



HAL
open science

Pollutions du milieu littoral par les microplastiques : Méthodes d'évaluation

Mikaël Kedzierski

► **To cite this version:**

Mikaël Kedzierski. Pollutions du milieu littoral par les microplastiques : Méthodes d'évaluation. Génie des procédés. Université de Bretagne Sud, 2017. Français. ⟨NNT : 2017LORIS464⟩. ⟨tel-01820632⟩

HAL Id: tel-01820632

<https://theses.hal.science/tel-01820632v1>

Submitted on 22 Jun 2018

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

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



HAL Authorization



THESE / UNIVERSITE BRETAGNE SUD
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire

pour obtenir le titre de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE BRETAGNE SUD

Mention : Sciences pour l'ingénieur
Ecole doctorale : SICMA

Présentée par Mikaël Kedzierski

Préparée à l'IRDL FRE CNRS 3744

Université Bretagne Sud

Institut de Recherche Dupuy de Lôme

Pollutions du milieu littoral par les microplastiques : Méthodes d'évaluation

Thèse soutenue le 17 octobre 2017

devant le jury composé de :

Bruno GRASSL

Professeur, Université de PAU / *Président*

Marie-Noëlle PONS

Directrice de recherche CNRS, Université de Lorraine / *Rapporteur*

Arnaud HUVET

Cadre de recherche HDR, IFREMER / *Rapporteur*

François GALGANI

Docteur d'état (HDR), responsable de projet à IFREMER / *Examineur*

Guy CESAR

Président de l'association SERP BIO / *Invité*

Stéphane BRUZAUD

Professeur, Université Bretagne Sud / *Directeur de thèse*

Véronique LE TILLY

Maître de conférences, Université Bretagne Sud / *Co-directrice de thèse*

“We are the offspring of history, and must establish our own paths in this most diverse and interesting of conceivable universes-one indifferent to our suffering, and therefore offering us maximal freedom to thrive, or to fail, in our own chosen way.”

Stephen Jay Gould

Wonderful Life: The Burgess Shale and the Nature of History (1989)

« Nous sommes les enfants de l’histoire, et devons tracer nos propres voies dans le plus riche et intéressant des univers - indifférent à notre souffrance et offrant donc le maximum de liberté pour que nous nous épanouissions ou fassions fiasco en toute responsabilité. »

Stephen Jay Gould

La vie est belle : les surprises de l’évolution (1989)

« Homme libre, toujours tu chériras la mer !

La mer est ton miroir ; tu contemples ton âme »

Charles Baudelaire

Les Fleurs du mal (1857)

REMERCIEMENTS

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ont été effectués à l'Institut de Recherche Dupuy de Lôme (IRDL) sur les sites de Lorient et Vannes. Je remercie donc Pierre-Yves Manach, directeur de l'IRDL, et Yves Grohens, responsable du pôle thématique de recherche « Composites », de m'avoir accueilli au sein du laboratoire. Je remercie ensuite tout particulièrement Stéphane Bruzard et Véronique Le Tilly pour la qualité de l'encadrement de ma thèse. Je les remercie tout d'abord de m'avoir choisi comme candidat pour cette thèse, puis pour leur pugnacité lorsque les financements ont fait défaut. Je les remercie également pour leur confiance en moi et en mon travail ainsi que pour la liberté dont j'ai pu bénéficier lors de ce travail. Je les remercie ensuite pour l'accompagnement et les nombreux conseils dont j'ai pu profiter. Je les remercie enfin pour m'avoir entraîné sur des « terres » où, seul, je ne serai jamais allé.

Je remercie profondément l'association SERPBIO (Services Études Recherches Polymères Biodégradables) et son président Guy César qui a accepté de financer ce projet pendant ces trois dernières années. Guy, je vais voir ce que je peux faire avec le système d'épuration pour extraire les microplastiques présents dans tes échantillons de terre.

Mes remerciements s'adressent ensuite aux personnes, nombreuses, qui ont contribué à ce travail de thèse. Je remercie ainsi Hervé Bellegou de l'aide pour la construction du système d'épuration, Patrick Bourseau pour les aspects modélisation et Anthony Magueresse pour l'aide sur le MEB. Je remercie Adélaïde Le Grand, Mélanie D'Almeida et Hélène Duval pour la masse imposante de travail accompli lors de l'étude toxicité du vieillissement des plastiques dans le port de Lorient. Je remercie également l'ensemble du personnel administratif qui a également accompagné ce travail de thèse : Anita Le Pallud, Nolwenn Lecloarec-Le Galliot, Axelle Guitton et Noluenn Chauvin. Enfin, je souhaite remercier Olivier Sire pour l'ensemble des conseils et corrections qui ont tant permis d'améliorer la qualité de cette thèse.

Je remercie l'entreprise Sellor et tout particulièrement Florent Le Moigno, maître du port de Kernével, pour les autorisations d'expérimentation.

Je remercie mes différents encadrants de stage, Rémi Laffont, Sophie Montuire et Évelyne Goubert qui ont joué un rôle crucial dans la construction de ma pensée scientifique. Merci à vous.

Je remercie également les membres de mon jury. Tout d'abord Marie-Noëlle Pons, directrice de recherche CNRS à l'Université de Lorraine et Arnaud Huvet, cadre de recherche HDR à Ifremer, pour avoir été les rapporteurs de ce travail de thèse. À leurs remarques je dois la forme définitive de ce manuscrit. Bruno Grassl, professeur à l'Université de Pau, et François Galgani, responsable de projet à IFREMER, ensuite. Tous deux ont accepté d'être examinateurs de mon travail. Pour finir, je remercie de nouveau Bruno Grassl, président de mon jury de thèse.

Je souhaite également remercier l'ensemble des personnes qui m'ont soutenu dans cette voie toutes ces années. À mes parents tout d'abord, cette réussite est aussi la vôtre. À mon frère, Marian, et ma sœur, Léna, qui m'ont si souvent piqué la télécommande pour m'empêcher de regarder Arte tranquillement. Je remercie également Océane qui m'accompagne depuis quatre ans maintenant et qui m'a tant soutenue pendant ces trois ans (et qui a également pris le relais de mon frère et de ma sœur pour m'empêcher de regarder Arte). Je remercie mes grands-parents pour toutes ces belles années. À mes amis, Anne-Sophie, Béatrice, Claire, Adrien, Guibis, Guillaume, Quentin et Virgile qui pour certains ont souhaité m'assassiner avant de me connaître, qui ont largement désapprouvé mes goûts télévisuels, mais avec qui j'ai rigolé pendant des années. Je remercie tous mes collègues doctorants : Momo, Morgane, Clara, Clément, Samuel, Justin, Camille, Antoine, Abhishek, Trung, Antoine, Tatiana et Pierre (ce dernier n'était déjà plus doctorant, mais je n'allais pas faire une nouvelle phrase juste pour lui parce que bon, déjà qu'il peut prendre la grosse tête vachement vite. En plus de ça, je vais reparler de lui juste après, donc voilà quoi). Je remercie Pierre qui me parle de tripotassium pur lorsque je tente programmer des équations d'hydrodynamique des fluides. Grâce à toi et nos conversations, j'ai pu développer le concept du point Kedzierski. Merci Tatiana, pour ta bonne humeur, ton chauffage portable en hiver qui nous évite de travailler en moufles et ta volonté de fer de réorganiser le bureau. Tu vas voir, on va réussir à motiver Pierre ! Je remercie également mes camarades de Catane et de Conan : Pierre, Valentin, Antoine et Océane. Bon, quand est-ce qu'on la commence cette campagne ? Je remercie encore une fois Pierre et Valentin qui disposent d'une vidéothèque comprenant un grand nombre de films de Kurosawa et qui, à la place, me font regarder des films de Stallone et de Schwarzenegger. Bande de philistins (comment ça c'est moi le philistin ?) !

Je souhaite également remercier la chaîne Arte, ainsi que sa communauté de téléspectateurs qui, on ne le dit pas assez souvent, est assez largement persécutée.

Enfin, je remercie et je m'excuse auprès de toutes les personnes qui ont pu jouer un rôle de près ou de loin dans ce travail et que je n'aurais pas citées ici.

Merci et bonne lecture !

Mikaël

FINANCEMENTS

Le présent travail, réalisé au sein de l'Institut de Recherche Dupuy de Lôme, a été financé par l'association SERPBIO (Services Etudes Recherches Polymères Biodégradables) qui fédère mondes universitaire et industriel travaillant sur la thématique des polymères biodégradables.

CONTRIBUTIONS SCIENTIFIQUES

Articles scientifiques en préparation

Kedzierski, M., D'Almeida, M., Magueresse, A., Le Grand, A., Duval, H., César, G., Sire, O., Bruzaud, S., Le Tilly, V., 2017. Threat of plastic ageing in marine environment. Adsorption/desorption of micropollutants. *Marine Pollution Bulletin* (soumis le 31/07/2017).

Articles scientifiques issus du doctorat

Kedzierski, M., Le Tilly, V., Bourseau, P., Bellegou, H., Cesar, G., Sire, O., Bruzaud, S., 2017. Microplastics elutriation system. Part A: Numerical modeling. *Marine Pollution Bulletin* 119, 151-161.

Kedzierski, M., Le Tilly, V., Cesar, G., Sire, O., Bruzaud, S., 2017. Efficient microplastics extraction from sand. A cost effective methodology based on sodium iodide recycling. *Marine Pollution Bulletin* 115, 120-129.

Kedzierski, M., Le Tilly, V., Bourseau, P., Bellegou, H., Cesar, G., Sire, O., Bruzaud, S., 2016. Microplastics elutriation from sandy sediments: A granulometric approach. *Marine Pollution Bulletin* 107, 315-323.

Articles scientifiques hors doctorat

Le Grand, A., Maxime, V., **Kedzierski, M.**, Duval, H., Douzenel, P., Sire, O., Le Tilly, V., 2017. Assessment and monitoring of water quality of the gulf of Morbihan, a littoral ecosystem under high anthropic pressure. *Marine Pollution Bulletin* (accepté).

Communications orales

Kedzierski, M., Le Tilly, V., Bourseau, P., César, G., Sire, O., Bruzaud, S., 2017. New Approaches for the Extraction and Identification of Microplastics From Marine Sediment, Fate and Impact of Microplastics in Marine Ecosystems, Lanzarote (Espagne), 25-27 mai 2016. Elsevier, p. 88.

Kedzierski, M., Le Tilly, V., Bourseau, P., Hervé Bellegou, César, G., Sire, O., Bruzaud, S., 2017. Challenging the microplastic extraction from sandy sediments. μ MED, International Conference On Microplastic Pollutions In The Mediterranean Sea, Capri (Italie), 26-29 septembre 2017.

Communications affichées

Falcou-Prefol, M., **Kedzierski, M.**, Villain, J., Kerros, M.-E., Elineau, A., Pedrotti, M.-L., Bruzaud, S., 2017. Statistical methodology for identifying microplastic samples collected during TARA-Mediterranean campaign. μ MED, International Conference On Microplastic Pollutions In The Mediterranean Sea, Capri (Italie), 26-29 septembre 2017.

Maxime, V., Ben Naceur, C., D'Almeida, M., **Kedzierski, M.**, Le Grand, A., Ben Mansour, H., Bruzaud, S., Durrieu, G., Duval, H., Foltête, A.-S., Le Tilly, V., Sire, O., 2016. L'eau du Golfe du Morbihan sous haute surveillance: Mise au point de nouveaux biomarqueurs. Colloque de la Société d'Ecotoxicologie Fondamentale et Appliquée, Reims (France), 29-30 juin 2016.

Vulgarisation scientifique

Bruzaud, S., Gigault J., **Kedzierski, M.**, 2017. Du plastique à la mer ! Café de L'Espace des sciences, Rennes.

Kedzierski, M., 2017. Pollutions du milieu littoral par les microplastiques : Méthodes d'évaluation. Ma Thèse en 180s, Nantes

Kedzierski, M., 2015. La pollution des mers par les plastiques. Journées Tara Expéditions, Damgan.

Kedzierski, M., 2015. Les déchets sur les plages. Ecole primaire de la Touline, Le Moustoir.

Sciences participatives

Campagnes de prélèvements de microplastiques

- 2016, Observatoire du plancton
- 2014, Expédition Méditerranée en Danger (ExpeMed)

Activités d'enseignement

72 h ETP

Licence 1 et 3, Master 1 et 2.

Domaines :

- Géologie
- Environnement
- Biologie
- Méthodologie

Encadrement de stage

Huret, J., 2017. Caractérisation de microplastiques par spectroscopie infrarouge. Licence 3, Université Bretagne Sud.

Falcou-Prefol, M., 2017. Analyse spectrométrique de plastique. Master 2, Université Bretagne Sud.

Bonsergent, E., 2016. Etude en microscopie Raman de microplastiques. Licence 3, Université Bretagne Sud.

Dubreuil, E., 2016. Découverte de la recherche au centre de recherche (IRDL) de Lorient. Licence 1, Université Bretagne Sud. Licence 3, Université Bretagne Sud.

Gauthier, A., 2016. Evaluation de la cytotoxicité de plastiques vieillis en milieu marin. Licence 3, Université Bretagne Sud.

Le Person, S., 2015. Optimisation du protocole d'extraction des microplastiques. Licence 3, Université Bretagne Sud.

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS	4
FINANCEMENTS	6
CONTRIBUTIONS SCIENTIFIQUES	7
Articles scientifiques en préparation	7
Articles scientifiques issus du doctorat	7
Articles scientifiques hors doctorat	7
Communications orales	7
Communications affichées	8
Vulgarisation scientifique	8
Sciences participatives	8
Activités d’enseignement	9
Encadrement de stage	9
TABLE DES MATIERES	10
TABLE DES ILLUSTRATIONS (HORS PUBLICATIONS)	16
INTRODUCTION GÉNÉRALE	20
CHAPITRE 1 - DEFINITIONS DU SUJET DE THESE	22
I. LE LITTORAL	22
A. Définitions et généralités	22
1. Définitions	22
2. Littoraux et populations humaines	22
a. Au niveau mondial	22
b. Les littoraux français	23
B. Les environnements littoraux	24
1. Espaces littoraux	24
2. Un espace entre érosion et dépôt.....	24
C. Les activités humaines sur les littoraux	27
1. La pêche et les élevages marins	27
2. Le tourisme et l’urbanisation du littoral	27
3. Les espaces portuaires	27
4. La qualité du milieu : un enjeu du littoral	28
II. DÉCHET ET POLLUTION : SOURCES DU DROIT	29
A. Les déchets	29
1. Les sources du droit.....	29
2. Définition	30
B. La pollution : les sources du droit	30
III. LES PLASTIQUES	31
A. Définition	31
B. Classification	32
C. Composition	32
1. La matrice.....	32
a. Principaux polymères	32

b. Homopolymères et copolymères	33
2. Les charges et les renforts	35
a. Généralités	35
b. Charge neutre, le carbonate de calcium.....	35
c. Charges renforçantes et fibres	36
3. Les modifiants	36
a. Les plastifiants.....	36
b. Les stabilisants	37
c. Biocides	38
d. Les pigments et les colorants	39
B. Cycle de vie d'un plastique	39
1. La production	39
2. Les principaux gisements de plastiques	40
C. La valorisation des déchets plastiques.....	40
IV. MICROPLASTIQUES	41
A. Contexte historique de la recherche sur les pollutions par les plastiques et les microplastiques.....	41
1. Pollutions par les plastiques	41
2. Microplastiques	43
B. Notion de « microplastique ».....	43
1. Limite de taille	43
2. Nomenclatures.....	45
3. Microplastiques primaires et secondaires	46
4. Autres nomenclatures existantes	47
V. CONCLUSION.....	47
CHAPITRE 2 - ÉTAT DES CONNAISSANCES SUR LES POLLUTIONS PAR LES MICROPLASTIQUES	48
I. SUIVI ENVIRONNEMENTAL : PRINCIPES GÉNÉRAUX	48
A. Définition	48
B. Application aux pollutions par les microplastiques.....	49
1. Exemples de mesures préventives.....	49
2. Encadrement par la loi.....	49
3. La nécessité de l'évaluation du risque.....	49
II. DEGRÉ DE POLLUTION PAR LES MICROPLASTIQUES.....	50
A. Sources des plastiques	50
1. Les origines terrestres.....	50
a. Les macrodéchets	50
b. Dégradation et désagrégation de matériaux plastiques dans l'environnement.....	52
c. Fibres synthétiques	54
d. Microplastiques de consommation : les microbilles de produits de beauté	55
e. Microplastiques commerciaux : les granulés plastiques industriels.....	56
2. Les origines marines.....	57
a. Le trafic maritime	57
b. Les activités aquacoles	58
3. Synthèse	59
B. Transferts et zones d'accumulation	61
1. Le transfert des plastiques vers les environnements littoraux et marins	61
a. Transferts de microplastiques via les systèmes dulçaquicoles	61
b. Transfert atmosphérique.....	62

c. Les courants marins	63
2. Accumulation de plastiques sur les plages et les sédiments.....	65
a. Accumulation sur les plages	65
b. Au fond des océans	68
3. Dans la colonne d'eau	68
4. À la surface des océans	69
a. Quantités globales	69
b. Répartition	70
3. Synthèse	72
C. Évolution de la pollution à grande échelle	74
1. À la surface des plages	74
2. Dans les sables de plage	74
3. Sur les fonds marins	74
4. Dans les océans	74
5. Dans les êtres vivants	75
6. Une tendance ?	75
III. LES POLLUTIONS PAR LES MICROPLASTIQUES : UNE MENACE POUR	
L'ENVIRONNEMENT ?	75
A. Des chaînes alimentaires contaminées à tous les échelons	76
1. Le plancton	76
2. Les bivalves	76
3. Les crustacés	77
4. Les poissons	77
5. Les oiseaux	78
6. Reptiles et mammifères	79
7. Les dangers liés aux microplastiques	80
B. Impact de l'ingestion	81
1. Conséquence de l'ingestion des microplastiques	81
2. Une bioaccumulation ?	81
3. Le cas des microplastiques des produits cosmétiques	82
C. Impact des additifs	82
D. Contamination des microplastiques par d'autres polluants.....	84
1. Micropolluants dans l'eau et microplastiques	84
a. Métaux lourds	84
b. Molécules organiques	85
2. Les microplastiques vecteurs de micropolluants.....	86
IV. ÉVALUATION ET SUIVI DES MICROPLASTIQUES SUR LES LITTORAUX :	
DEUX PRINCIPALES LIMITES TECHNIQUES.....	86
A. Extraction des microplastiques du sable : les limites	86
1. Les méthodes d'extraction	87
2. Système AIO et colonne d'élutriation	88
3. Amélioration du processus d'extraction des particules.....	89
B. Identification des microplastiques	89
C. Toxicité des microplastiques.....	90
V. CONCLUSION ET OBJECTIFS DU TRAVAIL DE THÈSE	90
CHAPITRE 3 - ELUTRIATION DE MICROPLASTIQUES A PARTIR DE	
SEDIMENTS SABLEUX - APPROCHE GRANULOMÉTRIQUE.....	93
RÉSUMÉ DE L'ÉTUDE	93
I. INTRODUCTION	97

II. MATERIALS AND METHODS	98
A. Elutriation system.....	98
B. Tested particles	100
C. Particle-size calibration.....	100
D. Determination of optimal extraction velocity	103
E. Extraction efficiency.....	104
III. RESULTS.....	104
A. Sieving.....	104
B. Particle-size distribution in relation to terminal falling velocity	106
C. Extraction yield of PVC mixed with sand	108
IV. DISCUSSION.....	109
A. Sedimentological approach to improve microplastics extraction	109
B. Determination of optimal extraction velocity ranges	111
C. Sand and microplastics recovery yields.....	113
4.4. The elutriation system: economical and technical informations	114
V. REFERENCES	115
CHAPITRE 4 - EXTRACTION EFFICIENTE DE MICROPLASTIQUES A PARTIR DE SABLE : UNE METHODE PEU COUTEUSE BASEE SUR LE RECYCLAGE DE L'IODURE DE SODIUM.....	116
RÉSUMÉ DE L'ÉTUDE	116
I. INTRODUCTION	120
II. MATERIALS AND METHODS	121
A. Density of different NaI solutions	121
B. Recycling of a NaI solution at 1.8g/mL of density	121
1. Kinetics of evaporation of a pure NaI solution	121
2. Recycling process.....	122
C. Evaluation of the extraction cost.....	124
D. Storage.....	125
1. Sodium iodide solution.....	125
2. Sodium iodide salt	125
III. RESULTS.....	126
A. Recycling prerequisites	126
1. Density curve.....	126
2. Evaporation kinetics	126
B. Sodium iodide recycling	127
C. Extraction cost	129
D. Sodium iodide storage	131
1. Sodium iodide solution.....	131
2. Sodium iodide powder	132
IV. DISCUSSION.....	133
A. Sodium iodide recycling and storage	133
B. For a good use of sodium iodide in plastic extractions.....	134
V. CONCLUSION.....	138
VI. REFERENCES.....	138
CHAPITRE 5 - MODELE NUMERIQUE DE L'ELUTRIATION DES MICROPLASTIQUES	139
RÉSUMÉ DE L'ÉTUDE	139
I. INTRODUCTION	142
II. MATERIAL AND METHODS.....	143

A. Elutriation experiments	143
1. The elutriation system	143
2. Calibration of the samples	143
3. Column filling	144
4. Elutriation operation	144
B. Input parameters of the numerical model.....	145
1. Particles	147
2. Fluid	148
3. Elutriation system and process	149
C. Processing.....	149
1. Characteristic numbers of the fluid flow regime.....	149
2. Calculations of the numerical model velocities	149
3. Extraction yield curves.....	151
D. Model validation	152
E. Terminal falling velocities for two general cases and density limits	152
III. RESULTS.....	152
A. From Ey^{dp} to Ey^{ext}: the curves fitting quality	152
B. Ey^{ext} curves	153
C. Statistical tests.....	155
D. Sand and plastic Ey^{ext}_{exp} calculated after the optimal fluid velocity.....	156
E. Density limit	157
IV. DISCUSSION	158
V. CONCLUSION.....	162
VI. REFERENCES.....	163
 CHAPITRE 6 - APERÇU DE LA NOUVELLE GENERATION DE SYSTEME	
D'ELUTRIATION	164
RÉSUMÉ DE L'ÉTUDE	164
I. INTRODUCTION	167
II. MATERIAL AND METHODS.....	168
A. Elutriation system and process	168
B. Hypothesis and parameters	169
1. Constraints.....	169
2. Hypothesis	170
3. Generic parameters.....	170
4. Other parameters	171
C. Elutriation numerical modelling.....	171
1. Terminal falling velocity	171
2. Filling velocities	174
3. Density limit.....	175
4. Particle velocity.....	175
5. Elutriation duration and column height.....	175
6. Sand and plastic plumes separation.....	176
III. RESULTS.....	176
A. Density limit	176
B. Particle velocity.....	177
C. Column and protocol design.....	178
D. Filling velocity of the column	180
IV. DISCUSSION	182
A. To push back the technical frontiers to give an overview of the plasticome.....	182

B. Control process: optimization and limits	183
V. REFERENCES	184
CHAPITRE 7 - MENACE ASSOCIÉE AU VIEILLISSEMENT DE PLASTIQUES DANS L'ENVIRONNEMENT MARIN. ADSORPTION / DÉSORPTION DE MICROPOLLUANTS.	185
RÉSUMÉ DE L'ÉTUDE	185
I. INTRODUCTION	191
II. MATERIAL AND METHODS	193
A. Plastic samples	193
B. Plastic ageing experimental design	193
C. Plastic extraction	194
D. Scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS)	194
E. Cytotoxicity assays	195
F. Estrogenic activity assays	196
1. Preparation of estradiol standard solutions	196
2. Human estrogen α receptor transactivation assay	196
III. RESULTS	197
A. Plastic ageing	197
1. Evolution of the plastic surfaces	197
2. Inorganic chemical changes	198
B. Cytotoxicity of plastic extracts	200
C. Estrogenic activity	202
D. Estrogenic activity of PVC as a function of the water temperature	204
IV. DISCUSSION	205
A. PVC additives desorption	205
B. PBAT degradation products	206
C. Heavy metal adsorption	206
V. REFERENCES	207
CHAPITRE 8 : DISCUSSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	208
I. SYNTHÈSE ET PERSPECTIVES DU TRAVAIL DE THESE	208
A. Extraction des microplastiques	209
B. Modélisation du fonctionnement du système d'épuration	210
C. Vieillissement des plastiques dans le milieu marin	211
II. DEFINITION D'UN « MICROPLASTIQUE »	211
A. Commentaires sur les définitions	211
B. Une approche intégrative ?	213
III. PROJETS	215
A. Nettoyage des Plages polluées par des Microplastiques toxiques (Projet NAPALM)	215
B. Mécanismes de TRANSfert de microPOLLuants dans les microplastiques en milieu MARin et littoral (Projet TRANSPOLMAR)	215
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	218
ABSTRACT	239
RÉSUMÉ	240

TABLE DES ILLUSTRATIONS (HORS PUBLICATIONS)

Fig. 1. Population à moins de 100 km des côtes en 2010, catégorie de la taille des populations (en millions) et risque associé pour les services écosystémiques.	23
Fig. 2. L'espace littoral se segmente en trois principales parties : l'avant-côte, l'estran et l'arrière-côte.	24
Fig. 3. Exemples d'estrans morbihannais (Damgan, Morbihan).	26
Fig. 4. Exemples d'espace portuaire.	28
Fig. 5. Des bénévoles ramassent les déchets laissés par les marées hivernales (Damgan, Morbihan).	29
Fig. 6. Polymère plastique.	31
Fig. 7. Classification des principaux plastiques.	33
Fig. 8. La matrice polymère d'un plastique peut être fabriquée à partir de deux types polymères : les homopolymères et les copolymères.	34
Fig. 9. L'ajout d'additifs permet de passer d'un polymère natif à un plastique formulé.	35
Fig. 10. Formule topologique d'un phtalate.	37
Fig. 11. Augmentation de la production mondiale de plastique en fonction de la croissance de la population de 1956 à 2014 (Andrady, 2017).	40
Fig. 12. Contexte historique de l'étude des microplastiques.	42
Fig. 13. Représentation des tailles maximales d'un « microplastique » en fonction de la limite supérieure choisie dans la littérature.	44
Fig. 14. Exemple de trois nomenclatures de fragments de plastique.	46
Fig. 15. Production de déchets plastiques et proportion de ces déchets mal gérée.	51
Fig. 16. Macroplastiques issus d'activités anthropiques terrestres.	52
Fig. 17. Développement de microfractures à la surface du polypropylène sous l'effet d'un rayonnement ultraviolet (Modifié d'après Yakimets <i>et al.</i> , 2004).	53
Fig. 18. Exemple de plastique secondaire.	53
Fig. 19. Observations de fibres collectées en milieu intérieur.	54
Fig. 20. Microbilles plastiques (polyéthylène) utilisées comme particules exfoliantes dans des crèmes de soin pour la peau.	55
Fig. 21. Exemple de composition d'une crème comprenant un copolymère dit « superabsorbant ».	56
Fig. 22. Granulés plastiques industriels, aussi appelés « larmes de sirènes », de différentes couleurs observés sur une plage d'Aquitaine.	57
Fig. 23. La Méditerranée est l'une des zones les plus denses au monde en terme de trafic maritime.	58
Fig. 24. Macroplastiques associés aux activités conchylicoles échoués sur les plages.	59

