, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.01.058.
- [358] D. Lithner, Å. Larsson, and G. Dave, "Environmental and health hazard ranking and assessment of plastic polymers based on chemical composition," *Sci. Total Environ.*, vol. 409, no. 18, pp. 3309–3324, Aug. 2011, doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.04.038.
- [359] C. M. Rochman, E. Hoh, T. Kurobe, and S. J. Teh, "Ingested plastic transfers hazardous chemicals to fish and induces hepatic stress," *Sci. Rep.*, vol. 3, no. 1, Dec. 2013, doi: 10.1038/srep03263.
- [360] P. P. Gandara e Silva, C. R. Nobre, P. Resaffe, C. D. S. Pereira, and F. Gusmão, "Leachate from microplastics impairs larval development in brown mussels," *Water Res.*, vol. 106, pp. 364–370, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.watres.2016.10.016.

- [361] E. R. Zettler, T. J. Mincer, and L. A. Amaral-Zettler, "Life in the 'Plastisphere': Microbial Communities on Plastic Marine Debris," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, no. 13, pp. 7137–7146, Jul. 2013, doi: 10.1021/es401288x.
- [362] K. L. Kaposi, B. Mos, B. P. Kelaher, and S. A. Dworjanyn, "Ingestion of Microplastic Has Limited Impact on a Marine Larva," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 48, no. 3, pp. 1638–1645, Feb. 2014, doi: 10.1021/es404295e.
- [363] R. J. E. Vroom, A. A. Koelmans, E. Besseling, and C. Halsband, "Aging of microplastics promotes their ingestion by marine zooplankton," *Environ. Pollut.*, vol. 231, pp. 987–996, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.envpol.2017.08.088.
- [364] Ellen MacArthur Foundation, "The new plastics economy: Rethinking the future of plastics.," *World Economic Forum*, 2016, Accessed: Dec. 20, 2021. [Online]. Available: [https://www3.weforum.org/docs/WEF\\_The\\_New\\_Plastics\\_Economy.pdf](https://www3.weforum.org/docs/WEF_The_New_Plastics_Economy.pdf)
- [365] Le Parlement Européen Et Le Conseil De L'union Européenne, "Directive (UE) 2019/ du Parlement européen et du Conseil du 5 juin 2019 relative à la réduction de l'incidence de certains produits en plastique sur l'environnement," *Journal officiel de l'Union européenne*, 2019.
- [366] Le Parlement Européen Et Le Conseil De L'union Européenne, "Directive 2008/56/CE Du Parlement Européen Et Du Conseil du 17 juin 2008 établissant un cadre d'action communautaire dans le domaine de la politique pour le milieu marin (directive-cadre «stratégie pour le milieu marin»)," *Journal officiel de l'Union européenne*, 2008. Accessed: Jul. 19, 2021. [Online]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0056&from=EN>
- [367] Pays riverains de la Méditerranée, "Convention on the protection of the Mediterranean Sea against pollution (Barcelona Convention)," *Journal officiel des Communautés européennes*, 1976. Accessed: Jul. 19, 2021. [Online]. Available: [https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/PDF/?uri=CELEX:21976A0216\(01\)&qid=1589909134040&from=EN](https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/PDF/?uri=CELEX:21976A0216(01)&qid=1589909134040&from=EN)
- [368] United Nations Environment Programme, "Policy Options to Eliminate Additional Marine Plastic Litter by 2050 under the G20 Osaka Blue Ocean Vision." International Resource Panel, 2021. [Online]. Available: 978-92-807-3870-4
- [369] D. Xanthos and T. R. Walker, "International policies to reduce plastic marine pollution from single-use plastics (plastic bags and microbeads): A review," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 118, no. 1–2, pp. 17–26, May 2017, doi: 10.1016/j.marpolbul.2017.02.048.
- [370] M. Cordier and T. Uehara, "How much innovation is needed to protect the ocean from plastic contamination?," *Sci. Total Environ.*, vol. 670, pp. 789–799, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.258.
- [371] W. W. Y. Lau *et al.*, "Evaluating scenarios toward zero plastic pollution," *Science*, p. eaba9475, Jul. 2020, doi: 10.1126/science.aba9475.
- [372] M. C. Fossi, T. Vlachogianni, F. Galgani, F. D. Innocenti, G. Zampetti, and G. Leone, "Assessing and mitigating the harmful effects of plastic pollution: the collective multi-stakeholder driven Euro-Mediterranean response," *Ocean & Coastal Management*, vol. 184, p. 105005, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.ocecoaman.2019.105005.
- [373] J. P. da Costa, "Micro- and nanoplastics in the environment: Research and policymaking," *Current Opinion in Environmental Science & Health*, vol. 1, pp. 12–16, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.coesh.2017.11.002.
- [374] A. Misund, R. Tiller, J. Canning-Clode, M. Freitas, J. O. Schmidt, and J. Javidpour, "Can we shop ourselves to a clean sea? An experimental panel approach to assess the persuasiveness of private labels as a private governance approach to microplastic pollution," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 153, p. 110927, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.marpolbul.2020.110927.
- [375] E. Kosior and I. Crescenzi, "Solutions to the plastic waste problem on land and in the oceans," in *Plastic Waste and Recycling*, Elsevier, 2020, pp. 415–446. doi: 10.1016/B978-0-12-817880-5.00016-5.

- [376] T. Elliott, H. Gillie, and A. Thomson, "European Union's plastic strategy and an impact assessment of the proposed directive on tackling single-use plastics items," in *Plastic Waste and Recycling*, Elsevier, 2020, pp. 601–633. doi: 10.1016/B978-0-12-817880-5.00024-4.
- [377] P. E. Hagen and M. P. Walls, "The Stockholm Convention On Persistent Organic Pollutants," *Natural Resources & Environment*, vol. 19, no. 4, p. 4, 2005.
- [378] S. Batool, S. A. Rashid, M. J. Maah, M. Sarfraz, and M. A. Ashraf, "Geographical distribution of persistent organic pollutants in the environment: A review," *Journal of Environmental Biology*, p. 10, 2016.
- [379] J. Jacob, "A Review of the Accumulation and Distribution of Persistent Organic Pollutants in the Environment," *IJBBB*, pp. 657–661, 2013, doi: 10.7763/IJBBB.2013.V3.297.
- [380] L. Nizzetto *et al.*, "Past, Present, and Future Controls on Levels of Persistent Organic Pollutants in the Global Environment," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, no. 17, pp. 6526–6531, Sep. 2010, doi: 10.1021/es100178f.
- [381] H. Hung *et al.*, "Temporal trends of Persistent Organic Pollutants (POPs) in arctic air: 20 years of monitoring under the Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP)," *Environmental Pollution*, vol. 217, pp. 52–61, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.envpol.2016.01.079.
- [382] I. C. Burkow and R. Kallenborn, "Sources and transport of persistent pollutants to the Arctic," *Toxicology Letters*, vol. 112–113, pp. 87–92, Mar. 2000, doi: 10.1016/S0378-4274(99)00254-4.
- [383] A. J. Jamieson, T. Malkocs, S. B. Piertney, T. Fujii, and Z. Zhang, "Bioaccumulation of persistent organic pollutants in the deepest ocean fauna," *Nature Ecology & Evolution*, vol. 1, no. 3, p. 0051, Feb. 2017, doi: 10.1038/s41559-016-0051.
- [384] Q. Qing Li, A. Loganath, Y. Seng Chong, J. Tan, and J. Philip Obbard, "Persistent Organic Pollutants and Adverse Health Effects in Humans," *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, vol. 69, no. 21, pp. 1987–2005, Dec. 2006, doi: 10.1080/15287390600751447.
- [385] O. M. L. Alharbi, A. A. Basheer, R. A. Khattab, and I. Ali, "Health and environmental effects of persistent organic pollutants," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 263, pp. 442–453, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.molliq.2018.05.029.
- [386] J. Ruzzin, D.-H. Lee, D. O. Carpenter, and D. R. Jacobs, "Reconsidering metabolic diseases: The impacts of persistent organic pollutants," *Atherosclerosis*, vol. 224, no. 1, pp. 1–3, Sep. 2012, doi: 10.1016/j.atherosclerosis.2012.02.039.
- [387] M. Bouchez, D. Blanchet, J. P. Vandecasteele, and F. Haeseler, "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Environment. Part One. Properties, Origins, Fates.," *Rev. Inst. Fr. Pét.*, vol. 51, no. 3, pp. 407–419, 1996, doi: <https://doi.org/10.2516/ogst:1996031>.
- [388] Y.-G. Ma, Y. D. Lei, H. Xiao, F. Wania, and W.-H. Wang, "Critical Review and Recommended Values for the Physical-Chemical Property Data of 15 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at 25 °C," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 55, no. 2, pp. 819–825, Feb. 2010, doi: 10.1021/je900477x.
- [389] F. Alves de Lima Ribeiro, L. Ribeiro, and C. Ferreira, "QSPR models of boiling point, octanol–water partition coefficient and retention time index of polycyclic aromatic hydrocarbons," *Journal of Molecular Structure*, vol. 663, 2003.
- [390] W. Karcher, R. J. Fordham, J. J. Dubois, P. G. J. M. Glaude, and J. a. M. Lighthart, "Spectral atlas of polycyclic aromatic compounds," Jan. 1985, Accessed: Jul. 28, 2021. [Online]. Available: <https://www.osti.gov/biblio/5398078-spectral-atlas-polycyclic-aromatic-compounds>
- [391] W. E. May, S. P. Wasik, and D. H. Freeman, "Determination of the solubility behavior of some polycyclic aromatic hydrocarbons in water," *Anal. Chem.*, vol. 50, no. 7, pp. 997–1000, Jun. 1978, doi: 10.1021/ac50029a042.
- [392] M. M. Mumtaz, J. D. George, K. W. Gold, W. Cibulas, and C. T. Derosa, "Atsdr Evaluation of Health Effects of Chemicals. Iv. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): Understanding a Complex Problem," *Toxicol Ind Health*, vol. 12, no. 6, pp. 742–971, Nov. 1996, doi: 10.1177/074823379601200601.
- [393] R. S. Pearlman, S. H. Yalkowsky, and S. Banerjee, "Water Solubilities of Polynuclear Aromatic and Heteroaromatic Compounds," *J Phys Chem Ref Data*, vol. 13, no. 2, pp. 555–562, 1984, doi: 10.1063/1.555712.

- [394] P. G.-J. de Maagd, D. T. E. M. ten Hulscher, H. van den Heuvel, A. Opperhuizen, and D. T. H. M. Sijm, "Physicochemical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons: Aqueous solubilities, n-octanol/water partition coefficients, and Henry's law constants," *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 17, no. 2, pp. 251–257, 1998, doi: <https://doi.org/10.1002/etc.5620170216>.
- [395] K. Nass, D. Lenoir, and A. Kettrup, "Calculation of the Thermodynamic Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by an Incremental Procedure," *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 34, no. 16, pp. 1735–1736, 1995, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.199517351>.
- [396] C. M. White, "Prediction of the boiling point, heat of vaporization, and vapor pressure at various temperatures for polycyclic aromatic hydrocarbons," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 31, no. 2, pp. 198–203, Apr. 1986, doi: 10.1021/je00044a020.
- [397] M. Blumer, "Polycyclic Aromatic Compounds in Nature," *Scientific American*, vol. 234, pp. 34–46, 1976, doi: 10.1038/scientificamerican0376-34.
- [398] X.-L. Fan, X.-Q. Wang, J.-T. Wang, and H.-D. Li, "Structural and electronic properties of linear and angular polycyclic aromatic hydrocarbons," *Physics Letters A*, vol. 378, no. 20, pp. 1379–1382, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.physleta.2014.03.035.
- [399] C. Genies, "Génotoxicité des hydrocarbures aromatiques polycycliques en melanges, une classe majeure de polluants atmosphériques," Université de Grenoble, 2013.
- [400] V.-H. Nguyen, L. A. Phan Thi, Q. Le, P. Singh, P. Raizada, and P. Kajitvichyanukul, "Tailored photocatalysts and revealed reaction pathways for photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water, soil and other sources," *Chemosphere*, vol. 260, p. 127529, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127529.
- [401] J. S. Miller and D. Olejnik, "Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water.," p. 11.
- [402] E. Manoli and C. Samara, "Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: sources, occurrence and analysis," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 18, no. 6, pp. 417–428, Jun. 1999, doi: 10.1016/S0165-9936(99)00111-9.
- [403] J. M. Neff, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment: Sources, Fates, and Biological Effects*. Applied Science Publishers, 1979.
- [404] R. Fourati *et al.*, "Sources and spatial distribution of dissolved aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface coastal waters of the Gulf of Gabès (Tunisia, Southern Mediterranean Sea)," *Progress in Oceanography*, vol. 163, pp. 232–247, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.pocean.2017.02.001.
- [405] M. Tobiszewski and J. Namieśnik, "PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources," *Environmental Pollution*, vol. 162, pp. 110–119, Mar. 2012, doi: 10.1016/j.envpol.2011.10.025.
- [406] M. J. Suess, "The environmental load and cycle of polycyclic aromatic hydrocarbons," *Science of The Total Environment*, vol. 6, no. 3, pp. 239–250, 1976, doi: 10.1016/0048-9697(76)90033-4.
- [407] Y. Zhang and S. Tao, "Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004," *Atmospheric Environment*, vol. 43, no. 4, pp. 812–819, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.atmosenv.2008.10.050.
- [408] K. Ravindra, R. Sokhi, and R. Vangrieken, "Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation," *Atmospheric Environment*, vol. 42, no. 13, pp. 2895–2921, Apr. 2008, doi: 10.1016/j.atmosenv.2007.12.010.
- [409] K. Slezakova, D. Castro, C. Delerue-Matos, M. da C. Alvim-Ferraz, S. Morais, and M. do C. Pereira, "Impact of vehicular traffic emissions on particulate-bound PAHs: Levels and associated health risks," *Atmospheric Research*, vol. 127, pp. 141–147, Jun. 2013, doi: 10.1016/j.atmosres.2012.06.009.
- [410] C. V. Raiyani, J. P. Jani, N. M. Desai, S. H. Shah, P. G. Shah, and S. K. Kashyap, "Assessment of indoor exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons for urban poor using various types of cooking fuels," *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 50, no. 5, May 1993, doi: 10.1007/BF00194673.

- [411] N. T. Kim Oanh, D. O. Albina, L. Ping, and X. Wang, "Emission of particulate matter and polycyclic aromatic hydrocarbons from select cookstove–fuel systems in Asia," *Biomass and Bioenergy*, vol. 28, no. 6, pp. 579–590, Jun. 2005, doi: 10.1016/j.biombioe.2005.01.003.
- [412] C. K. Li and R. M. Kamens, "The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as source signatures in receptor modeling," *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, vol. 27, no. 4, pp. 523–532, Mar. 1993, doi: 10.1016/0960-1686(93)90209-H.
- [413] D. M. Pampanin and M. O. Sydnes, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons a Constituent of Petroleum: Presence and Influence in the Aquatic Environment*. 2013.
- [414] A. El Nemr, M. M. El-Sadaawy, A. Khaled, and S. O. Draz, "Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediments of the Mediterranean: assessment and source recognition of petroleum hydrocarbons," *Environ Monit Assess*, vol. 185, no. 6, pp. 4571–4589, Jun. 2013, doi: 10.1007/s10661-012-2889-1.
- [415] J. Iqbal, E. B. Overton, and D. Gisclair, "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Louisiana Rivers and Coastal Environments: Source Fingerprinting and Forensic Analysis," *Environmental Forensics*, vol. 9, no. 1, pp. 63–74, Mar. 2008, doi: 10.1080/15275920801888301.
- [416] S. G. Wakeham, C. Schaffner, and W. Giger, "Diagenetic polycyclic aromatic hydrocarbons in Recent sediments: Structural information obtained by high performance liquid chromatography," *Physics and Chemistry of the Earth*, vol. 12, pp. 353–363, Jan. 1980, doi: 10.1016/0079-1946(79)90118-6.
- [417] P. E. T. Douben, Ed., *PAHs: An Ecotoxicological Perspective*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2003. doi: 10.1002/0470867132.ch16.
- [418] A. Katsoyiannis, E. Terzi, and Q.-Y. Cai, "On the use of PAH molecular diagnostic ratios in sewage sludge for the understanding of the PAH sources. Is this use appropriate?," *Chemosphere*, vol. 69, no. 8, pp. 1337–1339, Oct. 2007, doi: 10.1016/j.chemosphere.2007.05.084.
- [419] J. W. Readman, R. F. C. Mantoura, and M. M. Rhead, "The physico-chemical speciation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in aquatic systems," *Z. Anal. Chem.*, vol. 319, no. 2, p. 126, Jan. 1984, doi: 10.1007/BF00584673.
- [420] J. Castro-Jiménez, N. Berrojalbiz, J. Wollgast, and J. Dachs, "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Mediterranean Sea: Atmospheric occurrence, deposition and decoupling with settling fluxes in the water column," *Environmental Pollution*, vol. 166, pp. 40–47, Jul. 2012, doi: 10.1016/j.envpol.2012.03.003.
- [421] J. E. Baker and S. J. Eisenreich, "Concentrations and fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls across the air-water interface of Lake Superior," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 24, no. 3, pp. 342–352, Mar. 1990, doi: 10.1021/es00073a009.
- [422] Y.-W. Qiu, G. Zhang, G.-Q. Liu, L.-L. Guo, X.-D. Li, and O. Wai, "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the water column and sediment core of Deep Bay, South China," *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, vol. 83, no. 1, pp. 60–66, Jun. 2009, doi: 10.1016/j.ecss.2009.03.018.
- [423] R. Duran and C. Cravo-Laureau, "Role of environmental factors and microorganisms in determining the fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in the marine environment," *FEMS Microbiology Reviews*, vol. 40, no. 6, pp. 814–830, Nov. 2016, doi: 10.1093/femsre/fuw031.
- [424] Z. Jinshu, B. J. Richardson, O. Shouming, and Z. Jianhua, "Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) in marine environment of China," *Chin. J. Ocean. Limnol.*, vol. 22, no. 2, pp. 136–145, Jun. 2004, doi: 10.1007/BF02842584.
- [425] K. Naes, J. Knutzen, and L. Berglund, "Occurrence of PAH in marine organisms and sediments from smelter discharge in Norway," *Science of The Total Environment*, vol. 163, no. 1, pp. 93–106, Feb. 1995, doi: 10.1016/0048-9697(95)04490-R.
- [426] A. Cincinelli, A. M. Stortini, M. Perugini, L. Checchini, and L. Lepri, "Organic pollutants in sea-surface microlayer and aerosol in the coastal environment of Leghorn," *Marine Chemistry*, p. 22, 2001.
- [427] M. Ya, X.-H. Wang, Y. Wu, C.-X. Ye, and Y.-Y. Li, "Enrichment and partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sea surface microlayer and subsurface water along the coast of

- Xiamen Island, China," *Marine pollution bulletin*, vol. 78, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.marpolbul.2013.10.053.
- [428] R. Fuoco, S. Giannarelli, Y. Wei, C. Abete, S. Francesconi, and M. Termine, "Polychlorobiphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in the sea-surface micro-layer and the water column at Gerlache Inlet, Antarctica," *J. Environ. Monit.*, vol. 7, no. 12, p. 1313, 2005, doi: 10.1039/b507329b.
- [429] C. Lang, S. Tao, X. Wang, G. Zhang, J. Li, and J. Fu, "Seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Pearl River Delta region, China," *Atmospheric Environment*, vol. 41, no. 37, pp. 8370–8379, Dec. 2007, doi: 10.1016/j.atmosenv.2007.06.015.
- [430] H. Zhang, L. Sun, T. Sun, H. Li, and Q. Luo, "Spatial distribution and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contaminations in surface water from the Hun River, Northeast China," *Environmental monitoring and assessment*, vol. 185, Apr. 2012, doi: 10.1007/s10661-012-2644-7.
- [431] R. E. Countway, R. M. Dickhut, and E. A. Canuel, "Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) distributions and associations with organic matter in surface waters of the York River, VA Estuary," *Organic Geochemistry*, vol. 34, no. 2, pp. 209–224, Feb. 2003, doi: 10.1016/S0146-6380(02)00162-6.
- [432] Y. Chen, R. Jia, and S. Yang, "Distribution and Source of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Water Dissolved Phase, Suspended Particulate Matter and Sediment from Weihe River in Northwest China," *IJERPH*, vol. 12, no. 11, pp. 14148–14163, Nov. 2015, doi: 10.3390/ijerph121114148.
- [433] H. Shemer and K. G. Linden, "Aqueous photodegradation and toxicity of the polycyclic aromatic hydrocarbons fluorene, dibenzofuran, and dibenzothiophene," *Water Research*, vol. 41, no. 4, pp. 853–861, Feb. 2007, doi: 10.1016/j.watres.2006.11.022.
- [434] L. Wolska, A. Mechlińska, J. Rogowska, and J. Namieśnik, "Sources and Fate of PAHs and PCBs in the Marine Environment," *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 42, no. 11, pp. 1172–1189, Jun. 2012, doi: 10.1080/10643389.2011.556546.
- [435] M. P. Fasnacht and N. V. Blough, "Aqueous Photodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 36, no. 20, pp. 4364–4369, Oct. 2002, doi: 10.1021/es025603k.
- [436] U. Varanasi, *Metabolism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment*. CRC Press, 1989.
- [437] J. Shang *et al.*, "Photochemical degradation of PAHs in estuarine surface water: effects of DOM, salinity, and suspended particulate matter," *Environmental science and pollution research international*, vol. 22, Apr. 2015, doi: 10.1007/s11356-015-4543-2.
- [438] F. Gallo *et al.*, "Marine litter plastics and microplastics and their toxic chemicals components: the need for urgent preventive measures," *Environ Sci Eur*, vol. 30, no. 1, p. 13, Dec. 2018, doi: 10.1186/s12302-018-0139-z.
- [439] F. Wang, C. S. Wong, D. Chen, X. Lu, F. Wang, and E. Y. Zeng, "Interaction of toxic chemicals with microplastics: A critical review," *Water Res.*, vol. 139, pp. 208–219, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.watres.2018.04.003.
- [440] T. Allen, F. S. D. J. C. C., and P. B., "Variations in Sorption of Organochlorine Pesticides and PCBs across Six Different Plastic Polymers," *J. Environ. Toxicol. studies.*, vol. 2, no. 1, 2018, doi: 10.16966/2576-6430.109.
- [441] E. Fries and C. Zarfl, "Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to low and high density polyethylene (PE)," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 19, no. 4, pp. 1296–1304, May 2012, doi: 10.1007/s11356-011-0655-5.
- [442] T. Hüffer and T. Hofmann, "Sorption of non-polar organic compounds by micro-sized plastic particles in aqueous solution," *Environ. Pollut.*, vol. 214, pp. 194–201, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.envpol.2016.04.018.