Fig. 25. Synthèse des sources de microplastiques et pourcentage en masse des principales sources.	60
Fig. 26. Bidon en plastique dans un canal de drainage (Berlin, Allemagne, 2016).	62
Fig. 27. Observation du passage de microfibrilles et de poussières sous la lumière d'un rétroprojecteur (flèches noires).	63
Fig. 28. Un emballage en polystyrène s'apprête à être déposé sur un platier rocheux par la marée et la houle (Lanzarote, Espagne, 2016).	64
Fig. 29. Colonisation par des diatomées et des bactéries des cavités d'une sphère de polystyrène expansé.	64
Fig. 30. Microplastiques collectés sur les plages de Lanzarote (Espagne, 2016).	65
Fig. 31. Accumulations de déchets en plastique dans les zones les plus abritées du port de Bizerte (Tunisie, 2014).	67
Fig. 32. Sac plastique emballé dans une laisse de mer (Damgan, Morbihan, 2013).	67
Fig. 33. Microplastiques détectés sur les premiers centimètres de sédiments des fonds sous-marins (Van Cauwenberghe <i>et al.</i> , 2013b).	68
Fig. 34. Exemple de pêche fantôme : tortue piégée par un filet de pêche. Photo : NOAA.	69
Fig. 35. Sac plastique flottant à la surface de l'eau (Bizerte, Tunisie).	71
Fig. 36. Principales zones d'accumulation de microplastiques à la surface des océans d'après les simulations numériques de van Sebille et collaborateurs (van Sebille <i>et al.</i> , 2015).	71
Fig. 37. Synthèse des vecteurs de transfert et des zones d'accumulation.	73
Fig. 38. Ingestion de microplastiques de nylon fluorescent par une artémie (<i>Artemia sp.</i>) (Cole, 2016).	76
Fig. 39. Observation au MEB d'un nœud formé par des filaments de plastique trouvés au niveau du tube digestif d'une langoustine (Murray & Cowie, 2011).	77
Fig. 40. Observations de fibres en polyéthylène et polypropylène ingérées par un maquereau (Rummel <i>et al.</i> , 2016).	78
Fig. 41. Plastiques présents dans le tractus digestif de Procellariiformes (Colabuono <i>et al.</i> , 2009).	79
Fig. 42. « Vous voyez la différence. Une tortue non. ».	80
Fig. 43. L'ingestion par le crabe <i>Carcinus maenas</i> de microfibrilles en polypropylène a pour conséquence une baisse du budget énergétique pour le crabe (Watts <i>et al.</i> , 2015).	81
Fig. 44. Formule topologique du DEHP.	83
Fig. 45. Exemple de fragment de peinture de bateau.	85
Fig. 46. Exemple de filet manta.	87
Fig. 47. Principaux outils d'extraction des microplastiques présents dans un sédiment sableux.	88
Fig. 48. Exemple de spectroscope Raman (IRDL UBS, Vannes).	90
Fig. 49. Les différentes étapes de l'évaluation du risque associé aux pollutions par les microplastiques.	92

Fig. 50. Objectif et principales étapes du protocole de tests du système d'élutriation.	94
Fig. 51. Objectif et principales étapes du protocole de tests sur l'iodure de sodium (NaI). ..	117
Fig. 52. Objectif et principales étapes du protocole de tests du modèle numérique du système d'élutriation.	140
Fig. 53. Objectif et principales étapes du protocole de tests du modèle numérique dans le cas d'ajustements du protocole d'élutriation et d'un dimensionnement nouveau du système d'élutriation.	165
Fig. 54. Objectif et quatre premières étapes du protocole d'étude de la toxicité des plastiques au cours de leur vieillissement dans le milieu marin.....	186
Fig. 55. Dernière étape du protocole d'étude de la toxicité des plastiques au cours de leur vieillissement dans le milieu marin : étude des perturbateurs endocriniens à effet œstrogénique.	188
Fig. 56. Axes de recherches développés dans le cadre du travail de thèse ainsi qu'en parallèle de la thèse et futurs travaux.....	209
Fig. 57. Exemple de choix de classification des microplastiques en fonction de leur taille. .	213
Fig. 58. Comparaison de résultats impliquant des classifications différentes des microplastiques.....	214

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les plastiques, dont l'essor a débuté vers le milieu du XX^e siècle, sont des matériaux techniques nécessaires au bon fonctionnement des sociétés industrialisées. Leur production s'accroît à mesure qu'augmente la demande de nos sociétés industrielles pour ces matériaux et, en parallèle, les quantités de déchets plastiques produites chaque année ne cessent d'augmenter. Ces déchets, persistant dans le temps, peuvent s'accumuler dans l'environnement et présenter des risques. Au début des années 2000, des particules de plastique de l'ordre de la dizaine de microns sont observées dans des échantillons d'eau de mer. Ce sont des « microplastiques ». Leur présence a depuis progressivement été mise en lumière dans la plupart des milieux, au point d'en faire un marqueur de l'Anthropocène. Par ailleurs, ces particules interagissent avec leur environnement et peuvent être vectrices d'additifs toxiques ou de micropolluants. Face aux risques que représentent ces particules, il est particulièrement important de pouvoir évaluer localement le degré de pollution par les microplastiques et leur dangerosité pour l'Homme et les écosystèmes. Ces éléments sont en effet nécessaires pour pouvoir proposer les moyens les plus adaptés pour remédier à ces pollutions. Cependant, des verrous scientifiques et techniques doivent être levés, car ils limitent notre capacité à réaliser correctement cette évaluation. C'est par exemple le cas de l'efficacité et du coût des techniques d'extraction des microplastiques nécessaires dans le cadre d'un suivi au niveau des plages de sable. Il est également nécessaire d'améliorer nos connaissances sur la capacité qu'ont certains de ces plastiques à adsorber des micropolluants ou encore à désorber des additifs telles que des perturbateurs endocriniens lors de leur vieillissement dans le milieu naturel.

Dans ce contexte, les principaux objectifs de ce travail de thèse sont (1) de déterminer les conditions d'extraction des microplastiques présents dans le sable les plus efficaces et les moins coûteuses et (2) de traduire en termes de toxicité les interactions entre micropolluants et plastiques vieillis dans le milieu marin.

Le premier chapitre cherchera à définir les principaux termes utilisés dans ce travail de thèse. Ainsi, une première section sera consacrée au littoral et à ses enjeux. Dans une deuxième section, les termes « pollution » et « déchet » seront définis à partir des sources du droit. Une troisième partie présentera les plastiques, à savoir leur composition et leur cycle de vie. Enfin, une quatrième section s'intéressera à la définition de « microplastiques ».

L'état des connaissances sur les pollutions par les microplastiques sera décrit dans le deuxième chapitre. Les sources et la répartition dans le temps et dans l'espace des pollutions par les microplastiques seront tout d'abord décrites. Puis, les risques identifiés associés aux pollutions par les microplastiques seront présentés. Enfin, les méthodes d'évaluation permettant la caractérisation du risque associé à cette pollution sur le littoral et leurs limites seront exposées.

Le troisième chapitre portera sur l'amélioration du procédé d'extraction des microplastiques au travers du système d'élutriation. L'objectif de cette étude est de développer une approche innovante permettant de limiter la récupération du sable lors de l'élutriation tout en s'assurant d'un taux d'extraction de microplastiques de l'ordre de 90 %. Pour cela un prototype de système d'élutriation sera construit et testé.

Le recyclage et le stockage d'iodure de sodium seront étudiés dans le quatrième chapitre. L'objectif principal de ce travail sera de diminuer le coût de l'extraction des microplastiques présent dans le sable par la mise au point d'un protocole de recyclage de ce type de solution dense. La question du stockage de cette solution dense sera également traitée. Dans ce chapitre sera aussi décrit le concept de « plasticome ».

À partir du modèle développé, un aperçu de la nouvelle génération de système d'élutriation sera présenté dans le cinquième chapitre. En effet, pour fonctionner efficacement le système d'élutriation, les vitesses de flux d'eau optimales doivent être déterminées en fonction des caractéristiques des particules à séparer. L'utilisation d'un modèle numérique pourrait permettre de calculer ces vitesses de flux optimum. L'objectif est donc ici de vérifier cette hypothèse.

Le sixième chapitre cherchera à donner un aperçu de la nouvelle génération de système d'élutriation. À partir du modèle développé dans le cinquième chapitre, l'objectif de cette étude est de proposer des ajustements du protocole d'élutriation et éventuellement un dimensionnement nouveau du système d'élutriation.

Le septième chapitre s'intéressera aux menaces associées au vieillissement de plastiques dans l'environnement marin et notamment aux phénomènes d'adsorption et de désorption de micropolluants associés à ces pollutions. L'objectif de ce travail sera de traduire en matière de toxicité les interactions entre micropolluants et plastiques au cours de leur vieillissement dans le milieu marin.

Enfin, la discussion générale et les perspectives du travail de thèse seront abordées dans le huitième chapitre. Une synthèse des principaux résultats de cette étude ainsi que les principales perspectives associées seront tout d'abord exposées. Puis, les réflexions menées au sein de la commission d'experts travaillant sur le rapport préparant à la soumission d'un ISO « microplastic » seront ensuite exposées dans une seconde partie. Enfin, seront résumés deux projets scientifiques constituant les prolongations possibles de ce travail de thèse.

CHAPITRE 1 - DEFINITIONS DU SUJET DE THESE

I. LE LITTORAL

A. Définitions et généralités

1. Définitions

Les limites de cet espace littoral sont floues et il est difficile d'en donner une définition stricte. Ainsi, le sens donné au terme « littoral » varie sensiblement en fonction du contexte (administratif, professionnel, écologique) dans lequel il est utilisé. Néanmoins, deux principaux types de limites sont couramment utilisés pour définir le littoral :

- les limites administratives et juridiques ;
- les limites naturalistes.

Les limites administratives sont fixes et opposables aux tiers. La loi n°86-2 du 3 janvier 1986 relative à l'aménagement, la protection et la mise en valeur du littoral, dite loi « Littoral », définit cet espace d'après les limites administratives des communes riveraines des mers et des océans, des estuaires (entre la limite de salure et la limite transversale à la mer) et des lagunes. En France métropolitaine, le littoral est constitué par 885 communes et 89 dans les départements d'outre-mer. Cette définition de l'espace littoral est largement utilisée en France dans un contexte administratif permettant ainsi de décrire très précisément l'évolution de cet espace du point de vue humain et d'en faciliter la gestion. Cependant, ces limites tiennent peu ou pas compte de l'environnement littoral. Par conséquent, d'autres limites s'appuyant sur d'autres critères, tels que la répartition d'espèces inféodées au littoral, ont été proposées (limites naturalistes). C'est par exemple le cas des limites d'un bassin versant qui s'appuient sur des critères géomorphologiques. Les limites basées sur des données à caractère biologique et/ou physico-chimique sont plus variables dans le temps et dans l'espace. Leur utilisation rend donc plus complexe la gestion administrative de cet espace.

Paradoxalement, la polysémie de la notion de littoral la rend très adaptable et explique son utilisation dans des contextes très divers.

2. Littoraux et populations humaines

a. Au niveau mondial

Les littoraux sont des espaces très attractifs au niveau mondial. Une part importante de la population mondiale y vit. Ainsi, un quart environ de la population se concentre sur une bande étroite de moins de 100 km (Small & Nicholls, 2003). Cette proportion devrait encore croître au cours de la prochaine décennie et atteindre 50 % de la population mondiale d'ici à l'horizon 2030 (Adger *et al.*, 2005). La distribution des populations autour des littoraux est cependant hétérogène avec des espaces soumis à de fortes pressions anthropiques tels que la

Méditerranée, la mer de Chine, le Sud-Est asiatique ou encore les côtes indiennes. Ce sont ces zones qui concentrent, notamment du fait de pollutions, les menaces les plus fortes pour les écosystèmes (**Fig. 1**).

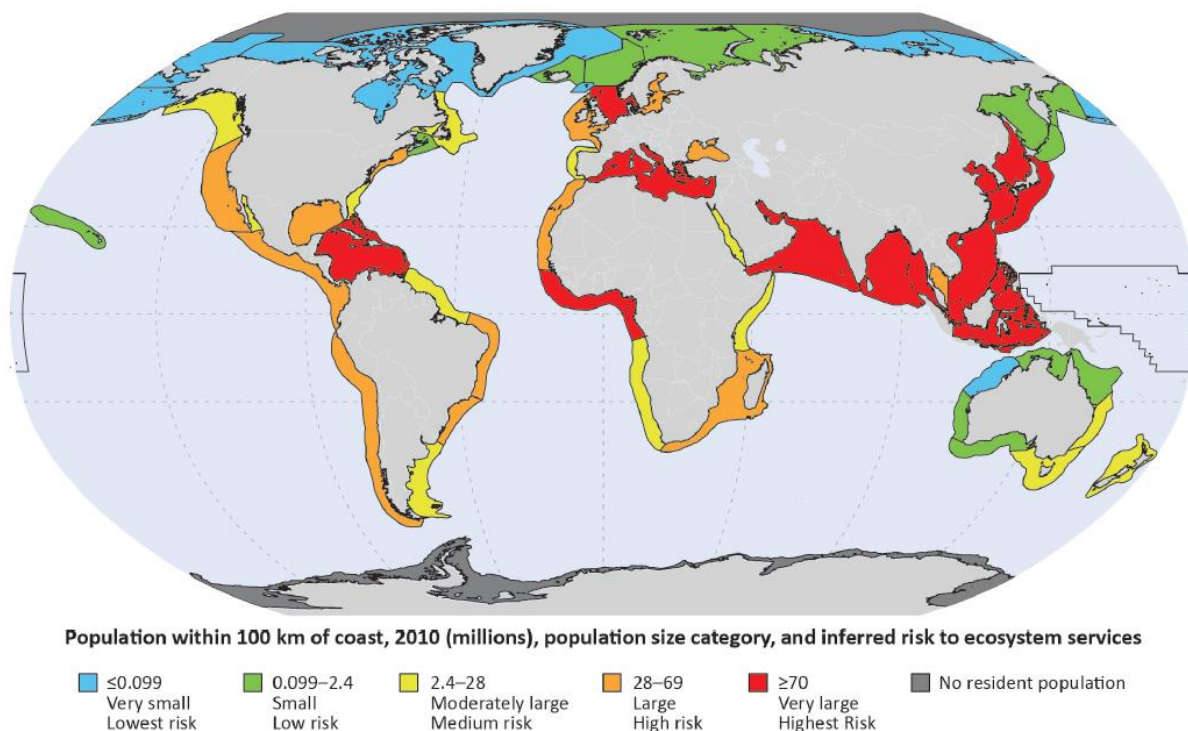


Fig. 1. Population à moins de 100 km des côtes en 2010, catégorie de la taille des populations (en millions) et risque associé pour les services écosystémiques.

Du bleu vers le rouge, risque faible à fort (IOC-UNESCO & UNEP, 2016).

b. Les littoraux français

L'espace maritime français, d'une superficie de près de 11 millions de kilomètres carrés, se place au second rang mondial après celui des États-Unis. Son linéaire côtier est également l'un des plus importants au monde avec ses 5 850 km de littoral métropolitain auquel il faut ajouter les 12 600 km de côtes des territoires d'outre-mer. Ces territoires d'interface entre terre et mer se caractérisent par une forte attractivité des populations et un dynamisme important. Ainsi, 11,8 % des Français se concentrent sur cette bande côtière représentant seulement 6 % du territoire métropolitain (Béoutis *et al.*, 2009). Son importance sociale, économique et écologique fait de cet espace terre-mer, une préoccupation majeure des politiques françaises.

B. Les environnements littoraux

1. Espaces littoraux

Le littoral est généralement subdivisé en trois principaux espaces (Miossec, 1998) nommés (**Fig. 2**) :

- l'arrière-côte ;
- l'estran ;
- l'avant-côte.

L'arrière côte correspond à la partie du littoral toujours émergée et soumise à l'influence de la mer. Elle est généralement soumise à une pression anthropique importante due à des usages très variés et souvent concurrentiels ainsi qu'à des densités humaines importantes. Cet espace est séparé de l'estran par le trait de côte. Ce dernier correspond à la limite des plus hautes eaux. Cet espace, très étroit, varie dans le temps principalement en fonction du niveau marin et de l'énergie des vagues de tempêtes. L'estran se rapporte quant à lui à la zone de balancement des marées. Enfin, l'avant-côte est submergée en permanence. Cet espace est largement influencé par la présence de terres à proximité.

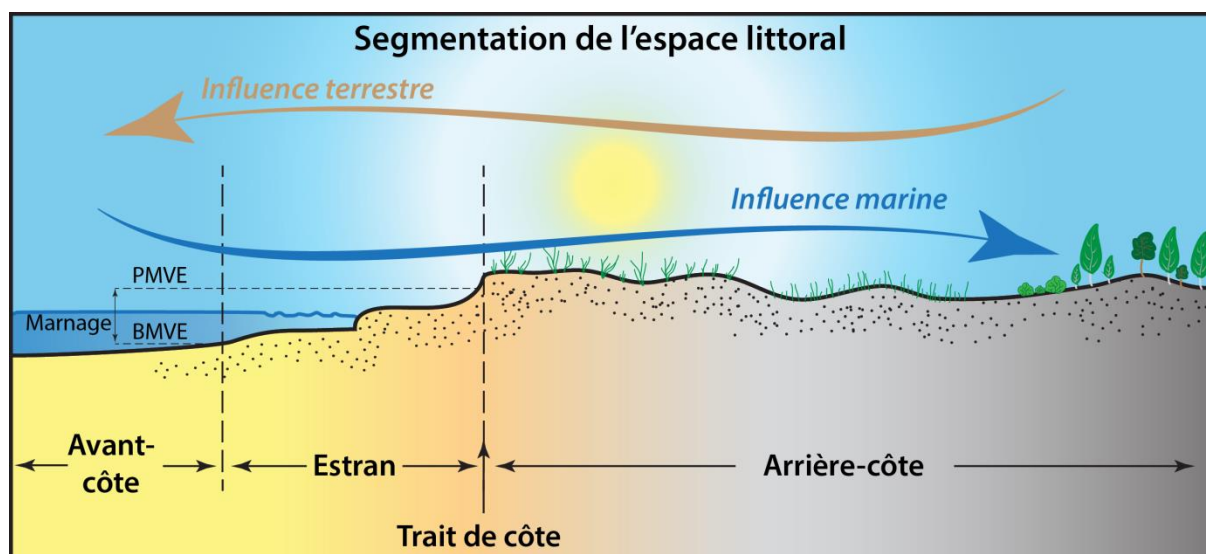


Fig. 2. L'espace littoral se segmente en trois principales parties : l'avant-côte, l'estran et l'arrière-côte.

Cet espace se singularise par des influences marines et terrestres.

2. Un espace entre érosion et dépôt

Du point de vue environnemental, le littoral se divise en deux grandes familles d'environnement : ceux en érosion et ceux en dépôt. Les environnements en érosion se

caractérisent par une perte de masse sur une période de temps importante (plusieurs années). Les côtes rocheuses sont généralement caractéristiques de ces zones en érosion. Les dépôts sédimentaires y sont généralement relativement faibles, car la mer les déblaie et les transporte plus ou moins rapidement vers d'autres zones. C'est par exemple le cas des côtes à falaises et des platiers rocheux. Les zones d'accumulation correspondent à des espaces où des matériaux mobiles (ex. galets, sables, argiles) sont piégés du fait d'une moindre énergie de transport. En fonction du type de sédiment, il est possible de distinguer les littoraux meubles (galets, sables) et les littoraux vaseux (argiles).

Les littoraux meubles se divisent généralement en trois zones successives (Miossec, 1998) :

- l'avant-plage (avant-côte) ;
- la plage (estran) ;
- le système dunaire (arrière-plage).

La plage en constitue la zone médiane et se divise en deux parties principales. La première se situe en bas de l'estran et se caractérise par une pente faible ainsi qu'une faible granulométrie. À l'inverse, le haut de l'estran présente une pente plus forte du fait d'une granulométrie plus importante. La ligne de flexion délimite ces deux ensembles (**Fig. 3.A**). L'avant-plage correspond à la partie aval des littoraux meubles. L'avant-plage interagit fortement avec la plage notamment au travers des transferts de stocks sédimentaires. Enfin, le système dunaire se situe en amont de la plage. C'est un espace complexe, construit à partir du sable soufflé par le vent. La végétation, en particulier les plantes halophiles (plantes supportant des salinités importantes), colonise très souvent ces espaces et forme des pièges naturels pour les grains de sable favorisant l'engraissement et la fixation des massifs dunaires.

Les littoraux vaseux sont essentiellement représentés par les marais maritimes (**Fig. 3.B**). Ces espaces sont présents dans les environnements les plus abrités tels que des fonds de baie ou en bordure d'estuaire. Les marais sont constitués de deux grandes parties : la slikke et le schorre. Tandis que la slikke correspond à une zone de vase basse, la zone plus en hauteur colonisée par un herbu halophile est appelée schorre. Ces marais maritimes sont généralement parcourus par des chenaux de marée.

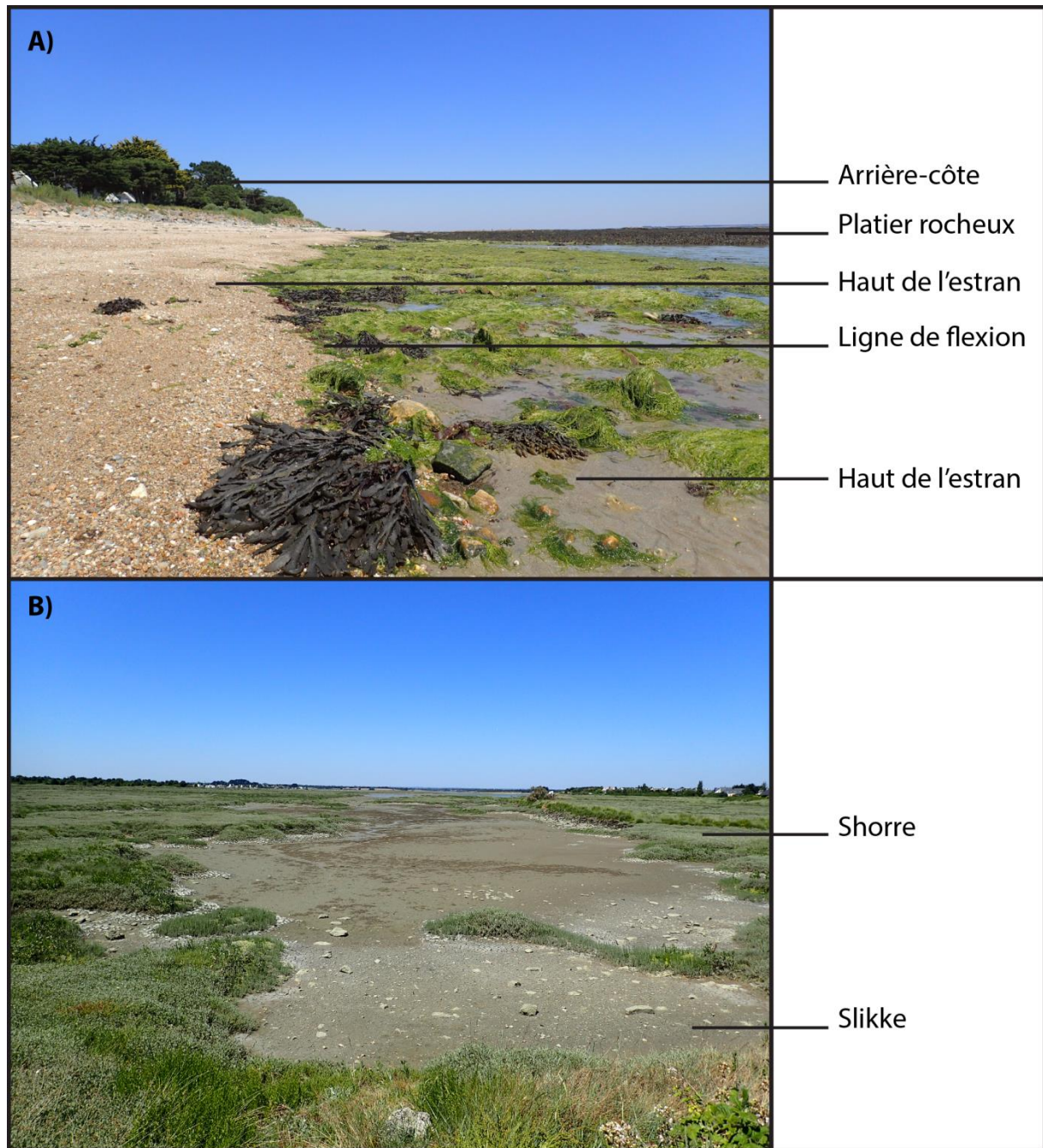


Fig. 3. Exemples d'estrans morbihannais (Damgan, Morbihan).

A) Estran sableux caractérisé par une rupture de pente. La granulométrie du sable est grossière en haut de plage et plus fine en dessous de la ligne de flexion. La limite entre le platier rocheux et le sable est également une limite entre zone érosive (platier) et zone d'accumulation (sable). B) Marais maritime où schorre et slikke se distinguent nettement.

C. Les activités humaines sur les littoraux

1. La pêche et les élevages marins

Le littoral est un espace important pour la pêche et les élevages marins. Beaucoup de ces activités prennent place à une distance limitée de la côte. La pêche à pied professionnelle et les élevages marins exploitent généralement une bande côtière comprenant l'estran et la partie haute de l'avant-côte. Les pêcheurs à pied professionnels travaillent ainsi essentiellement sur l'estran afin de récolter à marée basse les palourdes et les coques présentes en bas de plage ou dans les vasières. Ils leur arrivent également, de manière occasionnelle, de pêcher en apnée afin d'accéder à des ressources, telles que les oursins, se situant sous l'eau immédiatement à proximité de l'estran. Dans le cas des activités d'élevages marins tels que l'ostréiculture ou la mytiliculture, l'ensemble de l'espace littoral est mis à contribution, de l'avant-côte et l'estran pour la production des bivalves à l'arrière-côte pour leur préparation et commercialisation. En ce qui concerne la pêche embarquée, celle-ci est également très dépendante de l'ensemble de l'espace littoral. Les caseyeurs posent leurs pièges à homards ou à crabes dans des eaux peu profondes. Les petits chalutiers pêchent également dans ces eaux, souvent profondes de seulement quelques dizaines de mètres, soles, dorades et merlus (Miossec, 1998). Au retour, ces prises sont souvent préparées et commercialisées une première fois dans les ports et criées, avant d'être ensuite parfois distribuées plus loin dans l'intérieur des terres.