- [443] H. Lee, W. J. Shim, and J.-H. Kwon, "Sorption capacity of plastic debris for hydrophobic organic chemicals," *Sci. Total Environ.*, vol. 470–471, pp. 1545–1552, Feb. 2014, doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.08.023.
- [444] M. Llorca, M. Farré, H. K. Karapanagioti, and D. Barceló, "Levels and fate of perfluoroalkyl substances in beached plastic pellets and sediments collected from Greece," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 87, no. 1–2, pp. 286–291, Oct. 2014, doi: 10.1016/j.marpolbul.2014.07.036.
- [445] R. M. Razanajatovo, J. Ding, S. Zhang, H. Jiang, and H. Zou, "Sorption and desorption of selected pharmaceuticals by polyethylene microplastics," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 136, pp. 516–523, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.marpolbul.2018.09.048.
- [446] K. Booij, H. E. Hofmans, C. V. Fischer, and E. M. Van Weerlee, "Temperature-Dependent Uptake Rates of Nonpolar Organic Compounds by Semipermeable Membrane Devices and Low-Density Polyethylene Membranes," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, no. 2, pp. 361–366, Jan. 2003, doi: 10.1021/es025739i.
- [447] X. Guo and J. Wang, "Sorption of antibiotics onto aged microplastics in freshwater and seawater," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 149, p. 110511, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.marpolbul.2019.110511.
- [448] X.-C. Shen, D.-C. Li, X.-F. Sima, H.-Y. Cheng, and H. Jiang, "The effects of environmental conditions on the enrichment of antibiotics on microplastics in simulated natural water column," *Environ. Res.*, vol. 166, pp. 377–383, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.envres.2018.06.034.
- [449] F. Wang, K. M. Shih, and X. Y. Li, "The partition behavior of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanesulfonamide (FOSA) on microplastics," *Chemosphere*, vol. 119, pp. 841–847, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.08.047.
- [450] A. Bakir, S. J. Rowland, and R. C. Thompson, "Competitive sorption of persistent organic pollutants onto microplastics in the marine environment," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 64, no. 12, pp. 2782–2789, Dec. 2012, doi: 10.1016/j.marpolbul.2012.09.010.
- [451] I. A. O'Connor, L. Golsteijn, and A. J. Hendriks, "Review of the partitioning of chemicals into different plastics: Consequences for the risk assessment of marine plastic debris," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 113, no. 1–2, pp. 17–24, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.marpolbul.2016.07.021.
- [452] S. Endo and A. A. Koelmans, "Sorption of Hydrophobic Organic Compounds to Plastics in the Marine Environment: Equilibrium," in *Hazardous Chemicals Associated with Plastics in the Marine Environment*, vol. 78, H. Takada and H. K. Karapanagioti, Eds. Cham: Springer International Publishing, 2016, pp. 185–204. doi: 10.1007/978-94-007-698-2\_11.
- [453] J. C. Antunes, J. G. L. Frias, A. C. Micaelo, and P. Sobral, "Resin pellets from beaches of the Portuguese coast and adsorbed persistent organic pollutants," *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, vol. 130, pp. 62–69, Sep. 2013, doi: 10.1016/j.ecss.2013.06.016.
- [454] S. Taniguchi *et al.*, "Spatial variability in persistent organic pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons found in beach-stranded pellets along the coast of the state of São Paulo, southeastern Brazil," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 106, no. 1–2, pp. 87–94, May 2016, doi: 10.1016/j.marpolbul.2016.03.024.
- [455] L. Mai, L.-J. Bao, L. Shi, L.-Y. Liu, and E. Y. Zeng, "Polycyclic aromatic hydrocarbons affiliated with microplastics in surface waters of Bohai and Huanghai Seas, China," *Environ. Pollut.*, vol. 241, pp. 834–840, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.envpol.2018.06.012.
- [456] R. Bouhroum *et al.*, "Concentrations and fingerprints of PAHs and PCBs adsorbed onto marine plastic debris from the Indonesian Cilacap coast and the North Atlantic gyre," *Regional Studies in Marine Science*, vol. 29, p. 100611, May 2019, doi: 10.1016/j.rsma.2019.100611.
- [457] V. Gómez *et al.*, "Marine plastic debris in Central Chile: Characterization and abundance of macroplastics and burden of persistent organic pollutants (POPs)," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 152, p. 110881, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.marpolbul.2019.110881.
- [458] K. Pozo *et al.*, "Persistent organic pollutants sorbed in plastic resin pellet — 'Nurdles' from coastal areas of Central Chile," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 151, p. 110786, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.marpolbul.2019.110786.

- [459] B. G. Yeo *et al.*, "POPs monitoring in Australia and New Zealand using plastic resin pellets, and International Pellet Watch as a tool for education and raising public awareness on plastic debris and POPs," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 101, no. 1, pp. 137–145, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.marpolbul.2015.11.006.
- [460] W. Zhang *et al.*, "Persistent organic pollutants carried on plastic resin pellets from two beaches in China," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 99, no. 1–2, pp. 28–34, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.marpolbul.2015.08.002.
- [461] H. Hirai *et al.*, "Organic micropollutants in marine plastics debris from the open ocean and remote and urban beaches," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 62, no. 8, pp. 1683–1692, Aug. 2011, doi: 10.1016/j.marpolbul.2011.06.004.
- [462] T. Hüffer, A.-K. Weniger, and T. Hofmann, "Sorption of organic compounds by aged polystyrene microplastic particles," *Environ. Pollut.*, vol. 236, pp. 218–225, May 2018, doi: 10.1016/j.envpol.2018.01.022.
- [463] G. Liu, Z. Zhu, Y. Yang, Y. Sun, F. Yu, and J. Ma, "Sorption behavior and mechanism of hydrophilic organic chemicals to virgin and aged microplastics in freshwater and seawater," *Environ. Pollut.*, vol. 246, pp. 26–33, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.envpol.2018.11.100.
- [464] P. Liu *et al.*, "Effect of aging on adsorption behavior of polystyrene microplastics for pharmaceuticals: Adsorption mechanism and role of aging intermediates," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 384, p. 121193, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121193.
- [465] H. K. Karapanagioti and I. Klontza, "Testing phenanthrene distribution properties of virgin plastic pellets and plastic eroded pellets found on Lesbos island beaches (Greece)," *Marine Environmental Research*, vol. 65, no. 4, pp. 283–290, May 2008, doi: 10.1016/j.marenvres.2007.11.005.
- [466] Y. Mato, T. Isobe, H. Takada, H. Kanehiro, C. Ohtake, and T. Kaminuma, "Plastic Resin Pellets as a Transport Medium for Toxic Chemicals in the Marine Environment," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 35, no. 2, pp. 318–324, Jan. 2001, doi: 10.1021/es0010498.
- [467] N. B. Hartmann *et al.*, "Microplastics as vectors for environmental contaminants: Exploring sorption, desorption, and transfer to biota: Microplastics as Contaminant Vectors: Exploring the Processes," *Integrated Environmental Assessment and Management*, vol. 13, no. 3, pp. 488–493, May 2017, doi: 10.1002/ieam.1904.
- [468] E. L. Teuten, S. J. Rowland, T. S. Galloway, and R. C. Thompson, "Potential for Plastics to Transport Hydrophobic Contaminants," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, no. 22, pp. 7759–7764, Nov. 2007, doi: 10.1021/es071737s.
- [469] C. Zarfl and M. Matthies, "Are marine plastic particles transport vectors for organic pollutants to the Arctic?," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 60, no. 10, pp. 1810–1814, Oct. 2010, doi: 10.1016/j.marpolbul.2010.05.026.
- [470] E. L. Teuten *et al.*, "Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife," *Phil. Trans. R. Soc. B*, vol. 364, no. 1526, pp. 2027–2045, Jul. 2009, doi: 10.1098/rstb.2008.0284.
- [471] Z. Wang *et al.*, "Sorption behaviors of phenanthrene on the microplastics identified in a mariculture farm in Xiangshan Bay, southeastern China," *Sci. Total Environ.*, vol. 628–629, pp. 1617–1626, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.02.146.
- [472] M. Fisner, S. Taniguchi, A. P. Majer, M. C. Bicego, and A. Turra, "Concentration and composition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in plastic pellets: Implications for small-scale diagnostic and environmental monitoring," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 76, no. 1–2, pp. 349–354, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.marpolbul.2013.09.045.
- [473] T. Gouin, N. Roche, R. Lohmann, and G. Hodges, "A Thermodynamic Approach for Assessing the Environmental Exposure of Chemicals Absorbed to Microplastic," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, no. 4, pp. 1466–1472, Feb. 2011, doi: 10.1021/es1032025.
- [474] A. Bakir, S. J. Rowland, and R. C. Thompson, "Enhanced desorption of persistent organic pollutants from microplastics under simulated physiological conditions," *Environmental Pollution*, vol. 185, pp. 16–23, Feb. 2014, doi: 10.1016/j.envpol.2013.10.007.

- [475] K. Tanaka, H. Takada, R. Yamashita, K. Mizukawa, M. Fukuwaka, and Y. Watanuki, "Accumulation of plastic-derived chemicals in tissues of seabirds ingesting marine plastics," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 69, no. 1, pp. 219–222, Apr. 2013, doi: 10.1016/j.marpolbul.2012.12.010.
- [476] C. G. Avio *et al.*, "Pollutants bioavailability and toxicological risk from microplastics to marine mussels," *Environmental Pollution*, vol. 198, pp. 211–222, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.envpol.2014.12.021.
- [477] P. Baumard, H. Budzinski, P. Garrigues, J. C. Sorbe, T. Burgeot, and J. Bellocq, "Concentrations of PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons) in various marine organisms in relation to those in sediments and to trophic level," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 36, no. 12, pp. 951–960, Dec. 1998, doi: 10.1016/S0025-326X(98)00088-5.
- [478] B. Pérez-Cadahía, B. Laffon, E. Pásaro, and J. Méndez, "Evaluation of PAH bioaccumulation and DNA damage in mussels (*Mytilus galloprovincialis*) exposed to spilled Prestige crude oil," *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, vol. 138, no. 4, pp. 453–460, Aug. 2004, doi: 10.1016/j.cca.2004.08.001.
- [479] P. Baumard *et al.*, "Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) burden of mussels (*Mytilus* sp.) in different marine environments in relation with sediment PAH contamination, and bioavailability," *Marine Environmental Research*, vol. 47, no. 5, pp. 415–439, Jun. 1999, doi: 10.1016/S0141-1136(98)00128-7.
- [480] A. Batel, F. Linti, M. Scherer, L. Erdinger, and T. Braunbeck, "Transfer of benzo[a]pyrene from microplastics to *Artemia nauplii* and further to zebrafish via a trophic food web experiment: CYP1A induction and visual tracking of persistent organic pollutants," *Environ Toxicol Chem*, vol. 35, no. 7, pp. 1656–1666, Jul. 2016, doi: 10.1002/etc.3361.
- [481] A. Batel, F. Borchert, H. Reinwald, L. Erdinger, and T. Braunbeck, "Microplastic accumulation patterns and transfer of benzo[a]pyrene to adult zebrafish (*Danio rerio*) gills and zebrafish embryos," *Environ. Pollut.*, vol. 235, pp. 918–930, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.envpol.2018.01.028.
- [482] E. Besseling, A. Wegner, E. M. Foekema, and A. A. Koelmans, "Effects of Microplastic on Fitness and PCB Bioaccumulation by the Lugworm *Arenicola marina* (L.)," *Environ. Sci. Technol.*, p. 8, 2013.
- [483] L. I. Devriese, B. De Witte, A. D. Vethaak, K. Hostens, and H. A. Leslie, "Bioaccumulation of PCBs from microplastics in Norway lobster (*Nephrops norvegicus*): An experimental study," *Chemosphere*, vol. 186, pp. 10–16, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.07.121.
- [484] I. Paul-Pont *et al.*, "Exposure of marine mussels *Mytilus* spp. to polystyrene microplastics: Toxicity and influence on fluoranthene bioaccumulation," *Environmental Pollution*, vol. 216, pp. 724–737, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.envpol.2016.06.039.
- [485] M. A. Browne, S. J. Niven, T. S. Galloway, S. J. Rowland, and R. C. Thompson, "Microplastic moves pollutants and additives to worms, reducing functions linked to health and biodiversity," *Curr Biol*, vol. 23, no. 23, pp. 2388–2392, Dec. 2013, doi: 10.1016/j.cub.2013.10.012.
- [486] S. Allen, D. Allen, K. Moss, G. Le Roux, V. R. Phoenix, and J. E. Sonke, "Examination of the ocean as a source for atmospheric microplastics," *PLoS ONE*, vol. 15, no. 5, p. e0232746, May 2020, doi: 10.1371/journal.pone.0232746.
- [487] M. Trainic *et al.*, "Airborne microplastic particles detected in the remote marine atmosphere," *Commun. Earth. Environ.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–9, Dec. 2020, doi: 10.1038/s43247-020-00061-y.
- [488] C. F. Kientzler, A. B. Arons, D. C. Blanchard, and A. H. Woodcock, "Photographic Investigation of the Projection of Droplets by Bubbles Bursting at a Water Surface," *Tellus*, vol. 6, no. 1, pp. 1–7, Feb. 1954, doi: 10.1111/j.2153-3490.1954.tb01085.x.
- [489] A. Nikolov and D. Wasan, "Air bubble bursting phenomenon at the air-water interface monitored by the piezoelectric-acoustic method," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 272, p. 101998, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.cis.2019.101998.
- [490] R. Mead-Hunter, M. M. Gumulya, A. J. C. King, and B. J. Mullins, "Ejection of Droplets from a Bursting Bubble on a Free Liquid Surface—A Dimensionless Criterion for 'Jet' Droplets," *Langmuir*, vol. 34, no. 21, pp. 6307–6313, May 2018, doi: 10.1021/acs.langmuir.8b00664.

- [491] C. F. Brasz, C. T. Bartlett, P. L. L. Walls, E. G. Flynn, Y. E. Yu, and J. C. Bird, "Minimum size for the top jet drop from a bursting bubble," *Phys. Rev. Fluids*, vol. 3, no. 7, p. 074001, Jul. 2018, doi: 10.1103/PhysRevFluids.3.074001.
- [492] S. Poulain, E. Villermaux, and L. Bourouiba, "Ageing and burst of surface bubbles," *J. Fluid Mech.*, vol. 851, pp. 636–671, Sep. 2018, doi: 10.1017/jfm.2018.471.
- [493] E. Ghabache and T. Séon, "Size of the top jet drop produced by bubble bursting," *Phys. Rev. Fluids*, vol. 1, no. 5, p. 051901, Sep. 2016, doi: 10.1103/PhysRevFluids.1.051901.
- [494] E. Ghabache, A. Antkowiak, C. Josserand, and T. Séon, "On the physics of fizziness: How bubble bursting controls droplets ejection," *Physics of Fluids*, vol. 26, no. 12, p. 121701, Dec. 2014, doi: 10.1063/1.4902820.
- [495] O. Wurl and M. Holmes, "The gelatinous nature of the sea-surface microlayer," *Marine Chemistry*, vol. 110, no. 1–2, pp. 89–97, May 2008, doi: 10.1016/j.marchem.2008.02.009.
- [496] R. Uning *et al.*, "Surfactants in the Sea Surface Microlayer, Underlying Water and Atmospheric Particles of Tropical Coastal Ecosystems," *Water Air Soil Pollut.*, vol. 229, no. 9, Sep. 2018, doi: 10.1007/s11270-018-3961-4.
- [497] S. M. Burrows, O. Ogunro, A. A. Frossard, L. M. Russell, P. J. Rasch, and S. M. Elliott, "A physically based framework for modeling the organic fractionation of sea spray aerosol from bubble film Langmuir equilibria," *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 14, no. 24, pp. 13601–13629, Dec. 2014, doi: 10.5194/acp-14-13601-2014.
- [498] X. Wang *et al.*, "The role of jet and film drops in controlling the mixing state of submicron sea spray aerosol particles," *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, vol. 114, no. 27, pp. 6978–6983, Jul. 2017, doi: 10.1073/pnas.1702420114.
- [499] C. D. O'Dowd and G. de Leeuw, "Marine aerosol production: a review of the current knowledge," *Philos. Trans. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 365, no. 1856, pp. 1753–1774, Jul. 2007, doi: 10.1098/rsta.2007.2043.
- [500] J. Zhou, K. Mopper, and U. Passow, "The role of surface-active carbohydrates in the formation of transparent exopolymer particles by bubble adsorption of seawater," *Limnol. Oceanogr.*, vol. 43, no. 8, pp. 1860–1871, Dec. 1998, doi: 10.4319/lo.1998.43.8.1860.
- [501] W. C. Keene *et al.*, "Chemical and physical characteristics of nascent aerosols produced by bursting bubbles at a model air-sea interface," *J. Geophys. Res.*, vol. 112, no. D21, p. D21202, Nov. 2007, doi: 10.1029/2007JD008464.
- [502] E. Fuentes, H. Coe, D. Green, G. de Leeuw, and G. McFiggans, "Laboratory-generated primary marine aerosol via bubble-bursting and atomization," *Atmos. Meas. Tech.*, pp. 141–162, 2010.
- [503] J. Y. Park, S. Lim, and K. Park, "Mixing State of Submicrometer Sea Spray Particles Enriched by Insoluble Species in Bubble-Bursting Experiments," *J. Atmos. Oceanic Technol.*, vol. 31, no. 1, pp. 93–104, Jan. 2014, doi: 10.1175/JTECH-D-13-00086.1.
- [504] T.-B. Robinson, H.-A. Giebel, and O. Wurl, "Riding the Plumes: Characterizing Bubble Scavenging Conditions for the Enrichment of the Sea-Surface Microlayer by Transparent Exopolymer Particles," *Atmosphere*, vol. 10, no. 8, p. 454, Aug. 2019, doi: 10.3390/atmos10080454.
- [505] I. Leifer, G. D. Leeuw, and L. H. Cohen, "Optical Measurement of Bubbles: System Design and Application," *JOURNAL OF ATMOSPHERIC AND OCEANIC TECHNOLOGY*, vol. 20, p. 16, 2003.
- [506] B. D. Johnson and R. C. Cooke, "Bubble populations and spectra in coastal waters: A photographic approach," *J. Geophys. Res.*, vol. 84, no. C7, p. 3761, 1979, doi: 10.1029/JC084iC07p03761.
- [507] G. B. Deane and M. D. Stokes, "Scale dependence of bubble creation mechanisms in breaking waves," *Nature*, vol. 418, no. 6900, pp. 839–844, Aug. 2002, doi: 10.1038/nature00967.
- [508] W. Wei, W. Xu, J. Deng, Z. Tian, and F. Zhang, "Bubble formation and scale dependence in free-surface air entrainment," *Sci Rep*, vol. 9, no. 1, p. 11008, Dec. 2019, doi: 10.1038/s41598-019-46883-5.
- [509] A. A. Frossard *et al.*, "Properties of Seawater Surfactants Associated with Primary Marine Aerosol Particles Produced by Bursting Bubbles at a Model Air–Sea Interface," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 53, no. 16, pp. 9407–9417, Aug. 2019, doi: 10.1021/acs.est.9b02637.

- [510] K. A. Prather *et al.*, "Bringing the ocean into the laboratory to probe the chemical complexity of sea spray aerosol," *PNAS*, vol. 110, no. 19, pp. 7550–7555, May 2013, doi: 10.1073/pnas.1300262110.
- [511] C. D. O'Dowd *et al.*, "Biogenically driven organic contribution to marine aerosol," *Nature*, vol. 431, no. 7009, pp. 676–680, Oct. 2004, doi: 10.1038/nature02959.
- [512] X. Wang *et al.*, "Microbial Control of Sea Spray Aerosol Composition: A Tale of Two Blooms," *ACS Cent. Sci.*, vol. 1, no. 3, pp. 124–131, Jun. 2015, doi: 10.1021/acscentsci.5b00148.
- [513] J. Y. Aller, M. R. Kuznetsova, C. J. Jahns, and P. F. Kemp, "The sea surface microlayer as a source of viral and bacterial enrichment in marine aerosols," *Journal of Aerosol Science*, vol. 36, no. 5, pp. 801–812, May 2005, doi: 10.1016/j.jaerosci.2004.10.012.
- [514] P. K. Quinn, D. B. Collins, V. H. Grassian, K. A. Prather, and T. S. Bates, "Chemistry and Related Properties of Freshly Emitted Sea Spray Aerosol," *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 10, pp. 4383–4399, May 2015, doi: 10.1021/cr500713g.
- [515] M. Claeys *et al.*, "Chemical characterisation of marine aerosol at Amsterdam Island during the austral summer of 2006–2007," *Aerosol Science*, p. 10, 2010.
- [516] G. Saliba *et al.*, "Seasonal Differences and Variability of Concentrations, Chemical Composition, and Cloud Condensation Nuclei of Marine Aerosol Over the North Atlantic," *J. Geophys. Res. Atmos.*, vol. 125, no. 19, Oct. 2020, doi: 10.1029/2020JD033145.
- [517] K. Sellegri, J. Gourdeau, J.-P. Putaud, and S. Despiou, "Chemical composition of marine aerosol in a Mediterranean coastal zone during the FETCH experiment," *Journal of Geophysical Research*, vol. 106, pp. 12023–12038, Jun. 2001, doi: 10.1029/2000JD900629.
- [518] J. Ovadnevaite *et al.*, "Submicron NE Atlantic marine aerosol chemical composition and abundance: Seasonal trends and air mass categorization: Seasonal Trends of Marine Aerosol," *J. Geophys. Res. Atmos.*, vol. 119, no. 20, p. 11,850–11,863, Oct. 2014, doi: 10.1002/2013JD021330.
- [519] E. K. Bigg and C. Leck, "The composition of fragments of bubbles bursting at the ocean surface," *J. Geophys. Res.*, vol. 113, no. D11, p. D11209, Jun. 2008, doi: 10.1029/2007JD009078.
- [520] J. A. Quinn, R. A. Steinbrook, and J. L. Anderson, "Breaking bubbles and the water-to-air transport of particulate matter," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 30, no. 9, pp. 1177–1184, Sep. 1975, doi: 10.1016/0009-2509(75)87021-7.
- [521] J. Brahney *et al.*, "Constraining the atmospheric limb of the plastic cycle," *PNAS*, vol. 118, no. 16, Apr. 2021, doi: 10.1073/pnas.2020719118.
- [522] R. Dris, J. Gasperi, M. Saad, C. Mirande, and B. Tassin, "Synthetic fibers in atmospheric fallout: A source of microplastics in the environment?," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 104, no. 1–2, pp. 290–293, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.marpolbul.2016.01.006.
- [523] R. Dris *et al.*, "A first overview of textile fibers, including microplastics, in indoor and outdoor environments," *Environ. Pollut.*, vol. 221, pp. 453–458, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.envpol.2016.12.013.
- [524] K. Liu, X. Wang, T. Fang, P. Xu, L. Zhu, and D. Li, "Source and potential risk assessment of suspended atmospheric microplastics in Shanghai," *Science of The Total Environment*, vol. 675, pp. 462–471, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.04.110.
- [525] S. Abbasi *et al.*, "Distribution and potential health impacts of microplastics and microrubbers in air and street dusts from Asaluyeh County, Iran," *Environmental Pollution*, vol. 244, pp. 153–164, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.envpol.2018.10.039.
- [526] M. Klein and E. K. Fischer, "Microplastic abundance in atmospheric deposition within the Metropolitan area of Hamburg, Germany," *Science of The Total Environment*, vol. 685, pp. 96–103, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.05.405.
- [527] R. Dris, J. Gasperi, V. Rocher, M. Saad, N. Renault, and B. Tassin, "Microplastic contamination in an urban area: a case study in Greater Paris," *Environ. Chem.*, vol. 12, no. 5, p. 592, 2015, doi: 10.1071/EN14167.