2. Le tourisme et l'urbanisation du littoral

Longtemps délaissés, les littoraux, et tout particulièrement les zones proches des plages, sont depuis le début du XXe siècle, sujets à une pression anthropique croissante. C'est le mélange de trois ingrédients, la mer, le sable et le soleil qui fait de cet espace un puissant pôle d'attraction touristique. Avec l'arrivée du tourisme, le littoral s'est urbanisé parfois massivement. Cette occupation touristique est cependant inégale dans le temps. En effet, importante en été, la population est souvent plus faible en hiver. Ces variations de forte amplitude que connaissent beaucoup de communes littorales entraînent des problèmes de gestion de certaines infrastructures telles que le dimensionnement de stations d'épuration ou encore la gestion des déchets.

3. Les espaces portuaires

Les espaces portuaires se sont principalement développés dans des espaces protégés des courants, de la houle et du vent. Ce sont par exemple des estuaires ou des baies profondes. À l'abri naturel, viennent se superposer des infrastructures venant renforcer la protection du bassin (digues, écluses), faciliter le déchargement (quais, grues) ou encore le stockage de marchandises (hangars, terre-pleins). L'espace portuaire, à la rencontre entre les activités maritimes et terrestres, montre cependant différents visages en fonction du type d'activités littorales auquel il est dédié (pêche, commerce, aquaculture, tourisme) (**Fig. 4.A**). Les bateaux, particulièrement ceux de plaisanciers, peuvent également être stockés en dehors de ces infrastructures portuaires. Les mouillages, dans les baies abritées ou dans les rias, en sont

un exemple (**Fig. 4.B**). Dans ce cas, les corps-morts sont généralement installés au niveau de la partie inférieure de l'estran et les bateaux, en fonction des coefficients de marée, sont périodiquement échoués. Les bateaux peuvent également être échoués en haut d'estran, dans des zones seulement atteintes lors de marées hautes de vives-eaux exceptionnelles. Enfin, il arrive que lors de période longue sans activité (hivernage) ou pour l'entretien (carénage) un bateau soit stocké à terre, soit sur le terrain du propriétaire soit chez un professionnel.

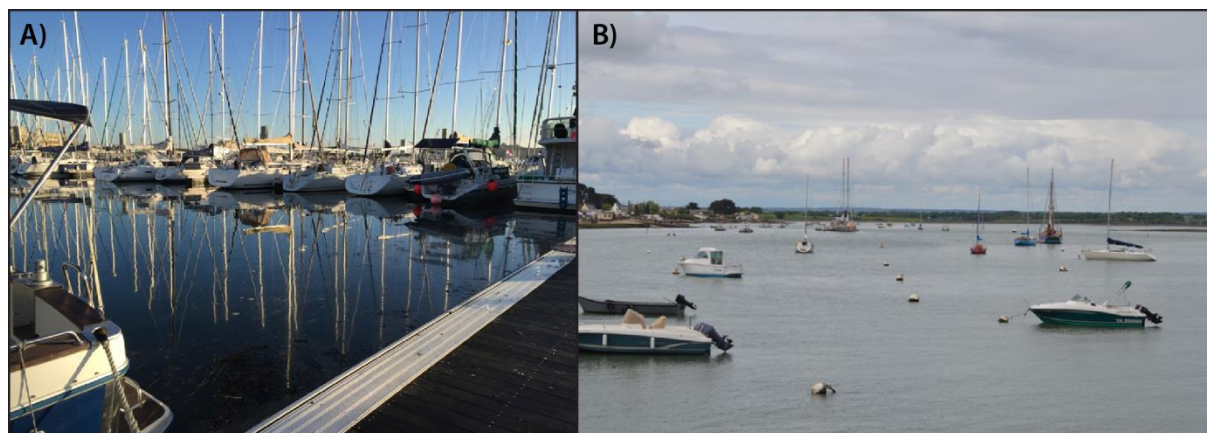


Fig. 4. Exemples d'espace portuaire.

A) Espace portuaire pour bateau de plaisance (Larmor-Plage, Morbihan). B) Mouillages aux corps-morts dans la ria de Penerf (Damgan, Morbihan). La Goélette Tara est visible au centre de l'image.

4. La qualité du milieu : un enjeu du littoral

L'espace littoral joue un rôle économique important. Il est cependant très fragile et beaucoup d'activités économiques qui y sont liées dépendent fortement de sa bonne qualité. Ainsi, la présence de pollutions ou de déchets peut avoir un effet néfaste sur des activités économiques telles que le tourisme, la pêche ou les élevages marins. Les touristes sont par exemple très sensibles à la qualité esthétique des plages. La présence de déchets en période estivale entraîne généralement des plaintes nombreuses auprès des autorités locales. Sur le long terme, un mauvais entretien des plages, pour une commune, revient à prendre le risque de laisser une mauvaise impression et de voir la fréquentation touristique diminuer. Pour éviter ce risque, des collectes de déchets réalisées par des volontaires sont souvent périodiquement organisées afin de limiter les quantités de déchets sur les plages (**Fig. 5**). Les industries de la pêche et de la conchyliculture sont également très sensibles aux pollutions. La présence de pollutions d'origine bactérienne, dont *Escherichia coli* est le principal marqueur, peut être à l'origine de fermeture de secteurs de production. Par ailleurs, une perte de dynamisme du tourisme ou encore de la conchyliculture peut fragiliser d'autres activités économiques qui en dépendent telles que les commerces, les métiers de l'hôtellerie ou encore les métiers du bâtiment.



Fig. 5. Des bénévoles ramassent les déchets laissés par les marées hivernales (Damgan, Morbihan).

Photo : L. Kedzierski.

II. DÉCHET ET POLLUTION : SOURCES DU DROIT

A. Les déchets

1. Les sources du droit

C'est la directive européenne 75/442/CEE qui pose en 1975 les premières bases de la réglementation applicable aux déchets. Elle est abrogée en 2008 par la directive européenne 2008/98 qui la remplace. Cette directive privilégie l'approche par le cycle de vie, car elle implique de prendre en compte, dès la conception des produits, la question des déchets qui vont être générés (Roche, 2001, 2012). Cette directive a été transposée dans le droit français au travers de la loi Grenelle II et de l'ordonnance 2010-1579 du 17 décembre 2010 qui remplace la loi L. 195-101 du 15 juillet 1975. Les articles L. 541-1 et suivants et R. 541-1 du code de l'environnement définissent la notion de déchet tout en donnant le cadre de leur gestion.

En mer, l'annexe V de la Convention internationale pour la prévention de la pollution par les navires (MARPOL 73/78) interdit le rejet à la mer des déchets générés par les navires.

2. Définition

La loi n° 95-101 du 15 juillet 1975 a donné la première définition du terme « déchet ». Ainsi, était considéré comme déchet « tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou plus généralement tout bien meuble abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon ». Cette définition fut par la suite remplacée par celle donnée par l'article L. 541-1 du code de l'environnement comme « toute substance ou tout bien meuble dont le détenteur se défait ou dont il a l'intention ou l'obligation de se défaire ». Dans ces deux cas, il faut noter que la notion d'« abandon » joue un rôle important pour définir si un objet peut être considéré ou non comme un déchet (Ngô & Regent, 2004). Dans le cadre de notre étude, il sera entendu par « déchet plastique » toute substance constituée d'un polymère organique synthétique (chargé ou pas) abandonné ou perdu.

B. La pollution : les sources du droit

C'est à partir de 1974 que le Comité scientifique de la Maison-Blanche propose la première définition du terme « pollution » comme étant une « modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme un sous-produit de l'activité humaine, au travers d'effets directs ou indirects altérant les critères de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et l'abondance des espèces vivantes. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou au travers des ressources agricoles, en eau et autres produits biologiques. Elles peuvent aussi l'affecter en altérant les objets physiques qu'il possède, les possibilités récréatives du milieu ou encore en enlaidissant la nature » (Koller, 2006).

En Europe, la Directive Cadre Stratégie pour le Milieu Marin (DCSMM ; 2008/56/EC) a pour objectif de protéger l'environnement marin ainsi que d'assurer une utilisation soutenable de cet espace. Suivant cette directive, les États membres de l'Union européenne doivent atteindre un bon état écologique des eaux marines d'ici 2020. Parmi les 11 descripteurs qui définissent de bons états écologiques, il est important de citer le dixième : « les propriétés et les quantités de déchets présents dans le milieu marin ne sont pas susceptibles de causer des dommages aux environnements côtier et marin ». Cette directive a été transposée dans le droit français au travers des articles L 219-9 à L 219-18 et R 219-2 à R 219-17 du code de l'environnement. Pour atteindre un bon état écologique, il est donc nécessaire de s'assurer que les déchets plastiques sur les littoraux ne constituent pas une menace.

Par ailleurs, il est intéressant de noter que la loi, au travers des articles L. 218-73 à L. 218-80 du Code de l'environnement, punit d'une amende de 22 500 euros toute émission dans le milieu marin de substances nuisibles aux organismes vivants ou susceptibles de les rendre impropres à la consommation (Roche, 2012).

III. LES PLASTIQUES

A. Définition

Les polymères organiques synthétiques sont appelés matières plastiques dès lors qu'ils sont additivés par certains adjuvants destinés à moduler leurs caractéristiques. Un polymère est généralement défini comme un « produit constitué de macromolécules caractérisées par un grand nombre de répétitions d'une ou de plusieurs espèces d'atomes ou de groupes d'atomes (motifs constitutionnels), reliées en quantité suffisante pour conduire à un ensemble de propriétés qui ne varient pratiquement pas avec l'addition ou l'élimination d'un seul ou d'un petit nombre de motifs constitutionnels » (ISO 472) (**Fig. 6**). La plupart des polymères sont dérivées de la polymérisation de molécules extraites du pétrole ou du gaz naturel.

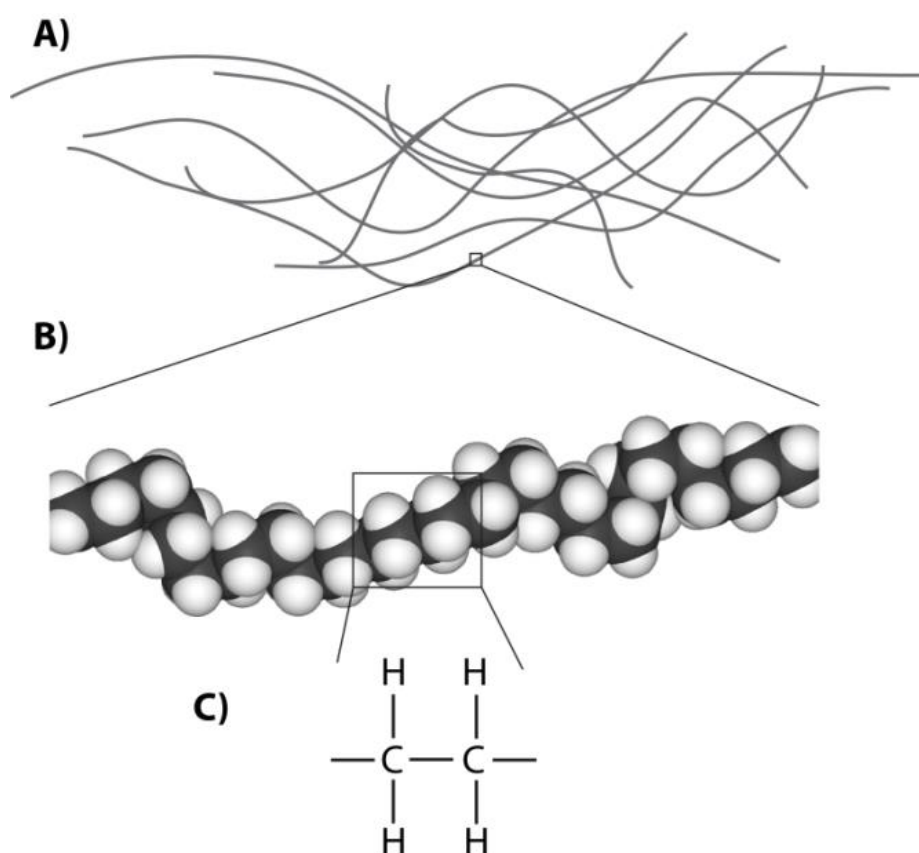


Fig. 6. Polymère plastique.

A) Un polymère plastique est constitué de longues chaînes macromoléculaires. B) Chacune d'entre elles est constituée d'un grand nombre de motifs constitutionnels comme ici pour le polyéthylène (modifié d'après Wikimedia Commons). C) Un motif constitutionnel est constitué de plusieurs espèces d'atomes ou de groupes d'atomes comme ici un motif C₂H₄.

B. Classification

Le nombre très important de macromolécules utilisées dans les matières plastiques rend particulièrement importante leur classification. Deux grandes familles de polymères sont généralement distinguées en fonction du type de mise en œuvre : les thermoplastiques et les thermodurcissables. Ces deux familles se caractérisent en effet par une thermoplasticité dans le premier cas et, par un durcissement chimique irréversible, dans le second. Les thermoplastiques sont constitués de chaînes macromoléculaires linéaires. L'état et la viscosité des thermoplastiques peuvent être modifiés de manière réversible par chauffage et refroidissement. Cette propriété permet aux thermoplastiques d'être injectés dans un moule sous la forme d'un fluide visqueux qui, par refroidissement, se solidifie et prend la forme voulue. Chez les thermodurcissables, les polymères constituent un réseau moléculaire tridimensionnel plus ou moins dense. Ces plastiques sont obtenus par polycondensation de petites molécules linéaires possédant différents sites réactifs (ex. résines formolphénoliques) ou par réticulation sous l'effet d'un durcisseur et généralement d'un catalyseur (ex. résines époxydes). Contrairement aux thermoplastiques, la forme et la rigidité ainsi obtenues lors de la mise en œuvre sont irréversibles.

C. Composition

Un matériau plastique est généralement constitué d'une matrice polymère qui est responsable des principales propriétés du matériau (mécaniques, thermiques, barrière, etc.) dans lequel peuvent être ajoutés différents additifs ou adjuvants pour ajuster les propriétés (des pigments pour apporter de la couleur, des stabilisants pour améliorer la tenue au vieillissement, des plastifiants pour jouer sur la ductilité, des charges pour abaisser le coût, des renforts pour moduler les propriétés mécaniques,...). Un plastique est donc souvent composé d'un « cocktail » d'additifs variés dont la nature et la proportion sont rarement connues.

1. La matrice

a. Principaux polymères

La matrice d'un plastique est constituée d'un polymère. Dans le cas des plastiques, la matrice est réalisée par polymérisation de produits intermédiaires issus principalement de l'industrie pétrochimique. En fonction des monomères utilisés (ex. éthylène, propylène, styrène), différentes familles de plastiques peuvent être définies. La figure 7 présente les principales familles de plastiques.

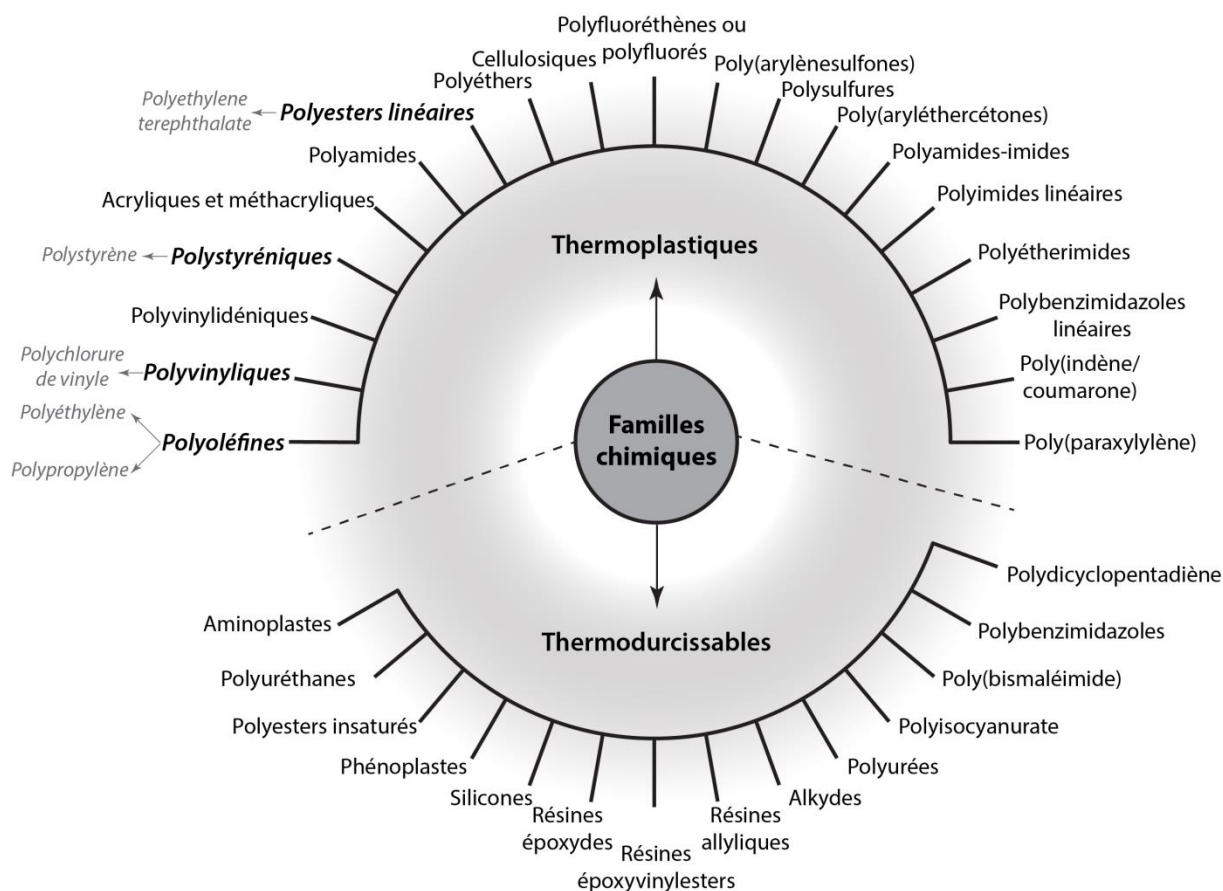


Fig. 7. Classification des principaux plastiques.

Six principaux polymères plastiques sont produits dans le monde. Tous sont des thermoplastiques. Ce sont tout d'abord les polyéthylènes (PE) et les polypropylènes (PP), appartenant à la famille des polyoléfines. Ces deux types de polymères sont synthétisés à partir d'une oléfine telle que l'éthylène pour le premier et le propylène pour le second. Les polyéthylènes sont généralement divisés en trois grandes catégories en fonction de leur taux de cristallinité lié à la taille et au nombre de ramifications que contient la chaîne principale : le polyéthylène basse densité (PEBD), le polyéthylène haute densité (PEHD) et le polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL). Le poly(chlorure de vinyle) (PVC) est un polymère obtenu par polymérisation du chlorure de vinyle. Les polystyrènes (PS) appartiennent à la famille des polystyréniques existant sous différentes formes (cristal, expansé, etc.) et sont obtenus par polymérisation du styrène. Enfin, le poly(éthylène téréphthalate) (PET) appartient à la famille des polyesters linéaires. Il est obtenu par polycondensation de deux monomères : l'éthylène glycol et l'acide téréphthalique.

b. Homopolymères et copolymères

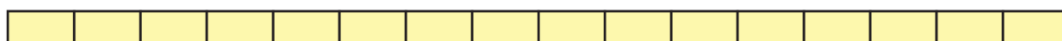
Certains polymères plastiques obtenus par copolymérisation d'au moins deux monomères différents, sont appelés copolymères. Ils sont donc constitués d'au minimum deux motifs de répétition. Les copolymères se distinguent en deux grands types de copolymères : ceux à structure homogène et ceux à structure hétérogène (**Fig. 8**). Dans le premier cas, le copolymère peut être à structure aléatoire, périodique ou statistique et dans le second à blocs ou à greffons. La distinction entre ces deux types de copolymères peut être

faite par l'étude de la température de transition vitreuse (T_g) : les copolymères à structure homogène ne possèdent qu'une seule T_g tandis que ceux à structure hétérogène en possèdent au moins deux. La copolymérisation permet d'obtenir un matériau possédant des propriétés physico-chimiques et mécaniques intermédiaires ou additionnelles par rapport à celles des deux homopolymères correspondants.

Homopolymère

Monomère 

Homopolymère 1



Homopolymère 2



Copolymère

Copolymère à structure homogène

Aléatoire



Périodique



Copolymère à structure hétérogène

Blocs



Greffons

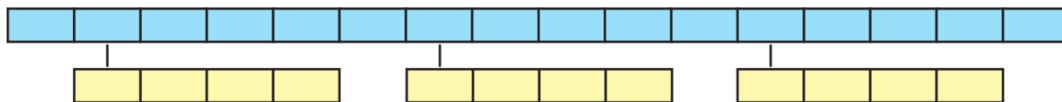


Fig. 8. La matrice polymère d'un plastique peut être fabriquée à partir de deux types polymères : les homopolymères et les copolymères.

Les propriétés d'un polymère peuvent également être modifiées par l'ajout d'additifs. Deux grandes catégories peuvent être définies, ce sont les charges et renforts d'une part et les modifiants d'autre part (**Fig. 9**).

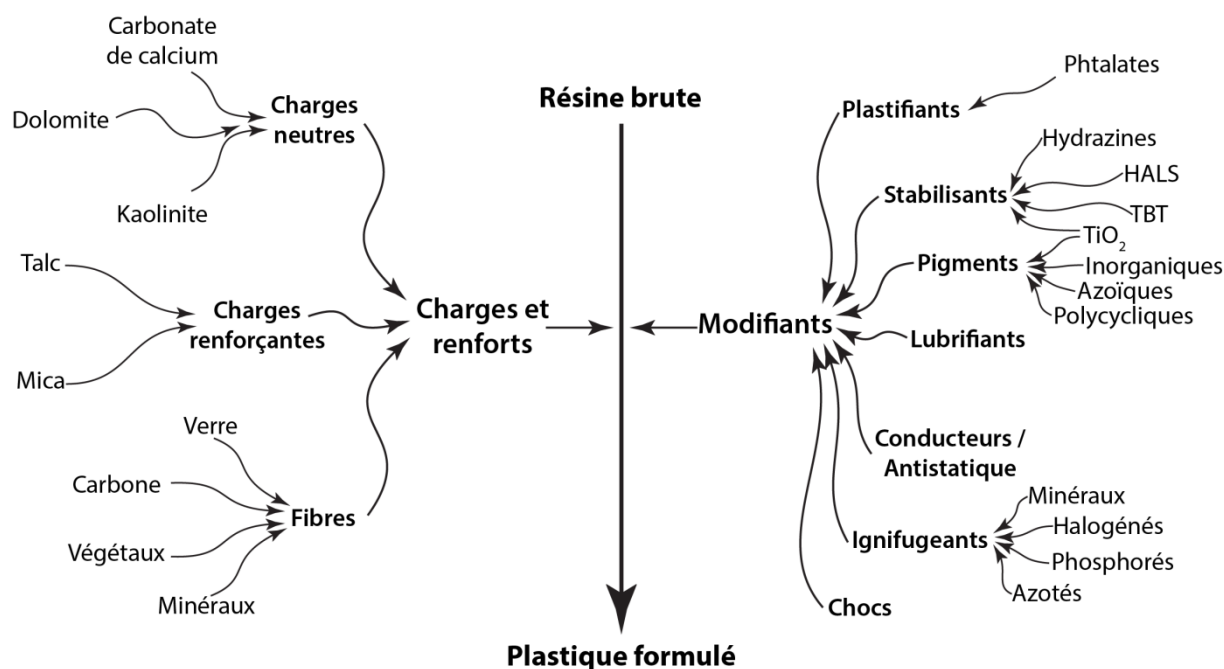


Fig. 9. L'ajout d'additifs permet de passer d'un polymère natif à un plastique formulé.

2. Les charges et les renforts

a. Généralités

Les charges et les renforts, dont le diamètre est généralement compris entre quelques micromètres et quelques centaines de micromètres, permettent d'augmenter la densité, la rigidité, la résistance à la température ou encore à la flexion. Ils peuvent également diminuer d'autres propriétés telles que la tenue au feu ou l'aspect de surface (Bitsch, 2003). Certaines charges sont également utilisées pour diminuer le coût du polymère. Un grand nombre de charges et renforts différents sont utilisés dans la formulation d'un polymère plastique. Ces charges peuvent être regroupées en trois grandes familles :

- les charges neutres ;
- les charges renforçantes ;
- les fibres.

b. Charge neutre, le carbonate de calcium

Parmi les charges neutres, il est possible de citer le carbonate de calcium (CaCO₃) qui est le minéral le plus couramment utilisé par l'industrie des matières plastiques (Cavalier, 2007). Il est principalement utilisé comme charge (jusqu'à 80 % en masse) afin de réduire le coût du polymère. Il permet également d'augmenter la processabilité des thermoplastiques notamment lors de la fabrication d'un PVC rigide. Chez les thermodurcissables, il est employé pour donner une couleur blanche et contrôler la matité des peintures.

c. Charges renforçantes et fibres

Les charges renforçantes et les fibres sont utilisées pour améliorer les propriétés mécaniques de la matrice. Les charges inorganiques à structure lamellaire sont essentiellement le talc, les argiles et les micas (Bitsch, 2003). L'utilisation de micas permet ainsi d'obtenir un plastique plus résistant à la traction et à la flexion. L'utilisation de fibres pour renforcer les plastiques est également très importante. Parmi celles-ci, les fibres de verre textiles sont particulièrement appréciées. Ainsi, en 2006, 2710 kT de fibres de verre textiles ont été produites pour servir à 65 % de renfort pour des résines thermodurcissables et à 35 % pour des résines thermoplastiques (Berthereau & Dallies, 2008).

3. Les modifiants

De nombreuses molécules et particules différentes sont utilisées pour modifier la ductilité du plastique, le stabiliser, le protéger d'organismes vivants ou encore le colorer.

a. Les plastifiants

Les additifs permettant d'augmenter la souplesse d'un polymère sont appelés plastifiants. Ceux-ci sont par exemple utilisés à hauteur de 85 % dans la fabrication de PVC souples (Verrier, 1992). Si plus de 20 000 molécules à effets plastifiants ont été mises en évidence, une cinquantaine seulement se trouve encore sur le marché au début des années 1990 réparties en cinq principales familles :

- les phtalates ;
- les époxydes ;
- les esters d'acides aliphatiques dicarboxyliques ;
- les polyesters ;
- les phosphates.