- [528] L. Cai *et al.*, "Characteristic of microplastics in the atmospheric fallout from Dongguan city, China: preliminary research and first evidence," *Environ Sci Pollut Res*, vol. 24, no. 32, pp. 24928–24935, Nov. 2017, doi: 10.1007/s11356-017-0116-x.
- [529] S. Allen *et al.*, "Atmospheric transport and deposition of microplastics in a remote mountain catchment," *Nat. Geosci.*, vol. 12, no. 5, pp. 339–344, May 2019, doi: 10.1038/s41561-019-0335-5.
- [530] M. Bergmann, S. Mützel, S. Primpke, M. B. Tekman, J. Trachsel, and G. Gerdtz, "White and wonderful? Microplastics prevail in snow from the Alps to the Arctic," *Sci. Adv.*, vol. 5, no. 8, p. eaax1157, Aug. 2019, doi: 10.1126/sciadv.aax1157.
- [531] C. Jiang *et al.*, "Microplastic pollution in the rivers of the Tibet Plateau," *Environ. Pollut.*, vol. 249, pp. 91–98, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.envpol.2019.03.022.
- [532] K. Zhang, J. Su, X. Xiong, X. Wu, C. Wu, and J. Liu, "Microplastic pollution of lakeshore sediments from remote lakes in Tibet plateau, China," *Environ. Pollut.*, vol. 219, pp. 450–455, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.envpol.2016.05.048.
- [533] J. C. Prata, "Airborne microplastics: Consequences to human health?," *Environ. Pollut.*, vol. 234, pp. 115–126, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.envpol.2017.11.043.
- [534] R. W. Obbard, "Microplastics in Polar Regions: The role of long range transport," *Current Opinion in Environmental Science & Health*, vol. 1, pp. 24–29, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.coesh.2017.10.004.
- [535] Y. Zhang, T. Gao, S. Kang, and M. Sillanpää, "Importance of atmospheric transport for microplastics deposited in remote areas," *Environ. Pollut.*, vol. 254, p. 112953, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.envpol.2019.07.121.
- [536] J. Gasperi *et al.*, "Microplastics in air: Are we breathing it in?," *Curr. Opin. Environ. Sci. Health.*, vol. 1, pp. 1–5, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.coesh.2017.10.002.
- [537] I. Manisalidis, E. Stavropoulou, A. Stavropoulos, and E. Bezirtzoglou, "Environmental and Health Impacts of Air Pollution: A Review," *Frontiers in Public Health*, vol. 8, p. 14, 2020, doi: 10.3389/fpubh.2020.00014.
- [538] D. B. Warheit *et al.*, "Potential Pulmonary Effects of Man-Made Organic Fiber (MMOF) Dusts," *Critical Reviews in Toxicology*, vol. 31, no. 6, pp. 697–736, Jan. 2001, doi: 10.1080/20014091111965.
- [539] W. L. Eschenbacher, K. Kreiss, M. D. Lougheed, G. S. Pransky, B. Day, and R. M. Castellan, "Nylon Flock–Associated Interstitial Lung Disease," *Am J Respir Crit Care Med*, vol. 159, no. 6, pp. 2003–2008, Jun. 1999, doi: 10.1164/ajrccm.159.6.9808002.
- [540] A. M. Kremer, T. M. Pal, J. S. M. Boleij, J. P. Schouten, and B. Rijcken, "Airway hyper-responsiveness and the prevalence of work-related symptoms in workers exposed to irritants," *American Journal of Industrial Medicine*, vol. 26, no. 5, pp. 655–669, 1994, doi: 10.1002/ajim.4700260508.
- [541] K. Booi; F. Smedes; I. J. Allan, "Guidelines for determining polymer-water and polymer-polymer partition coefficients of organic compounds," 2017, doi: 10.17895/ICES.PUB.3285.
- [542] C. Tietje and A. Brouder, Eds., "International Conference On Harmonisation Of Technical Requirements For Registration Of Pharmaceuticals For Human Use," in *Handbook of Transnational Economic Governance Regimes*, Brill | Nijhoff, 2010, pp. 1041–1053. doi: 10.1163/ej.9789004163300.i-1081.897.
- [543] A. P. Gray, "Polymer crystallinity determinations by DSC," *Thermochimica Acta*, vol. 1, no. 6, pp. 563–579, Dec. 1970, doi: 10.1016/0040-6031(70)80008-9.
- [544] M. Akay, "Introduction to Polymer Science and Technology," *Mustafa Akay & Ventus Publishing ApS*, no. 1st edition Bookboon, 2012.
- [545] B. Wunderlich, "Calorimetry," in *Thermal Analysis*, Elsevier, 1990, pp. 219–310. doi: 10.1016/B978-0-12-765605-2.50009-1.
- [546] B. Eyheraguibel *et al.*, "Characterization of oxidized oligomers from polyethylene films by mass spectrometry and NMR spectroscopy before and after biodegradation by a Rhodococcus

- rhodochrous strain," *Chemosphere*, vol. 184, pp. 366–374, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.05.137.
- [547] R. Guillonnet, C. Baraquet, A. Bazire, and M. Molmeret, "Multispecies Biofilm Development of Marine Bacteria Implies Complex Relationships Through Competition and Synergy and Modification of Matrix Components," *Frontiers in Microbiology*, vol. 9, p. 1960, 2018, doi: 10.3389/fmicb.2018.01960.
- [548] S. F. Rivera *et al.*, "DNA metabarcoding and microscopic analyses of sea turtles biofilms: Complementary to understand turtle behavior," *PLOS ONE*, vol. 13, no. 4, p. e0195770, Apr. 2018, doi: 10.1371/journal.pone.0195770.
- [549] M. M. Bradford, "A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding," *Anal Biochem*, vol. 72, pp. 248–254, May 1976, doi: 10.1006/abio.1976.9999.
- [550] A. Claiborne, "Catalase activity.," in *Handbook of Methods for Oxygen Radical Research*, Boca Raton: Greenwald, R.A., Ed., CRC, 1985, pp. 283–284.
- [551] C. Beauchamp and I. Fridovich, "Superoxide dismutase: Improved assays and an assay applicable to acrylamide gels," *Analytical Biochemistry*, vol. 44, no. 1, pp. 276–287, Nov. 1971, doi: 10.1016/0003-2697(71)90370-8.
- [552] W. H. Habig, M. J. Pabst, and W. B. Jakoby, "Glutathione S-transferases. The first enzymatic step in mercapturic acid formation," *J Biol Chem*, vol. 249, no. 22, pp. 7130–7139, Nov. 1974.
- [553] G. L. Ellman, K. D. Courtney, V. Andres, and R. M. Featherstone, "A new and rapid colorimetric determination of acetylcholinesterase activity," *Biochemical Pharmacology*, vol. 7, no. 2, pp. 88–95, Jul. 1961, doi: 10.1016/0006-2952(61)90145-9.
- [554] A. Khalid *et al.*, "Are bio-based and biodegradable microplastics impacting for blue mussel (*Mytilus edulis*)?," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 167, p. 112295, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.marpolbul.2021.112295.
- [555] H. Heberle, G. V. Meirelles, F. R. da Silva, G. P. Telles, and R. Minghim, "InteractiVenn: a web-based tool for the analysis of sets through Venn diagrams," *BMC Bioinformatics*, vol. 16, no. 1, p. 169, Dec. 2015, doi: 10.1186/s12859-015-0611-3.
- [556] I.-G. Chong and C.-H. Jun, "Performance of some variable selection methods when multicollinearity is present," *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 78, no. 1, pp. 103–112, Jul. 2005, doi: 10.1016/j.chemolab.2004.12.011.
- [557] G. Liebisch *et al.*, "Update on LIPID MAPS classification, nomenclature, and shorthand notation for MS-derived lipid structures," *J Lipid Res*, vol. 61, no. 12, pp. 1539–1555, Dec. 2020, doi: 10.1194/jlr.S120001025.
- [558] T. Kind, K.-H. Liu, D. Yup Lee, B. DeFelice, J. K. Meissen, and O. Fiehn, "LipidBlast - in-silico tandem mass spectrometry database for lipid identification," *Nat Methods*, vol. 10, no. 8, pp. 755–758, Aug. 2013, doi: 10.1038/nmeth.2551.
- [559] G. Liebisch *et al.*, "Shorthand notation for lipid structures derived from mass spectrometry," *J Lipid Res*, vol. 54, no. 6, pp. 1523–1530, Jun. 2013, doi: 10.1194/jlr.M033506.
- [560] G. R. Harvey and L. A. Burzell, "A simple microlayer method for small samples," *Limnology and Oceanography*, 1972, Accessed: Sep. 17, 2021. [Online]. Available: <https://aslopubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.4319/lo.1972.17.1.0156>
- [561] B. R'mili, O. L. C. Le Bihan, C. Dutouquet, O. Aguerre-Charriol, and E. Frejafon, "Particle Sampling by TEM Grid Filtration," *AS&T*, vol. 47, no. 7, pp. 767–775, Jul. 2013, doi: 10.1080/02786826.2013.789478.
- [562] C. M. Rochman, E. Hoh, B. T. Hentschel, and S. Kaye, "Long-Term Field Measurement of Sorption of Organic Contaminants to Five Types of Plastic Pellets: Implications for Plastic Marine Debris," *Environ. Sci. Technol.*, p. 130109073312009, Jan. 2013, doi: 10.1021/es303700s.
- [563] A. Martínez-Romo, R. G. Mota, J. J. S. Bernal, C. F. Reyes, and I. R. Candelas, "Effect of ultraviolet radiation in the photo-oxidation of High Density Polyethylene and Biodegradable Polyethylene films," *J. Phys.: Conf. Ser.*, vol. 582, no. 1, p. 012026, Jan. 2015, doi: 10.1088/1742-6596/582/1/012026.

- [564] P. Zapata *et al.*, "Effect of CaCO<sub>3</sub> Nanoparticles on the Mechanical and Photo-Degradation Properties of LDPE," *Molecules*, vol. 24, no. 1, p. 126, Dec. 2018, doi: 10.3390/molecules24010126.
- [565] *Handbook of UV Degradation and Stabilization*, Second Edition. Elsevier, 2015. doi: 10.1016/B978-1-927885-57-4.50010-3.
- [566] S. Endo, P. Grathwohl, and T. C. Schmidt, "Absorption or Adsorption? Insights from Molecular Probes *n*-Alkanes and Cycloalkanes into Modes of Sorption by Environmental Solid Matrices," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 11, pp. 3989–3995, Jun. 2008, doi: 10.1021/es702470g.
- [567] PerkinElmer, "Differential Scanning Calorimetry (DSC). A Beginner's Guide.," 2013. [https://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/46-74542GDE\\_DSCBeginnersGuide.pdf](https://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/46-74542GDE_DSCBeginnersGuide.pdf) (accessed Nov. 16, 2021).
- [568] P. Gabbott, *Principles and Applications of Thermal Analysis*. Blackwell Publishing Ltd., 2008. Accessed: Nov. 16, 2021. [Online]. Available: <https://www.wiley.com/en-fr/Principles+and+Applications+of+Thermal+Analysis-p-9781405131711>
- [569] O. Horodytska, A. Cabanes, and A. Fullana, "Non-intentionally added substances (NIAS) in recycled plastics," *Chemosphere*, vol. 251, p. 126373, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126373.
- [570] K. Koswig, "Surfactants," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, 2000. doi: 10.1002/14356007.a25\_747.
- [571] A. J. Chirinos Padrón and G. Aguirre, "Stabilization of high density polyethylene by *o*-hydroxybenzophenone derivatives," *European Polymer Journal*, vol. 25, no. 1, pp. 25–29, Jan. 1989, doi: 10.1016/0014-3057(89)90204-8.
- [572] T. Jiang, Z. Mao, Y. Qi, Y. Wu, and J. Zhang, "The effect of two different UV absorbers combined with antioxidants on UV resistance of HDPE," *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 32, no. 12, pp. 4915–4925, 2021, doi: 10.1002/pat.5486.
- [573] J. Li, K. Zhang, and H. Zhang, "Adsorption of antibiotics on microplastics," *Environ. Pollut.*, vol. 237, pp. 460–467, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.envpol.2018.02.050.
- [574] P. Wong-Wah-Chung, Dorchy Raphaël, Oufella Mebarek, Sldani Lilia, Raad Fadi, and Zamane Sarah, "Optimisation de méthodes d'extractions des HAP dans les micro-plastiques : Comparaison entre l'extraction par ultrasons et par agitation.," Master MAEVA finalité AEDP, Laboratoire Chimie Environnement, 2018.
- [575] C. P. Chiu, Y. S. Lin, and B. H. Chen, "Comparison of GC-MS and HPLC for overcoming matrix interferences in the analysis of PAHs in smoked food," *Chromatographia*, vol. 44, no. 9–10, pp. 497–504, May 1997, doi: 10.1007/BF02466743.
- [576] A. K. M. Kabziński, J. Cyran, and R. Juszczak, "Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water (Including Drinking Water) of Łódź," *Polish Journal of Environmental Studies*, vol. 11, no. 6, pp. 695–706, 2002.
- [577] N. C. Fladung, "Optimization of automated solid-phase extraction for quantitation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous media by high-performance liquid chromatography-UV detection," *Journal of Chromatography A*, vol. 692, no. 1–2, pp. 21–26, Feb. 1995, doi: 10.1016/0021-9673(94)01135-2.
- [578] P. W. Crozier, J. B. Plomley, and L. Matchuk, "Trace level analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface waters by solid phase extraction (SPE) and gas chromatography-ion trap mass spectrometry (GC-ITMS)," *Analyst*, vol. 126, no. 11, pp. 1974–1979, Nov. 2001, doi: 10.1039/b103723b.
- [579] O. Delhomme, E. Rieb, and M. Millet, "Solid-Phase Extraction and LC with Fluorescence Detection for Analysis of PAHs in Rainwater," *Chroma*, vol. 65, no. 3–4, pp. 163–171, Feb. 2007, doi: 10.1365/s10337-006-0144-z.
- [580] A. Kouzayha, M. Al Iskandarani, S. Mokh, A. R. Rabaa, H. Budzinski, and F. Jaber, "Optimization of a Solid-Phase Extraction Method Using Centrifugation for the Determination of 16 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 59, no. 14, pp. 7592–7600, Jul. 2011, doi: 10.1021/jf200123v.

- [581] "Solid Phase Extraction (SPE)," *US EPA*, vol. Method 3535, 1996.
- [582] "Determination of organic compounds in drinking water by liquid-solid extraction and capillary column gas chromatography/mass spectrometry.," *US EPA*, vol. Method 525.2, p. 60, 1995.
- [583] P. Oleszczuk and S. Baran, "Application of solid-phase extraction to determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge extracts," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 113, no. 1–3, pp. 237–245, Sep. 2004, doi: 10.1016/j.jhazmat.2004.06.015.
- [584] E. Martinez, M. Gros, S. Lacorte, and D. Barceló, "Simplified procedures for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediments and mussels," *Journal of Chromatography A*, vol. 1047, no. 2, pp. 181–188, Aug. 2004, doi: 10.1016/j.chroma.2004.07.003.
- [585] J. Ma, R. Xiao, J. Li, J. Yu, Y. Zhang, and L. Chen, "Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples by solid-phase extraction using multi-walled carbon nanotubes as adsorbent coupled with gas chromatography–mass spectrometry," *Journal of Chromatography A*, vol. 1217, no. 34, pp. 5462–5469, Aug. 2010, doi: 10.1016/j.chroma.2010.06.060.
- [586] S. Yao *et al.*, "The role of crystallinity and particle morphology on the sorption of dibutyl phthalate on polyethylene microplastics: Implications for the behavior of phthalate plastic additives," *Environmental Pollution*, vol. 283, p. 117393, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.envpol.2021.117393.
- [587] T. P. Rusina, F. Smedes, and J. Klanova, "Diffusion coefficients of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in polydimethylsiloxane and low-density polyethylene polymers," *J. Appl. Polym. Sci.*, p. NA-NA, 2010, doi: 10.1002/app.31704.
- [588] G. Xia and W. P. Ball, "Polanyi-Based Models for the Competitive Sorption of Low-Polarity Organic Contaminants on a Natural Sorbent," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 34, no. 7, pp. 1246–1253, Apr. 2000, doi: 10.1021/es9812453.
- [589] B. Xing, J. J. Pignatello, and B. Gigliotti, "Competitive Sorption between Atrazine and Other Organic Compounds in Soils and Model Sorbents," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 30, no. 8, pp. 2432–2440, Jul. 1996, doi: 10.1021/es950350z.
- [590] Z. Yu and W. Huang, "Competitive Sorption between 17 $\alpha$ -Ethinyl Estradiol and Naphthalene/Phenanthrene by Sediments," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 13, pp. 4878–4885, Jul. 2005, doi: 10.1021/es048558k.
- [591] D. Zhao, M. Hunter, J. J. Pignatello, and J. C. White, "Application of the dual-mode model for predicting competitive sorption equilibria and rates of polycyclic aromatic hydrocarbons in estuarine sediment suspensions," *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 21, no. 11, pp. 2276–2282, 2002, doi: 10.1002/etc.5620211104.
- [592] B. J. Eadie, N. R. Morehead, J. V. Klump, and P. F. Landrum, "Distribution of Hydrophobic Organic Compounds between Dissolved and Particulate Organic Matter in Green Bay Waters," *Journal of Great Lakes Research*, vol. 18, no. 1, pp. 91–97, Jan. 1992, doi: 10.1016/S0380-1330(92)71277-5.
- [593] J. De Bruijn, F. Busser, W. Seinen, and J. Hermens, "Determination of octanol/water partition coefficients for hydrophobic organic chemicals with the 'slow-stirring' method," *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 8, no. 6, pp. 499–512, 1989, doi: 10.1002/etc.5620080607.
- [594] Y. Choi, Y.-M. Cho, and R. G. Luthy, "Polyethylene–Water Partitioning Coefficients for Parent- and Alkylated-Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, no. 13, pp. 6943–6950, Jul. 2013, doi: 10.1021/es304566v.
- [595] F. Yu, C. Yang, Z. Zhu, X. Bai, and J. Ma, "Adsorption behavior of organic pollutants and metals on micro/nanoplastics in the aquatic environment," *Science of The Total Environment*, vol. 694, p. 133643, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.133643.
- [596] R. Bouhroum, "Extraction et analyse de contaminants organiques hydrophobes (hap et pcb) retenus par les déchets plastiques en milieu marin.," Université Des Freres Mentouri – Constantine, Algérie, 2019.

- [597] M. B. Toffolo, G. Ricci, L. Caneve, and I. Kaplan-Ashiri, "Luminescence reveals variations in local structural order of calcium carbonate polymorphs formed by different mechanisms," *Sci Rep*, vol. 9, no. 1, p. 16170, Dec. 2019, doi: 10.1038/s41598-019-52587-7.
- [598] K. Bell, J. Philp, D. Aw, and N. Christofi, "The genus *Rhodococcus* - A review," *Journal of Applied Microbiology*, vol. 85, pp. 195–210, Aug. 1998.
- [599] R. P. Rodgers, E. N. Blumer, M. R. Emmett, and A. G. Marshall, "Efficacy of Bacterial Bioremediation: Demonstration of Complete Incorporation of Hydrocarbons into Membrane Phospholipids from *Rhodococcus* Hydrocarbon Degrading Bacteria by Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 34, no. 3, pp. 535–540, Feb. 2000, doi: 10.1021/es990889n.
- [600] K. J. Malachowsky, T. J. Phelps, A. B. Teboli, D. E. Minnikin, and D. C. White, "Aerobic Mineralization of Trichloroethylene, Vinyl Chloride, and Aromatic Compounds by *Rhodococcus* Species," *Appl Environ Microbiol*, vol. 60, no. 2, pp. 542–548, Feb. 1994.
- [601] N. A. Sorkhoh, M. A. Ghannoum, A. S. Ibrahim, R. J. Stretton, and S. S. Radwan, "Crude oil and hydrocarbon-degrading strains of *Rhodococcus* rhodochrous isolated from soil and marine environments in Kuwait," *Environmental Pollution*, vol. 65, no. 1, pp. 1–17, Jan. 1990, doi: 10.1016/0269-7491(90)90162-6.
- [602] N. Iwabuchi *et al.*, "Extracellular Polysaccharides of *Rhodococcus* rhodochrous S-2 Stimulate the Degradation of Aromatic Components in Crude Oil by Indigenous Marine Bacteria," *AEM*, vol. 68, no. 5, pp. 2337–2343, May 2002, doi: 10.1128/AEM.68.5.2337-2343.2002.
- [603] S. j. Vogel, M. Tank, and N. Goodyear, "Variation in detection limits between bacterial growth phases and precision of an ATP bioluminescence system," *Letters in Applied Microbiology*, vol. 58, no. 4, pp. 370–375, 2014, doi: 10.1111/lam.12199.
- [604] C. Dussud *et al.*, "Colonization of Non-biodegradable and Biodegradable Plastics by Marine Microorganisms," *Front. Microbiol.*, vol. 9, p. 1571, Jul. 2018, doi: 10.3389/fmicb.2018.01571.
- [605] K. Djaoudi *et al.*, "Seawater copper content controls biofilm bioaccumulation and microbial community on microplastics," *Science of The Total Environment*, p. 152278, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.152278.
- [606] E. C. P. Catão *et al.*, "Shear Stress as a Major Driver of Marine Biofilm Communities in the NW Mediterranean Sea," *Front. Microbiol.*, vol. 10, p. 1768, Jul. 2019, doi: 10.3389/fmicb.2019.01768.
- [607] C. Coclet *et al.*, "Trace Metal Contamination Impacts Predicted Functions More Than Structure of Marine Prokaryotic Biofilm Communities in an Anthropized Coastal Area," *Front Microbiol*, vol. 12, p. 589948, 2021, doi: 10.3389/fmicb.2021.589948.
- [608] E. C. P. Catao, N. Gallois, F. Fay, B. Misson, and J.-F. Briand, "Metal resistance genes enrichment in marine biofilm communities selected by biocide-containing surfaces in temperate and tropical coastal environments," *Environmental Pollution*, vol. 268, p. 115835, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.envpol.2020.115835.
- [609] M. Pinto, T. M. Langer, T. Hüffer, T. Hofmann, and G. J. Herndl, "The composition of bacterial communities associated with plastic biofilms differs between different polymers and stages of biofilm succession," *PLoS ONE*, vol. 14, no. 6, p. e0217165, Jun. 2019, doi: 10.1371/journal.pone.0217165.
- [610] C. Romera-Castillo, M. Pinto, T. M. Langer, X. A. Álvarez-Salgado, and G. J. Herndl, "Dissolved organic carbon leaching from plastics stimulates microbial activity in the ocean," *Nat Commun*, vol. 9, no. 1, p. 1430, Dec. 2018, doi: 10.1038/s41467-018-03798-5.
- [611] J.-F. Briand *et al.*, "Spatio-Temporal Variations of Marine Biofilm Communities Colonizing Artificial Substrata Including Antifouling Coatings in Contrasted French Coastal Environments," *Microb Ecol*, vol. 74, no. 3, pp. 585–598, Oct. 2017, doi: 10.1007/s00248-017-0966-2.
- [612] C. H. Vane *et al.*, "Organic pollutants, heavy metals and toxicity in oil spill impacted salt marsh sediment cores, Staten Island, New York City, USA," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 151, p. 110721, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.marpolbul.2019.110721.