Les phtalates sont les plastifiants du PVC les plus courants permettant la fabrication de tuyaux PVC flexibles, de cuirs synthétiques, de câbles électriques ou encore les dalles rigides de revêtement de sol (Verrier, 1992). Le pourcentage en masse de phtalate dans un PVC est souvent important, de l'ordre de 40 % par exemple dans les cuirs synthétiques (Verrier, 1992). Ces phtalates, issus de l'acide phtalique, sont composés d'un noyau benzénique et de deux groupements carboxylates placés en ortho (**Fig. 10**).

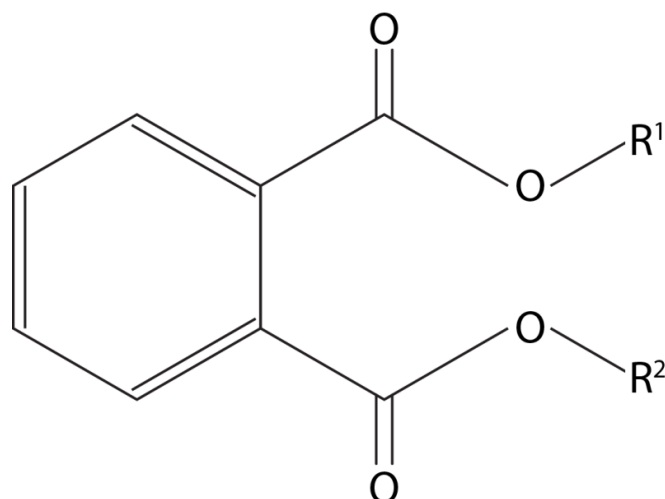


Fig. 10. Formule topologique d'un phtalate.

La taille des deux chaînes alkyles varie entre 6 et 12 carbones chez les phtalates utilisés dans la plastification du PVC (Verrier, 1992). Les phtalates impliqués dans la plastification les plus courants sont au nombre de quatre :

- Dioctylphtalate (DEHP/DOP) ;
- Diisocylephtalate (DIOP) ;
- Diisononylephtalate (DINP) ;
- Diisodécylephtalate (DIDP).

Le DEHP/DOP est longtemps resté le phtalate le plus utilisé pour la plastification du fait d'un coût moindre. Ainsi, dans les années 1970, il représentait près de 80 % du marché européen des phtalates avant que sa part ne s'infléchisse pour n'atteindre plus que 50 % au début des années 1990. Considéré comme substance « extrêmement préoccupante » par l'Union européenne à partir de 2011, le DEHP/DOP est finalement interdit de mise sur le marché et d'utilisation, sauf autorisation spécifique, par le règlement européen REACH (Registration, Evaluation, Authorization, and restriction of CHemicals) à partir des années 2014-2015 (annexe XIV du règlement REACH de l'Union européenne).

b. Les stabilisants

La durée de vie importante des plastiques et leurs conditions d'utilisation parfois difficiles (ex. exposition aux rayons UV, variations thermiques, oxydation) impliquent généralement l'addition à la matrice polymère d'un système de stabilisation afin de maintenir les propriétés mécaniques ou esthétiques du matériau.

Pour cela, ces additifs disposent de différents modes d'action possibles (Girois, 2013) en :

- renforçant la stabilité initiale du polymère ;
- inhibant les résidus prodégradants présents initialement dans le polymère ;
- bloquant les molécules prodégradantes se formant lors de la dégradation du plastique ;
- limitant l'autoaccélération de l'oxydation ;
- protégeant contre les attaques extérieures.

Ainsi, certains métaux de transition présents en quantité résiduelle dans la matrice polymère accélèrent significativement leur dégradation. Des composés organiques, tels que des hydrazines, des oxamides, des oxazoles ou encore des triazoles, sont alors utilisés pour bloquer les réactions en complexant ces ions métalliques tout en les rendant inactifs (Girois, 2013). Les stabilisants sont également très utilisés pour protéger les plastiques des effets des rayons ultraviolets (dégradation photochimique). Des familles de molécules organiques telles que les HALS (*Hindered Amine Light Stabiliser*), les hydroxybenzophénones et les benzotriazoles sont couramment utilisés pour protéger les plastiques des rayonnements UV. Des pigments sont également employés à cette fin, en particulier les noirs de carbone et le dioxyde de titane (Girois, 2013).

c. Biocides

Si la plupart des polymères synthétiques sont très résistants face aux attaques d'origine microbiologique, certains, comme les polyuréthanes, le polyéthylène haute densité, les polyesters, les polyamides et le PVC plastifié y sont plus sensibles (Girois, 2013). Ces attaques peuvent être particulièrement importantes dans certains environnements favorables (ex. chaleur, humidité) pouvant entraîner des pertes de propriétés mécaniques par exemple. Les biocides utilisés peuvent être regroupés en trois grandes familles (Girois, 2013) :

- les dérivés de l'isothiazoline ;
- les sels métalliques (cuivre, zinc et argent) ;
- les dérivés des phthalimides.

Les dérivés du tributylétain (TBT) très utilisés dans les peintures antifouling à destination des coques de bateau sont interdits depuis 2003. Ces molécules sont en effet particulièrement nocives pour les organismes marins ainsi que très persistants dans les environnements aquatiques.

d. Les pigments et les colorants

Les pigments et les colorants sont des additifs très utilisés pour modifier l'aspect des polymères plastiques. Ces additifs se divisent en deux groupes (Wyart, 2010) :

- les pigments, qui sont insolubles ;
- les colorants, qui sont solubles dans les solvants et la matrice.

Les particules utilisées pour modifier la couleur des plastiques sont généralement comprises entre 10 nm et 1 µm (Wyart, 2010). Ainsi, la taille des particules des colorants est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Les pigments se scindent en deux groupes selon qu'ils sont d'origine organique ou inorganique. Les pigments organiques sont généralement plus grands, de quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres. Les pigments azoïques (liaison : — N=N —) représentent environ 70 % des pigments organiques (Wyart, 2010). Les pigments azoïques regroupent une large gamme de structures chimiques ayant pour point commun d'être généralement composées de systèmes de cycles aromatiques. La quasi-totalité des pigments organiques de couleur bleue et verte sont obtenus sur la base d'une structure de phthalocyanine du cuivre (Wyart, 2010). Enfin, les pigments inorganiques recouvrent l'ensemble des gammes de tailles de quelques dizaines de nanomètres à des valeurs proches du micromètre. Les polymorphes du dioxyde de titane, en particulier le rutile, sont les additifs les plus souvent utilisés pour colorer les thermoplastiques notamment du fait d'un indice de réfraction élevé et d'une très bonne tenue aux UV (Wyart, 2010). Pour cette raison, ces pigments sont très utilisés dans les plastiques à usage extérieur.

B. Cycle de vie d'un plastique

1. La production

La production des plastiques débute en 1907 avec la Bakélite. À partir des années 1940, ils commencent à être produits en masse. Depuis la fin de la Seconde Guerre mondiale, la production de plastiques n'a cessé d'augmenter. Entre 1950 et 2015, la production mondiale de matières plastiques hors fibres plastiques est passée de 1,5 MT à 322 MT (**Fig. 11**) (PlasticsEurope, 2016). Actuellement, le polyéthylène est le plastique le plus couramment produit (30 % de la production totale) devant le polypropylène (19 %), le PVC (10 %), le PET (7 %) et les PS (7 %) (PlasticsEurope, 2013, 2016).

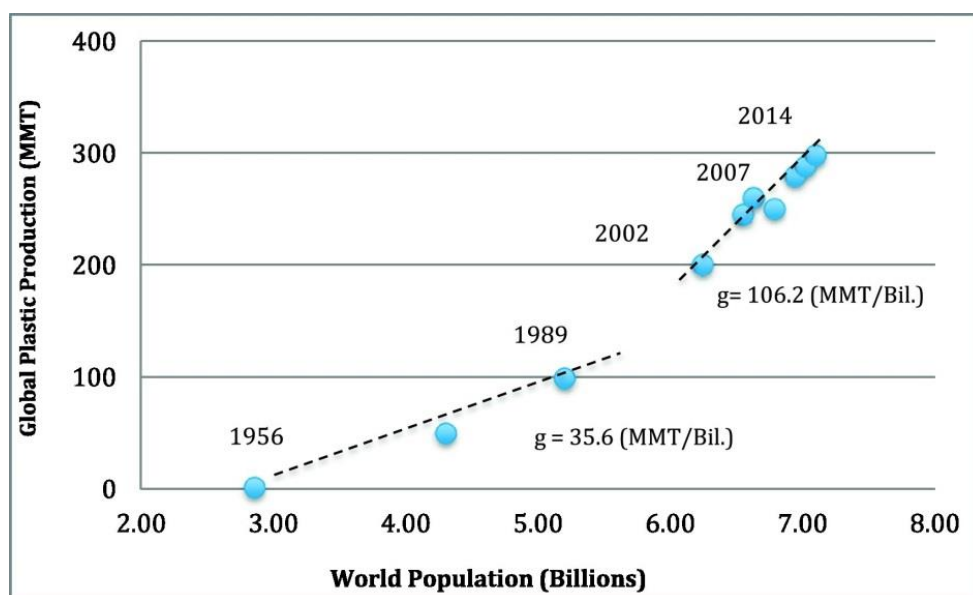


Fig. 11. Augmentation de la production mondiale de plastique en fonction de la croissance de la population de 1956 à 2014 (Andrady, 2017).

2. Les principaux gisements de plastiques

Les plastiques sont utilisés dans un grand nombre de secteurs industriels et commerciaux. Ces gisements de plastiques sont particulièrement importants dans cinq principaux secteurs (Balet, 2005; PlasticsEurope, 2016) :

- les emballages (EU-28+NO/CH : 39,9 %) ;
- le secteur du bâtiment et de la construction (EU-28+NO/CH : 19,7 %) ;
- les composants de véhicules (EU-28+NO/CH : 8,9 %) ;
- les composants électriques ou électroniques (EU-28+NO/CH : 5,8 %) ;
- l'agriculture (EU-28+NO/CH : 5,8 %).

C. La valorisation des déchets plastiques

Les plastiques générés par ces activités constituent les principales sources de déchets de plastique. Ainsi, approximativement 50 % des plastiques sont prévus pour une seule utilisation (emballages, plastiques agricoles ou industriels) et seulement entre 20 et 25 % pour une utilisation sur le long terme (tubes, gaines électriques) (Hopewell *et al.*, 2009). Cependant, ces déchets ne sont pas nécessairement « perdus » puisque leur valorisation est bien souvent possible. Trois principaux modes de valorisation sont généralement envisagés pour les matières plastiques (Balet, 2005) :

- la valorisation de la matière ;
- la valorisation énergétique ;
- l'utilisation comme charge.

La réutilisation de bouteilles plastiques est le meilleur exemple de valorisation de la matière. Le PET constitutif de ces objets sert par exemple au secteur textile pour fabriquer des

vêtements en laine « polaire ». Cependant, environ 50 % des plastiques produits ont peu de valeurs. Leur recyclage n'est donc pas toujours économiquement viable.

IV. MICROPLASTIQUES

A. Contexte historique de la recherche sur les pollutions par les plastiques et les microplastiques

1. Pollutions par les plastiques

Les études sur les risques associés aux plastiques se développent dès les années 1950 (**Fig. 12**). En effet, en 1953, une publication paraît sur le contrôle de la poussière de plomb dans une usine de fabrication de plastiques vinyliques (Colton *et al.*, 1974). C'est donc au plus près du travailleur ouvrier, premier exposé à certains additifs toxiques lors de la fabrication du plastique, que sont mis en évidence les premiers risques associés aux plastiques. Le tournant des années 1970 est marqué par une prise de conscience progressive de l'importance des questions environnementales. En 1971, Greenpeace et le *World Wide Fund (WWF)*, deux organismes non gouvernementaux s'impliquant dans la protection de l'environnement, sont créées. En juin 1972, a lieu la première conférence des Nations Unies consacrée aux questions environnementales : la conférence de Stockholm. La même année, le rapport *The limits to growth*, évoquant pour la première fois la finitude des ressources terrestres, est publié par le Club de Rome (Meadows *et al.*, 1972). Ainsi, à partir de 1973, le nombre de publications sur les déchets plastiques (Cundell, 1974; Okera, 1974; Van Grimbergen *et al.*, 1973), les risques (Autian, 1973; Peakall, 1975; Volsky *et al.*, 1973) et les impacts associés aux plastiques (Lawrence, 1973; Oberbacher, 1975; Sittig, 1975; Van Grimbergen *et al.*, 1975) augmentent jusqu'à 77 publications en 1974. Les menaces physiques que représentent les plastiques pour les oiseaux marins sont mises en évidence dès 1973 (Gochfeld, 1973).

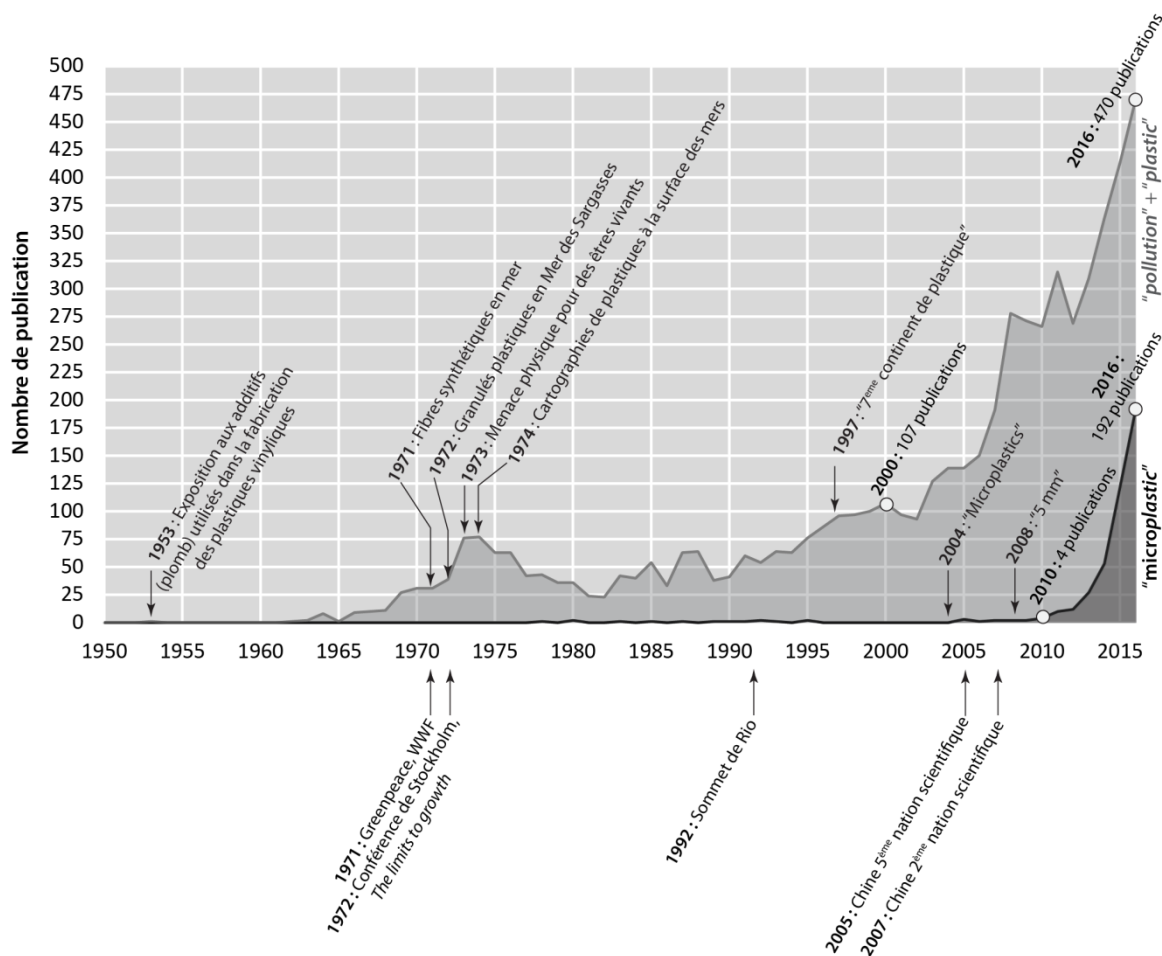


Fig. 12. Contexte historique de l'étude des microplastiques.

Le nombre de publications a été obtenu grâce à la base de données SCOPUS (Elsevier) en rentrant les mots clés « pollution » et « plastic » d'une part et « microplastic » d'autre part.

Si de 1977 à 1992, le nombre de publications sur les pollutions associées aux plastiques a eu tendance à se stabiliser autour de 30 à 100 publications par an, ce chiffre augmente de nouveau très fortement sur la période 1990 à 2000 (base de données Scopus). En 1992, le sommet de la Terre de Rio au Brésil et l'adoption de la Déclaration de Rio sur l'environnement et le développement, qui affirme notamment le principe de précaution en matière d'environnement et le principe du pollueur payeur, ont impulsé un nouvel élan à l'étude des pollutions par les plastiques. Cependant, c'est probablement l'arrivée de la Chine parmi les grandes nations scientifiques au cours des années 2000 (OECD, 2014) qui a permis d'augmenter significativement le nombre de publications sur cette période. Ainsi, sur près de 275 publications qui sont référencées sur la base de données SCOPUS sous les termes « plastic » et « pollution » pour la seule année 2010, 20,0 % sont des publications chinoises contre seulement 5,6 % en l'an 2000. De la même manière, le développement de la recherche scientifique indienne a permis à cette nation de passer en troisième position dans ce domaine de recherche après les États-Unis et la Chine sur la période 2010-2017. Enfin, le nombre de publications parues chaque année augmente encore depuis 2010, en lien avec l'accroissement très important du nombre de publications scientifiques sur les pollutions par les « microplastiques ».

2. Microplastiques

Les premières mises en évidence de l'existence de particules de plastique d'une taille inférieure à quelques millimètres sont réalisées dès le début des années 1970. En 1971, des fibres synthétiques sont pour la première fois identifiées dans des prélèvements d'eau réalisés à proximité des côtes anglaises (Buchanan, 1971). En 1972, ce sont des granulés de préproduction industrielle compris entre 0,25 et 0,5 mm qui sont identifiés en mer des Sargasses (Carpenter & Smith, 1972). En 1974, les premières cartographies de l'état de pollution de surface par des plastiques de l'ordre de quelques millimètres sont publiées pour l'Atlantique nord-ouest (Colton *et al.*, 1974) et le Pacifique (Wong *et al.*, 1974). En 1997, la situation est telle que le navigateur Charles Moore traversant le gyre Pacifique Nord développe l'expression de « *Great Pacific Garbage Patch* » (« grande poubelle du Pacifique ») qui sera médiatisée plus tard sous la forme du « 7^e continent de plastique ». Ce n'est cependant qu'à partir de 2004 que le terme de « microplastique » est pour la première fois utilisé pour parler de ces particules de plastique inférieures à quelques millimètres et retrouvées dans l'environnement (Thompson *et al.*, 2004).

B. Notion de « microplastique »

1. Limite de taille

Les particules de plastique dans le milieu marin sont principalement décrites et classées en fonction du paramètre taille. Cependant, en dépit des nombreuses publications réalisées sur les pollutions par les particules de plastique, il n'existe pas de consensus absolu sur la définition de ce qu'est un « micro » plastique en termes de taille. Ceci est probablement dû au fait qu'en 2004, lors de première mention du terme « microplastique » (document donc de référence pour l'ensemble de la communauté des chercheurs travaillant sur les microplastiques), Thompson et collaborateurs ne donnent pas de définition du terme « microplastiques » (Thompson *et al.*, 2004). Il faut attendre 2008 pour que soit proposée la première limite permettant de différencier « macrodébris » de « microdébris » de plastique : celle de 5 mm (Moore, 2008). Ainsi, lorsque le nombre de publications sur les microplastiques a commencé à s'accroître, entre 2010 et 2013, un nombre important de limites supérieures ont été proposées (**Fig. 13**) :

- < 10 mm (Carson *et al.*, 2011) ;
- < 5 mm (Frias *et al.*, 2010; Moore, 2008) ;
- < 2 mm (Rosevelt *et al.*, 2013) ;
- < 1 mm (Claessens *et al.*, 2011; Van Cauwenberghe *et al.*, 2015b).

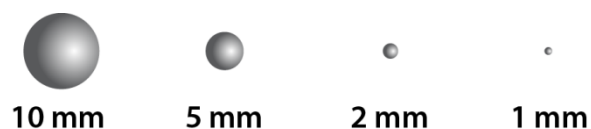


Fig. 13. Représentation des tailles maximales d'un « microplastique » en fonction de la limite supérieure choisie dans la littérature.

Si certaines de ces limites de taille continuent encore de coexister, la limite supérieure la plus couramment utilisée reste celle de 5 mm. C'est une définition par usage, pragmatique et sans autres justifications (GESAMP, 2015). Elle est par exemple utilisée par des organismes importants tels que le National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) (Wright et al., 2013b). Cependant, depuis le début des années 2010, certains auteurs se sont posés la question de la pertinence de cette limite (Van Cauwenberghe et al., 2013a; Van Cauwenberghe et al., 2015b; Van Cauwenberghe et al., 2013b) et sur l'importance d'une définition scientifiquement plus rigoureuse (GESAMP, 2015). En ce sens, la limite de 1 mm paraît plus pertinente scientifiquement pour certains auteurs (GESAMP, 2015; Van Cauwenberghe et al., 2015b) dans le sens où le préfixe « micro- », dans le système international des unités, se rapporte à des longueurs comprises entre 1 μm et 1 mm.

La limite inférieure est encore plus variable d'une étude à l'autre. Dans certains cas, la limite est placée à 1 μm (GESAMP, 2015; Van Cauwenberghe et al., 2015b), permettant ainsi de rester cohérent avec la signification du préfixe « micro ». Cependant, peu d'études ont été consacrées aux nanoplastiques. Ainsi, si cette limite a déjà été utilisée dans le cadre d'une étude impliquant des nanoplastiques (Cole & Galloway, 2015), une autre utilise une taille de 100 nm (Gigault et al., 2016). En effet, la norme ISO TS/27 687 définit une nanoparticule comme un objet dont les trois dimensions sont inférieures à 100 nm. Enfin, il reste que le plus souvent la limite inférieure des microplastiques étudiés est étroitement liée à la méthode d'extraction utilisée (GESAMP, 2015). Le meilleur exemple en est le prélèvement des microplastiques à la surface de l'eau. En effet, l'utilisation de système de piégeage de microplastiques tel que les chaluts Manta limite la récupération des microplastiques au diamètre des mailles. Ainsi, des limites basses à 50 μm (Kang et al., 2015), 80 μm (Gewert et al., 2017), 300 μm (Fischer et al., 2016; Hidalgo-Ruz et al., 2012; Ivar do Sul et al., 2013), 330 μm (Kang et al., 2015), 333 μm (Eriksen et al., 2013; Gago et al., 2015; Setälä et al., 2016), 335 μm (Gewert et al., 2017), 500 μm (de Lucia et al., 2014) sont observées dans la littérature scientifique et illustrent l'hétérogénéité des limites basses dans ce seul contexte. C'est donc souvent le pragmatisme lié à la disponibilité du matériel de collecte et d'analyse qui domine le choix de la limite inférieure de la classe « microplastique ».

La notion de taille des particules est étroitement liée à la notion de forme de celle-ci. Ce problème a été largement abordé en sédimentologie dans le domaine de la granulométrie des particules de sédiment. Lorsque la forme de la particule s'éloigne de la sphère (pour laquelle toutes les dimensions sont égales au diamètre) ces dimensions diffèrent. Par conséquent, par taille des particules, il sera entendu ici le diamètre équivalent de la particule, c'est-à-dire le diamètre qu'aurait une sphère se comportant de manière identique lors de l'analyse granulométrique (tamisage et granulométrie laser).

2. Nomenclatures

La création du terme de microplastique en 2004 (Thompson *et al.*, 2004) a rapidement induit la création de termes tels que « macroplastique », « mésoplastique » ou encore « nanoplastique » entre la fin des années 2000 et le début 2010. Ainsi, se sont développées les premières nomenclatures intégrant différents termes nouveaux et permettant de nommer les plastiques en fonction de leur taille. Par exemple, Lee et collaborateurs (Lee *et al.*, 2013) proposent de catégoriser les débris plastiques tels que :

- macroplastiques ($d \geq 25$ mm) ;
- mésoplastiques ($25 > d > 5$ mm) ;
- grands microplastiques ($d < 5$ mm).

En 2014, Mohamed Nor et Obbard (Mohamed Nor & Obbard, 2014) proposent une classification plus complète intégrant dix classes de plastiques (**Fig. 14**). En 2015, Van Cauwenberghe et collaborateurs (Van Cauwenberghe *et al.*, 2015b) proposent une classification des plastiques s'appuyant sur le travail réalisé par les experts du *MFSD Technical Subgroup on Marine Litter* (MSFD GES Technical Subgroup on Marine Litter, 2013). La même année une autre proposition de classification, relativement similaire, est suggérée par les experts du GESAMP (GESAMP, 2015). Ces classifications restent cependant relativement peu utilisées, car peu d'études prennent en compte des gammes de particules aussi larges.

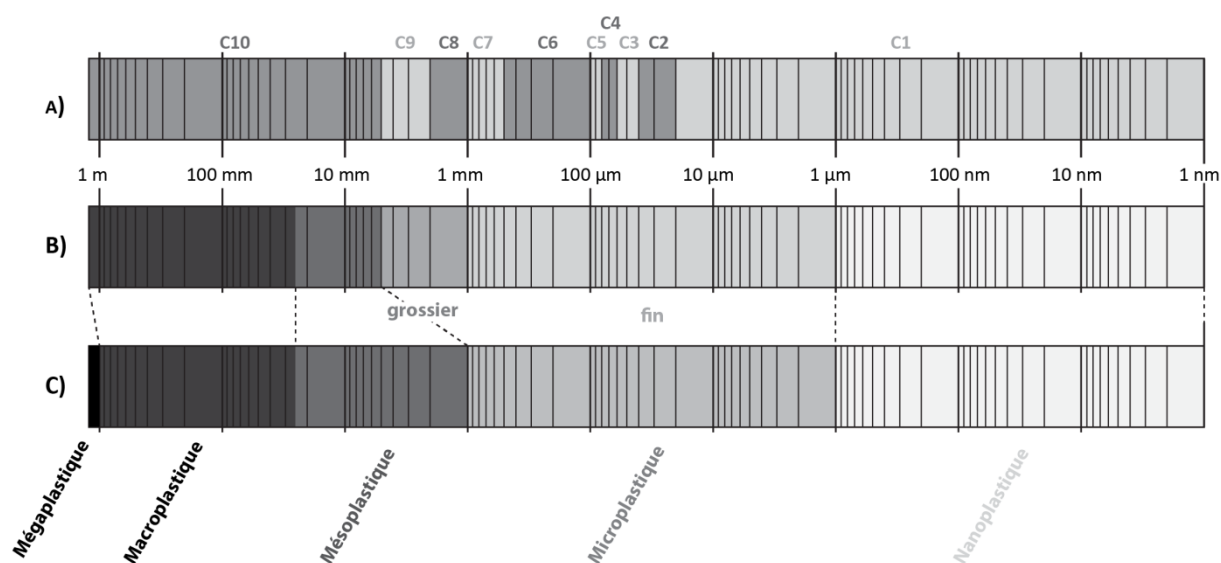


Fig. 14. Exemple de trois nomenclatures de fragments de plastique.

A) Mohamed Nor et Obbard proposent en 2014 de créer dix classes de taille (notées de c_1 à c_{10}) (Mohamed Nor & Obbard, 2014). B) Van Cauwenberghe et collaborateurs séparent en deux sous-classes les microplastiques (Van Cauwenberghe et al., 2015b) : microplastiques fins ($< 1\text{mm}$) et microplastiques grossiers ($> 1\text{mm}$). Dans cette nomenclature, les nanoplastiques sont inférieurs à 1nm et les mésoplastiques sont compris entre 5mm et 25mm . Au-delà, les particules de plastique sont appelées macroplastiques. C) La nomenclature proposée par les experts du MSFD Technical Subgroup on Marine Litter (MSFD GES Technical Subgroup on Marine Litter, 2013) présente beaucoup de similarité avec celle de Van Cauwenberghe et collaborateurs. Cependant, dans cette troisième nomenclature, la limite entre méso et microplastique est égale à 1mm . De plus, au-delà de 1m , les fragments de plastique sont appelés « mégaplastiques ».

3. Microplastiques primaires et secondaires

En plus de la taille, il est également possible de s'appuyer sur l'état du plastique pour classer les déchets plastiques en deux grands types : les plastiques primaires et les plastiques secondaires.

Les plastiques possédant une taille microscopique dès leur arrivée dans le milieu naturel sont appelés microplastiques primaires (Cole et al., 2011). Ceux-ci sont par exemple utilisés pour leurs propriétés abrasives soit dans certains produits cosmétiques (Fendall & Sewell, 2009), mais aussi dans certains équipements de nettoyage par jet d'air (Gregory, 1996). Ils peuvent également être générés sous forme de microfibrilles lors du lavage de vêtements synthétiques (Browne et al., 2011; Dubaish & Liebezeit, 2013). Au total, selon une estimation réalisée en 2011, la production journalière par habitant de microplastiques primaires est de $2,4\text{mg}$ aux États-Unis (Gouin et al., 2011). Ainsi, en dépit des systèmes de traitement, une eau sortante de station d'épuration est susceptible de contenir plus de 100 microplastiques par litre (Leslie, 2014).

Cependant, la première source de microplastiques dans l'environnement semble être liée à la formation de plastiques directement dans le milieu naturel à partir de plastique plus grands (Barnes *et al.*, 2009). Ces particules sont appelées « plastiques secondaires ». Ils sont issus de la fragmentation d'un plastique d'une taille supérieure sous l'action de processus physiques, chimiques et/ou biologiques (Ryan *et al.*, 2009).

4. Autres nomenclatures existantes

Depuis la découverte des premiers microplastiques, de nombreuses nomenclatures ont été proposées pour les décrire. En dehors de celles précédemment décrites, voici quelques autres façons de décrire les plastiques d'après :

- la forme (Akhbarizadeh *et al.*, 2017; Moore *et al.*, 2002) ;
- le type d'artefact (Doyle *et al.*, 2011) ;
- la couleur (Akhbarizadeh *et al.*, 2017; Guven *et al.*, 2017).

C'est cependant le classement selon la taille de la particule qui domine dans la littérature.

V. CONCLUSION

Les plastiques sont des matériaux techniques aux formulations parfois très complexes. À leur matrice polymère peut être adjoint un ensemble d'additifs permettant d'en modifier les propriétés physico-chimiques. Depuis les années 1970, différentes études scientifiques ont montré que des déchets plastiques pouvaient être observés sur les littoraux. Le littoral, dans son acceptation la plus large, est un espace de transition entre la mer et la terre. C'est un espace sensible et de nombreuses activités humaines sont très dépendantes de sa qualité. Or, les plastiques présentent une menace pour cet environnement fragile déjà soumis à de nombreuses pressions anthropiques. En ce sens, la présence de déchets plastiques sur les littoraux constitue une pollution. Très récemment, depuis les années 2000-2010, l'intérêt des chercheurs s'est plus particulièrement porté sur la fraction des particules de plastique inférieures à quelques millimètres appelées « microplastiques ».

CHAPITRE 2 - ÉTAT DES CONNAISSANCES SUR LES POLLUTIONS PAR LES MICROPLASTIQUES

La production des plastiques s'accroît à mesure qu'augmente la demande de nos sociétés industrielles pour ces matériaux. En parallèle, les quantités de déchets plastiques produites chaque année ne cessent d'augmenter. Ces déchets, persistant dans le temps, peuvent s'accumuler dans l'environnement et présenter des risques. Ce chapitre cherchera donc à répondre aux questions suivantes :

- Comment se répartissent dans le temps et l'espace ces microplastiques ?
- En quoi leur présence constitue-t-elle une pollution ?
- Quels sont les éléments et méthodes d'évaluation à améliorer pour permettre une meilleure caractérisation du risque associé à cette pollution sur le littoral ?

I. SUIVI ENVIRONNEMENTAL : PRINCIPES GÉNÉRAUX

A. Définition

Les suivis environnementaux ont pour but de faire le lien entre des mesures d'indicateurs physiques, chimiques et biologiques d'un milieu et un impact sur l'environnement et/ou la santé humaine. Les mesures sont réalisées de façon occasionnelle ou régulière, à plus ou moins haute fréquence et pendant des durées de temps plus ou moins longues afin de mettre en évidence les éventuelles variations ou tendances du milieu. Deux grands types d'approches sont généralement distingués : celle dite préventive et celle basée sur les risques préalablement déterminés. L'approche préventive cherche à évaluer la valeur de l'environnement à protéger d'une intervention extérieure même si les conséquences de cette intervention ne sont pas entièrement connues. Dans ce cas, les mesures préventives prises permettent d'anticiper par des actions adéquates, les modifications du milieu susceptibles de nuire à l'environnement et/ou à la santé humaine. La seconde approche ne prévoit une intervention que si des dommages à l'environnement ou à la santé humaine sont constatés ou susceptibles de se produire. Par conséquent, l'approche préventive a tendance à être plus large et plus étendue en termes d'action que celle basée sur le risque qui elle a une portée définie claire avec des conséquences bien spécifiques. Ainsi, dans ce second cas, les résultats obtenus permettent de vérifier si l'état du milieu est conforme aux exigences légales et environnementales en vigueur. Si tel n'est pas le cas, des mesures adaptées et proportionnées peuvent être prises. C'est donc également une aide à la prise de décision pour la gestion de l'environnement. Ces deux approches sont complémentaires et sont toutes les deux utilisées dans les accords internationaux.

B. Application aux pollutions par les microplastiques

1. Exemples de mesures préventives

Afin de limiter l'impact des pollutions par les plastiques sur l'environnement, différentes mesures préventives ont été proposées. Ce sont par exemple l'utilisation de plastiques biodégradables dans le cas des sacs (art. L.541-10-5 du Code l'environnement modifié par la LOI n° 2016-1087 du 8 août 2016 — art. 124 ; art. R.543-72-1) ou de contraintes sur les vaisselles plastiques à usage unique, les bâtonnets de coton-tige ainsi que sur les microbilles utilisées comme exfoliants dans certains produits de beauté (Décret n° 2017-291 du 6 mars 2017 relatif « aux conditions de mise en œuvre de l'interdiction de mise sur le marché des produits cosmétiques rincés à usage d'exfoliation ou de nettoyage comportant des particules plastiques solides et des bâtonnets ouatés à usage domestique dont la tige est en plastique »). Par ailleurs, les systèmes d'assainissement tels que les stations d'épuration permettent de réduire significativement les quantités de microplastique déversés dans le milieu naturel (Carr *et al.*, 2016; Estahbanati & Fahrenfeld, 2016; Mason *et al.*, 2016; Mintenig *et al.*, 2017).

2. Encadrement par la loi

De manière générale, la loi encadre les rejets d'effluents (Roche, 2012). Le fait de « jeter, déverser ou laisser s'écouler dans les eaux, qu'elles soient superficielles, souterraines ou territoriales, directement ou indirectement, une ou des substances entraînant des effets nuisibles sur la santé ou des dommages à la faune ou à la flore, ou des modifications substantielles du régime normal d'alimentation en eau, ou des limitations d'usage des zones de baignade » constitue un délit général d'après l'article L.216-6 du Code de l'environnement (Roche, 2012). La loi oblige également au respect de normes de qualité de l'eau (art. R. 211). Par ailleurs, l'article 211-5 du Code de l'environnement lors d'un accident présentant un danger pour la qualité des eaux, « les populations doivent en être tenues informées, ainsi que des effets négatifs possibles et des mesures prises pour y remédier. La personne à l'origine de l'accident doit prendre toutes les mesures nécessaires pour mettre fin à l'atteinte ou au risque d'atteinte du milieu aquatique. » (Roche, 2012). Dans le cas des microplastiques, si un danger pour la qualité des eaux est bien mis en évidence par la littérature scientifique, il n'existe pour le moment ni norme ni mesure adaptée et proportionnée pouvant être prise face aux pollutions par les microplastiques.

3. La nécessité de l'évaluation du risque

Si des mesures commencent à être prises pour limiter les pollutions par les microplastiques, le risque associé à ces particules est encore difficile à évaluer. Le risque environnemental est généralement défini comme le produit d'une exposition et d'une menace.

L'évaluation du risque associé à la pollution de l'environnement par les plastiques doit donc chercher à :

- quantifier et caractériser le degré de pollution d'un milieu ;
- évaluer sa dangerosité potentielle pour l'homme et les écosystèmes ;
- définir le degré d'exposition de l'homme et des écosystèmes ;
- proposer des scénarii d'évolution de cette pollution ;
- énoncer des seuils d'acceptabilité de la pollution pour l'homme et les écosystèmes ;
- mettre en place les moyens de gestion les mieux adaptés afin de ramener le taux de pollution en dessous des seuils de dangerosité.

Dans le cadre de ce travail, nous nous intéresserons principalement aux deux premières étapes.

II. DEGRÉ DE POLLUTION PAR LES MICROPLASTIQUES

Les pollutions des milieux marins sont en partie dues aux dépôts de déchets souvent entreposés sur les continents ou, parfois directement déversés dans les océans (Ryan *et al.*, 2009). Ces dépôts ne sont cependant pas stables dans le temps et des déplacements d'un compartiment de l'environnement à un autre ont été observés impliquant des mécanismes de transfert. Les plastiques pourront alors être exportés loin de leur source. Par conséquent, étudier les pollutions par les plastiques sur le littoral implique de bien distinguer :

- les sources de la pollution ;
- les zones et vecteurs de transfert ;
- les zones d'accumulation.

Pour certains aspects, la connaissance sur les microplastiques peut être lacunaire. Dans ces conditions, il a parfois été nécessaire d'ouvrir la discussion en s'appuyant sur les connaissances portées par des études sur des déchets plus importants en terme de taille tels que des macroplastiques.

A. Sources des plastiques

1. Les origines terrestres

a. Les macrodéchets

Un quart environ de la population mondiale vit à moins de 100 km des côtes (Small & Nicholls, 2003). C'est donc dans cet espace que se concentre une grande partie des utilisations de plastiques. Or, à l'échelle de la planète, cet espace manque souvent d'infrastructures de

récupération des déchets plastiques. Ces faiblesses infrastructurelles favorisent la génération de déchets plastiques (**Fig. 15**). Néanmoins, les sources terrestres sont nombreuses et même les nations dites « industrialisées » génèrent une quantité importante de déchets plastiques en dépit de leurs infrastructures.

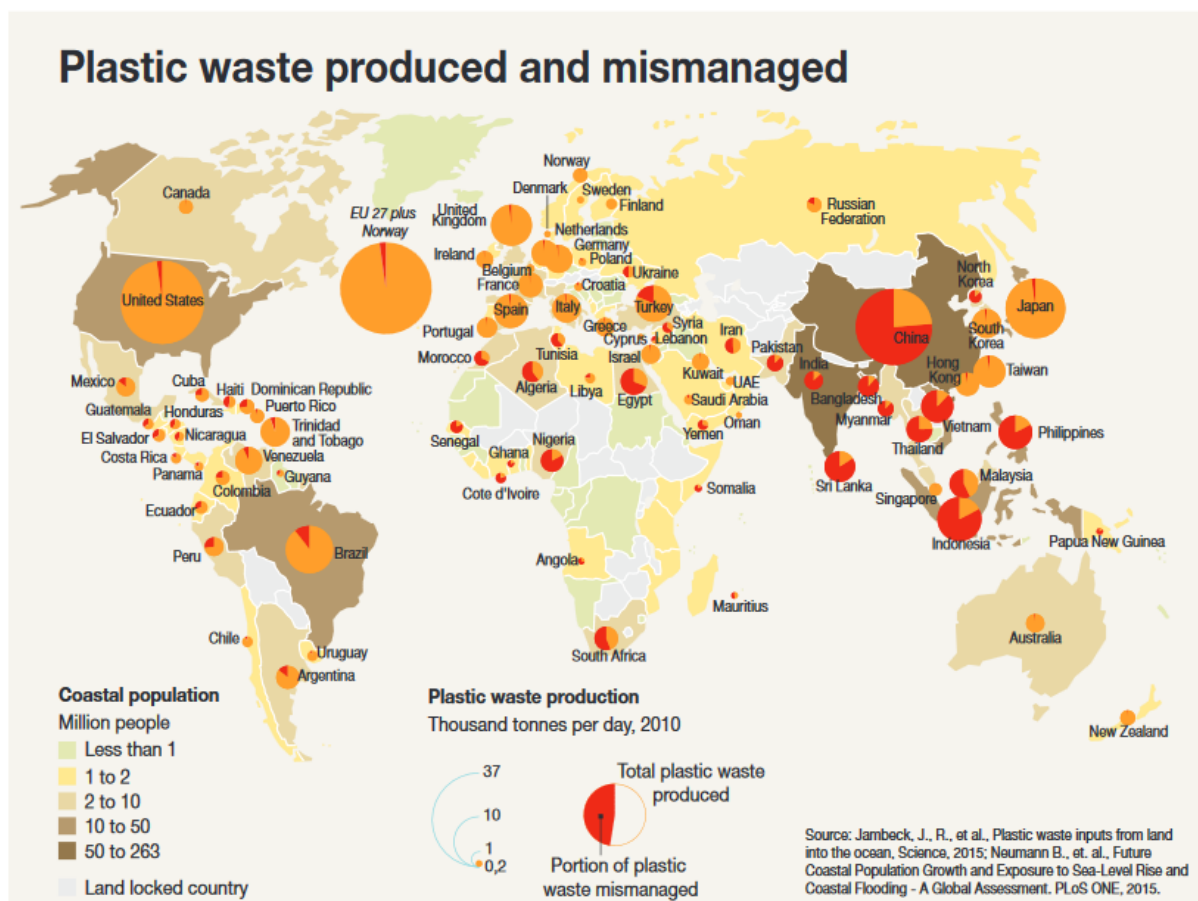


Fig. 15. Production de déchets plastiques et proportion de ces déchets mal gérée.

L'Inde et la Chine sont les deux pays présentant les plus importantes populations littorales. L'Europe (EU27+Norvège), les États-Unis, la Chine et le Japon sont quant à eux les pays produisant le plus de déchets. Les pays d'Afrique et d'Asie sont ceux qui souffrent le plus d'un manque d'infrastructures de récupération et de gestion des déchets plastiques (UNEP & GRID-Arendal, 2016).

Au quotidien, de nombreux déchets liés à l'emballage sont générés (**Fig. 16**). Ainsi, parmi les déchets plastiques observés sur les fonds marins de l'est de la Méditerranée, les sacs représentent entre 13 et 54 % et les bouteilles entre 7 et 17 % (Ioakeimidis *et al.*, 2014). Des activités humaines saisonnières telles que le tourisme peuvent générer sur un laps de temps de quelques mois beaucoup de macrodéchets (Cole *et al.*, 2011). Parmi ceux-ci, une partie importante est constituée de plastiques. Ce sont par exemple, les mégots de cigarette (1012 filtres pour 50 m de transect sur une plage de Slovénie) (Laglbauer *et al.*, 2014), les restes de vêtements synthétiques, les bouteilles ou les emballages qui sont souvent abandonnés ou perdus par les estivants. Du fait des conditions particulières qui règnent sur les plages, des microplastiques secondaires peuvent rapidement être générés à partir de ces déchets.



Fig. 16. Macroplastiques issus d'activités anthropiques terrestres.

En se dégradant, ces plastiques génèrent des microplastiques. Ici, l'acétate de cellulose des filtres de cigarette et les blocs de polystyrène expansé se fragmentent très rapidement (en quelques marées). La fragmentation de la bouteille de lait demande beaucoup plus de temps, entre quelques années et quelques décennies.

b. Dégradation et désagrégation de matériaux plastiques dans l'environnement

Tout plastique soumis aux conditions naturelles finit par se dégrader naturellement. Le rayonnement solaire joue un rôle important dans la fragmentation des débris plastiques. Les rayons infrarouges chauffent les plastiques favorisant ainsi leur dégradation (Andrady, 2011). Ce phénomène peut être amplifié au niveau des plages sableuses où le plastique peut atteindre des températures supérieures à 40 °C en été. Les rayons UV jouent également un rôle très important en favorisant la photo-oxydation de la surface du plastique (Andrady, 2011). Ce processus entraîne le développement de processus auto-oxydatifs qui accélèrent encore le vieillissement du plastique. Au contraire, les températures plus basses des mers ou le développement d'organismes à la surface des plastiques peuvent constituer des protections pour les plastiques. Il en va de même pour les plastiques déposés sur les fonds marins que les UV n'atteignent pas et où, de basses températures et de faibles teneurs en oxygène ralentissent encore la dégradation. À ces facteurs externes, il est possible d'ajouter des facteurs internes, propres à la particule de plastique. Ainsi, la masse molaire, la cristallinité ou encore la présence d'additifs peuvent ralentir ou au contraire accélérer la fragmentation des plastiques. Ainsi, les stabilisants permettent par exemple de capter les radicaux libres à l'origine des processus auto-oxydatifs (voir I.C.3.c). Au contraire, dans le cas des plastiques dits oxodégradables, différents additifs peuvent être ajoutés pour favoriser la fragmentation d'un sac plastique ou de films en polyéthylène (Musioł *et al.*, 2017; Portillo *et al.*, 2016).

Lorsqu'un plastique se dégrade, de nombreuses microfractures peuvent se former à sa surface (**Fig. 17**) (Küpper *et al.*, 2004; Qayyum & White, 1993; Yakimets *et al.*, 2004).

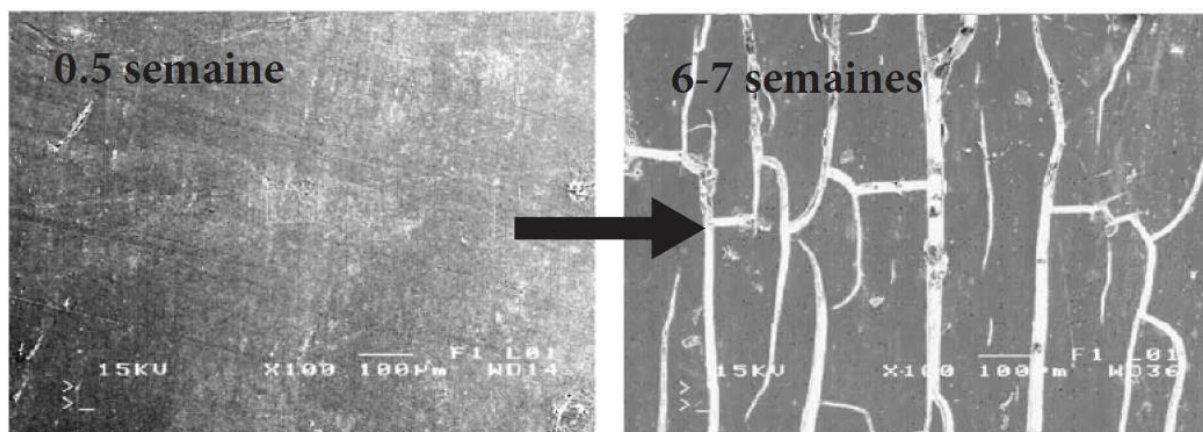


Fig. 17. Développement de microfractures à la surface du polypropylène sous l'effet d'un rayonnement ultraviolet (Modifié d'après Yakimets *et al.*, 2004).

Ces microfractures constituent des zones de faiblesse dans le plastique et peuvent être amplifiées sous l'action des changements de température, de l'humidité ou encore de l'abrasion du sable (Andrady, 2011). À terme, des microplastiques se formeront à partir des microfractures du plastique (Fig. 18). Ce processus peut cependant être ralenti pour les plastiques dérivant à la surface de la mer par exemple du fait de la protection que peut offrir le biofouling (Andrady, 2011). Les peintures de bateau sont un exemple intéressant de plastiques soumis à des contraintes environnementales importantes. Ce type de microplastiques est parfois rencontré dans les sédiments (Imhof *et al.*, 2016; Turner, 2010) ou à la surface des mers (Suaria *et al.*, 2016). D'autres peintures soumises à des conditions difficiles, telles que les peintures de marquage au sol peuvent également être observées sous forme de microplastiques (Horton *et al.*, 2017).



Fig. 18. Exemple de plastique secondaire.

Ce fragment de plastique est issu de la dégradation d'une coque de bateau (Larmor-Plage, Morbihan).

Il est à noter que l'exposition importante au soleil, les variations de marée, les contraintes mécaniques et l'abrasion auxquels sont soumis les plastiques sur les plages font de ces environnements, des espaces très favorables à l'observation de microplastiques secondaires.

Si les contraintes environnementales peuvent générer des microplastiques, les contraintes mécaniques exercées sur les matériaux lors de leur usage peuvent également engendrer des microplastiques. Les lessives en sont, à ce titre, un bon exemple.

c. Fibres synthétiques

Les lessives sont des contributeurs importants de microplastiques (**Fig. 19.A**). En 2011, une expérience réalisée sur une machine à laver a mis en évidence que plus de 1 900 fibres synthétiques pouvaient être produites lors d'une lessive (Browne *et al.*, 2011). En 2016, une seconde étude a estimé que plus de 700 000 fibres pouvaient être relâchées pour 6 kg de vêtements et ce à chaque lavage (Napper & Thompson, 2016). Les fibres synthétiques générées lors des lessives sont souvent d'une taille inférieure à quelques centaines de micromètres. Les stations d'épuration n'ont donc pas toujours la capacité d'éliminer ces microplastiques (Browne *et al.*, 2011; Leslie, 2014). Ces fibres étant très similaires à celles observées dans les sédiments, il est possible qu'une très part importante des microplastiques trouvés dans l'environnement proviennent de tissus lavés (Browne *et al.*, 2011).

Les fibres synthétiques sont également observées dans l'atmosphère à la fois à l'intérieur et à l'extérieur des habitations (Fig. 20.B) (Dris *et al.*, 2017; Dris *et al.*, 2016).

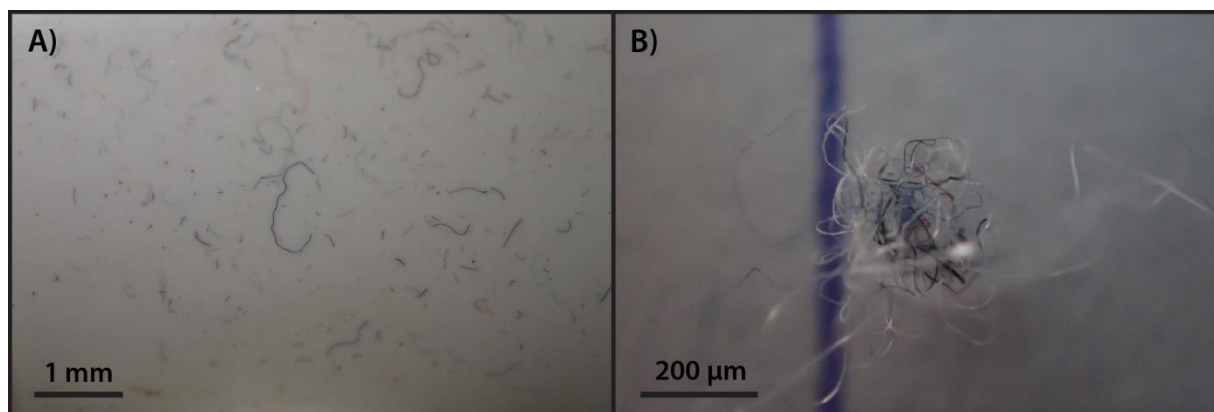


Fig. 19. Observations de fibres collectées en milieu intérieur.

A) Fibres synthétiques et naturelles déposées sur la paroi d'un lave-linge à l'issue d'une lessive. Une centaine de fibres environ s'est déposée sur surface d'environ 1 cm². B) Pelote de fibres synthétiques collectée dans une habitation.

Plutôt que de provenir de la dégradation ou de l'usure de macroplastiques, dans certains cas les microplastiques sont fabriqués intentionnellement : les microplastiques de consommation et les microplastiques commerciaux. Ils seront présentés successivement au travers de deux exemples : les microbilles de produits de beauté puis les granulés plastiques industriels.

d. Microplastiques de consommation : les microbilles de produits de beauté

Les microplastiques de consommation sont surtout représentés par les microbilles plastiques utilisées par certains produits de beauté et d'hygiène. Depuis 2000, des microparticules plastiques sont utilisées dans les produits cosmétiques notamment pour leurs propriétés abrasives (Fendall & Sewell, 2009). Leur consommation est d'autant plus forte qu'une partie de plus en plus large de la population humaine a accès à des produits d'hygiène utilisant des microplastiques. Une très large gamme de produits d'hygiène tels que les dentifrices, les shampoings, ou encore les produits nettoyants pour la peau (**Fig. 20**) utilisent ces microplastiques (Leslie, 2014). Dans le cas des crèmes exfoliantes, entre 4 594 et 94 500 microplastiques peuvent être libérés en une seule utilisation (Napper *et al.*, 2015). Ces microplastiques sont également présents dans de nombreux produits de beauté ayant un effet paillette (ex. rouge à lèvres, vernis à ongles, fond de teint).