- [613] C. Gonçalves, M. Martins, P. Sobral, P. M. Costa, and M. H. Costa, "An assessment of the ability to ingest and excrete microplastics by filter-feeders: A case study with the Mediterranean mussel," *Environmental Pollution*, vol. 245, pp. 600–606, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.envpol.2018.11.038.
- [614] J. Li *et al.*, "Using mussel as a global bioindicator of coastal microplastic pollution," *Environmental Pollution*, vol. 244, pp. 522–533, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.envpol.2018.10.032.
- [615] A. L. Lusher, M. McHugh, and R. C. Thompson, "Occurrence of microplastics in the gastrointestinal tract of pelagic and demersal fish from the English Channel," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 67, no. 1, pp. 94–99, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.marpolbul.2012.11.028.
- [616] A. Nandi, L.-J. Yan, C. K. Jana, and N. Das, "Role of Catalase in Oxidative Stress- and Age-Associated Degenerative Diseases," *Oxid Med Cell Longev*, vol. 2019, p. 9613090, 2019, doi: 10.1155/2019/9613090.
- [617] N. Kamel, H. Attig, A. Dagnino, H. Boussetta, and M. Banni, "Increased Temperatures Affect Oxidative Stress Markers and Detoxification Response to Benzo[a]Pyrene Exposure in Mussel *Mytilus galloprovincialis*," *Arch Environ Contam Toxicol*, vol. 63, no. 4, pp. 534–543, Nov. 2012, doi: 10.1007/s00244-012-9790-3.
- [618] M. Aloísio Torres *et al.*, "Oxidative stress in the mussel *Mytella guyanensis* from polluted mangroves on Santa Catarina Island, Brazil," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 44, no. 9, pp. 923–932, Sep. 2002, doi: 10.1016/S0025-326X(02)00142-X.
- [619] G. W. Winston, D. R. Livingstone, and F. Lips, "Oxygen reduction metabolism by the digestive gland of the common marine mussel, *Mytilus edulis* L.," *Journal of Experimental Zoology*, vol. 255, no. 3, pp. 296–308, 1990, doi: 10.1002/jez.1402550307.
- [620] A. Khessiba, M. Roméo, and P. Aïssa, "Effects of some environmental parameters on catalase activity measured in the mussel (*Mytilus galloprovincialis*) exposed to lindane," *Environmental Pollution*, vol. 133, no. 2, pp. 275–281, Jan. 2005, doi: 10.1016/j.envpol.2004.05.035.
- [621] M. Dellali, M. Romeo, and P. Aïssa, "Suivi annuel de l'activité catalase chez des moules et des palourdes originaires de la lagune de Bizerte," *Oceanologica Acta*, vol. 24, no. 3, pp. 263–271, May 2001, doi: 10.1016/S0399-1784(01)01145-8.
- [622] J. Pellerin-Massicotte, "Oxidative processes as indicators of chemical stress in marine bivalves," *J Aquat Ecosyst Stress Recov*, vol. 3, no. 2, pp. 101–111, Jun. 1994, doi: 10.1007/BF00042940.
- [623] M. Revel *et al.*, "Tissue-Specific Biomarker Responses in the Blue Mussel *Mytilus* spp. Exposed to a Mixture of Microplastics at Environmentally Relevant concentrations," *Frontiers in Environmental Science*, 2019, doi: 10.3389/fenvs.2019.00033.
- [624] H. Manduzio, T. Monsinjon, C. Galap, F. Leboulenger, and B. Rocher, "Seasonal variations in antioxidant defences in blue mussels *Mytilus edulis* collected from a polluted area: major contributions in gills of an inducible isoform of Cu/Zn-superoxide dismutase and of glutathione S-transferase," *Aquatic Toxicology*, vol. 70, no. 1, pp. 83–93, Oct. 2004, doi: 10.1016/j.aquatox.2004.07.003.
- [625] I. Fridovich, "Superoxide dismutases: An adaptation to a paramagnetic gas," *Journal of Biological Chemistry*, vol. 264, no. 14, pp. 7761–7764, May 1989, doi: 10.1016/S0021-9258(18)83102-7.
- [626] F. Quiniou *et al.*, "Marine water quality assessment using transplanted oyster larvae," *Environment International*, vol. 33, no. 1, pp. 27–33, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.envint.2006.06.020.
- [627] C. Uguz, M. Iscan, A. Ergüven, B. Isgor, and I. Togan, "The bioaccumulation of nonylphenol and its adverse effect on the liver of rainbow trout (*Onchorynchus mykiss*)," *Environmental Research*, vol. 92, no. 3, pp. 262–270, Jul. 2003, doi: 10.1016/S0013-9351(03)00033-1.
- [628] S. Wang *et al.*, "Ingestion of nano/micro plastic particles by the mussel *Mytilus coruscus* is size dependent," *Chemosphere*, vol. 263, p. 127957, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127957.

- [629] S. Balamurugan, "Histopathology of the Foot, Gill and Digestive Gland Tissues of Freshwater Mussel, *Lamellidens marginalis* Exposed to Oil Effluent," *Austin Journal of Environmental Toxicology*, vol. 7, Jan. 2021, doi: 10.26420/austinjenvirotoxcol.2021.1033.
- [630] I. Benali, Z. Boutiba, D. Grandjean, L. F. de Alencastro, O. Rouane-Hacene, and N. Chèvre, "Spatial distribution and biological effects of trace metals (Cu, Zn, Pb, Cd) and organic micropollutants (PCBs, PAHs) in mussels *Mytilus galloprovincialis* along the Algerian west coast," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 115, no. 1–2, pp. 539–550, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.marpolbul.2016.12.028.
- [631] S. Pfeifer, D. Schiedek, and J. W. Dippner, "Effect of temperature and salinity on acetylcholinesterase activity, a common pollution biomarker, in *Mytilus* sp. from the south-western Baltic Sea," *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, vol. 320, no. 1, pp. 93–103, Jun. 2005, doi: 10.1016/j.jembe.2004.12.020.
- [632] M. H. Fulton and P. B. Key, "Acetylcholinesterase inhibition in estuarine fish and invertebrates as an indicator of organophosphorus insecticide exposure and effects," *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 20, no. 1, pp. 37–45, 2001, doi: 10.1002/etc.5620200104.
- [633] M. Capolupo, P. Valbonesi, and E. Fabbri, "A Comparative Assessment of the Chronic Effects of Micro- and Nano-Plastics on the Physiology of the Mediterranean Mussel *Mytilus galloprovincialis*," *Nanomaterials*, vol. 11, no. 3, Art. no. 3, Mar. 2021, doi: 10.3390/nano11030649.
- [634] M. Capolupo, K. Gunaalan, A. M. Booth, L. Sørensen, P. Valbonesi, and E. Fabbri, "The sub-lethal impact of plastic and tire rubber leachates on the Mediterranean mussel *Mytilus galloprovincialis*," *Environmental Pollution*, vol. 283, p. 117081, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.envpol.2021.117081.
- [635] W. Huang *et al.*, "Toxicity mechanisms of polystyrene microplastics in marine mussels revealed by high-coverage quantitative metabolomics using chemical isotope labeling liquid chromatography mass spectrometry," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 417, p. 126003, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.126003.
- [636] X. Jia *et al.*, "Effects of tributyltin (TBT) on enzyme activity and oxidative stress in hepatopancreas and hemolymph of small abalone, *Haliotis diversicolor supertexta*," *Chin. J. Ocean. Limnol.*, vol. 27, no. 4, pp. 816–824, Nov. 2009, doi: 10.1007/s00343-009-9222-z.
- [637] T. Pluskal, S. Castillo, A. Villar-Briones, and M. Orešič, "MZmine 2: Modular framework for processing, visualizing, and analyzing mass spectrometry-based molecular profile data," *BMC Bioinformatics*, vol. 11, no. 1, p. 395, Dec. 2010, doi: 10.1186/1471-2105-11-395.
- [638] A. Dreshchinskii and A. Engel, "Seasonal variations of the sea surface microlayer at the Boknis Eck Times Series Station (Baltic Sea)," *J. Plankton Res.*, vol. 39, no. 6, pp. 943–961, Nov. 2017, doi: 10.1093/plankt/fbx055.
- [639] Y.-J. Huang, P. Brimblecombe, C.-L. Lee, and M. T. Latif, "Surfactants in the sea-surface microlayer and sub-surface water at estuarine locations: Their concentration, distribution, enrichment, and relation to physicochemical characteristics," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 97, no. 1–2, pp. 78–84, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.marpolbul.2015.06.031.
- [640] R. N. Roslan *et al.*, "Surfactants in the sea-surface microlayer and their contribution to atmospheric aerosols around coastal areas of the Malaysian peninsula," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 60, no. 9, pp. 1584–1590, Sep. 2010, doi: 10.1016/j.marpolbul.2010.04.004.
- [641] D. C. O. Thornton, S. D. Brooks, and J. Chen, "Protein and Carbohydrate Exopolymer Particles in the Sea Surface Microlayer (SML)," *Front. Mar. Sci.*, vol. 3, Aug. 2016, doi: 10.3389/fmars.2016.00135.
- [642] T.-B. Robinson, C. Stolle, and O. Wurl, "Depth is Relative: The Importance of Depth on TEP in the NearSurface Environment," *Ocean Sci.*, vol. 15, pp. 1653–1666, Jul. 2019, doi: 10.5194/os-2019-79.
- [643] W. Brown and J. Zhao, "Adsorption of sodium dodecyl sulfate on polystyrene latex particles using dynamic light scattering and zeta potential measurements," *Macromolecules*, vol. 26, no. 11, pp. 2711–2715, May 1993, doi: 10.1021/ma00063a012.

- [644] S. F. Turner *et al.*, "Adsorption of Sodium Dodecyl Sulfate to a Polystyrene/Water Interface Studied by Neutron Reflection and Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy," *Langmuir*, vol. 15, no. 4, pp. 1017–1023, Feb. 1999, doi: 10.1021/la980199h.
- [645] G. B. Crawford and D. M. Farmer, "On the spatial distribution of ocean bubbles," *J. Geophys. Res.*, vol. 92, no. C8, p. 8231, 1987, doi: 10.1029/JC092iC08p08231.
- [646] K. Sellegri, C. D. O'Dowd, Y. J. Yoon, S. G. Jennings, and G. de Leeuw, "Surfactants and submicron sea spray generation," *J. Geophys. Res. Atmos.*, vol. 111, no. D22215, 2006, doi: <https://doi.org/10.1029/2005JD006658>.
- [647] Q. Xu *et al.*, "Effects of surfactant and electrolyte concentrations on bubble formation and stabilization," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 332, no. 1, pp. 208–214, Apr. 2009, doi: 10.1016/j.jcis.2008.12.044.

# Annexes

## Annexe 1 : Détermination des COV par TD-GC-MS

- PENF granulés

Composés	Tr	match	Surfaces			
			t <sub>0</sub>	t <sub>1000</sub>	t <sub>0</sub> /eau	t <sub>1000</sub> /eau
1-methoxy-2-propyl acetate	6,48	89%	5001520	11094869	8199213	3332652
2-pentanone	8,27	89%	3666438	6795873	8044642	-
pentanal, 3-methyl	8,88	70%	-	2648668	-	-
propanoic acid, 3-ethoxy-, ethyl ester	9,53	85%	-	1045221	-	-
1-octanol, 2,7-dimethyl-	9,85	-	-	578293	-	-
decane	10,18	91%	1596112	-	-	-
non identifie	11,20	-	-	1719743	-	-
non identifie	11,87	-	-	1440916	-	-
2-butoxyethyl acetate	12,53	88%	-	5325405	-	-
1,2-cyclopentanediol, 3-methyl-	12,78	76%	-	2695121	-	-
non identifie	12,94	-	522774	625635	-	-
1,1-dodecanediol, diacetate	13,19	74%	-	376809	-	-
undecane, 3-methyl-	15,09	86%	514731	-	-	-
dodecane	15,93	93%	13794115	-	6779992	-
tridecane, 3-methyl-	20,04	84%	1985557	-	-	-
non identifie	20,49	-	-	823994	-	-
3-acetoxydodecane	20,64	75%	-	600867	-	-
teradecane	20,64	94%	24778798	-	15459807	-
non identifie	22,37	-	-	870623	-	-
phenol, 3,5-bis(1,1-dimethyl)-	22,73	79%	-	-	-	2546943
non identifie	22,81	-	919440	-	-	-
phenol, 2,5-bis(1,1-dimethyl)-	22,87	79%	-	1755683	-	-
hexadecane, 4-mehtyl-	23,00	75%	666001	-	-	-
decane,2,4,6-trimethyl-	23,12	80%	466496	-	-	-
heptadecane, 2,6-dimethyl-	23,27	78%	381500	-	-	-
alcane non identifie	23,39	-	428739	-	-	-
octadecane, 2-mehtyl-	23,62	81%	373085	-	-	-
pentadecane,3-methyl-	23,72	82%	2428280	-	1514346	-
non identifie	24,16	-	-	737393	-	-
nonadecane	24,20	91%	19312846	-	13393114	-
2-undecen-1-ol	25,65	74%	-	3725986	-	-
heptade3cane, 3-mehtyl-	25,67	83%	766606	-	-	-
cyclohexanol,5-methyl-2-(1-methyl-1-phenylethyl)-	25,68	77%	-	-	-	-
octacosane	26,11	82%	720314	-	-	-
octadecane, 2,6-dimehtyl-	26,82	83%	1656048	-	1375234	-
heptadecane, 2,6,10,15-tetramethyl-	27,24	84%	8768651	2394882	5286289	1225157

oxalic acid, allyl octadecyl ester	28,56	86%	-	717786	-	-
non identifie	29,54	-	353229	-	-	-
heneicosane,3- methyl-	29,91	73%	2186008	1142855	1354399	-

- PENF broyats

Composés	Tr	match	Surfaces			
			t <sub>0</sub>	t <sub>1000</sub>	t <sub>0</sub> /eau	t <sub>1000</sub> /eau
1-methoxy-2-propyl acetate	6,48	89%	8214632	2823138	4417504	12513185
2-pentanone	8,27	89%	4415153	2164966	2896906	11657368
propanoic acid, 3-ethoxy-, ethyl ester	9,53	85%	-	1794886	-	-
6-heptanoic acid	11,60	80%	-	2113845	-	5420251
heptanoic acid, 2-methyl-2-butyl ester	11,77	67%	-	5507021	-	-
1,2-butanediol, 3,3-dimethyl-	12,44	69%	-	4077689	-	5420251
2,4-hexadien-1-ol	12,76	69%	-	1475888	-	5320468
7-octenoic acid	14,46	85%	-	3929276	-	-
2-octenoic acid	14,63	69%	-	5986126	-	-
9-tetradecen-1-ol,acetate	15,38	73%	-	787353	-	-
2-(prop-2-enoyloxy)pentadecane	15,66	75%	-	1899962	-	-
3-(prop-2-enoyloxy)dodecane	15,85	74%	-	1503984	-	-
dodecane	15,93	93%	13804783	519565	10640231	-
tetrahydrofuran, 2-ethyl-5-methyl-	17,09	73%	-	1908156	-	-
8-nonenoic acid	17,24	77%	-	3754700	-	-
10-tetradecen-1-ol acetate	17,39	72%	-	3467792	-	-
allyl heptanoate	17,53	78%	-	3692974	-	-
6-pentadecen-1-ol	18,06	87%	-	4622805	-	2397303
non identifie	18,24	-	-	3244623	-	2577858
alcane non identifie	19,81	-	-	2074967	-	1396131
tridecane, 3-methyl-	20,04	84%	2417678	1492630	1894155	-
1,13-teradecadiene	20,26	95%	-	6592769	-	-
11-dodecen-2-one	20,31	85%	-	1990736	-	6222960
9-hexadecen-1-ol	20,41	90%	-	5223495	-	6054762
undecanol, 2-methyl	20,46	80%	-	1112735	-	1267968
teradecane	20,64	94%	52986980	-	44597348	418983
1,13-tetradecadiene	22,16	94%	-	-	-	10051192
1-hexadecanol	22,28	92%	-	-	-	10860051
non identifie	22,37	-	-	-	-	1393397
phenol, 3,5-bis(1,1-dimethyl)-	22,73	79%	-	-	-	2172270
non identifie	22,81	-	-	-	-	2388368
hexadecane, 4-mehtyl-	23,00	75%	1985618	4354645	801691	3940821
decane,2,4,6-trimethyl-	23,12	80%	1593890	1272446	1266954	1313478
heptadecane, 2,6-dimethyl-	23,27	78%	1250716	-	933552	-
alcane non identifie	23,39	-	582334	13771353	578077	-
octadecane, 2-mehtyl-	23,62	81%	941505	12909364	1215820	536652
pentadecane,3-methyl-	23,72	82%	4809148	9919715	5601107	136508

11-hexadecen-1-ol	23,88	94%	-	-	-	9593994
3-hexadecene	23,98	90%	-	-	-	12091473
hexadecane	24,08	-	-	-	-	11059754
nonadecane	24,20	91%	21398784	1762671	40167096	-
2-undecen-1-ol	25,65	74%	-	9625252	-	4382733
heptadecane, 3-mehtyl-	25,67	83%	-	9355132	-	9368548
cyclohexanol,5-methyl-2-(1-	25,68	77%	-	-	-	7234777
methyl-1-phenylethyl)-						
alcane non identifie	25,78	-	-	1414979	-	1929721
10-heneicosene	25,86	85%	-	1774885	-	3495845
alcane non identifie	25,98	-	-	940362	-	-
octacosane	26,11	82%	-	2019001	-	1824021
octadecane, 2,6-dimehtyl-	26,82	83%	-	4223033	1939643	-
1-nonadecene	26,98	93%	-	5989999	-	-
octadecane	27,09	88%	-	-	-	-
heptadecane, 2,6,10,15-	27,24	84%	-	11434829	1186332	-
tetramethyl-						
hexadecen-1-ol	28,37	85%	-	4795842	-	5629110
oxalic acid, allyl octadecyl ester	28,56	86%	-	-	-	-
non identifie	29,54	-	-	-	-	-
heneicosane,3- methyl-	29,91	73%	-	3301632	-	2527769

- PEAd granulés

Composés	Tr	match	Surfaces			
			t <sub>0</sub>	t <sub>1000</sub>	t <sub>0</sub> /eau	t <sub>1000</sub> /eau
1-methoxy-2-propyl acetate	6,48	89%	4673217	8433704	19764010	6398336
2-pentanone	8,27	89%	2291944	4990693	13414210	-
non identifie	11,20	-	-	-	3148240	-
non identifie	12,94	-	-	-	2072999	-
dodecane	15,93	93%	10618288	-	7776525	-
tridecane, 3-methyl-	20,04	84%	1365148	-	1205104	-
teradecane	20,64	94%	18949002	-	18604516	-
non identifie	22,81	-	-	2293397	-	1710336
pentadecane,3-methyl-	23,72	82%	1819149	-	1766429	-
nonadecane	24,20	91%	17595308	-	16617968	-
heptade3cane, 3-mehtyl-	25,67	83%	470050,2	1543251	1192563	2538538
octadecane, 2-mehtyl-	26,82	83%	1865517	-	630116	-
heptadecane, 2,6,10,15-	27,24	84%	8577561	3938632	5413610	4776100
tetramethyl-						
non identifie	29,54	-	505181,3	-	-	-
heneicosane,3- methyl-	29,91	73%	2003733	2113748	1163417	1330541

- PEAd broyats

Composés	Tr	match	Surfaces			
			t <sub>0</sub>	t <sub>1000</sub>	t <sub>0</sub> /eau	t <sub>1000</sub> /eau
1-methoxy-2-propyl acetate	6,48	89%	4498844	-	6553654	10673595

2-pentanone	8,27	89%	3672964	-	4691795	9503119
dodecane	15,93	93%	21363622	-	14643011	-
tridecane, 3-methyl-	20,04	84%	6385400	-	4279983	-
teradecane	20,64	94%	62833728	-	51407752	-
non identifie	22,81	-	1186443	-	2540052	-
hexadecane, 4-mehtyl-	23,00	75%	2144213	-	498792	-
decane,2,4,6-trimethyl-	23,12	80%	1614047	-	1248941	-
heptadecane, 2,6-dimethyl-	23,27	78%	1203871	-	998027	-
alcane non identifie	23,39	-	731049	-	619868	-
octadecane, 2-mehtyl-	23,62	81%	1141362	-	1021828	-
pentadecane,3-methyl-	23,72	82%	6455890	-	5501115	-
nonadecane	24,20	91%	35179932	2393306	34687148	6822317
heptade3cane, 3-mehtyl-	25,67	83%	828780	-	740857	-
octadecane, 2,6-dimehtyl-	26,82	83%	1204469	726421	1524932	-
heptadecane, 2,6,10,15-tetramethyl-	27,24	84%	4567466	4738667	8662628	3181035
heneicosane,3- methyl-	29,91	73%	-	1337847	1957272	-

- PECr granulés

Compound	Tr	match	Surfaces			
			t <sub>0</sub>	t <sub>1000</sub>	t <sub>0</sub> /eau	t <sub>1000</sub> /eau
1-methoxy-2-propyl acetate	6,48	89%	5621478	14236475	-	-
2-pentanone	8,27	89%	3808153	8695693	-	-
non identifie	11,20	-	-	5033553	-	-
non identifie	12,94	-	-	7615233	-	-
dodecane	15,93	93%	9281524	-	-	-
tridecane, 3-methyl-	20,04	84%	1398199	-	-	-
teradecane	20,64	94%	20416076	-	4008232	-
non identifie	22,81	0%	1327118	4978840	-	-
hexadecane, 4-mehtyl-	23,00	75%	705450	-	-	-
decane,2,4,6-trimethyl-	23,12	80%	435323	-	-	-
heptadecane, 2,6-dimethyl-	23,27	78%	354521	254219	-	-
alcane non identifie	23,39	-	354040	-	-	-
octadecane, 2-mehtyl-	23,62	81%	290580	-	-	-
pentadecane,3-methyl-	23,72	82%	2352109	-	702151	-
nonadecane	24,20	91%	18860906	1297314	5420004	336222
heptade3cane, 3-mehtyl-	25,67	83%	957802	5174712	-	667551
octadecane, 2,6-dimehtyl-	26,82	83%	1242569	568718	406610	-
heptadecane, 2,6,10,15-tetramethyl-	27,24	84%	9330734	6343997	2996494	3057740
heneicosane,3- methyl-	29,91	73%	2020243	1849644	947567	1174608