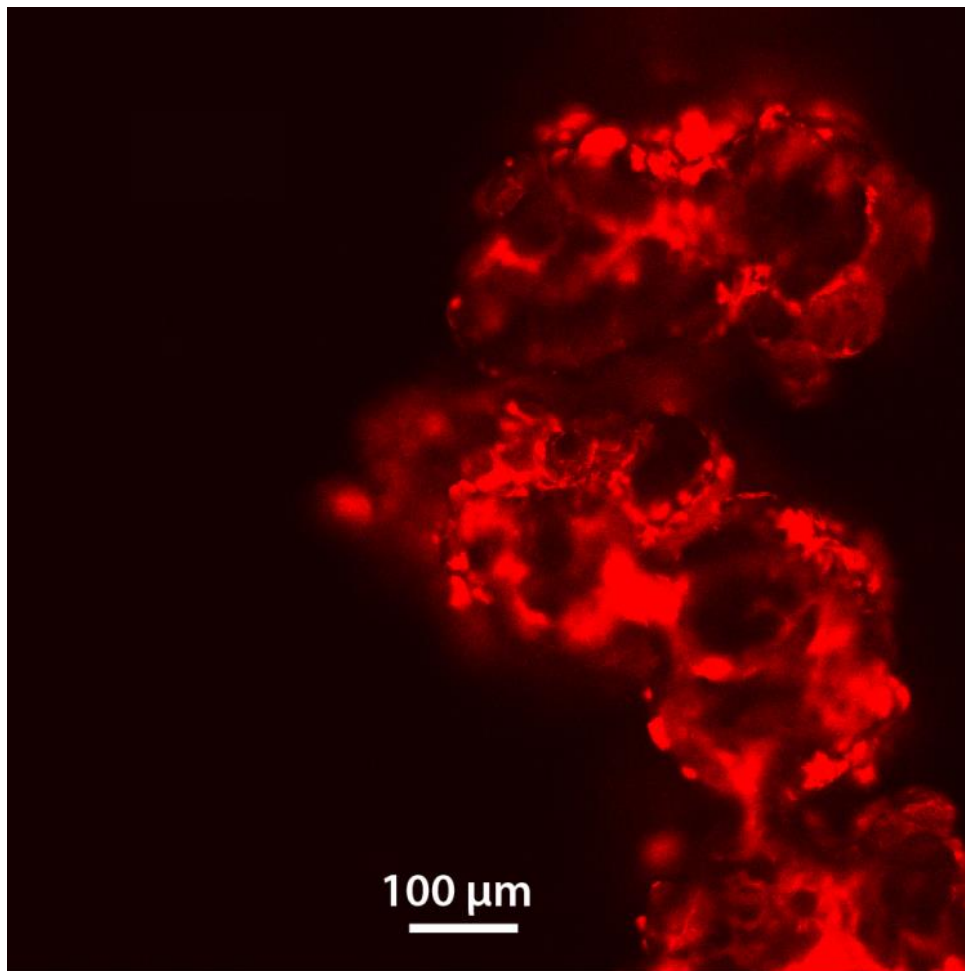


Fig. 20. Microbilles plastiques (polyéthylène) utilisées comme particules exfoliantes dans des crèmes de soin pour la peau.

Observation en microscopie confocale après coloration au Nile Red.

Ce type de microparticules a de nombreuses fonctions. Certaines microbilles servent, par exemple, d'exfoliants. La capacité d'adsorption/désorption permet également à ces microparticules de libérer des parfums, des répulsifs pour insectes ou encore des filtres

solaires (**Fig. 21**) (Leslie, 2014). Elles peuvent aussi adsorber au sein du produit d'hygiène les produits de dégradation (Leslie, 2014). Cette capacité adsorption/désorption inquiète, car une fois dans le milieu naturel, ces microplastiques sont susceptibles d'adsorber des polluants (ex. pesticides) ou de relâcher dans l'environnement des molécules nocives (ex. biocides). Si elles sont, pour l'essentiel, composées de polyéthylène (Fendall & Sewell, 2009), une grande variété de plastiques utilisés dans les produits d'hygiène peut cependant être listée (ex. Nylons, polyéthylène téréphtalate, polystyrène) (Leslie, 2014).

INGRÉDIENTS : AQUA, ALCOHOL DENAT., PEG-7 GLYCERYL COCOATE, PROPYLENE GLYCOL, CAPRILIC/CAPRIC TRIGLYCERIDE, ALOE BARBADENSIS LEAF JUICE, SODIUM ACRYLATES COPOLYMER, CAFFEINE, MENTHOL, LECITHIN, SODIUM SALICYLATE, CARBOMER, SCHINUS TEREBINTHIFOLIUS SEED EXTRACT, GLYCERIN, CHONDRUS CRISPUS EXTRACT, SODIUM HYDROXIDE, PHENOXYETHANOL, LEONTOPODIUM ALPINUM FLOWER/LEAF EXTRACT, SORBIC ACID, POTASSIUM SORBATE, SODIUM BENZOATE.

Fig. 21. Exemple de composition d'une crème comprenant un copolymère dit « superabsorbant ».

Ces microplastiques sont de très petite taille (de quelques millimètres à une dizaine de nanomètres) et leur forme est très variable (Leslie, 2014). Par conséquent, les systèmes d'assainissement laissent s'échapper ces particules dans le milieu naturel et une estimation évaluée à environ 263 T/an la pollution de microbilles générée par les Américains (Gouin et al., 2011). Étant donnés ces volumes importants, ces microparticules de plastique ont été identifiées comme une menace potentiellement importante pour l'environnement marin et côtier (Fendall & Sewell, 2009).

e. Microplastiques commerciaux : les granulés plastiques industriels

Les microplastiques commerciaux sont quant à eux essentiellement liés aux granulés plastiques industriels, aussi appelés pellets. Ceux-ci, d'une taille généralement comprise entre 2 et 5 mm, servent à la fabrication d'objets en plastique (**Fig. 22**). Les contaminations du milieu naturel ont par exemple lieu lorsque les granulés sont envoyés dans les systèmes de traitement des eaux ou lorsqu'ils sont déversés accidentellement lors de leur transport (Cole et al., 2011). Des pellets en quantités très importantes sont parfois observés à proximité des zones industrielles (Antunes et al., 2013; Norén, 2007). De manière plus globale, ils sont retrouvés sur de nombreuses plages autour du monde du Brésil (Fisner et al., 2013a; Moreira et al., 2016a; Moreira et al., 2016b), en passant par l'archipel Saint-Pierre et Saint-Paul (Atlantique sud) (Ivar do Sul et al., 2013), par l'Inde (Veerasingam et al., 2016a; Veerasingam et al., 2016b) ou encore par la Corée du Sud (Lee et al., 2013).



Fig. 22. Granulés plastiques industriels, aussi appelés « larmes de sirènes », de différentes couleurs observés sur une plage d'Aquitaine.

Photographie : Maldeseine, Wikimedia Commons.

Des microplastiques sont également utilisés dans certaines opérations de sablage (Gregory, 1996). Des technologies à base de microplastiques et nanoplastiques sont développées en médecine comme vecteur de transport pour les médicaments (El-Say & El-Sawy, 2017). A ce jour, ces particules de plastique n'ont pas été pour le moment identifiées dans le milieu naturel.

2. Les origines marines

Une partie des plastiques a pour origine les activités anthropiques marines. Le matériel de pêche est l'une des catégories d'objets la plus couramment rencontrée en ce qui concerne les macroplastiques d'origine marine (Andrady, 2011). Ce matériel est bien souvent perdu ou abandonné par les pêcheurs. C'est par exemple le cas des lignes et filets de nylon.

a. Le trafic maritime

Le trafic maritime est considéré comme un important contributeur de pollution marine (**Fig. 23**). Dans les années 1970, la marine de pêche commerciale s'est débarrassée de près de 23 000 tonnes d'emballages plastiques (Cole *et al.*, 2011). C'est à la même époque que la principale législation permettant de limiter l'abandon de déchets en mer est votée: la convention internationale MARPOL (*MARine POLLution*). Elle fut élaborée dans le cadre de l'Organisation Maritime Internationale (OMI) en 1978 et reconnaît le fait que les flottes de navires sont des sources importantes de pollution de l'environnement marin, mais

contrôlables (Derraik, 2002). L'annexe V de MARPOL, entrée en application en 1988, permet en particulier de contrôler les navires sources de pollution. Cet accord limite le rejet en mer de déchets et interdit l'abandon de plastiques et autres matériaux synthétiques tels que des cordes, des filets de pêche, et des sacs à ordures en plastique (Derraik, 2002). Cependant, malgré l'accord international MARPOL, le manque de contrôle et d'éducation (Cole *et al.*, 2011) et les réticences vis-à-vis de changements de pratiques, qui ne sont pas sans coût économique, font encore aujourd'hui du trafic maritime une des principales sources de pollution d'origine marine (Derraik, 2002).

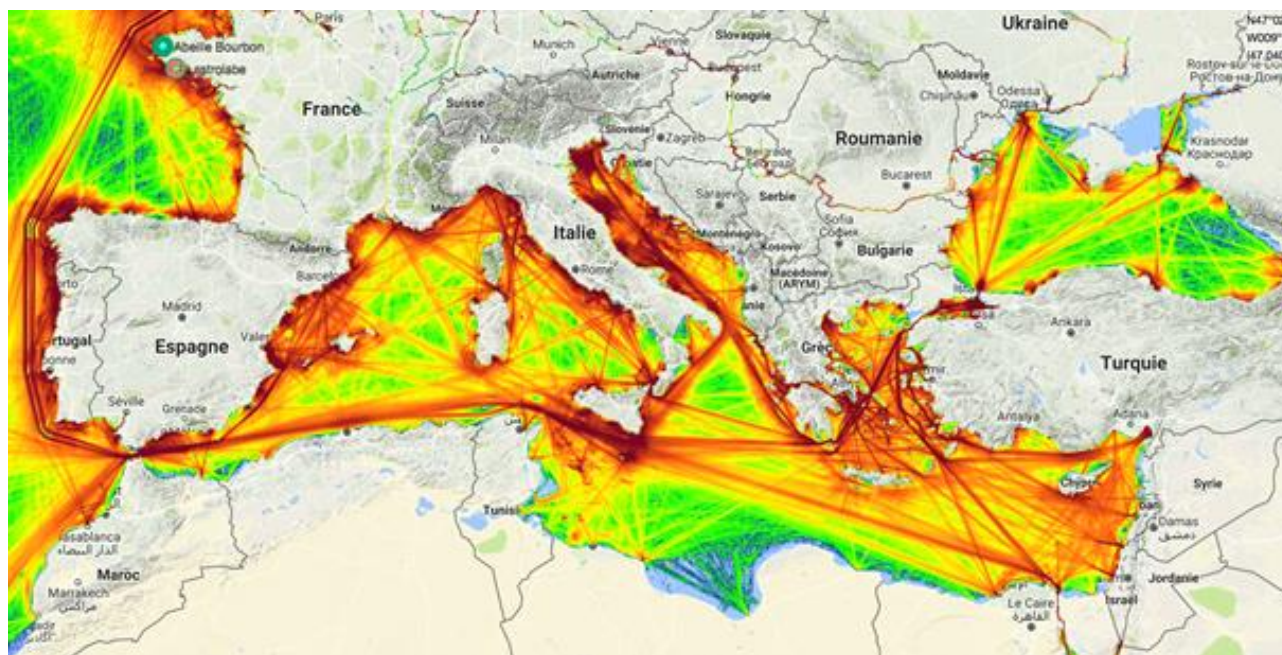


Fig. 23. La Méditerranée est l'une des zones les plus denses au monde en terme de trafic maritime.

Source : site Marine Traffic.

b. Les activités aquacoles

Les activités aquacoles génèrent, elles aussi, des déchets plastiques (Cole *et al.*, 2011). Les déchets issus des activités conchylicoles par exemple peuvent être localement importants (**Fig. 24**). Les poches ostréicoles, les tubes collecteurs et les coupelles plastiques, les filets tubulaires extrudés sont des déchets associés aux activités ostréicoles et mytilicoles.



Fig. 24. Macroplastiques associés aux activités conchylicoles échoués sur les plages.

Ces macroplastiques, générés en mer, peuvent se fragmenter sous l'action des vagues et devenir une source de microplastiques.

3. Synthèse

Les sources de microplastiques sont nombreuses (**Fig. 25**). Si, certains microplastiques sont directement conçus (microbilles exfoliantes, pellets), la plupart sont issus de la dégradation de macroplastiques (sacs) ou d'objets complexes (peintures, vêtements). Peu d'études se sont intéressées au poids respectif de chacune de ces sources de microplastiques. Sundt et collaborateurs ont proposé une estimation détaillée des différentes sources de microplastiques pour la Norvège (Sundt *et al.*, 2014). Cette étude tend à montrer que les sources de microplastiques primaires (entre 3,7 % et 15,5 %) sont de moindre importance comparées aux sources de microplastiques secondaires (entre 84,5 et 96,3 %). Si ces estimations sont justes, alors les études sur les microplastiques primaires sont surreprésentées comparées aux microplastiques secondaires tels que les peintures de bateau ou débris d'emballage. Ceci pourrait être dû à la relative facilité d'étude et à la traçabilité des microplastiques primaires comparés aux microplastiques secondaires, par définition plus dégradés et dont la source originelle est souvent impossible à déterminer.

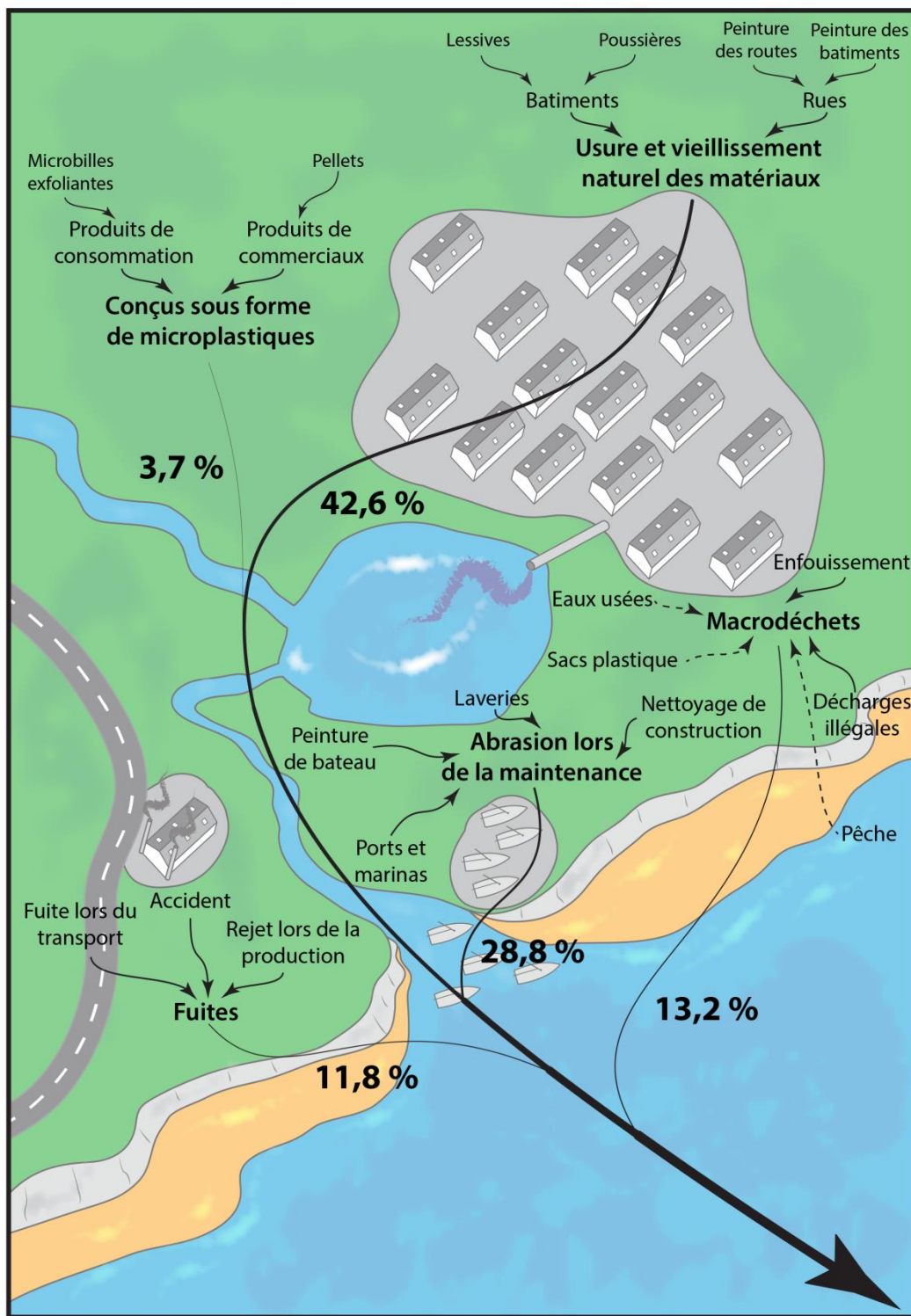


Fig. 25. Synthèse des sources de microplastiques et pourcentage en masse des principales sources.

Les flèches en pointillés correspondent à des sources dont les quantités n'ont pas été évaluées. D'après Sundt et collaborateurs (Sundt et al., 2014).

B. Transferts et zones d'accumulation

La faible distance entre les sources de pollution à terre et les côtes permet aux déchets en plastique, laissés libres, d'être emportés rapidement vers les littoraux, puis vers le milieu marin, sous l'action de différents vecteurs de transfert.

1. Le transfert des plastiques vers les environnements littoraux et marins

Une part importante des déchets plastiques observés sur le littoral provient de sources terrestres (Andrady, 2011). Cependant, il est souvent difficile d'identifier les sources exactes et les modes de transfert de ces plastiques qui permettraient d'expliquer la présence de plastiques sur une plage. De manière générale, il est tout de même possible de mettre en évidence quelques voies de transfert :

- les systèmes d'assainissement ;
- le ruissellement ;
- les systèmes fluviaux ;
- le vent ;
- les courants marins.

À ces voies et facteurs de transfert, il faut ajouter l'impact des êtres vivants sur la mobilité des plastiques dans l'environnement.

a. Transferts de microplastiques via les systèmes dulçaquicoles

La collecte des eaux usées par les systèmes d'assainissement et leur rejet permet le transfert des microplastiques dans le milieu naturel à la fois au travers des lixiviats, mais aussi des effluents (Cole *et al.*, 2011). Même si une part importante des particules plastiques sont retenues par les stations d'épuration (Carr *et al.*, 2016; Mason *et al.*, 2016), les systèmes d'assainissement laissent s'échapper dans le milieu naturel une part non négligeable des microplastiques (Fendall & Sewell, 2009; Leslie, 2014).

Les systèmes fluviaux collectent, via le ruissellement et les systèmes d'assainissement, une part importante des déchets plastiques générés à terre faisant de ces environnements d'importantes voies de transfert de ces pollutions (**Fig. 26**) (Gasperi *et al.*, 2014; Sanchez *et al.*, 2014). Ainsi, des concentrations importantes de microbilles plastiques ont été détectées dans les sédiments du fleuve Saint-Laurent (Canada) (Castaneda *et al.*, 2014). Dans ce cas précis, l'origine de ces microbilles a été reliée aux effluents municipaux et industriels. Des particules de plastique sont également observées à la surface de lacs (Eriksen *et al.*, 2013; Fischer *et al.*, 2016; Free *et al.*, 2014), ainsi que dans leurs sédiments (Free *et al.*, 2014; Imhof *et al.*, 2013; Sruthy & Ramasamy, 2017; Zhang *et al.*, 2016).



Fig. 26. Bidon en plastique dans un canal de drainage (Berlin, Allemagne, 2016).

Les systèmes d'assainissement et les systèmes fluviaux permettent aux plastiques d'être transportés loin de leurs sources.

Arrivés sur le littoral, les plastiques vont être dans un premier temps observés au niveau des estuaires (Browne *et al.*, 2010; Gallagher *et al.*, 2016; Zhao *et al.*, 2014) avant d'être dispersés dans le milieu marin par les courants. Les apports des rivières contribuent de manière significative à la pollution des environnements littoraux (Claessens *et al.*, 2011; Vianello *et al.*, 2013) et sont une source de pollution pour les milieux marins (Ryan *et al.*, 2009).

b. Transfert atmosphérique

L'atmosphère est un compartiment qui a longtemps été négligé dans l'étude des microplastiques. Or, le vent est un vecteur important et bien visible pour les déchets plastiques légers tels que les morceaux d'emballage et de sacs. Il l'est également pour les microplastiques. Ainsi, une étude récente a permis de montrer l'importance des retombées atmosphériques de microplastiques (fibres synthétiques, dégradation de macroplastiques, incinération de déchets) en milieu urbain (Dris *et al.*, 2016). Les microfibrilles présentes dans les habitations peuvent également contaminer les environnements extérieurs (**Fig. 27**). Ces microplastiques peuvent ensuite par l'intermédiaire du transport éolien contaminer des zones relativement éloignées des activités humaines (Free *et al.*, 2014).

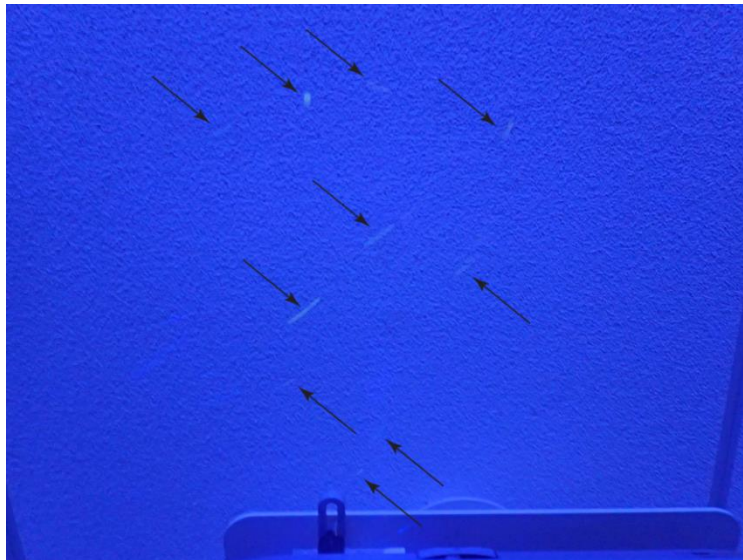


Fig. 27. Observation du passage de microfibrilles et de poussières sous la lumière d'un rétroprojecteur (flèches noires).

Ces particules sont générées à l'intérieur des bâtiments et sont susceptibles d'être exportées au-dehors.

c. Les courants marins

Près des côtes, différents courants interviennent dans le déplacement des particules de plastique. La dérive littorale est susceptible de jouer un rôle important dans le transport sélectif des particules de plastique dans les eaux littorales en favorisant les concentrations élevées de microplastiques près des côtes et en transportant plus au large les mésoplastiques (Isobe *et al.*, 2014). Lorsque les courants diminuent suffisamment les microplastiques tendent à sédimenter. Au contraire, sous l'effet de courants forts, les microplastiques à la surface des sédiments peuvent être remis en suspension dans la colonne d'eau (Critchell & Lambrechts, 2016). De manière générale, l'hydrodynamisme du milieu (houle, courants) exerce un contrôle important sur les phénomènes de suspension/sédimentation. Ainsi, dans la lagune de Venise, il a été mis en évidence que les microplastiques s'accumulent principalement dans les zones à faible hydrodynamisme (Vianello *et al.*, 2013). Les courants de dérive littorale favorisent le dépôt de plastiques sur les plages (Ivar do Sul *et al.*, 2009; Liebezeit & Dubaish, 2012; Moore *et al.*, 2001). Cependant, ce sont principalement les marées qui sont responsables des dépôts de laisses de mer sur les estrans dont le marnage est existant (**Fig. 28**) (Imhof *et al.*, 2017; Moreira *et al.*, 2016b). Les courants de marée sont également susceptibles d'entraîner un transport important des microplastiques. Ce phénomène est particulièrement important dans les baies semi-fermées à fort marnage tel que dans la rade de Brest. Ainsi, les simulations numériques réalisées montrent qu'en quelques jours seulement, une part des microplastiques présents à un instant donné est exportée à l'extérieur de la rade de Brest (Frère *et al.*, 2017) pour ensuite être transporté par les courants océaniques et transocéaniques.



Fig. 28. Un emballage en polystyrène s’apprête à être déposé sur un platier rocheux par la marée et la houle (Lanzarote, Espagne, 2016).

d. L’action des êtres vivants

L’action des organismes encroûtants ou colonisateurs peut modifier la flottabilité des plastiques et donc leur position dans la colonne d’eau (Derraik, 2002) (**Fig. 29**). La formation d’un biofilm bactérien, suivie de la colonisation d’algues et d’invertébrés, modifie la densité et donc la flottabilité d’un plastique (Andrady, 2011; Cózar *et al.*, 2014). Les microplastiques peuvent également être incorporés dans des agrégats de phytoplancton (Long *et al.*, 2015) ou encore être piégés dans des fèces (Cole *et al.*, 2016). Intégrer à la neige marine, les microplastiques peuvent sédimenter vers les fonds marins.

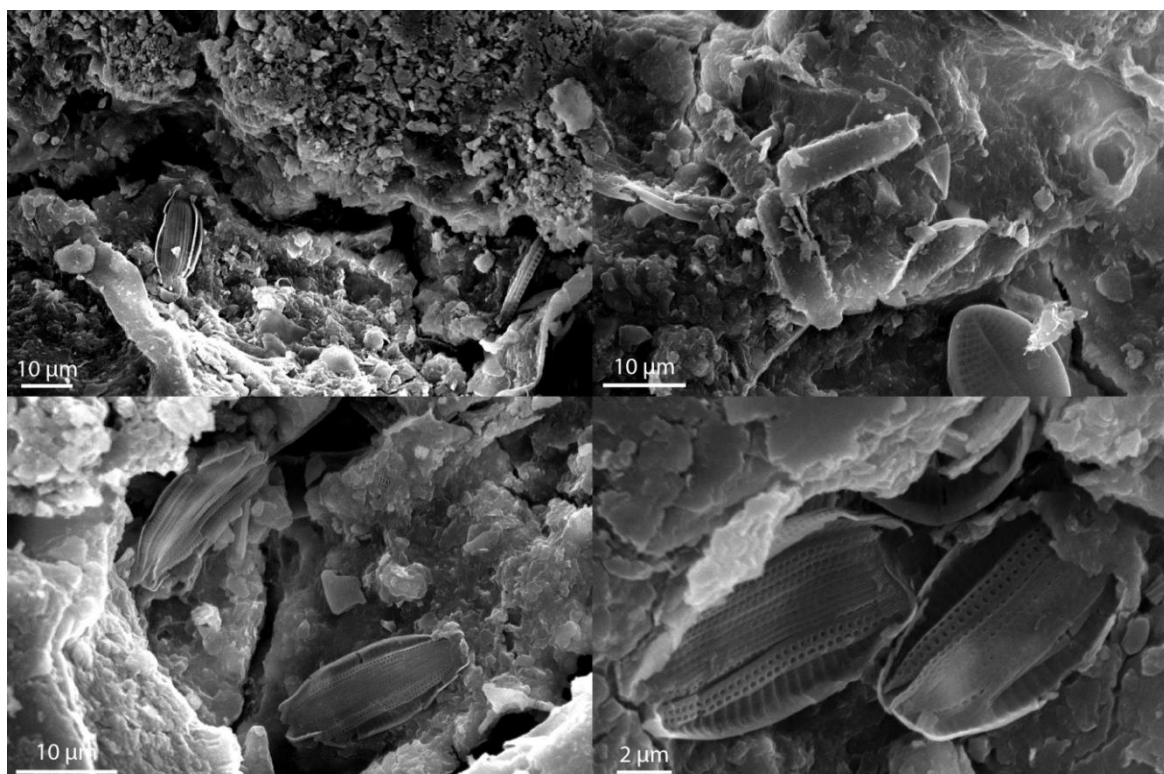


Fig. 29. Colonisation par des diatomées et des bactéries des cavités d’une sphère de polystyrène expansé.

2. Accumulation de plastiques sur les plages et les sédiments

a. Accumulation sur les plages

Les premières observations de particules de plastique dans les sédiments remontent à la fin des années 70. Ce sont des granulés plastiques industriels qui sont les premiers répertoriés en Nouvelle-Zélande (Gregory, 1977, 1978) puis au Canada et dans les Bermudes (Gregory, 1983). Les concentrations répertoriées à cette période sont très importantes de l'ordre de 1000 à 100 000 particules par mètre linéaire plages (Gregory, 1978). De nombreuses publications ont depuis étudié la présence de ces particules sur les plages (Van Cauwenberghe *et al.*, 2015b). Il est ainsi possible de faire le constat de la présence de pollutions par les particules de plastique sur les plages de tous les continents (**Fig. 30**) :

- Afrique (Baztan *et al.*, 2014) ;
- Amérique du Nord (Carson *et al.*, 2011; McDermid & McMullen, 2004) ;
- Amérique du Sud (Costa *et al.*, 2010; Hidalgo-Ruz & Thiel, 2013; Ivar do Sul *et al.*, 2009) ;
- Asie (Jayasiri *et al.*, 2013; Lee *et al.*, 2013; Ng & Obbard, 2006) ;
- Europe (Claessens *et al.*, 2011; Dekiff *et al.*, 2014; Thompson *et al.*, 2004).



Fig. 30. Microplastiques collectés sur les plages de Lanzarote (Espagne, 2016).

Ici, les granulés plastiques industriels représentent une part importante des microplastiques. Ces granulés sont essentiellement transportés par les courants océaniques qui les déposent sur les plages des îles Canaries.

Ces études révèlent des contaminations systématiques des plages par des plastiques malgré des contextes de plages souvent très différents :

- Plage urbaine / Plage rurale (Ballent *et al.*, 2012) ;
- Saison sèche / saison humide (Lee *et al.*, 2013) ;
- Laises de mer de haut / bas de plage (Van Cauwenberghe *et al.*, 2013a)
- Plage / mangrove (Mohamed Nor & Obbard, 2014; Ng & Obbard, 2006).

Les concentrations en particules sont très variables d'une étude à l'autre, variant entre quelques dizaines de microplastiques (Ivar do Sul *et al.*, 2009) à plusieurs centaines (Heo *et al.*, 2013; Hidalgo-Ruz & Thiel, 2013; Jayasiri *et al.*, 2013), voire plusieurs centaines de milliers de particules par m² (Costa *et al.*, 2010; Kim *et al.*, 2015; Norén, 2007). Cette très grande hétérogénéité peut être en partie due aux méthodes d'échantillonnage et d'étude très différentes utilisées d'une étude à l'autre (Hidalgo-Ruz *et al.*, 2012; Van Cauwenberghe *et al.*, 2015b). Ces hétérogénéités peuvent également être dues à des différences de peuplement, et donc de sources, à proximité des plages. Pour autant, le lien direct entre la présence de déchets plastiques et des zones de fortes densités humaines telles que les zones urbaines et/ou touristiques n'est pas clairement démontré. En effet, si certaines publications vont dans le sens d'un lien fort entre sources terrestres et zones d'accumulation (Alomar *et al.*, 2016; Ballent *et al.*, 2012; Browne *et al.*, 2011; Ryan *et al.*, 2009), d'autres sont plus nuancées. Ainsi, sur la côte espagnole, les politiques locales de nettoyage des plages permettent de diminuer les quantités de déchets présents (Williams *et al.*, 2016). Sous l'effet de ces politiques, les zones à enjeux touristiques proches de sources importantes de plastiques peuvent donc être plus propres que celles plus éloignées et présentant moins d'intérêts économiques.

Des hétérogénéités dans la distribution des microplastiques ont également été observées au sein même des plages (Browne *et al.*, 2010; Heo *et al.*, 2013). Différents mécanismes peuvent être responsables de ces hétérogénéités. Des mécanismes de dispersion liés au vent ou au courant peuvent également être responsables d'importantes hétérogénéités de répartition en fonction de la taille et de la densité des particules de plastique (Browne *et al.*, 2010; Carson *et al.*, 2011). Les zones abritées des vagues, c'est-à-dire dont l'énergie du milieu est faible, sont également favorables à la concentration des microplastiques. C'est par exemple, le cas des ports (**Fig. 31**) (Claessens *et al.*, 2011), des lagunes (Vianello *et al.*, 2013), ou encore des mangroves (Mohamed Nor & Obbard, 2014).



Fig. 31. Accumulations de déchets en plastique dans les zones les plus abritées du port de Bizerte (Tunisie, 2014).

A) Observations d'emballage (PET, PP) et de bloc de polystyrène près d'une digue. B) Déchets ménagers partiellement prisonniers des enrochements.

Les marées peuvent quant à elles déposer ou au contraire reprendre des laines de mer polluées par des plastiques. Les microplastiques dont la densité est inférieure à celle de l'eau de mer peuvent ainsi avoir un mouvement pendulaire au cours d'un cycle de marée (**Fig. 32**). Les courants littoraux sont quant à eux susceptibles de ramener sur les côtes des microplastiques (Ryan *et al.*, 2009). Enfin, la colonisation des plastiques par des organismes vivants est aussi très susceptible de modifier leur comportement en diminuant leur flottabilité (Strand *et al.*, 2013 in Van Cauwenberghe *et al.*, 2015b; Van Cauwenberghe *et al.*, 2013b).



Fig. 32. Sac plastique emballé dans une laisse de mer (Damgan, Morbihan, 2013).

Ce type de déchet plastique sera repris sur plusieurs cycles de marée. Il sera ainsi soumis à de nombreuses contraintes (ex. variations de température, abrasion) qui favoriseront sa fragmentation.

b. Au fond des océans

De manière générale, des déchets anthropiques sont observés dans la plupart des fonds sous-marins, des plateformes continentales aux dorsales océaniques en passant par les pentes continentales, les canyons sous-marins ou encore les monts sous-marins (Pham *et al.*, 2014). Parmi ces déchets, les matières plastiques dominent largement (Lee *et al.*, 2013; Pham *et al.*, 2014). Des microplastiques ont également été observés sur les fonds océaniques. Ainsi, même à 5 000 m de profondeur, des concentrations en microplastiques pouvant atteindre jusqu'à 5 000 particules/m² ont été observées (**Fig. 33**) (Fischer *et al.*, 2015; Van Cauwenberghe *et al.*, 2013b).

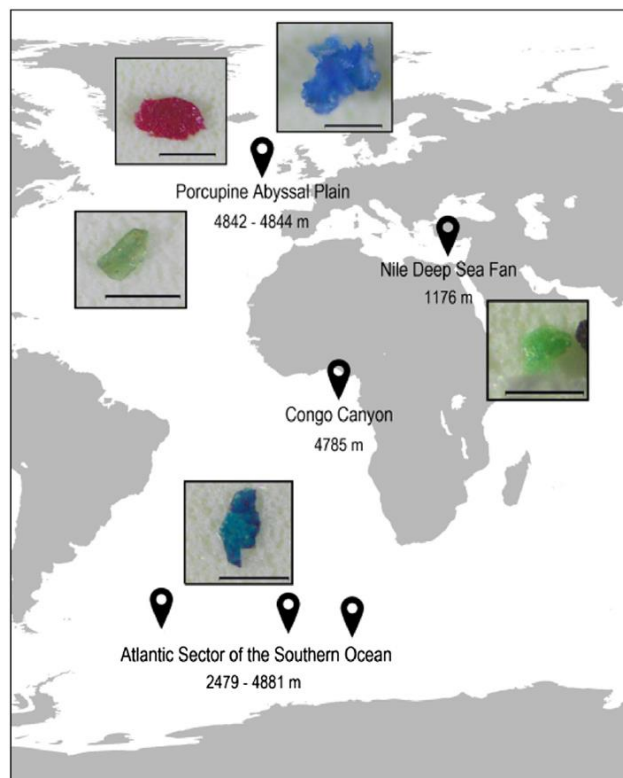


Fig. 33. Microplastiques détectés sur les premiers centimètres de sédiments des fonds sous-marins (Van Cauwenberghe *et al.*, 2013b).

3. Dans la colonne d'eau

La présence de plastiques à tous les niveaux de la colonne d'eau montre que les plastiques n'ont pas tous le même comportement. Cette distribution dans la colonne d'eau dépend notamment de la flottation du plastique. Lorsque celle-ci est positive, les plastiques sont observés à la surface de l'eau (Collignon *et al.*, 2014; Collignon *et al.*, 2012; de Lucia *et al.*, 2014; Moore, 2008). Lorsque la flottation est neutre, le plastique se déplace entre les fonds océaniques et la surface. Ces déplacements verticaux sont grandement influencés par des facteurs extérieurs comme l'hydrodynamisme surtout si les plastiques se situent dans la couche de surface. Le passage de tempêtes redistribue de manière temporaire (quelques heures à quelques jours) les microplastiques dans la colonne d'eau (Kukulka *et al.*, 2012).

Enfin, si leur flottaison est négative, alors les plastiques sont retrouvés sur les fonds marins (Derraik, 2002).

La flottaison d'un plastique est fonction de différents facteurs internes et externes. Les facteurs internes concernent la composition, la densité, la forme et la taille du plastique (Cole *et al.*, 2011). Par exemple, le polypropylène (densité : 0,92-0,95) reste en surface tandis que le polychlorure de vinyle coule (densité : 1,3-1,4).

Un comportement particulier a été observé pour les filets de pêche perdus dans le milieu marin. Ces matériels se caractérisent par une flottabilité neutre et peuvent facilement migrer dans la colonne d'eau. De grands filets de pêche à la dérive ont par exemple été observés et provoquent un phénomène appelé «pêche fantôme» (OSPAR, 2009). Les organismes marins sont piégés par ces filets perdus ou abandonnés (**Fig. 34**). Ils se chargent alors et coulent sur le fond marin. Les organismes se décomposent et le filet est alors susceptible de remonter dans la colonne d'eau, de dériver à nouveau et de piéger d'autres organismes marins. Du fait de leur grande capacité à dériver et migrer dans la colonne d'eau, les filets sont un exemple type de macroplastiques ayant un impact économique probable, mais mal connu (Mouat *et al.*, 2010).



Fig. 34. Exemple de pêche fantôme : tortue piégée par un filet de pêche. Photo : NOAA.

4. À la surface des océans

a. Quantités globales

Les quantités de plastiques présents dans les océans seraient comprises entre 7 et 250 kT selon différentes études (Cózar *et al.*, 2014; Eriksen *et al.*, 2014; van Sebille *et al.*,

2015). Ainsi, 51 000 milliards (5.10^{13}) particules de plastique seraient présentes dans les océans (van Sebille *et al.*, 2015) soit le nombre d'étoiles que totalisent 120 galaxies comme la nôtre. La comparaison des prédictions de pollution par les plastiques dans le milieu naturel et des observations réalisées met en évidence un écart important. Cozar et ses collaborateurs ont réalisé un important travail à ce sujet (Cózar *et al.*, 2014). Leur estimation des quantités de plastiques dans les océans réalisée à partir des prélèvements en mer donne un résultat de l'ordre de 7 à 35 kT soit des quantités sept fois moindres que d'autres estimations (van Sebille *et al.*, 2015). Cette même étude met également en évidence une « disparition » de certaines gammes de taille des plastiques flottant à la surface des mers.

Les principales hypothèses avancées pour expliquer cet écart sont :

- la désagrégation rapide des microplastiques ;
- la sédimentation des microplastiques en lien avec le biofouling ;
- l'existence d'un processus de sédimentation inconnu ;
- l'ingestion et la défécation (neige sous-marine) des microplastiques.

Il est très probable qu'un ensemble de processus soit à l'origine du phénomène des plastiques « manquants ». Par ailleurs, de nombreuses incertitudes, liées par exemple au faible nombre d'échantillonnages au regard de la surface des océans, font que les marges d'erreur sur les quantités de plastiques présents dans les océans sont importantes.

b. Répartition

Des déchets plastiques ont été observés un peu partout à la surface des océans du globe (Cózar *et al.*, 2014; Desforges *et al.*, 2014; Doyle *et al.*, 2011; Kanhai *et al.*, 2017; Lusher *et al.*, 2014; Shim & Thomposon, 2015). En Méditerranée, leur nombre augmente avec la proximité à la côte ainsi qu'avec l'importance des populations (Pedrotti *et al.*, 2016). Les fortes pressions anthropiques et la géographie de ce bassin semi-fermé expliquent pourquoi les concentrations moyennes, de l'ordre de $244\ 000$ particules.km⁻², sont aussi élevées.

Les plastiques moins denses que l'eau peuvent migrer très loin de leur point d'origine. Les courants océaniques et la durée de vie importante des plastiques leur permettent de voyager pendant plusieurs années (**Fig. 35**). Il leur est ainsi possible d'atteindre des zones marines vierges d'activité humaine polluante (Barnes *et al.*, 2010; Ivar do Sul *et al.*, 2009). En 1997, le navigateur Charles Moore rapportait après un voyage au centre du gyre du Pacifique Nord : « Jour après jour, je ne voyais pas de dauphin, pas de baleine, pas de poisson, je ne voyais que du plastique ». Ce témoignage est le premier rapporté de ce qui est aujourd'hui appelé le « 7^{ème} continent de plastique ».



Fig. 35. Sac plastique flottant à la surface de l'eau (Bizerte, Tunisie).

Certains déchets en plastique ont une capacité de migration très importante via les courants océaniques. Ils peuvent alors contaminer des zones vierges d'activité humaine.

Il existe six principales zones océaniques où se concentrent les plastiques (**Fig. 36**). En effet, les plastiques sont piégés dans d'immenses courants de gyre (c.-à-d. centre de vastes courants océaniques subtropicaux) : les cinq gyres subtropicaux. Une très forte concentration de débris y est rencontrée (jusqu'à 334 M/km² au centre du gyre du pacifique nord) (Moore *et al.*, 2001). Les gyres océaniques agissent comme des pièges où vont s'accumuler de grandes densités de plastiques. Ce piégeage n'est cependant pas définitif. Des perturbations climatiques telles que les cyclones peuvent impacter temporairement les gyres et libérer une grande quantité de déchets hors du gyre. La sixième zone correspond à la Méditerranée.

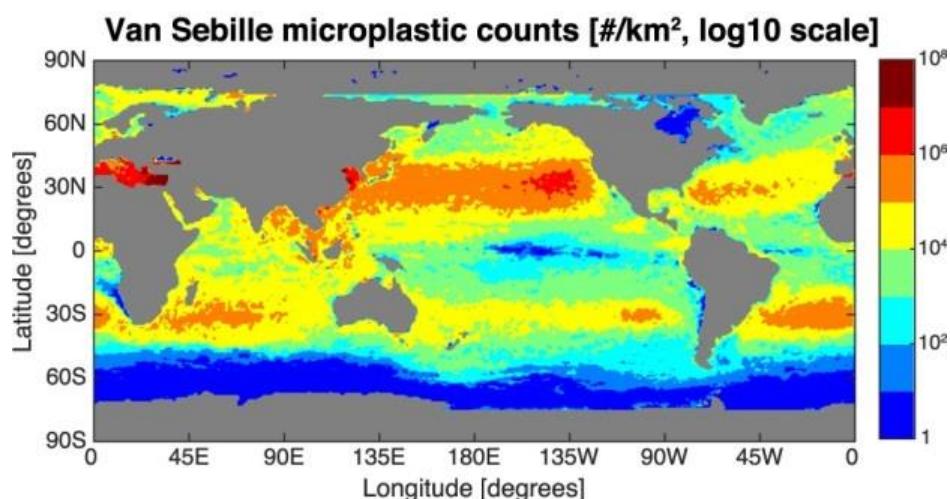


Fig. 36. Principales zones d'accumulation de microplastiques à la surface des océans d'après les simulations numériques de van Sebille et collaborateurs (van Sebille *et al.*, 2015).

3. Synthèse

À partir de leur source, les microplastiques peuvent être transférés vers le littoral via le ruissellement, le transport éolien ou encore les systèmes fluviaux (Fig. 37). Arrivée à un estuaire, la particule en fonction de ses propriétés physico-chimiques soit sédimentera sur les fonds marins soit flottera en surface. Des vecteurs comme le vent, les courants marins ou la houle peuvent provoquer des échouages de microplastiques sur les plages ou au contraire leur remise en circulation dans le milieu marin. Au bout d'un certain temps en mer, des changements physico-chimiques ou l'encroûtement du plastique par des organismes vivants peuvent provoquer la sédimentation de la particule. Une augmentation de l'hydrodynamique du milieu ou des processus biologiques sont susceptibles de remettre en suspension le microplastique. Les interactions directes entre les plages et les fonds sous-marins sont mal connues en ce qui concerne les microplastiques. Il est probable que des processus classiques d'érosion et d'accrétion des plages ont également un impact sur le comportement des microplastiques. Enfin, les microplastiques à la surface de la mer peuvent être transportés par les courants océaniques très loin de leur source.

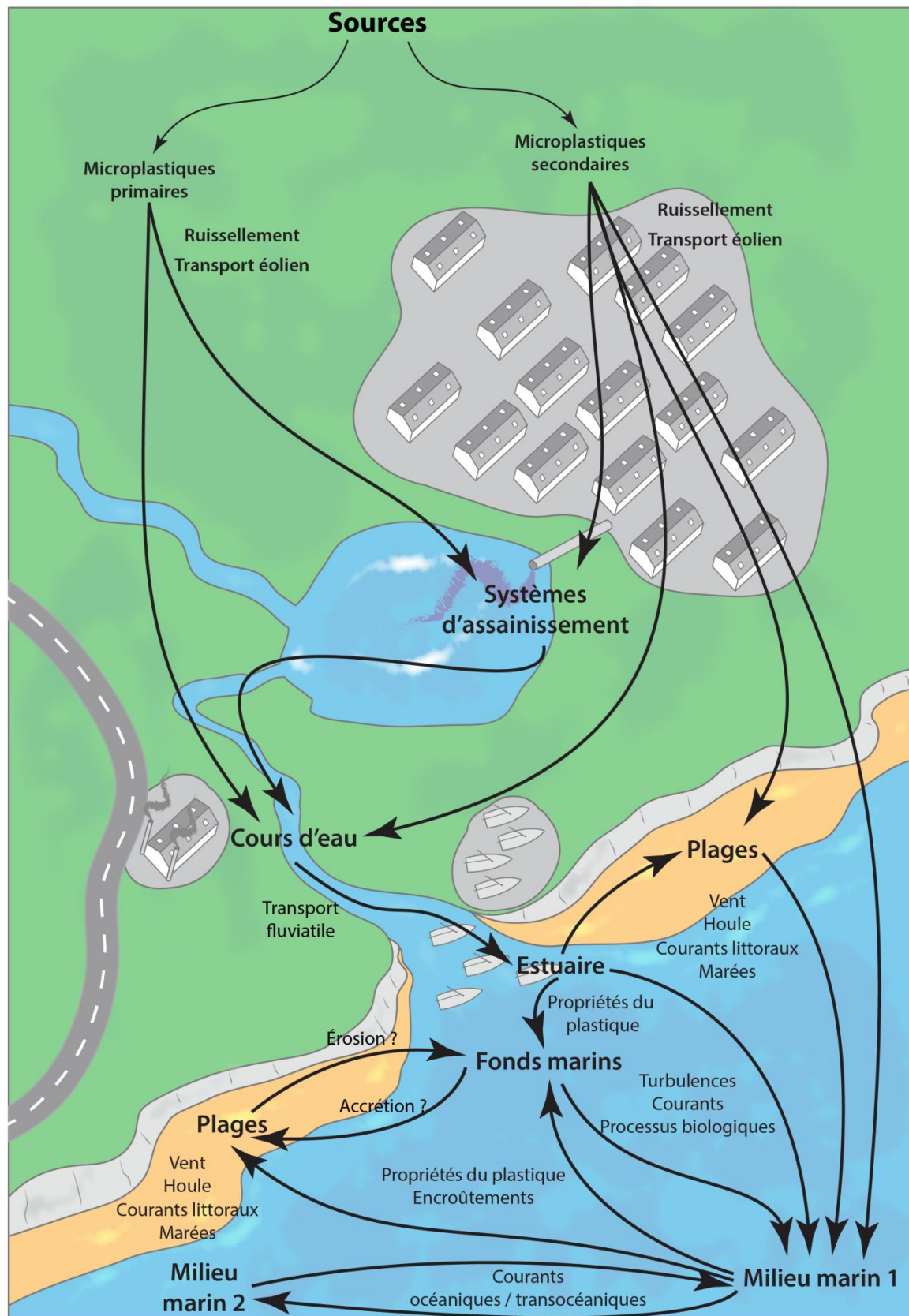


Fig. 37. Synthèse des vecteurs de transfert et des zones d'accumulation.

C. Évolution de la pollution à grande échelle

L'étude de l'évolution des concentrations des microplastiques sur des périodes de temps supérieures à l'année permet de préciser le comportement de cette pollution et notamment de savoir si elle croît ou décroît (Nerland *et al.*, 2014).

1. À la surface des plages

Une tendance à l'augmentation des concentrations des déchets plastiques a été mise en évidence par au moins deux études. Ainsi, le suivi entre 1990 et 1995 de la plage de Bird Island (Géorgie du Sud ; Antarctique) a montré une augmentation des débris (Walker *et al.*, 1997). Les suivis de plages en Afrique du Sud montrent la même tendance sur la période 1984-1989 (Ryan & Moloney, 1990). Ces résultats de suivis doivent cependant être nuancés par le fait que le laps de temps d'étude (5 ans) est relativement court. Il n'est en effet pas certain que cette durée soit suffisante pour différencier efficacement une tendance de long terme d'une variabilité pluriannuelle.

2. Dans les sables de plage

Une étude en Belgique a montré une augmentation de la concentration des microplastiques au cours du temps (Claessens *et al.*, 2011). Celle-ci s'appuie sur l'observation de la décroissance du nombre de particule de plastique avec la profondeur des prélèvements dans le cas d'une plage en accrétion. L'accrétion, c'est-à-dire l'accumulation du sable au cours du temps, permet l'enregistrement des pollutions. Cette méthodologie repose cependant sur l'idée que la plage ne fait que gagner du sédiment. Or, cette interprétation peut être contestée dans la mesure où, même si une plage est en accrétion sur plusieurs années, aux échelles de temps plus courtes (quelques jours à quelques mois) son niveau peut quand même s'éroder sur plusieurs dizaines de centimètres. La diminution du nombre de microplastique en fonction de la profondeur du prélèvement observée dans cette étude pourrait aussi être la conséquence de tris granulométriques ou d'une différence de densité avec les grains de sable environnants.

3. Sur les fonds marins

Les études réalisées sur les fonds marins montrent des tendances différentes en fonction des zones d'étude. En Grèce, dans le golfe de Patras, les concentrations en déchets plastiques ont augmenté passant de 240 déchets/km² en 1997-1998 (Stefatos *et al.*, 1999) à 641 déchets/km² en 2013 (Ioakeimidis *et al.*, 2014).

4. Dans les océans

Dans le milieu marin également, différentes études ont mis en évidence une augmentation de la présence au cours du temps des déchets plastiques. Ainsi, entre 1980 et 1999 la concentration en débris dans le gyre subtropical du Pacifique Nord a augmenté d'un ordre de grandeur (Moore *et al.*, 2001; Ryan *et al.*, 2009). L'étude d'anciens traits de prélèvements de plancton, réalisés entre Aberdeen et les Shetlands depuis les années 60

jusqu'en 2000, a également mis en évidence une augmentation des microplastiques (Thompson *et al.*, 2004). Cependant, un travail réalisé sur des traits de plancton effectués dans le gyre subtropical du Pacifique Nord entre 1986 et 2008 montre que si des particules de plastique sont présentes dans environ 60 % des échantillons, aucune augmentation des concentrations n'a clairement pu être mise en évidence (Law *et al.*, 2010).

5. Dans les êtres vivants

Les oiseaux sont les principales espèces sentinelles dans le suivi de la contamination de la biosphère par les microplastiques. Les études menées sur différentes espèces d'oiseaux montrent des tendances contradictoires à :

- l'augmentation (Nerland *et al.*, 2014) ;
- une stabilité (van Franeker *et al.*, 2011)
- la diminution (Bond *et al.*, 2013) ;

6. Une tendance ?

La mise en évidence de tendances opposées, à la fois sur des régions géographiques différentes ainsi que sur des indicateurs variés, n'est pour le moment pas expliquée par la littérature scientifique. Des politiques de gestion des déchets appropriées ou encore des variations saisonnières des déchets non pris en considération dans les études sont des hypothèses qui pourraient expliquer ces tendances différentes. L'utilisation de modes de collecte et/ou d'identification des microplastiques très diverses, qui rendent parfois très difficile de comparer leurs résultats, est également une explication potentielle à ces résultats divergents.

III. LES POLLUTIONS PAR LES MICROPLASTIQUES : UNE MENACE POUR L'ENVIRONNEMENT ?

Avec près de 88 % de la surface des océans (Cózar *et al.*, 2014), les microplastiques ont envahi tous les environnements marins de la planète. Il résulte de cette exposition qu'un nombre important d'espèces est en contact direct avec ces déchets (Wright *et al.*, 2013b).