- PECr broyats

Composés	Tr	match	Surface			
			t <sub>0</sub>	t <sub>1000</sub>	t <sub>0</sub> /eau	t <sub>1000</sub> /eau
1-methoxy-2-propyl acetate	6,48	89%	4011839	4223011	-	-

2-pentanone	8,27	89%	1625298	3204153	-	-
dodecane	15,93	93%	11691068	-	-	-
dodecanol	18,18	68%	-	-	-	12589402
6-tridecene	18,35	83%	-	1718200	-	-
tridecane, 3-methyl-	20,04	84%	2931547	1733306	-	-
teradecane	20,64	94%	33025844	482565	3810088	-
9-hexadecen-1-ol	22,23	82%	-	961929	-	-
1-hexadecanol	22,35	87%	-	2606031	-	-
phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-	22,76	82%	-	953728	-	-
hexadecane, 4-mehtyl-	23,00	75%	1203764	-	-	341949
2-hexyl-1-octanol	23,06	83%	-	1042995	-	-
decane,2,4,6-trimethyl-	23,12	80%	886637	-	-	-
heptadecane, 2,6-dimethyl-	23,27	78%	517777	-	-	204888
octadecane, 2-mehtyl-	23,62	81%	865025	-	-	775229
pentadecane,3-methyl-	23,72	82%	4657265	-	-	733345
nonadecane	24,20	91%	31471006	15099836	5420004	12735499
14-hexadecenal	24,44	84%	-	999375	-	-
heptadecane, 3-mehtyl-	25,67	83%	217780	-	-	6227936
heptadecane, 2,6,10,15-tetramethyl-	25,79	74%	307293	6625200	-	-
octadecane, 2-methyl-	26,07	81%	710493	-	-	-
undecane, 3,8-dimethyl-	26,40	82%	708522	-	-	-
heptadecane, 2,3-dimethyl-	26,67	86%	-	-	-	3059721
octadecane, 2,6-dimethyl-	26,82	83%	1341740	944846	-	-
heptadecane, 2,6,10,15-tetramethyl-	27,24	84%	7700374	8280814	3130099	24625256
non identifie	28,41	-	-	-	-	1519872
nonadecane, 3-methyl-	29,54	77%	-	-	-	1362896
heneicosane,3- methyl-	29,91	73%	1460513	1309708	-	7213283

- PE Cospheric

Composés	Tr	match	Surface		
			t <sub>0</sub>	t <sub>1000</sub>	t <sub>1000</sub> /eau
1-methoxy-2-propyl acetate	6,476	89%	6743918	8848533	5825859
2-pentanone	8,269	89%	2758646	5286422	3064909
decane	10,18	91%	2508477	-	-
dodecane	15,83	93%	16737307	1728398	4054516
benzene, (1,1dimethyldecyl)-	18,15	79%	2010114	1662312	1050742
tetradecane	20,55	96%	1,23E+08	21553646	37560584
benzene, (1-methyl-1-propylpentyl)-	21,41	66%	2221694	-	1084173
1,2,3,4-tetrahydro-3-isopropyl-5-methylnaphthalene	21,52	69%	4218250	-	-
(1,4-dimethylpent-2-enyl)benzene	21,78	75%	4106831	-	-
benzene, 1-(1,5-dimethylhexyl)-4-methyl-	22,16	78%	5239915	-	649274
benzene, 1-(1-mehtyl-2-propenyl)-4-(2-methylpropyl)-	22,32	73%	8042713	4494555	3970543

benzene, (1-hexyl-1-heptenyl)-	22,46	68%	5932030	-	1688173
naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-6-methyl	22,63	76%	1969834	1499564	-
hexadecane	24,09	94%	2,35E+08	62915752	95608784
benzene, (1-methyldecyl)-	24,75	73%	8141782	-	-
benzene, 1-(1-heptyldodecyl)-4-methyl-	25,07	67%	2659217		355078
heptadecane	25,63	91%	4824275	5006492	4514541
benzene, 2,6-dimethyl-1-(phenylmethyl)-	25,93	63%	458905	3920503	3871751
octadecane	27,05	94%	821948	57030964	71571712
heneicosane,3- methyl-	29,72	73%	26883348	26136418	24299906

## Annexe 2 : Identification des produits de dégradation par GC-MS

- PENF

Composés	Tr	match	Surfaces			
			PENF Granulés		PENF Broyats	
			t <sub>0</sub>	t <sub>1000</sub>	t <sub>0</sub>	t <sub>1000</sub>
Tetradecane	13,95	86%	9047771	-	5974456	-
Dodecane, 2,6,11-Trimethyl-	17,72	83%	2048439	-	1258374	-
Pentadecane	18,20	92%	8947753	-	7246145	-
Heptadecane, 3-Methyl-	20,94	84%	2463697	-	1721437	-
Undecane, 3-Methylene-	21,16	82%	447851	-	-	-
1-Docosene	21,22	85%	706290	1469338	537388	-
Eicosane	21,30	91%	5974328	4738673	7082412	1617021
7,9-Di-Tert-Butyl-1-Oxaspiro(4,5)Deca-6,9-Diene-2,8-Dione	23,09	86%	2644877	-	1750528	-
Eicosane, 2-Methyl-	23,45	85%	2270415	-	1501299	-
8-Heptadecene	23,71	85%	560981	-	379591	-
Heptadecane	23,76	90%	3422527	4796958	6176766	1033050
4-Octylbutan-4-Olide	23,92	76%	-	2605294	-	-
Heptacosane	25,06	79%	1393390	-	527138	-
Decane, 2,9-Dimethyl-	25,64	87%	1930847	-	1587906	-
Octadecane	25,90	89%	2317478	4899758	5026217	1275052
Heptacosane	27,03	82%	1068514	-	-	-
Undecane, 5-Methyl-	27,10	85%	425919	-	-	-
Docosane	27,23	64%	459142	-	-	-
Octadecane, 2-Methyl-	27,59	83%	1640825	-	1368619	-
Heptacosane	27,83	74%	1306564	-	4091738	2922253
Alcane Non Identifie	28,83	-	1748396	-	831844	-
Eicosane, 3-Methyl-	29,38	73%	1331773	-	1479841	-
Triacontane	29,61	82%	899127	4271904	3302663	1655370

- PEAd

Composés	Tr	match	Surfaces			
----------	----	-------	----------	--	--	--

			PEAd Granulés		PEAd Broyats	
			t <sub>0</sub>	t <sub>1000</sub>	t <sub>0</sub>	t <sub>1000</sub>
Tetradecane	13,95	86%	3468281	-	3469063	-
Dodecane, 2,6,11-Trimethyl-	17,72	83%	851078	-	1003142	-
Pentadecane	18,20	92%	3847528	-	4948136	398969
Heptadecane, 3-Methyl-	20,94	84%	1090190	-	1223207	-
Undecane, 3-Methylene-	21,16	82%	-	-	243914	-
1-Docosene	21,22	85%	344896	-	481959	-
Eicosane	21,30	91%	2876317	2451211	5043914	1062864
7,9-Di-Tert-Butyl-1-Oxaspiro(4,5)Deca-6,9-Diene-2,8-Dione	23,09	86%	5052765	-	17119010	-
6-Ethyl-5-Hydroxy-2,3,7-Trimethoxynaphthoquinone	23,30	88%	1090456	-	1489057	-
Eicosane, 2-Methyl-	23,45	85%	1102289	767528	1608319	863272
8-Heptadecene	23,71	85%	-	-	269101	2424865
Heptadecane	23,76	90%	1602172	2413988	4506196	-
Heptacosane	25,06	79%	388766	-	-	-
Decane, 2,9-Dimethyl-	25,64	87%	1199058	1647198	1168030	719771
Octadecane	25,90	89%	919742	1302774	3571528	2255283
Heptacosane	27,03	82%	618217	839984	-	325953
Undecane, 5-Methyl-	27,10	85%	-	-	-	-
Docosane	27,23	64%	-	-	-	-
Octadecane, 2-Methyl-	27,59	83%	637587	1036609	1343872	915558
Heptacosane	27,83	74%	623560	842433	2928134	1924796
Alcane Non Identifie	28,83	-	1143136	481732	1302902	-
Eicosane, 3-Methyl-	29,38	73%	590978	1017291	1078269	1026999
Triacontane	29,61	82%	339837	394362	2530845	1380929

- PECr

Composés	Tr	match	Surfaces			
			PECr Granulés		PECr Broyats	
			t <sub>0</sub>	t <sub>1000</sub>	t <sub>0</sub>	t <sub>1000</sub>
Tetradecane	13,95	86%	2678090	-	2253135	-
Non Identifie	-	-	-	693773	-	-
Dodecane, 2,6,11-Trimethyl-	17,72	83%	610167	-	503058	-
Octan-2-One, 3,6-Dimethyl-	18,08	-	-	935863	-	-
Pentadecane	18,2	92%	3232292	759203	3085010	535773
3-Methyl-2-(3-Methylpentyl)-3-Buten-1-Ol	70%	-	776126	-	-	-
1,8-Nonadien-3-Ol		67%	-	1321912	-	-
Alcane Non Identifie		-	-	1248300	-	-
Heptadecane, 3-Methyl-	20,94	84%	768832	-	813758	-
Undecane, 3-Methylene-	21,16	82%	-	-	-	-
1-Docosene	21,22	85%	-	-	255895	335791
Eicosane	21,30	91%	2430081	-	3194508	1617021
4-Nonenal	22,43	74%	-	288497	-	-
Octan-2-One, 3,6-Dimethyl-	22,50	72%	-	523615	-	-
11-Octadecenal	22,60	64%	-	804359	-	-

2-(1,1-Dimethyl)-5-Oxohexanal	22,67	68%	-	637468	-	-
7,9-Di-Tert-Butyl-1-Oxaspiro(4,5)Deca-6,9-Diene-2,8-Dione	23,09	86%	3315899	-	4378448	-
6-Ethyl-5-Hydroxy-2,3,7-Trimethoxynaphthoquinone	23,30	88%	787112	-	772473	-
Eicosane, 2-Methyl-	23,45	85%	747499	727777	688110	638987
8-Heptadecene	23,71	85%	-	390460	269741	1033050
Heptadecane	23,76	90%	1600977	3298038	2982190	-
Heptacosane	25,06	79%	-	-	-	-
Decane, 2,9-Dimethyl-	25,64	87%	919619	719474	951118	-
Octadecane	25,90	89%	956165	2207560	2428257	1275052
Alcane Non Identifie	26,22	-	-	478206	-	-
Heptacosane	27,03	82%	-	-	-	-
Undecane, 5-Methyl-	27,10	85%	-	-	-	-
Docosane	27,23	64%	-	-	-	261431
Octadecane, 2-Methyl-	27,59	83%	681609	-	677857	-
Heptacosane	27,83	74%	536537	2189776	2091707	1321256
Alcane Non Identifie	28,83	-	-	-	-	-
Eicosane, 3-Methyl-	29,38	73%	768390	-	724148	456643
Triacontane	29,61	82%	626835	1469529	1691909	1655370

- PE Cospheric

Composés	Tr	match	Surfaces	
			PE Cosph	
			t0	t1000
Tetradecane	13,95	86%	3889364	-
Pentadecane	18,19	92%	8822483	-
Pyrimidine, 4-Cyclopropyl-	19,62	88%	397481,9	-
Alcane Non Identifie	20,39	-	234967,3	-
3-Ethyl-3-Methylheptane	20,92	84%	487035,8	-
Eicosane	21,28	91%	11503959	2086983
Heptadecane	23,76	90%	12068403	9368601
9-Octadecenamide	24,80	61%	404440,8	2374548
Octadecane	25,90	89%	11081941	12381433
9-Octadecenamide	25,95	78%	3770176	3433943
Dodecanamide	26,11	81%	4852752	9363396
1-Nonadecene	26,83	89%	-	2350093
Heptacosane	27,83	74%	9206584	11854775
13-Docosenamide	27,85	76%	1,93E+08	1,85E+08
Triacontane	29,58	89%	7295785	11920031
alcane non identifie	31,23	-	5711021	10052487
alcane non identifie	31,56	-	3959576	-
alcane non identifie	31,64	-	3230272	-
alcane non identifie	31,75	-	3153749	-
alcane non identifie	32,78	-	5623133	7424436
alcane non identifie	34,71	-	4619429	5574047

## Annexe 3 : Sorption et désorption des HAP sur les microplastiques

Les concentrations des HAP indépendants dans le PE, dans l'eau et sur les parois de la bouteilles des diverses conditions ainsi que les bilans de masse.

Concentrations des HAP dans le PE pour n = 6

Concentrations des HAP dans l'eau pour n = 2

Quantité des HAP sur les parois des bouteilles n = 2

t<sub>0</sub> : à l'obscurité

t<sub>1000</sub> : exposés aux UV pendant 1000 heures en SEPAP 12/24

n.q. : non quantifié

n.d. : non détecté

$\sigma$  : écart-type

L-HAP : HAP légers (Phe et Fla)

H-HAP : HAP lourds (BaA et BaP)

- PENF granulés

			Sorption						Désorption					
			Phe	Fla	BaA	BaP	L-HAP	H-HAP	Phe	Fla	BaA	BaP	L-HAP	H-HAP
PENF Granulés t <sub>0</sub>	PE	ng/g	1043	1114	520	417	2157	937	913	1074	484	301	1986	785
		σ	18	6	11	18	25	29	18	34	23	105	53	129
	Eau	ng/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-	36	19	16	18	55	34
		σ	-	-	-	-	-	-	3	1	2	3	4	5
	Paroi	ng	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-	n.d.	n.d.	15	26	0	41
		σ	-	-	-	-	-	-	-	-	3	5	0	8
Bilan	%	110%	117%	109%	88%			98%	102%	112%	107%			
PENF Granulés t <sub>1000</sub>	PE	ng/g	414	308	122	55	722	177	297	186	48	17	484	65
		σ	2	10	6	5	13	11	21	10	2	0	31	2
	Eau	ng/L	117	315	33	9	432	42	39	31	16	11	70	27
		σ	12	27	4	3	39	7	7	3	2	4	10	6
	Paroi	ng	468	275	263	451	743	714	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	-	-
		σ	58	31	34	41	89	75	-	-	-	-	-	-
	Bilan	%	105%	93%	88%	108%			102%	92%	81%	93%		

- PENF broyats

			Sorption						Désorption					
			Phe	Fla	BaA	BaP	L-HAP	H-HAP	Phe	Fla	BaA	BaP	L-HAP	H-HAP
PENF Broyats t <sub>0</sub>	PE	ng/g	776	897	450	449	1673	899	619	811	371	345	1430	716
		σ	40	38	6	8	79	14	12	39	8	4	52	12
	Eau	ng/L	57	64	14	n.d.	121	14	29	11	13	9	40	22
		σ	6	11	2	-	17	2	4	2	3	2	6	5
	Paroi	ng	58	15	7	24	73	31	7	12	8	20	19	28
		σ	18	7	3	7	25	10	2	5	3	11	7	14
Bilan	%	94%	102%	99%	100%			95%	99%	98%	98%			
PENF Broyats t <sub>1000</sub>	PE	ng/g	786	877	421	349	1663	770	228	275	56	46	503	102
		σ	157	165	76	80	322	155	40	41	1	2	81	3
	Eau	ng/L	86	51	17	9	137	26	97	84	14	9	181	23
		σ	13	11	2	1	24	3	8	4	2	1	12	3
	Paroi	ng	59	26	13	29	85	42	90	107	85	92	65	177
		σ	7	5	2	3	12	5	11	9	6	8	6	14
Bilan	%	98%	100%	95%	81%			106%	102%	91%	109%			

- PEAd granulés

			Sorption						Désorption					
			Phe	Fla	BaA	BaP	L-HAP	H-HAP	Phe	Fla	BaA	BaP	L-HAP	H-HAP
PEAd Granulés t <sub>0</sub>	PE	ng/g	1023	1077	462	445	2100	907	921	1107	525	518	2029	1043
		σ	29	29	15	38	58	52	6	6	11	10	12	20
	Eau	ng/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
		σ					-	-					-	-
	Paroi	ng σ	n.d. n.d.	n.d. n.d.	n.d. n.d.	n.d. n.d.	- -	- -	n.d. n.d.	n.d. n.d.	n.d. n.d.	n.d. n.d.	- -	- -
Bilan	%	108%	113%	97%	94%			90%	103%	114%	116%			
PEAd Granulés t <sub>1000</sub>	PE	ng/g	978	1048	473	479	2026	953	872	1063	500	503	1936	1003
		σ	13	14	3	9	27	12	8	38	21	16	46	38
	Eau	ng/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
		σ					-	-					-	-
	Paroi	ng σ	n.d. n.d.	n.d. n.d.	n.d. n.d.	n.d. n.d.	- -	- -	n.d. n.d.	n.d. n.d.	n.d. n.d.	n.d. n.d.	- -	- -
Bilan	%	103%	110%	100%	101%			89%	101%	106%	105%			

- PEAd broyats

			Sorption						Désorption					
			Phe	Fla	BaA	BaP	L-HAP	H-HAP	Phe	Fla	BaA	BaP	L-HAP	H-HAP
PEAd Broyats t <sub>0</sub>	PE	ng/g	758	798	357	370	1556	728	692	812	384	396	1503	780
		σ	11	35	5	15	46	20	26	114	28	46	140	75
	Eau	ng/L	146	69	56	28	215	84	n.q.	n.q.	n.d.	n.d.	-	-
		σ	15	9	6	2	24	8					-	-
	Paroi	ng	39	58	56	70	97	126	n.q.	n.q.	n.d.	n.d.	-	-
		σ	8	16	23	31	24	54					-	-
Bilan	%	98%	97%	98%	98%			91%	102%	107%	107%			
PEAd Broyats t <sub>1000</sub>	PE	ng/g	846	897	399	397	1742	796	739	915	407	372	1654	779
		σ	33	38	12	24	71	36	34	30	18	32	65	50
	Eau	ng/L	62	26	22	16	88	38	n.q.	n.q.	n.d.	n.d.	-	-
		σ	3	2	3	1	5	4					-	-
	Paroi	ng	37	23	31	43	60	74	n.q.	n.q.	n.d.	n.d.	-	-
		σ	1	4	9	12	5	21					-	-
Bilan	%	99%	99%	95%	96%			87%	102%	102%	94%			

- PECr granulés

			Sorption						Désorption					
			Phe	Fla	BaA	BaP	L-HAP	H-HAP	Phe	Fla	BaA	BaP	L-HAP	H-HAP
PECr Granulés t <sub>0</sub>	PE	ng/g	872	996	499	414	1869	914	712	893	458	527	1604	985
		σ	38	19	4	12	57	16	39	5	2	3	44	5
	Eau	ng/L	47	35	n.q.	n.q.	82	-	n.q.	n.q.	n.d.	n.d.	-	-
		σ	6	3			9	-					-	-
	Paroi	ng	43	21	n.d.	n.q.	64	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
		σ	16	12			28	-					-	-
Bilan	%	101%	111%	105%	87%			82%	90%	92%	127%			
PECr Granulés t <sub>1000</sub>	PE	ng/g	848	938	445	366	1786	811	652	779	378	384	1431	762
		σ	34	55	27	32	89	58	44	51	22	24	95	46
	Eau	ng/L	71	33	15	n.q.	104	15	n.q.	n.q.	n.d.	n.d.	-	-
		σ	7	5	2		12	2					-	-
	Paroi	ng	33	13	17	41	46	58	n.d.	n.d.	n.q.	n.d.	-	-
		σ	12	3	2	6	15	8					-	-
Bilan	%	100%	103%	100%	86%			77%	83%	85%	105%			

- PECr broyats

			Sorption						Désorption					
			Phe	Fla	BaA	BaP	L-HAP	H-HAP	Phe	Fla	BaA	BaP	L-HAP	H-HAP
PECr Broyats t <sub>0</sub>	PE	ng/g	830	969	553	473	1799	1025	714	898	458	515	1612	973
		σ	40	43	39	62	83	101	11	28	10	39	39	49
	Eau	ng/L	98	43	n.q.	n.q.	141	-	n.q.	n.q.	n.q.	n.d.	-	-
		σ	7	5			12	-					-	-
	Paroi	ng	15	n.d.	n.d.	n.q.	15	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
		σ	2				2	-					-	-
Bilan	%	99%	106%	116%	100%			86%	93%	83%	109%			
PECr Broyats t <sub>1000</sub>	PE	ng/g	827	931	502	419	1758	921	718	861	396	380	1579	776
		σ	22	46	58	90	68	149	1	10	1	35	11	36
	Eau	ng/L	94	38	11		132	11	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	-	-
		σ	8	3	2		11	2					-	-
	Paroi	ng	14	10	6	36	24	42	n.d.	n.d.	n.q.	n.d.	-	-
		σ	4	3	2	11	7	13					-	-
	Bilan	%	98%	103%	109%	96%			87%	93%	79%	91%		

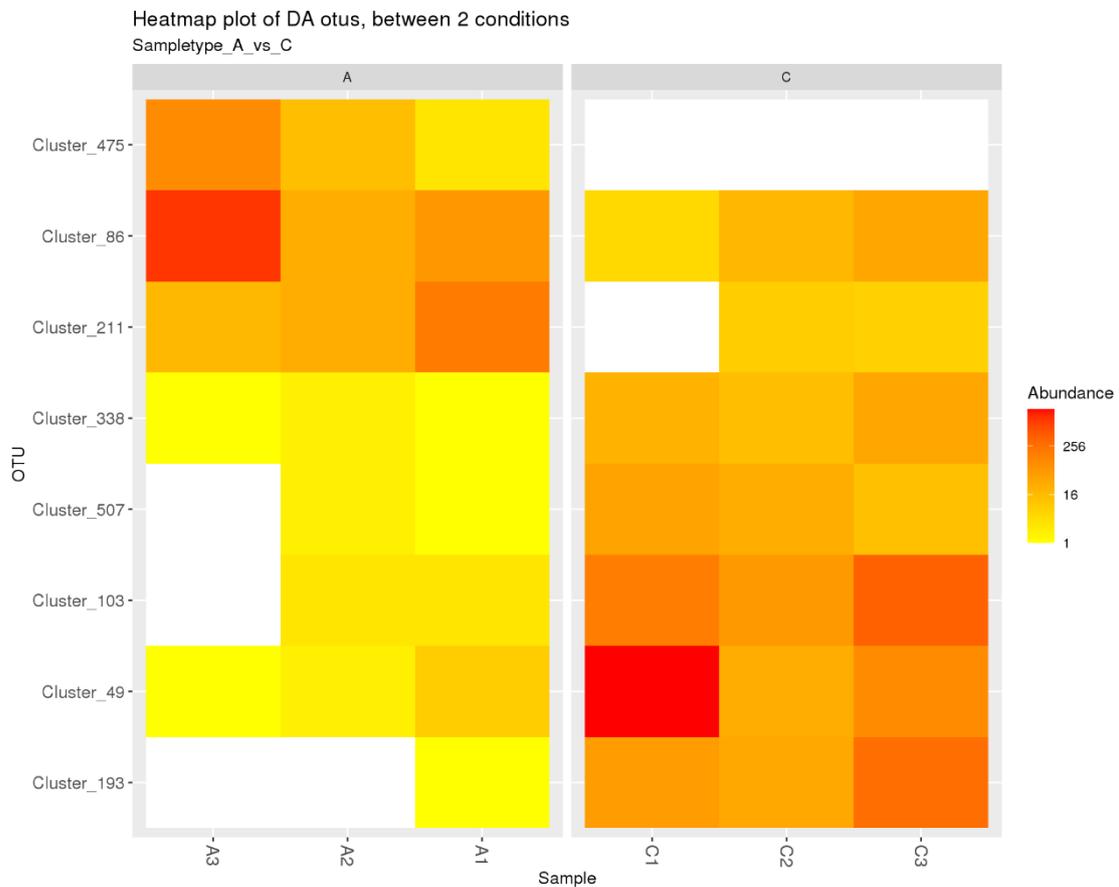
- PE Cospheric

			Sorption					Désorption						
			Phe	Fla	BaA	BaP	L-HAP	H-HAP	Phe	Fla	BaA	BaP	L-HAP	H-HAP
PE Cosph t <sub>0</sub>	PE	ng/g	319	601	415	484	919	899	180	343	290	352	524	642
		σ	14	19	14	19	34	34	9	11	6	3	20	9
	Eau	ng/L	324	317	18	16	641	34	38	58	12	7	96	19
		σ	47	30	2	1	77	3	7	3	2	1	10	3
	Paroi	ng	175	41	27	10	216	37	5	7	19	29	12	48
		σ	18	11	3	1	29	4	1	5	2	7	6	9
Bilan	%	84%	99%	97%	107%			100%	92%	94%	97%			
PE Cosph t <sub>1000</sub>	PE	ng/g	507	686	428	505	1193	933	365	570	395	455	935	849
		σ	15	45	8	11	60	19	12	9	4	42	21	46
	Eau	ng/L	245	135	17	n.q.	380	17	28	14	n.q.	n.d.	42	0
		σ	22	15	2		37	2	4	2			6	0
	Paroi	ng	169	45	n.q.	12	214	12	11	7	12	8	18	20
		σ	15	10		6	25	6	2	2	2	2	4	4
Bilan	%	96%	90%	93%	109%			97%	93%	102%	95%			

## Annexe 4 : Analyse discriminante de type Deseq2 pour les procaryotes

- PENF (C) vs. PEAd (A)

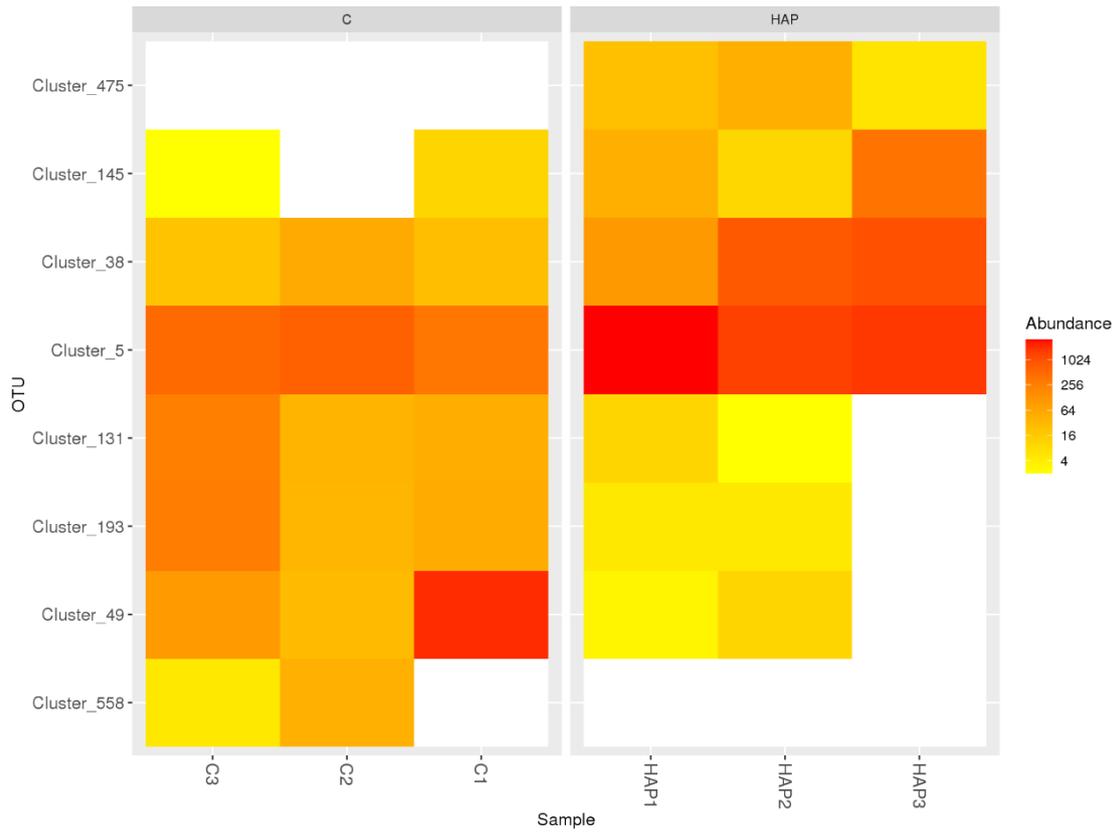
OTU	log2FoldChange	Order	Family	Genus	Species
Cluster_193	-8.49146	Enterobacterales	Alteromonadaceae	Alteromonas	Alteromonas genovensis
Cluster_49	-7.6052	Enterobacterales	Alteromonadaceae	Alteromonas	unknown species
Cluster_103	-6.80388	Enterobacterales	Alteromonadaceae	Alteromonas	bacterium RFB E10
Cluster_475	7.81997	Pseudomonadales	Nitriocolaceae	unknown genus	unknown species
Cluster_507	-4.75951	Rhodobacterales	Rhodobacteraceae	unknown genus	unknown species
Cluster_86	4.36287	Chitinophagales	unknown family	unknown genus	unknown species
Cluster_211	3.97572	Chitinophagales	Saprospiraceae	Lewinella	unknown species
Cluster_338	-4.22458	Flavobacteriales	Flavobacteriaceae	Formosa	Formosa sp.



- PENF (C) vs. PE-HAP (HAP)

OTU	log2FoldChange	Order	Family	Genus	Species
Cluster_38	4.57868	Flavobacteriales	Flavobacteriaceae	Aurantivirga	unknown species
Cluster_5	2.32236	Flavobacteriales	Flavobacteriaceae	Polaribacter	Polaribacter sp.
Cluster_131	-4.60181	Bdellovibrionales	Bdellovibrionaceae	OM27 clade	unknown species
Cluster_49	-7.09059	Enterobacterales	Alteromonadaceae	Alteromonas	unknown species
Cluster_193	-5.08786	Enterobacterales	Alteromonadaceae	Alteromonas	Alteromonas genovensis
Cluster_475	7.38129	Pseudomonadales	Nitriocolaceae	unknown genus	unknown species
Cluster_558	-20.2581	F9P41300-M23	unknown family	unknown genus	unknown species
Cluster_145	5.49919	Chitinophagales	unknown family	unknown genus	unknown species

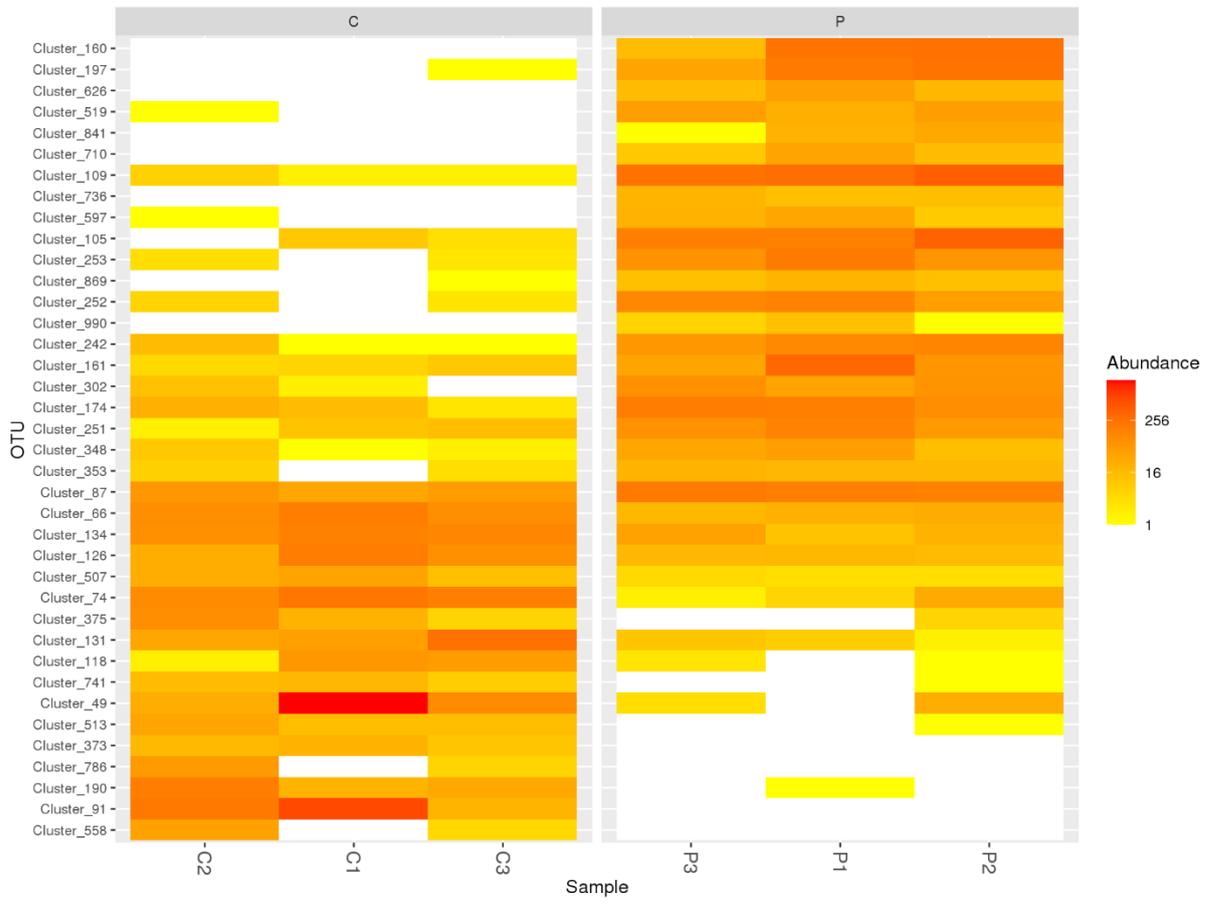
Heatmap plot of DA otus, between 2 conditions  
Sampletype\_HAP\_vs\_C



- PENF (C) vs. PENF-UV (P)

OTU	log2FoldChange	Order	Family	Genus	Species
Cluster_109	6.55826	Rhodobacterales	Rhodobacteraceae	Pseudoruegeria	Pseudoruegeria sp.
Cluster_253	5.44943	Rhodobacterales	Rhodobacteraceae	unknown genus	unknown species
Cluster_160	9.87428	Caulobacterales	Hyphomonadaceae	Robiginitomaculum	unknown species
Cluster_252	4.93538	Rhodobacterales	Rhodobacteraceae	Shimia	Shimia haliotis
Cluster_197	8.81336	Caulobacterales	Hyphomonadaceae	Hyphomonas	unknown species
Cluster_190	-7.75466	AT-s3-44	unknown family	unknown genus	unknown species
Cluster_174	3.1566	Rhodobacterales	Rhodobacteraceae	unknown genus	Phaeobacter marinintestinus
Cluster_118	-5.10117	Puniceispirillales	SAR116 clade	unknown genus	unknown species
Cluster_626	7.07925	Rhodobacterales	Rhodobacteraceae	unknown genus	unknown species
Cluster_87	1.59765	Rhodobacterales	Rhodobacteraceae	unknown genus	Sulfitobacter noctilucicola
Cluster_131	-4.35216	Bdellovibrionales	Bdellovibrionaceae	OM27 clade	unknown species
Cluster_736	6.42996	Rhodobacterales	Rhodobacteraceae	Sulfitobacter	Sulfitobacter guttiformis
Cluster_126	-2.51398	Sphingomonadales	Sphingomonadaceae	Altererythrobacter	unknown species
Cluster_558	-20.175	F9P41300-M23	unknown family	unknown genus	unknown species
Cluster_741	-5.4293	Flavobacteriales	Flavobacteriaceae	Winogradskyella	Winogradskyella sp.
Cluster_373	-6.63576	Chitinophagales	Saprosiraceae	unknown genus	unknown species
Cluster_105	5.75266	Rhodobacterales	Rhodobacteraceae	Sagittula	Sagittula sp.
Cluster_74	-3.3624	Flavobacteriales	Flavobacteriaceae	Dokdonia	Dokdonia genika
Cluster_242	4.18306	Rhodobacterales	Rhodobacteraceae	Sulfitobacter	Sulfitobacter pacificus
Cluster_134	-2.24942	Sphingomonadales	Sphingomonadaceae	Erythrobacter	alpha proteobacterium MBIC3952
Cluster_513	-6.12599	Enterobacterales	Alteromonadaceae	Alteromonas	unknown species
Cluster_519	6.92811	Rhodobacterales	Rhodobacteraceae	Oceanobacterium	unknown species
Cluster_710	6.77267	Enterobacterales	Alteromonadaceae	Glaciecola	Glaciecola sp.
Cluster_348	2.83596	Rhodobacterales	Rhodobacteraceae	Tropicibacter	Tropicibacter sp.
Cluster_161	4.16316	Rhodobacterales	Rhodobacteraceae	Pseudophaeobacter	Roseobacter sp.
Cluster_49	-5.81548	Enterobacterales	Alteromonadaceae	Alteromonas	unknown species
Cluster_251	3.10521	Rhodobacterales	Rhodobacteraceae	unknown genus	unknown species
Cluster_869	5.40368	Rhodobacterales	Rhodobacteraceae	unknown genus	Phaeobacter sp.
Cluster_66	-2.24775	Rhizobiales	Rhizobiaceae	Lentilitoribacter	Lentilitoribacter donghaensis
Cluster_597	5.8421	Rhodobacterales	Rhodobacteraceae	Roseobacter clade CHAB-I-5 li	unknown species
Cluster_375	-4.08324	Flavobacteriales	Flavobacteriaceae	Dokdonia	unknown species
Cluster_990	4.92063	Pirellulales	Pirellulaceae	Rubripirellula	unknown species
Cluster_91	-10.9696	Flavobacteriales	Flavobacteriaceae	Croceibacter	unknown species
Cluster_786	-6.93982	Flavobacteriales	Flavobacteriaceae	Kordia	Kordia algicida
Cluster_507	-2.79363	Rhodobacterales	Rhodobacteraceae	unknown genus	unknown species
Cluster_302	3.87215	Rhodobacterales	Rhodobacteraceae	unknown genus	Phaeobacter sp.
Cluster_353	2.37825	unknown order	unknown family	unknown genus	unknown species
Cluster_841	6.78024	Pseudomonadales	Halomonadaceae	Halomonas	unknown species

Heatmap plot of DA otus, between 2 conditions  
 Samplotype\_P\_vs\_C

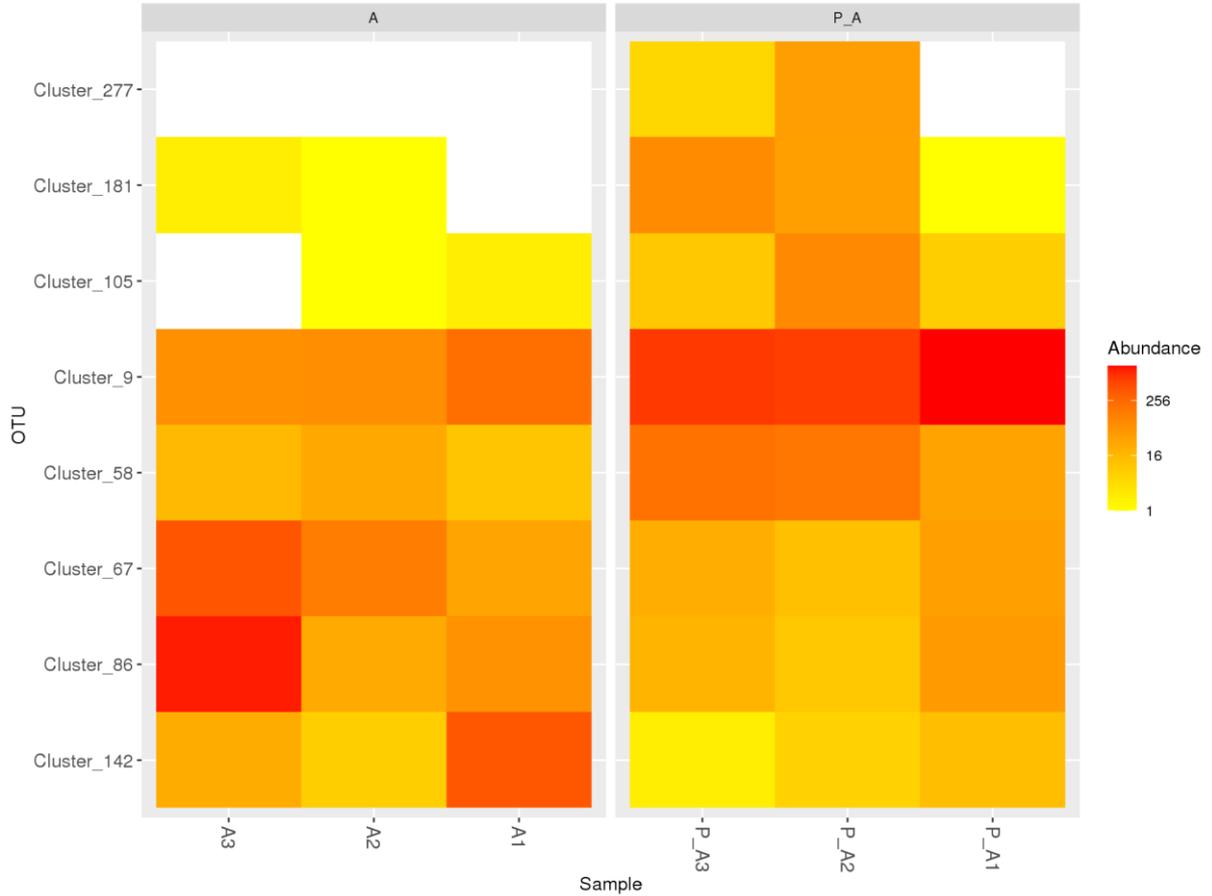


- PEAd (A) vs. PEAd-UV (P\_A)

OTU	log2FoldChange	Order	Family	Genus	Species
Cluster_181	5.66541	Flavobacteriales	Flavobacteriaceae	Ulvibacter	unknown species
Cluster_9	3.30858	Rhodobacterales	Rhodobacteraceae	Roseobacter	unknown species
Cluster_86	-3.87108	Chitinophagales	unknown family	unknown genus	unknown species
Cluster_58	3.12267	Pseudomonadales	SAR86 clade	unknown genus	gamma proteobacterium SCGC AAA076-P13
Cluster_67	-2.75202	Rhodobacterales	Rhodobacteraceae	Epibacterium	Epibacterium mobile
Cluster_277	6.82422	Flavobacteriales	Flavobacteriaceae	Formosa	unknown species
Cluster_142	-4.21155	Enterobacterales	Alteromonadaceae	Paraglaciecola	unknown species
Cluster_105	5.50765	Rhodobacterales	Rhodobacteraceae	Sagittula	Sagittula sp.

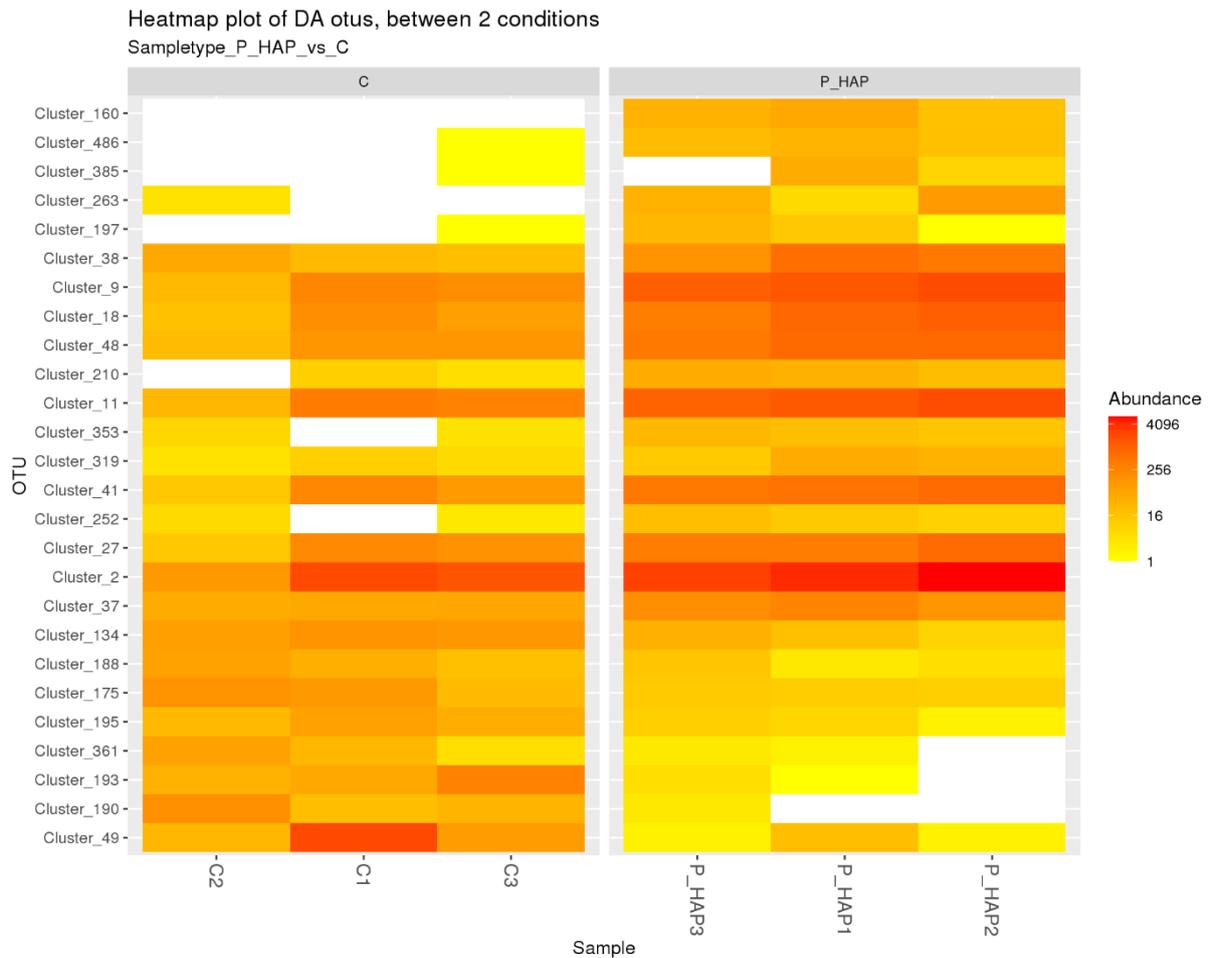
Heatmap plot of DA otus, between 2 conditions

Sampletype\_P\_A\_vs\_A



- PENF (C) vs. PENF-UV-HAP (P\_HAP)

OTU	log2FoldChange	Order	Family	Genus	Species
Cluster_38	4.3419	Flavobacteriales	Flavobacteriaceae	Aurantivirga	unknown species
Cluster_9	4.02133	Rhodobacterales	Rhodobacteraceae	Roseobacter	unknown species
Cluster_18	3.83726	Rhodobacterales	Rhodobacteraceae	Octadecabacter	unknown species
Cluster_160	8.30862	Caulobacterales	Hyphomonadaceae	Robiginitomaculum	unknown species
Cluster_486	6.87149	Pseudomonadales	KI89A clade	unknown genus	unknown species
Cluster_48	3.52868	Puniceispirillales	SAR116 clade	Candidatus Puniceispirillum	Candidatus Puniceispirillum marinum IMCC1322
Cluster_353	3.25224	unknown order	unknown family	unknown genus	unknown species
Cluster_193	-5.60068	Enterobacterales	Alteromonadaceae	Alteromonas	Alteromonas genovensis
Cluster_190	-5.67579	AT-s3-44	unknown family	unknown genus	unknown species
Cluster_37	2.39558	Bdellovibrionales	Bdellovibrionaceae	OM27 clade	unknown species
Cluster_11	3.38287	Pseudomonadales	SAR86 clade	unknown genus	unknown species
Cluster_210	3.51189	Flavobacteriales	NS9 marine group	unknown genus	unknown species
Cluster_263	6.31074	Oligoflexales	Oligoflexaceae	unknown genus	unknown species
Cluster_197	5.84721	Caulobacteriales	Hyphomonadaceae	Hyphomonas	unknown species
Cluster_361	-3.9538	Enterobacterales	Alteromonadaceae	Aestuariiibacter	unknown species
Cluster_49	-5.82814	Enterobacterales	Alteromonadaceae	Alteromonas	unknown species
Cluster_41	2.99996	Pseudomonadales	SAR86 clade	unknown genus	unknown species
Cluster_319	3.14266	Flavobacteriales	Flavobacteriaceae	unknown genus	unknown species
Cluster_27	2.71664	Pseudomonadales	SAR86 clade	unknown genus	unknown species
Cluster_252	2.87813	Rhodobacterales	Rhodobacteraceae	Shimia	Shimia haliotis
Cluster_134	-1.87692	Sphingomonadales	Sphingomonadaceae	Erythrobacter	alpha proteobacterium MBIC3952
Cluster_175	-2.40755	Rhodobacterales	Rhodobacteraceae	unknown genus	unknown species
Cluster_385	6.38038	Flavobacteriales	Flavobacteriaceae	Aurantivirga	unknown species
Cluster_188	-1.92785	Rhodobacterales	Rhodobacteraceae	unknown genus	unknown species
Cluster_2	2.63531	SAR11 clade	Clade I	Clade Ia	unknown species
Cluster_195	-2.49528	Pseudomonadales	Oleiphilaceae	Oleiphilus	unknown species



# Abréviations

ABS	Acrylonitrile Butadiène Styène
AChE	Acétylcholinestérase
ACP	Analyse en Composantes Principales, Principal Component Analysis
AcP	Phosphatases Acides
AFM	Microscopie A Force Atomique, Atomic Force Microscopy
AHBP	4-Allyloxy-2-Hydroxybenzophenone
AND	Acide Désoxyribonucléique
Ant	Anthracène
ASE	Extraction Accélérée Par Solvant, Accelerated Solvent Extraction
ATP	Adénosine Triphosphate
ATR	Attenuated Total Reflectance
BaA	Benzo(A)Anthracène
BaP	Benzo(A)Pyrène
CAN	Acétonitrile
CAT	Catalase
CDNB	1-Chloro-2-4 Dinitrobenzène
Chr	Chrysène
CLSM	Microscopie Confocale A Balayage Laser, Confocal Laser Scanning Microscopy
D	Coefficient De Diffusion
DCM	Dichlorométhane
DDT	Dichlorodiphényltrichloroéthane
DG	Glandes Digestives, Digestive Glands
DMF	Diméthylformamide
DSC	Calorimétrie Différentielle A Balayage, Differential Scanning Calorimetry
DTNB	Acide 5,5'-Dithio-Bis-2-Nitrobenzoïque
ECD	Détecteur A Capture D'électrons, Electron Capture Detector
EDS	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie, Energy-Dispersive XRay Spectroscopy
EDTA	Acide Ethylènediaminetétraacétique
EPS	Polystyrène Expansé
FIA	Flow Injection Analysis
Fla	Fluoranthène
FTIR	Infrarouge à Transformée de Fourier
G	Branchies, Gills
GC	Chromatographie en Phase Gazeuse, Gas Chromatography
GPC	Chromatographie d'exclusion stérique, Gel Permeation Chromatography
GSH	Glutathion Réduit
GST	Glutathion S-Transférase
H	Hémolymphe, Hemolymph
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HCH	Hexachlorocyclohexane
HDPE	Polyéthylène Haute Densité
HPLC	Chromatographie en Phase Liquide à Haute Performance,

	High Performance Liquid Chromatography
HR-MS	Spectromètre De Masse Haute Résolution, High Resolution Mass Spectrometry
HS-GC-MS	Headspace-Gas Chromatography-Mass Spectrometry
IAS	Substances Ajoutées Intentionnellement, Intentionally Added Substances
ICH	Conférence Internationale sur l'Harmonisation
IR	Infrarouge
IR-TF	Infrarouge En Mode Transmission
Kow	Coefficient de Partage Octanol/Eau
LD	Limite de Détection
LDPE	Polyéthylène Basse Densité
LLDPE	Linear Low Density Polyethylene
LLE	Extraction Liquide-Liquide, Liquid-Liquid Extraction
LQ	Limite de Quantification
M	Manteau, Mantle
MEB	Microscopie Electronique A Balayage
MET	Microscope Electronique A Transmission
MFC	Régulateur De Débit Massique, Mass Flow Controller
MPS	Echantillonneur De Particule, Mini Particle Sampler
MPs	Microplastiques
MS	Détecteur De Spectrométrie De Masse, Mass Spectrometry
Mt	Millions De Tonnes
NBT	Chlorure de Nitro Bleu de Tétrazolium, Nitrotetrazolium Bluechloride
NIAS	Substances Ajoutées Non Intentionnellement, Non Intentionally Added Substances
NIST	National Institute Of Standards And Technology
NPs	Nanoplastiques
ONU	Organisation des Nations Unies
OPC	Compteur Optique De Particules, Optical Particle Counter
OTUs	Unités Taxonomiques Opérationnelles, Operational Taxonomic Unit
PA	Polyamide
PBDE	Retardateurs De Flamme Bromés
PCB	Polychlorobiphényles
PCoA	Analyse Multivariée Analyse En Coordonnées Principales
PE	Polyéthylène
PEAd	PE Additif
PECr	PE Additif avec Craie
PENF	PE Non Formulé
PERMANOVA	Permutational Multivariate Analysis Of Variance
PET	Polyéthylène Téréphtalate
PFAS	Per- et Poly-fluoroalkylées
Phe	Phénanthrène
Phr	Partie pour cent d'élastomères, Parts per Hundred of Rubber or Resin,
PLS-DA	Analyse de régression des moindres carrés partiels avec une analyse discriminante, Projection Of Latent Structure with Discriminant Analysis
POP	Polluants Organiques Persistants, Persistent Organic Pollutants
PP	Polypropylène

PSU	Practical Salinity Unit
PU, PUR	Polyuréthane
PVC	Polychlorure De Vinyle
Py-GC-MS	Pyrolyse suivie d'une chromatographie en phase gazeuse couplée a la spectrométrie de masse
R <sup>2</sup>	Coefficient de Détermination
RMN- <sup>1</sup> H	Résonance Magnétique Nucléaire Du Proton
RSD	Coefficient De Variation, Relative Standard Deviation
SBSE	Extraction Par Sorption Sur Barreau Magnétique, Stir Bar Sorptive Extraction
SDS	Dodécyl Sulfate De Sodium, Sodium Dodecyl Sulfate
SEC	Size Exclusion Chromatography
SIM	Selected Ion Monitoring
SML	Microcouche de Surface Marine, Sea Surface Microlayer,
SOD	Superoxyde Dismutase
SPE	Extraction sur Phase Solide, Solid Phase Extraction
SPME	Micro-Extraction Sur Phase Solide, Solid-Phase Microextraction
UE	Union Européenne
US EPA	Agence américaine de protection de l'environnement, United States Environmental Protection Agency
UV	UltraViolet
VIP	Very Important for Projection
XPS	Spectrométrie Photoélectronique X, X-Ray Photoelectron Spectroscopy
λ <sub>em</sub>	Longueurs d'onde d'émission
λ <sub>ex</sub>	Longueurs d'onde d'excitation



# Liste des figures

<b>Figure I-1</b> : Cycle de vie des plastiques [3], [4], [17].	7
<b>Figure I-2</b> : Evolution de la production de plastiques entre 1950 et 2018 à l'échelle mondiale et européenne en million de tonnes (Plastics Europe - Statista 2020) [22].	8
<b>Figure I-3</b> : Evolution de la production mondiale de plastiques en fonction de la croissance démographique [1].	8
<b>Figure I-4</b> : Structures chimiques de quelques polymères.	10
<b>Figure I-5</b> : Consommation européenne en matière plastique en 2018 en fonction du type de polymère et du domaine d'utilisation [23].	12
<b>Figure I-6</b> : Distribution de la durée de vie des produits plastiques en fonction des secteurs d'utilisation tracée selon la loi log-normale (log-normal probability distribution functions, PDF) [17].	13
<b>Figure I-7</b> : Evolution du nombre d'articles scientifiques concernant les plastiques marins. Résultats obtenus pour les articles de recherche dans la base de données Sciencedirect en utilisant les termes «Marine Plastic(s)» «Marine Microplastic(s)» et «Marine Nanoplastic(s)» dans le titre, le résumé ou les mots clés et en sélectionnant le thème « Environmental Science ».	15
<b>Figure I-8</b> : Densité de quelques plastiques commerciaux par rapport aux densités de l'eau douce ( $1,00 \text{ g/cm}^3$ ) et de l'eau marine ( $1,02$ et $1,04 \text{ g/cm}^3$ ) [30], [76].	18
<b>Figure I-9</b> : Concentrations de débris plastiques dans les eaux de surface des océans. Les cercles colorés indiquent les concentrations massiques sur 442 sites. Les zones grises indiquent les zones d'accumulation prédites par le modèle de Maximenko et al. 2012 (le gris foncé et le gris clair représentent respectivement les zones d'accumulation de fortes et de faibles concentrations prédites). Les zones blanches sont considérées comme des zones de non-accumulation. Données de Cózar et al. 2014 [113], [137].	19
<b>Figure I-10</b> : Échantillon de microplastiques prélevé dans le « Great Pacific Garbage Patch » à $34^\circ 42'210 \text{ N} - 142^\circ 21'004 \text{ W}$ [166].	21
<b>Figure I-11</b> : Mécanisme de photodégradation simplifié d'un polymère PH [204].	24
<b>Figure I-12</b> : Briques de Lego exposés et non exposés aux conditions environnementales [221].	25
<b>Figure I-13</b> : Spectres infrarouges dans la région $1500 - 1900 \text{ cm}^{-1}$ pour un film de PP photo-oxydé [235].	25
<b>Figure I-14</b> : Images SEM de (A) PE non vieilli et (B) échantillon de PE collecté dans le gyre subtropical de l'Atlantique Nord [248].	27
<b>Figure I-15</b> : Processus de fragmentation.	31
<b>Figure I-16</b> : Structures des 16 HAP prioritaires.	38
<b>Figure I-17</b> : Représentation du phénomène de « bubble bursting ».	48
<b>Figure I-18</b> : Systèmes de génération de bulle dans l'eau : (a) par recirculation d'eau et (b) avec un matériau poreux [502].	49

<b>Figure I-19</b> : Sources des plastiques atmosphériques et une première estimation de leur contribution [521]. .....	51
<b>Figure II-1</b> : Photos pour (a) granulés de PE non formulé, (b) granulés de PE additivé, (c) granulés de PE additivé avec craie, (d) film de PE additivé et (e) broyats de film de PE additivé.....	59
<b>Figure II-2</b> : Enceinte de photovieillissement accéléré SEPAP 12/24 (a) chambre d'irradiation et (b) spectre d'émission d'une lampe à vapeur de mercure par rapport au spectre de la lumière solaire [277]. .....	69
<b>Figure II-3</b> : Enceinte de photovieillissement accéléré Q-sun Xe-3 (a) chambre d'irradiation et (b) spectre d'émission d'une lampe Xénon équipée d'un filtre « lumière du jour » par rapport au spectre de la lumière solaire .....	70
<b>Figure II-4</b> : Photo d'une culture de la souche bactérienne de Rhodococcus Rhodochrous. ....	75
<b>Figure II-5</b> : Images de satellite du site de prélèvements sur l'étang de l'Estomac nord (crédit : google maps).....	86
<b>Figure II-6</b> : Echantillonnage au site de l'étang de l'Estomac (a) de la microcouche de surface à l'aide d'une plaque de verre et (b) de l'eau sous-jacente à l'aide d'une bouteille Niskin.....	86
<b>Figure II-7</b> : Montage expérimental de bubble bursting. ....	88
<b>Figure II-8</b> : (a) Support du matériau poreux en acier inoxydable, (b) support monté avec le verre fritté. ....	88
<b>Figure III-1</b> : Spectres IR montrant l'évolution des bandes carbonyles et hydroxyles avant et après exposition aux UV pendant 400 heures en SEPAP 12/24 : cas du film de PENF (mode transmission, spectromètre NICOLET 6700).....	94
<b>Figure III-2</b> : Superposition de spectres IR montrant l'évolution de la bande carbonyle en fonction du temps d'exposition aux UV en SEPAP 12/24 : cas des films de PENF (mode transmission, spectromètre NICOLET 6700).....	94
<b>Figure III-3</b> : Suivi de la cinétique de photodégradation des films des trois formulations des PE : variation de l'aire de la bande carbonyle en fonction du temps d'exposition aux UV (mode transmission, spectromètre NICOLET 6700).....	95
<b>Figure III-4</b> : Thermogramme obtenu par DSC pour le PENF sous forme de broyat.....	97
<b>Figure III-5</b> : Chromatogrammes obtenus par analyse TD-GC-MS des composés organiques volatils thermo-désorbés des trois formulations de PE (NF, Ad et Cr) sous leurs deux formes (granulé et broyat) non exposés ( $t_0$ ) ou exposés aux UV pendant 1000 heures ( $t_{1000}$ ), avant et après leur extraction par l'eau. ....	99
<b>Figure III-6</b> : Chromatogrammes obtenus par analyse TD-GC-MS des composés organiques volatils thermo-désorbés des microsphères de PE Cospheric non exposés ( $t_0$ ) ou exposés aux UV pendant 1000 heures ( $t_{1000}$ ), avant et après leur extraction par l'eau. ....	100
<b>Figure III-7</b> : Chromatogrammes obtenus par extraction solvant et analyse GC-MS des composés organiques dans les trois formulations de PE (NF, Ad et Cr) sous leurs deux formes (granulés et broyat) et PE Cospheric non exposés ( $t_0$ ) ou exposés aux UV pendant 1000 heures ( $t_{1000}$ ). ....	101
<b>Figure III-8</b> : Taux de récupération des additifs et de leurs traceurs d'extraction.....	103

<b>Figure III-9</b> : Concentrations du Chimassorb 81 et de l'Irganox 1010 dans les deux formes de PEAd et PECr exposés ou non aux UV.....	104
<b>Figure III-10</b> : Concentrations des HAP dans le PENF (ng/g) sous forme de (a) films, (b) broyats et (c) granulés pour des triplicats d'extraction (répétabilité). .....	107
<b>Figure III-11</b> : Taux de récupération des HAP d'intérêts (Phe, Fla, BaA et BaP) et des traceurs d'extraction (Ant et Chr) dopés dans l'hexane durant l'étape d'extraction et de concentration. ....	109
<b>Figure III-12</b> : Suivi de la concentration des HAP dans le PE en fonction du temps de séchage. ....	109
<b>Figure III-13</b> : Courbes d'iso-réponses de l'influence de la température et du temps d'injection sur la réponse avec le temps de pressurisation fixe à 4,5 min pour les HAP (a) lourds et (b) légers.....	110
<b>Figure III-14</b> : Taux de récupération des HAP d'intérêts (Phe, Fla, BaA et BaP) et des traceurs d'extraction (Ant et Chr) dopées dans l'eau durant les étapes d'extraction par SPE et de concentration. ....	112
<b>Figure III-15</b> : Cinétique de sorption des HAP sur le PENF sous forme de (a) granulés et (b) broyat. La quantité de PE est de 1 g placée dans 950 mL d'eau contenant des HAP à une concentration de 1 µg/L pour les HAP légers (Phe et Fla) et 0,5 µg/L pour les HAP lourds (BaA et BaP). .....	113
<b>Figure III-16</b> : Concentrations de Phe et de BaP sorbés individuellement ou en mélange sur le PENF sous forme de granulés et de broyat à deux niveaux de concentration. Niveau 1 : Phe à 0,2 µg/L et BaP à 0,05 µg/L ; Niveau 2 : Phe à 1 µg/L et BaP à 0,5 µg/L.....	115
<b>Figure III-17</b> : Somme des concentrations des HAP légers et somme des concentrations des HAP lourds en ng/g de PE en fonction de la forme et formulation de PE non exposés aux UV (n = 6).....	116
<b>Figure III-18</b> : Sommes des concentrations des HAP légers et des HAP lourds en ng/g dans le PE non formulé en granulé et broyat, exposé (exp) ou non aux UV (obs), après les étapes de sorption et de désorption. ....	119
<b>Figure III-19</b> : Sommes des concentrations des HAP légers et des HAP lourds en ng/g dans le PE additivé en granulé et broyat, exposé ou non aux UV, après les étapes de sorption et de désorption.....	122
<b>Figure III-20</b> : Sommes des concentrations des HAP légers et des HAP lourds en ng/g dans le PE additivé avec craie en granulé et broyat, exposé ou pas aux UV, après les étapes de sorption et de désorption. ....	123
<b>Figure III-21</b> : Sommes des concentrations des HAP légers et des HAP lourds en ng/g dans le PE Cospheric exposé ou pas aux UV, après les étapes de sorption et de désorption. ....	124
<b>Figure III-22</b> : Images de microscopie confocale de la distribution des HAP (a) en surface et (b-h) à différentes profondeurs avec des pas de 16 µm : cas du PENF sous forme de broyats exposés aux UV pour 1000 heures. ....	126
<b>Figure III-23</b> : Variation de l'intensité de fluorescence en fonction de la profondeur du plastique pour les broyats de PENF et de PEAd non exposés et exposés aux UV pendant 1000 h dopés en HAP légers et lourds. ....	127
<b>Figure III-24</b> : Evolution de la surface de la bande carbonyle des films de PENF avec ou sans HAP en fonction du temps d'exposition aux UV dans la SEPAP 12/24 (mode transmission, spectromètre NICOLET 6700).....	128

<b>Figure III-25</b> : Concentration en HAP dans les films de PE directement après dopage et après irradiation dans l'air en SEPAP 12/24.....	129
<b>Figure III-26</b> : Evolution de la surface de la bande carbonyle des broyats de PENF avec ou sans HAP en fonction du temps d'exposition aux UV dans la Q-sun Xe 3, n = 3 particules des broyats (mode transmission, spectromètre FRONTIER).....	130
<b>Figure IV-1</b> : Spectres RMN- <sup>1</sup> H des eaux en contact avec les trois formulations de PE non exposés ou exposés aux UV pendant 7 jours. ....	137
<b>Figure IV-2</b> : Mesures d'ATP en fonction du temps d'incubation pour les bactéries incubées en présence des différents PE (PE(a) PENF, (b) PEAd et (c) PECr) exposés ou non aux UV et dopés ou pas en HAP. ....	138
<b>Figure IV-3</b> : Mesures d'ATP après 30 jours d'incubation des bactéries en présence des différents PE (PENF, PEAd et PECr) exposés ou non aux UV et dopés ou pas en HAP. ....	139
<b>Figure IV-4</b> : Spectres RMN- <sup>1</sup> H du milieu minimum, en contact avec les différentes formulations de PE photodégradés non dopés en HAP, prélevés après 30 jours d'incubation avec ou sans les bactéries. ....	140
<b>Figure IV-5</b> : Concentrations en ng/g des HAP restantes dans les PE initialement dopés et incubés pendant 30 jours avec ou sans les bactéries selon les conditions de formulation et de photodégradation. ....	141
<b>Figure IV-6</b> : Images obtenues par microscopie confocale des biofilms s'étant développés sur les PE en 17 jours d'incubation dans de l'eau de mer (rade de Toulon) après marquage par le Syto9. A gauche, la projection maximale et à droite, une vue en 3 dimensions pour les différents PE : (a) PENF, (b) PENF-UV, (c) PENF-HAP, (d) PENF-UV-HAP, (e) PEAd et (f) PEAd-UV. ....	144
<b>Figure IV-7</b> : Quantification du biofilm par cristal violet (mesure de l'absorbance à 595 nm normalisée par la masse de PE extraite). ....	144
<b>Figure IV-8</b> : Courbes de raréfaction présentant la richesse spécifique en fonction du nombre d'individus pour (a) les procaryotes et (b) les diatomées. ....	145
<b>Figure IV-9</b> : alpha-diversité des communautés (a) procaryotes et (b) de diatomées de biofilms sur les différents microplastiques. Les lignes supérieure et inférieure correspondent au premier et troisième quartile de la distribution des valeurs. Les valeurs médianes sont représentées par de larges lignes horizontales au milieu. ....	146
<b>Figure IV-10</b> : Analyse multivariée de type PCoA représentant les communautés (a) de procaryotes et (b) de diatomées des biofilms sur les différents microplastiques avec la distance de Bray-Curtis. ...	147
<b>Figure IV-11</b> : Composition des communautés procaryotes sur les différents microplastiques à l'échelle des genres. ....	148
<b>Figure IV-12</b> : Composition des communautés de diatomées sur les différents microplastiques à l'échelle des espèces. ....	150
<b>Figure IV-13</b> : Teneurs totales en protéines mesurées dans (A) les glandes digestives, (B) les branchies et (C) le manteau de <i>M. Edulis</i> exposés à des microplastiques (MP), des microplastiques exposés aux UV (MP-UV), des microplastiques avec des HAP (MP-HAP), des microplastiques exposés aux UV et dopés en HAP (MP-UV-HAP) à 10 µg/L et le contrôle sans microplastiques (n=15). Les lettres (a, b et	

ab) correspondent à la significativité des différences entre les traitements (test de Kruskal Wallis ;  $p < 0,05$ )..... 153

**Figure IV-14** : Activité CAT mesurée dans (A) les glandes digestives, (B) les branchies et (C) le manteau, activité SOD mesurée dans (D) les glandes digestives, (E) les branchies et (F) le manteau et activité GST mesurée dans (G), les glandes digestives, (H) les branchies et (I) le manteau de *M. Edulis* exposés à des microplastiques (MP), des microplastiques exposés aux UV (MP-UV), des microplastiques avec des HAP (MP-HAP), des microplastiques exposés aux UV et dopés en HAP (MP-UV-HAP à 10  $\mu\text{g/L}$  et le contrôle sans microplastiques ( $n=15$ ). Les lettres (a, b et ab) correspondent à la significativité des différences entre les traitements (test de Kruskal Wallis ;  $p < 0,05$ ). ..... 155

**Figure IV-15** : Activités AChE mesurées dans (A) les glandes digestives, (B) les branchies et (C) le manteau de *M. Edulis* exposés à des microplastiques (MP), des microplastiques exposés aux UV (MP-UV), des microplastiques avec des HAP (MP-HAP), des microplastiques exposés aux UV et dopés en HAP (MP-UV-HAP) à 10  $\mu\text{g/L}$  et le contrôle sans microplastiques ( $n=15$ ). Les lettres (a, b et ab) correspondent à la significativité des différences entre les traitements (test de Kruskal Wallis ;  $p < 0,05$ )..... 158

**Figure IV-16** : Représentation de l'analyse en composantes principales des données FIA-HRMS des extraits lipidiques des glandes digestives de *M. Edulis* de la condition contrôle et de ceux exposés à des microplastiques (MP), des microplastiques exposés aux UV (MP-UV), des microplastiques avec des HAP (MP-HAP), des microplastiques exposés aux UV et dopés en HAP (MP-UV-HAP) à 10  $\mu\text{g/L}$  et le contrôle sans microplastiques. A : ions positifs et B : ions négatifs. .... 159

**Figure IV-17** : Score plots et loading plots de l'analyse en composantes principales supervisée des matrices d'ions positifs dans les extraits lipidiques des glandes digestives de *M. Edulis* dans la condition contrôle par rapport à ceux dans les conditions exposés à (A) des microplastiques (MP), (B) des microplastiques exposés aux UV (MP-UV), (C) des microplastiques avec des HAP (MP-HAP) et (D) des microplastiques exposés aux UV et dopés en HAP (MP-UV-HAP) à 10  $\mu\text{g/L}$ . High correspond à une sur-régulation et low correspond à une sous-régulation entre les deux conditions. .... 160

**Figure IV-18** : Diagramme de Venn montrant le nombre d'ions positifs communs aux conditions sélectionnées..... 161

**Figure V-1** : Distribution de taille de particules normalisée mesurée par l'OPC après ajout de particules de PS de différents diamètres dans de l'eau ultrapure. Les symboles fermés représentent le signal d'intérêt moyenné pendant 20 min après l'ajout de particules et la stabilisation du signal. Les symboles ouverts représentent le signal de bruit de fond moyen obtenu pendant 10 min avec de l'eau ultrapure juste avant l'ajout de particules. .... 168

**Figure V-2** : Distribution de taille de particules normalisée mesurée par l'OPC pour le bruit de fond et les signaux d'intérêt générés après l'ajout de deux concentrations successives de PS<sub>350 nm</sub> dans l'eau à différentes composition : (a) Eau ultrapure, (b) Eau + SDS 1 à 0,43  $\mu\text{M}$ , (c) Eau + SDS 2 à 8,67  $\mu\text{M}$ , (d) Eau + Acide nonanoïque 1 à 0,43  $\mu\text{M}$ , (e) Eau + Acide nonanoïque 2 à 0,5 mM, (f) Eau + gomme xanthane à 300  $\mu\text{g/L}$  + dextran à 150  $\mu\text{g/L}$ , et (g) Eau + SDS 1 à 0,43  $\mu\text{M}$  + gomme xanthane à 300  $\mu\text{g/L}$  + dextran à 150  $\mu\text{g/L}$ . .... 171

**Figure V-3** : Images MET de la grille de prélèvement du PS<sub>350 nm</sub> (C1) dans l'eau ultrapure..... 172

<b>Figure V-4</b> : Images MET des PS <sub>350 nm</sub> transférés avec l'aérosol généré de (a) eau + SDS 0,43 µM et (b) eau + SDS 8,67 µM ; et des agglomérats transférés en présence de 0,43 µM de SDS (c) agglomérat et (d) agglomérat entouré d'une couche de SDS. ....	172
<b>Figure V-5</b> : Analyse EDX de la couche qui entoure l'agglomérat présent dans la figure V-4(d). ....	173
<b>Figure V-6</b> : Distribution de taille de particules normalisée mesurée par l'OPC du bruit de fond et signal d'intérêt pour le PS <sub>350 nm</sub> transféré de l'eau de l'Estomac avec ou sans microcouche de surface marine. ....	174
<b>Figure V-7</b> : Photo du réacteur rempli de l'eau de l'étang de l'Estomac avec bullage. ....	174
<b>Figure V-8</b> : Images MET de la grille de prélèvement du PS <sub>350 nm</sub> dans l'eau de l'étang de l'Estomac sans SML. ....	175
<b>Figure V-9</b> : Distribution de taille de particules normalisée mesurée par l'OPC pour le bruit de fond et les signaux d'intérêt générés après l'ajout de deux concentrations successives de PE <sub>Nano</sub> dans l'eau de différentes compositions : (a) Eau ultrapure, (b) Eau + Acide nonanoïque 2 à 0,5 mM, (c) Eau + SDS 1 à 0,43 µM, (d) Eau + SDS 2 à 8,67 µM, (e) Eau + gomme xanthane à 300 µg/L + dextran à 150 µg/L et (f) Eau + SDS 1 à 0,43 µM + gomme xanthane à 300 µg/L + dextran à 150 µg/L. ....	176
<b>Figure V-10</b> : Images MET de la grille de prélèvement du PE <sub>Nano</sub> (C1) dans (a) l'eau ultrapure et (b) l'eau ultrapure avec 0,43 µM de SDS. ....	177
<b>Figure V-11</b> : Distribution de taille de particules normalisée mesurée par l'OPC du bruit de fond et signal d'intérêt pour le PS <sub>Nano</sub> transféré de l'eau de l'Estomac avec ou sans microcouche de surface marine. ....	177
<b>Figure V-12</b> : Evolution de la concentration de particules normalisée mesurée dans le canal 300 - 350 nm de l'OPC pour les particules de PS <sub>350 nm</sub> et PE <sub>Nano</sub> dans l'eau ultrapure avec 0,43 µM de SDS en fonction du temps. ....	178
<b>Figure V-13</b> : Distribution de taille de particules normalisée mesurée par l'OPC pour les PS <sub>350 nm</sub> et PE <sub>Nano</sub> avec différentes tailles de bulles générées dans de l'eau ultrapure contenant 0,43 µM de SDS. À des fins de clarté, le signal du bruit de fond est soustrait du signal d'intérêt, un temps moyen de mesure de 10 min pour chacun étant considéré. ....	179
<b>Figure V-14</b> : Distribution de taille de particules normalisée mesurée par l'OPC après ajout de particules dans de l'eau de salinités différentes : (a) PS <sub>350 nm</sub> et (b) PE <sub>Nano</sub> . Les symboles fermés représentent le signal d'intérêt moyenné pendant 30 min après l'ajout de particules et la stabilisation du signal. Les symboles ouverts représentent le signal de bruit de fond moyen acquis pendant 10 min juste avant l'ajout de particules. ....	181
<b>Figure V-15</b> : Images MET de la grille de prélèvement du PS <sub>350 nm</sub> dans l'eau de salinité 10 g/L. ....	182
<b>Figure V-16</b> : Images MEB d'un agglomérat de PS <sub>350 nm</sub> entourés d'un cristal de sel de la grille de prélèvement dans l'eau de salinité 10 g/L : (a) avant rinçage à l'eau et (b) après rinçage à l'eau. ....	182
<b>Figure V-17</b> : Images MEB de la grille de prélèvement du PE <sub>Nano</sub> dans l'eau de salinité 10 g/L. ...	183
<b>Figure V-18</b> : Distribution de taille de particules normalisée mesurée par l'OPC du bruit de fond et signal d'intérêt pour le PE <sub>Nano</sub> exposé aux UV à différent temps d'irradiation transféré de l'eau ultrapure vers la phase atmosphérique. ....	185

<b>Figure V-19</b> : Image MET d'une particule de PE <sub>Nano</sub> transférée à la phase atmosphérique après exposition aux UV pour 652 heures. ....	186
<b>Figure V-20</b> : Distribution de taille de particules normalisée mesurée par l'OPC du bruit de fond et signal d'intérêt pour le PE <sub>Nano</sub> exposé ou pas aux UV transféré de l'eau de l'Estomac sans microcouche de surface. ....	186
<b>Figure V-21</b> : Distribution de taille de particules normalisée mesurée par l'OPC du bruit de fond et signal d'intérêt de PE exposé ou pas aux UV avec 0,43 µM de SDS, 300 µg/L de gomme xanthane et 150 µg/L de dextran : (a) PE non formulé $t_{UV} = 0h$ et 400h et (b) PE additivé avec craie $t_{UV} = 0h$ et 311h. ....	187
<b>Figure V-22</b> : Evolution temporelle de la concentration de particules normalisée mesurée dans le canal 300 - 350 nm de l'OPC pour les particules générées par photodégradation du PE non formulé (PE NF/UV) et transférées de l'eau ultrapure avec 0,43 µM de SDS, 300 µg/L de gomme xanthane et 150 µg/L de dextran vers la phase atmosphérique. ....	188
<b>Figure V-23</b> : Images MET des particules transférées à partir de l'eau ultrapure avec 0,43 µM de SDS, 300 µg/L de gomme xanthane et 150 µg/L de dextran dans le cas du PE additivé avec craie exposé aux UV pour 311 heures. ....	189
<b>Figure V-24</b> : Distribution de taille de particules normalisée mesurée par l'OPC du bruit de fond et signal d'intérêt de PE exposé ou pas aux UV dans l'eau de Toulon : (a) PE non formulé $t_{UV} = 0h$ et 1000h et (b) PE additivé $t_{UV} = 0h$ et 1000h. ....	190
<b>Figure V-25</b> : Distribution de taille de particules normalisée mesurée par l'OPC du bruit de fond et signal d'intérêt de PE exposé ou pas aux UV dans l'eau de l'étang de l'estomac pour le PE non formulé $t_{UV} = 0h$ et 1000h. ....	190
<b>Figure V-26</b> : Distribution de taille de particules normalisée mesurée par l'OPC du bruit de fond et signal d'intérêt de plastiques commerciaux (mélange de sac en PE et bouteille en PET) exposés ou pas aux UV dans l'eau de mer de Toulon $t_{UV} = 0h$ et 282h. ....	191
<b>Figure V-27</b> : Images (a) MEB et (b) MET de la grille de prélèvement de l'eau de mer de Toulon des plastiques commerciaux non exposés aux UV. ....	192



# Liste des tableaux

<b>Tableau I-1</b> : Les additifs des plastiques, leur fonction et exemple [36]–[42].	11
<b>Tableau I-2</b> : Caractéristiques physicochimiques des 16 HAP prioritaires à 25°C.	39
<b>Tableau I-3</b> : Exemples des méthodes d’extractions, de purification et d’analyses de POP dans les débris plastiques marins.	45
<b>Tableau II-1</b> : Liste des produits chimiques utilisés.	57
<b>Tableau II-2</b> : Listes des solvants utilisés.	58
<b>Tableau II-3</b> : Températures (°C) des différentes zones de l’extrudeuse Mapré.	59
<b>Tableau II-4</b> : Evolution de la pression en fonction du temps de chauffe pour la mise en forme des films de PE.	60
<b>Tableau II-5</b> : Programme de la phase mobile pour l’analyse des HAP par HPLC.	62
<b>Tableau II-6</b> : Attribution des canaux de fluorescence aux différents congénères d’HAP.	63
<b>Tableau II-7</b> : Les HAP d’intérêts, leur temps de rétention et les fragments sélectionnés durant l’acquisition par spectrométrie de masse en fonction du temps de l’analyse.	66
<b>Tableau II-8</b> : Paramètres d’optimisation de la méthode HS (a) domaine expérimental et (b) plan d’expérimentation (* expérience réalisée en triplicats).	67
<b>Tableau II-9</b> : Durées de prélèvement sur grille en fonction de la composition de l’eau.	89
<b>Tableau III-1</b> : Indices carbonyles* des trois formulations des échantillons de PE exposés aux UV pour 1000 heures en SEPAP 12/24 (acquisition des spectres en mode ATR, spectromètre FRONTIER). * Valeurs $\pm 0,005$ pour $n = 2$ .	96
<b>Tableau III-2</b> : Taux de cristallinité des matériaux plastiques déterminés par DSC à partir de (a) la première chauffe et (b) de la seconde chauffe.	97
<b>Tableau III-3</b> : Equation des droites d’étalonnage des additifs et leurs traceurs d’extraction ( $\text{Surface} = a \times \text{Concentration} + b$ ) pour les concentrations entre $10^4$ et $10^5$ ng/mL, leurs coefficients de détermination et les coefficients de variation maximal ( $n=3$ ). * Additifs dans le plastique, * Traceur d’extraction.	102
<b>Tableau III-4</b> : Limites de détection et de quantification instrumentale (ng/mL) pour l’analyse des additifs et leurs traceurs d’extraction par HPLC-UV.	102
<b>Tableau III-5</b> : Répétabilité de la méthode d’extraction solvant par agitation et analyse par HPLC-UV pour chaque additif selon les types et formes de PE (RSD en %).	102
<b>Tableau III-6</b> : Equation des droites d’étalonnage des HAP ( $\text{Surface} = a \times \text{Concentration} + b$ ) à basses (5 - 250 ng/mL) et hautes (100 - 1000 ng/mL) concentrations, leurs coefficients de détermination et les coefficients de variation maximale ( $n=3$ ).	106
<b>Tableau III-7</b> : Limites de détection et de quantification instrumentales (ng/mL) pour l’analyse des 6 HAP par HPLC-Fluo.	106

<b>Tableau III-8</b> : Répétabilité de la méthode d'extraction solvant par agitation et analyse par HPLC-Fluo pour chaque HAP selon les types et formes de PE (RSD en %). obs = à l'obscurité et exp = exposé aux UV. ....	107
<b>Tableau III-9</b> : Fidélité intermédiaire de la méthode d'extraction solvant par agitation et analyse par HPLC-Fluo pour chaque HAP selon les types et formes de PE (RSD en %). ....	108
<b>Tableau III-10</b> : Répétabilité et fidélité-intermédiaire de la méthode d'extraction SPE des HAP de l'eau dopé à 100 ng/L (RSD en %). ....	112
<b>Tableau III-11</b> : Concentrations des HAP dans les PE en fonction de leur formulation (PENF, PEAd et PECr) et forme (granulés et broyats) après l'étape de sorption. ....	116
<b>Tableau III-12</b> : Sommes des concentrations des HAP légers et des HAP lourds dans l'eau et sur les parois de la bouteille : cas du PE non formulé sous forme de granulés, exposés (exp) ou pas aux UV (obs), après les étapes de (a) sorption et de (b) désorption (n = 2). ....	120
<b>Tableau III-13</b> : Sommes des concentrations des HAP légers et des HAP lourds dans l'eau et sur les parois de la bouteille : cas du PE non formulé sous forme de broyat, exposé (exp) ou pas aux UV (obs), après les étapes de (a) sorption et de (b) désorption (n = 2). ....	121
<b>Tableau III-14</b> : Sommes des concentrations des HAP légers et des HAP lourds dans l'eau et sur les parois de la bouteille : cas du PE additivé sous forme de broyats, exposés (exp) ou non aux UV (obs), après l'étape de sorption (n = 2). ....	123
<b>Tableau III-15</b> : Sommes des concentrations des HAP légers et des HAP lourds dans l'eau et sur les parois de la bouteille : cas du PE additivé avec craie sous forme de (a) granulés et (b) broyats, exposés (exp) ou non aux UV (obs), après l'étape de sorption (n = 2). ....	124
<b>Tableau III-16</b> : Sommes des concentrations des HAP légers et des HAP lourds dans l'eau et sur les parois de la bouteille : cas du PE Cospheric, exposé (exp) ou pas aux UV (obs), après les étapes de sorption et de désorption (n = 2). ....	125
<b>Tableau IV-1</b> : Estimation de la répartition des HAP dans les systèmes Eau – PE à l'équilibre thermodynamique. Les valeurs sont calculées à partir des coefficients de partage déterminé par Choi et al., 2013 <sup>a</sup> [594] pour l'eau ultrapure et l'eau de mer. Le mélange initial pour le dopage des PE en HAP contient 4 mg de PE dans 200 mL de l'eau ultrapure et l'aquarium des moules contient 200 µg de PE dans 20 L d'eau de mer reconstituée. ....	152
<b>Tableau IV-2</b> : Masses moyennes des moules et les taux de mortalité par condition. ....	153
<b>Tableau IV-3</b> : Liste des ions positifs importants discriminants entre la condition contrôle et chacune des conditions d'exposition aux microplastiques. (+) sur-régulés dans une condition par rapport au contrôle et (-) sous-régulés dans la condition par rapport au contrôle. e.c. : équivalent contrôle....	161
<b>Tableau IV-4</b> : Les m/z des ions positifs d'intérêts mis en évidence suite à l'analyse en composantes principales supervisée des données d'analyse des extraits lipidiques annotées selon la base de données Lipid Blast [558]. ....	162
<b>Tableau V-1</b> : Liste des manipulations réalisées pour évaluer le transfert de particules en fonction de la composition de l'eau et des propriétés des particules. Le bullage est généré en injectant de l'air propre à un débit de 2,5 L/min dans le verre fritté (porosité 3) fixé sur le support. L'aérosol est caractérisé par l'OPC qui prélève à un débit de 1,2 L/min. ....	169

**Tableau V-2** : Liste des manipulations réalisées pour évaluer le transfert de particules en fonction de la taille des bulles. L'aérosol est caractérisé par l'OPC qui prélève à un débit de 1,2 L/min..... 179

**Tableau V-3** : Liste des manipulations réalisées pour évaluer le transfert de particules en fonction de la salinité de l'eau. Le bullage est généré en injectant de l'air propre à un débit de 2,5 L/min dans le verre fritté (porosité 3) fixé sur le support. L'aérosol est caractérisé par l'OPC qui prélève à un débit de 1,2 L/min..... 180

**Tableau V-4** : Liste des manipulations réalisées pour évaluer l'effet de la photodégradation sur le transfert. Le bullage est généré en injectant de l'air propre à un débit de 2,5 L/min dans le verre fritté (porosité 3) fixé sur le support. L'aérosol est caractérisé par l'OPC qui prélève à un débit de 1,2 L/min. .... 184





## **Résumé**

L'accumulation massive de débris plastiques dans le milieu marin est l'une des problématiques environnementales les plus préoccupantes du fait de leur persistance et des connaissances limitées sur leur devenir et leurs impacts. Ce travail a ainsi eu pour but d'étudier le comportement des débris plastiques marins exposés à la lumière solaire et notamment leurs interactions avec les polluants organiques, impacts éco-toxicologiques et transfert vers l'atmosphère. Les phénomènes de sorption et de désorption des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) ont été étudiés sur du polyéthylène (PE) sous diverses formes (granulés, broyats et microsphères), formulations (non formulé, additivé, avec charge minérale, composition inconnue) et degrés de photodégradation (exposés ou non aux UV). Des variations de la concentration des HAP dans le PE sont observées en fonction des diverses conditions et résultent surtout du degré de cristallinité et d'oxydation des plastiques. Le rôle photosensibilisateur des HAP a été mis en évidence durant la photodégradation de PE non formulé dans l'eau dopée en HAP. L'impact éco-toxicologique du cocktail « PE - photodégradation - HAP » a été évalué sur des organismes marins à différentes échelles trophiques. À l'échelle microbienne, la photodégradation des plastiques favorisent le développement bactérien. À l'échelle des moules, l'impact se traduit par la détection d'un stress oxydatif et d'une neurotoxicité dépendants des organes. Le transfert eau-air des particules plastiques a été évalué en simulant le phénomène d'éclatement de bulles d'air à la surface de l'eau dans des conditions de laboratoire contrôlées. Le transfert s'est avéré possible et dépend de la composition de l'eau, de la taille des bulles et de la taille, type et degré de photodégradation des plastiques.

**Mots clés :** Débris plastiques marins, Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, Eco-toxicologie, Transfert eau-air.

## **Abstract**

The massive accumulation of plastic debris in the marine environment is one of the most worrying environmental issues due to their persistence and to the limited knowledge of their fate and impacts. Thus, the aim of this work is to study the behavior of marine plastic debris exposed to sunlight and in particular their interactions with organic pollutants, eco-toxicological impacts, and transfer to the atmosphere. The sorption and desorption phenomenon of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) has been evaluated on polyethylene (PE) in various forms (pellets, grinded particles, and microspheres), formulations (virgin, with organic additives, with mineral charge, unknown composition), and UV-weathering degree. Variations in the concentration of PAHs in PE with different physicochemical properties, mainly due the oxidation of plastic and its crystallinity, were observed between the various conditions. The role of PAHs as photosensitizers has been proven during the photodegradation of virgin PE in water spiked with PAHs. The eco-toxicological impact of the "PE - photodegradation - PAHs" cocktail was evaluated on marine organisms at different trophic scales. At the microbial level, the photodegradation of plastics increases bacterial development. For mussels, the impact results in the detection of organ-dependent oxidative stress and neurotoxicity. The water-air transfer of plastic particles was evaluated by simulating the bubble bursting phenomenon on the water surface under controlled laboratory conditions. The transfer has been shown to be possible and depends mainly on the water composition, bubble size and the size, and plastic particles size, type, and UV-weathering degree.

**Keywords :** Marine plastic debris, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Eco-toxicity, Water-air transfer.