Afin de mieux caractériser ces risques, trois principaux axes de recherche se développent actuellement :

- les interactions entre organismes vivants et microplastiques ;
- l'impact des plastifiants ;
- la contamination des microplastiques par d'autres polluants.

A. Des chaînes alimentaires contaminées à tous les échelons

La présence de particules de plastique à l'intérieur d'organismes vivants est plutôt bien documentée. L'ingestion de microparticules de plastique est le principal mode de contamination. Du fait de leur petite taille, de leur très grand nombre et de leur omniprésence dans l'environnement, les microplastiques ont une très grande probabilité d'être ingérés par des organismes marins (Wright *et al.*, 2013b). La taille des microplastiques, similaire à celle des sédiments et des organismes planctoniques, les rend biodisponibles pour un grand nombre d'organismes. Des cas d'ingestion de plastiques sont observés pour plus de 250 espèces (Laist, 1997). Ces plastiques, une fois ingérés, risquent de se bioaccumuler et, au cours de la chaîne alimentaire, d'être bioamplifiés (c.-à-d. augmentation le long de la chaîne trophique de la concentration d'un polluant au sein d'organismes) (Setälä *et al.*, 2014; Wright *et al.*, 2013b). Cette capacité d'accumulation le long des chaînes alimentaires est cependant nuancée par la capacité qu'ont beaucoup d'organismes à excréter ces particules (Watts *et al.*, 2015).

1. Le plancton

Le plancton est à la base des chaînes alimentaires du milieu marin. Or, différents travaux ont mis en évidence que cette base est contaminée par des microplastiques. De nombreuses espèces appartenant au zooplancton sont capables d'ingérer ces microplastiques (**Fig. 38**). Une étude de 15 taxons différents de zooplanctons a montré que 13 d'entre eux présentaient des cas d'ingestion (Cole *et al.*, 2013).

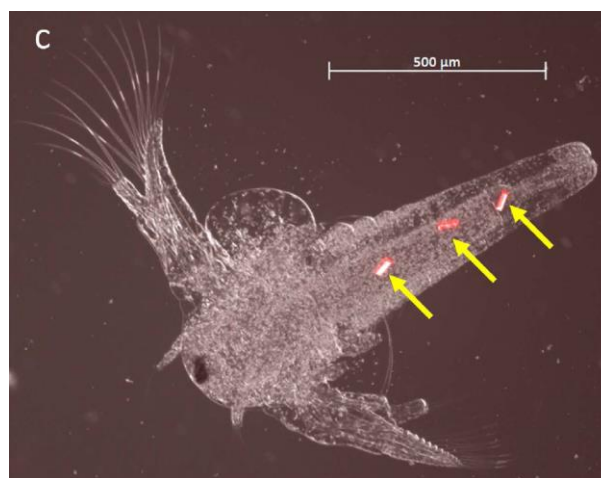


Fig. 38. Ingestion de microplastiques de nylon fluorescent par une artémie (*Artemia sp.*) (Cole, 2016).

2. Les bivalves

Les moules (*Mytilus edulis*, *Mytilus galloprovincialis*) filtrent plusieurs litres d'eau par heure. Cette capacité de filtration très importante augmente le risque qu'avec ses proies le bivalve ingère des microplastiques. Ce facteur rend par exemple les moules sensibles à leur environnement et donc à leur mode d'élevage. Des moules en culture sur des cordes en plastique présentent par exemple un taux de contamination plus important que les moules

sauvages (Mathalon & Hill, 2014). Dans ce cas, en effet, les microplastiques issus de la désagrégation des cordages sont directement absorbés par les moules à proximité. Une étude comparative sur la présence de microparticules de plastique chez les huîtres et les moules d'élevage, en France et en Allemagne, a également mis en évidence la présence de contaminations chez ces deux organismes (Van Cauwenberghe & Janssen, 2014). Ces résultats mettent en évidence qu'une consommation de 250 g de moules entraîne l'ingestion de 90 microplastiques et pour 600 g d'huîtres consommés, ce sont environ 50 particules plastiques qui sont ingérées.

3. Les crustacés

Les pouces-pieds (ex. *Pollicipes pollicipes*) sont des organismes filtreurs sessiles qui, à l'image des moules, vivent en zone intertidale. Dans le Pacifique Nord, il a été mis en évidence que 33,5 % des pouces-pieds étaient contaminés par des microparticules de plastique (Goldstein & Goodwin, 2013). D'autres crustacés, tels que la langoustine commune (*Nephrops norvegicus*) sont des prédateurs actifs. Celle-ci se nourrit par exemple de vers polychètes, de bivalves ou encore d'autres crustacés. La contamination de 83 % des langoustines de la baie de Clyde en Écosse (Royaume-Uni) implique soit l'existence de transfert le long de la chaîne alimentaire soit d'une ingestion passive de microplastiques lorsque l'animal ingère du sable (**Fig. 39**) (Murray & Cowie, 2011). Des transferts ont également été mis en évidence chez des crabes (*Carcinus maenas*) nourris avec des moules contaminées (Farrell & Nelson, 2013).

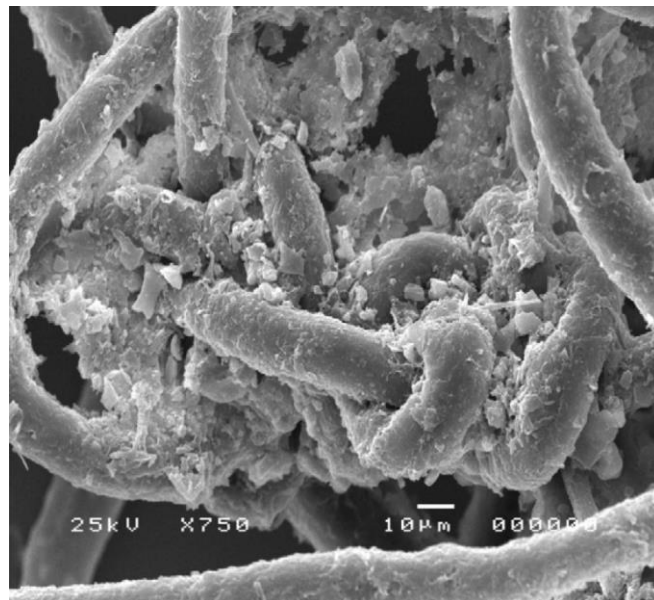


Fig. 39. Observation au MEB d'un nœud formé par des filaments de plastique trouvés au niveau du tube digestif d'une langoustine (Murray & Cowie, 2011).

4. Les poissons

La présence de microplastiques dans le système digestif de différentes espèces de poissons est maintenant clairement établie (**Fig. 40**) (Lusher *et al.*, 2013; Peters & Bratton,

2016; Rummel *et al.*, 2016; Trasande *et al.*, 2015). Environ 30 % des poissons sont susceptibles d'être contaminés par des microparticules de plastique (Nerland *et al.*, 2014). Comparativement aux organismes filtreurs, le taux de contamination est relativement faible, généralement inférieur à 10 particules par individu. Une étude réalisée en Manche révèle que la nature chimique des microplastiques observés dans les systèmes digestifs dépend grandement du niveau de la colonne d'eau où les poissons trouvent leur nourriture (Lusher *et al.*, 2013). Ainsi, les estomacs des poissons pélagiques contiennent principalement des plastiques moins denses que l'eau comme du polystyrène et du polyéthylène (Lusher *et al.*, 2013). Les plastiques les plus denses sont observés chez des poissons démersaux. Certains requins ingèrent également des microplastiques (Fossi *et al.*, 2014).

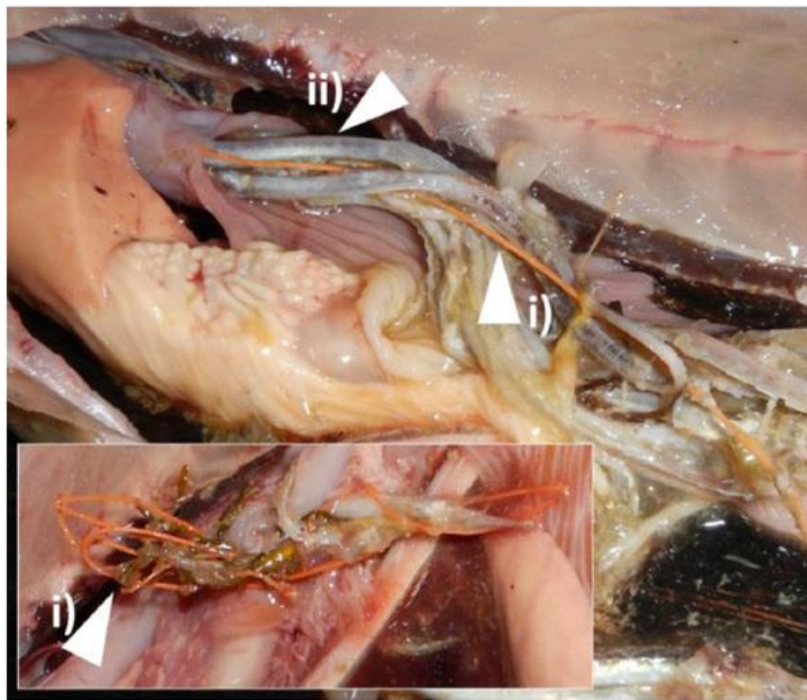


Fig. 40. Observations de fibres en polyéthylène et polypropylène ingérées par un maquereau (Rummel *et al.*, 2016).

i) Les fibres orange ont pu être avalées du fait de leur ressemblance avec des proies. ii) Ces fibres proviennent probablement de matériel de pêche.

5. Les oiseaux

Les premières observations de microplastiques dans l'estomac d'oiseaux marins remontent aux années 1970 (Gochfeld, 1973). Tous les oiseaux marins ne sont pas égaux face à cette pollution. En effet, certaines espèces (ex. Fulmars, puffins, albatros) sont régulièrement contaminées (entre 50 et 100 % des individus) (**Fig. 41**) (Blight & Burger, 1997; Colabuono *et al.*, 2009). D'autres espèces d'oiseaux marins présentent au contraire des taux d'ingestion beaucoup plus faibles. Le Mergule nain (*Alle alle*) se caractérise par un taux de contamination par des déchets plastiques de l'ordre de 14 % (Fife *et al.*, 2015).

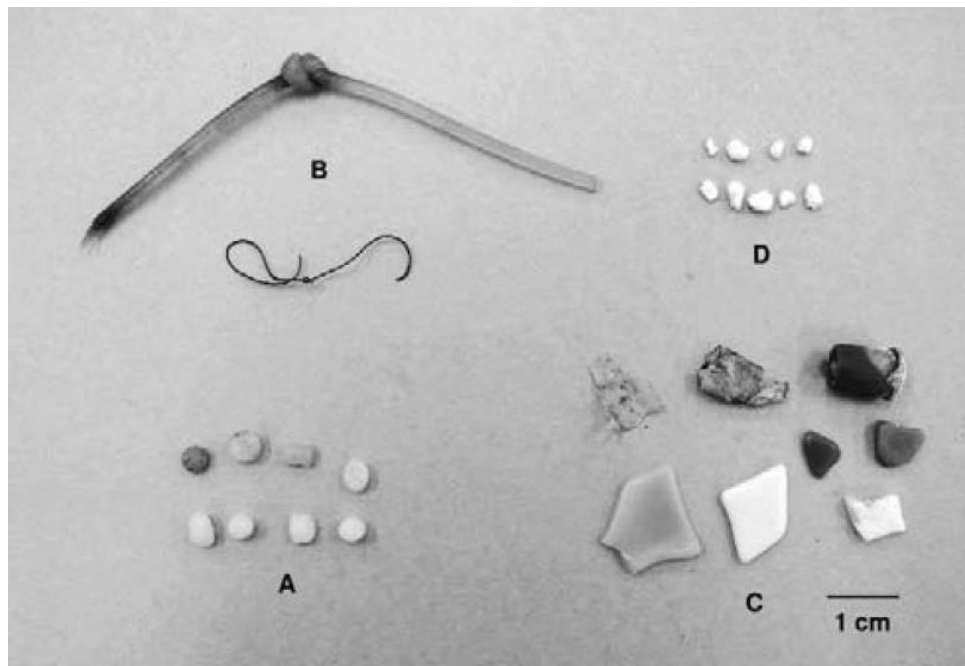


Fig. 41. Plastiques présents dans le tractus digestif de Procellariiformes (Colabuono *et al.*, 2009).

A) Granulés plastiques industriels échantillonnés chez des puffinures (*Puffinus gravis*). B) Lignes de pêche et C) fragments de plastiques flexibles trouvés dans le tractus digestif de spécimens de puffinures (*Puffinus gravis*) et de fulmars (*Fulmarus glacialis*). D) Morceaux de polystyrène échantillonnés chez des albatros (*Thalassarche melanophris*).

6. Reptiles et mammifères

De nombreuses observations réalisées sur des organismes marins de taille importante tels que les tortues et les mammifères marins ont mis en évidence leur exposition aux pollutions par les déchets plastiques (**Fig. 42**). Au Brésil, une étude a montré que 65 % des tortues de mer prélevées présentaient des déchets, pour l'essentiel plastique, dans leur système digestif (Bugoni *et al.*, 2001). L'analyse des contenus stomacaux de mammifères marins met en évidence un taux de contamination important de ces organismes (Nerland *et al.*, 2014). Ces éléments indiquent que ceux-ci sont assez largement impactés par les pollutions de particules de plastique. Les baleines à fanons sont des mammifères filtrant de très grands volumes d'eau de mer ce qui les rend très vulnérables à l'ingestion de microplastiques (Fossi *et al.*, 2012).



Fig. 42. « Vous voyez la différence. Une tortue non. ».

Campagne d'information sur l'impact des déchets plastiques sur les tortues de mer menée par l'association MEDASET (MEDiterranean Association to save the SEa Turtles ; <http://www.medasset.org/>).

La contamination des êtres humains par les microplastiques n'a pour le moment pas été étudiée. Cependant, en s'appuyant sur la part haute de la consommation de fruits de mer en Europe, Cauwenberghe et Janssen estiment que jusqu'à 11 000 particules plastiques pourraient être ingérées par personne et par an (Van Cauwenberghe & Janssen, 2014). Cette estimation doit être prise avec beaucoup de précautions. Cependant, avec sa position au sommet de la chaîne alimentaire, il semble probable que l'être humain puisse être exposé à des microplastiques ce qui n'implique pas nécessairement un risque pour la santé humaine.

7. Les dangers liés aux microplastiques

Différentes études ont montré que les microplastiques avaient le plus souvent des effets sub-létaux comme une diminution des capacités de nutrition (von Moos *et al.*, 2012; Wright *et al.*, 2013b). Cependant, cinq principaux risques émergent dans la littérature :

- Impact sur les habitats et les communautés d'organismes présents dans un milieu donné (Zettler *et al.*, 2013) ;
- Le piégeage des organismes par les plastiques (Ioakeimidis *et al.*, 2014) ;
- le transport d'organismes invasifs ou pathogènes (Amaral-Zettler *et al.*, 2015; Avio *et al.*, 2017; Zettler *et al.*, 2013) ;
- l'impact de l'ingestion de microplastiques (Cole & Galloway, 2015; Lusher *et al.*, 2013; Sussarellu *et al.*, 2016) ;
- l'impact d'additifs toxiques (Dekiff *et al.*, 2014; Nakashima *et al.*, 2016; Tanaka *et al.*, 2013) ;
- les phénomènes d'adsorption/désorption de micropolluant (Bakir *et al.*, 2012, 2014a, b) ;

L'impact sur les organismes suite à l'ingestion de microplastiques, la présence d'additifs toxiques et les phénomènes d'adsorption/désorption de micropolluant sont pour le moment les risques les mieux identifiés et les mieux caractérisés.

B. Impact de l'ingestion

1. Conséquence de l'ingestion des microplastiques

L'ingestion de nanoplastiques ou de microplastiques par des organismes planctoniques est susceptible d'affecter un large ensemble de fonctions telles que la reproduction, la croissance (Besseling *et al.*, 2014) ou encore le comportement de nutrition (Cole *et al.*, 2015). L'ingestion de microplastiques a un coût énergétique pour les organismes (Fig. 43) (Watts *et al.*, 2015). Ce coût peut se traduire par une diminution de la croissance, de la reproduction et de la santé de l'organisme (Sussarellu *et al.*, 2016). L'exposition de l'huître japonaise à des concentrations élevées de microplastiques a montré l'impact négatif de ces particules sur le comportement de nutrition et la reproduction des adultes ainsi que sur la croissance des juvéniles (Sussarellu *et al.*, 2016). Une augmentation des taux de mortalité et une diminution des recrutements ont ainsi été mises en évidence chez le copépode *Calanus helgolandicus* soumis à de fortes concentrations de microplastiques (Cole *et al.*, 2015). Chez les poissons, l'ingestion de plastiques pourrait, à grande échelle de temps et d'espace, entraîner une diminution des populations (Boerger *et al.*, 2010).

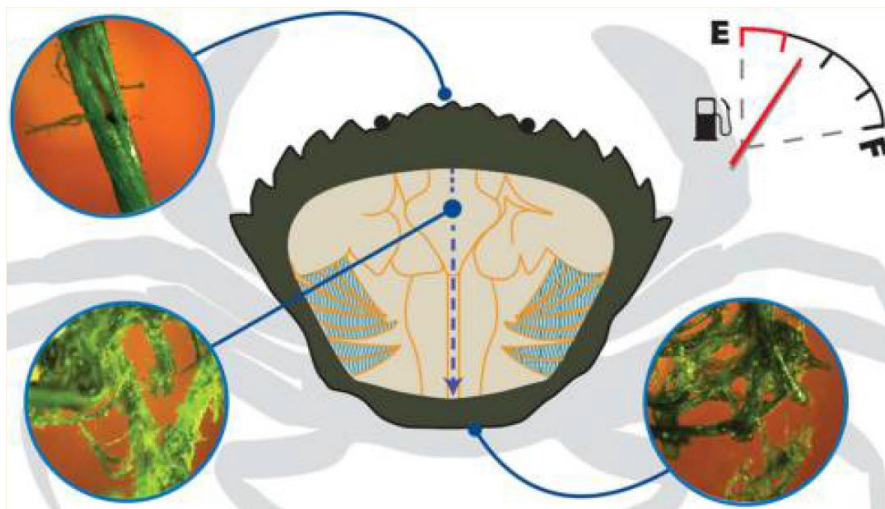


Fig. 43. L'ingestion par le crabe *Carcinus maenas* de microfibrilles en polypropylène a pour conséquence une baisse du budget énergétique pour le crabe (Watts *et al.*, 2015).

À noter la désagrégation progressive des microfibrilles après ingestion qui tend à former des pelotes.

2. Une bioaccumulation ?

Chez la moule, différentes études ont mis en évidence la capacité des microplastiques à passer du système digestif au système circulatoire (Browne *et al.*, 2008; von Moos *et al.*, 2012). Les microplastiques sont donc susceptibles de s'accumuler dans certains organismes.

Après avoir été ingérées ou respirées, le temps nécessaire pour que les particules de plastique soient entièrement éliminées de l'organisme est fonction de la voie de contamination. Ainsi, chez le crabe (*Carcinus maenas*) les plastiques sont excrétés plus rapidement lorsqu'ils sont passés par le système digestif (14 jours) que par le système respiratoire (21 jours) (Watts *et al.*, 2015). Le faible risque de bioaccumulation de microplastiques rend le transfert le long des chaînes trophiques moins probable.

3. Le cas des microplastiques des produits cosmétiques

De nombreux microplastiques utilisés dans les produits d'hygiène sont susceptibles de passer les barrières des systèmes d'assainissement et de se retrouver dans le milieu naturel. Ces particules ont la taille du plancton et il est probable que ces particules puissent être ingérées par les organismes marins. Il est intéressant de constater que dans le cas de ces plastiques des tests sur leur toxicité ont été réalisés. Ces tests sont cependant effectués dans des conditions « normales » d'utilisation, pour l'essentiel donc sur le derme (Boerger *et al.*, 2010). Par conséquent, un ingrédient est considéré comme sain à partir du moment où il ne montre pas d'impact négatif par application cutanée, même si en cas d'ingestion il est impliqué dans la formation de tumeurs (Leslie, 2014). Dans le cas des particules de taille nanométrique, les plus mal connues dans le milieu marin, il a été montré qu'elles sont capables chez les mammifères de (Leslie, 2014) :

- passer du système gastro-intestinal au système circulatoire ;
- traverser la barrière placentaire et de contaminer le fœtus ;
- d'être aspirées dans les poumons entraînant une réponse du système immunitaire et impactant négativement les cellules de l'organisme.

C. Impact des additifs

Les additifs sont des composants essentiels de la fabrication de plastiques. Ils ne sont cependant que partiellement prisonniers de la matrice polymérique et ont parfois la capacité de migrer de celle-ci vers le milieu environnant. Or, les plastiques sont constitués d'une quantité parfois importante d'additifs dont certains sont connus pour être nocifs pour l'environnement et la santé. C'est par exemple le cas de certaines molécules appartenant à la famille des phtalates.

Les phtalates, s'ils sont ingérés par un organisme, peuvent se transformer en métabolites (Benjamin *et al.*, 2017). Certains de ces métabolites peuvent interagir avec le système de signalisation moléculaire endocrinien et générer des erreurs dans l'organisme entraînant des effets indésirables pour la santé. Or, le système endocrinien, terme regroupant l'ensemble des glandes (ex. testicules, ovaires, thyroïde, pancréas) qui sécrète des hormones directement dans le système circulatoire, contrôle des fonctions très variées. Les phtalates impactent le fonctionnement normal de ces mécanismes physiologiques. Ces dysfonctionnements ont des conséquences directes sur l'organisme. Ainsi, un grand nombre d'études réalisées sur des

organismes non humains ont mis en évidence de nombreuses pathologies liées aux effets de perturbateurs endocriniens des phtalates (Benjamin *et al.*, 2017) :

- changement de sexe ;
- modification du développement sexuel ;
- puberté précoce ;
- problème de fertilité ;
- cancers (peau, seins) ;
- allergies et asthmes ;
- obésité.

Les additifs ayant des effets de perturbateurs endocriniens peuvent induire des effets négatifs même à des teneurs très faibles de l'ordre du ng/L au µg/L (Cole *et al.*, 2011). Par ailleurs, selon une étude, le coût des perturbateurs endocriniens pour la santé humaine est de l'ordre de 150 milliards d'euros par an pour les états de l'Union européenne (Trasande *et al.*, 2015).

En plus de leur effet de perturbateur endocrinien, certains phtalates sont connus pour leur impact sur l'hérédité épigénétique et sur l'apparition de pathologies à l'âge adulte (Benjamin *et al.*, 2017). Les phtalates sont en effet génotoxiques, car ils sont capables de méthyler ou au contraire de déméthiler l'ADN, c'est-à-dire de rendre inactifs ou actifs des gènes. Le processus de déméthylation est directement lié à la progression de tumeurs et de diabètes. Ainsi, le phtalate de bis(2-éthylhexyle) (DEHP) (**Fig. 44**), au travers d'héritage épigénétique transgénérationnel, est connu chez le rat pour générer des pubertés anormales, des pathologies ovariennes, des dysfonctionnements des testicules et de l'obésité (Manikkam *et al.*, 2013). Chez la souris, cette même molécule entraîne une réduction du nombre et de la mobilité des spermatozoïdes sur plusieurs générations après l'exposition (Manikkam *et al.*, 2013). Chez l'être humain, une exposition prénatale au DEHP impacte des gènes chez les parents jouant un rôle crucial dans la croissance de l'embryon et du placenta (LaRocca *et al.*, 2014).

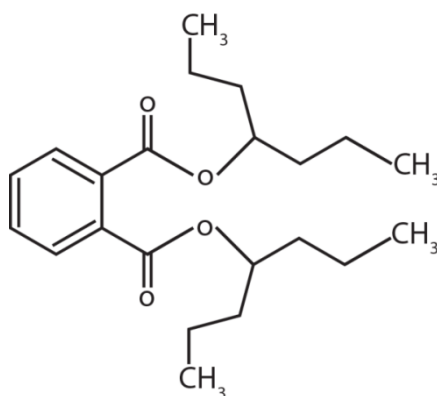


Fig. 44. Formule topologique du DEHP.

Quels qu'en soient les mécanismes d'action, chez l'être humain, le DEHP, augmente la résistance à l'insuline et augmente la pression systolique (pression maximale au moment de la contraction du cœur) (Trasande *et al.*, 2013). Le DEHP est fortement soupçonné d'augmenter les risques d'infertilité chez la femme (Du *et al.*, 2016; Hauser *et al.*, 2016) et de générer des dommages à l'ADN des spermatozoïdes chez l'homme (Hauser *et al.*, 2007). Il a également été montré un lien très fort, particulièrement chez les filles, entre le DEHP et des troubles liés au déficit de l'attention (TDA) et/ou des difficultés à l'apprentissage de la lecture lors d'une étude portant sur 1493 enfants américains âgés de 6 à 15 ans (Chopra *et al.*, 2014). L'exposition d'enfants au DEHP augmente les risques de réponse allergique tels que l'asthme et l'eczéma (Braun *et al.*, 2013). Il est également associé significativement à l'obésité chez les femmes, quel que soit leur âge et chez l'homme de plus de 60 ans (Buser *et al.*, 2014).

Pour conclure, certains additifs présents dans les plastiques se caractérisent par des risques importants pour l'environnement et la santé. C'est par exemple le cas du DEHP, un plastifiant couramment utilisé dans le PVC. Le risque associé à l'ingestion de plastiques additivés avec ce type de molécules pour les organismes a été très peu étudié. Or, l'ingestion de microplastiques par des organismes vivants pourrait constituer une voie d'entrée pour ces additifs. La capacité des plastiques vieillissants dans le milieu marin à désorber ce genre de polluant dans leur environnement ainsi que la toxicité est également mal connue.

D. Contamination des microplastiques par d'autres polluants

1. Micropolluants dans l'eau et microplastiques

Les microplastiques possèdent un ratio surface sur volume élevé. Cette propriété facilite l'adsorption de polluants présents dans l'eau tels que les métaux (Boucher *et al.*, 2016; Brennecke *et al.*, 2016; Holmes *et al.*, 2012, 2014), les perturbateurs endocriniens (Fossi *et al.*, 2014; Fossi *et al.*, 2012) ou encore les polluants organiques persistants (Bakir *et al.*, 2012; Lee *et al.*, 2013; Rios *et al.*, 2007).

a. Métaux lourds

Les métaux lourds, tels que ceux utilisés comme antifouling (Cu et Zn) dans les peintures de bateau (**Fig. 45**), présentent une affinité élevée pour les microplastiques et peuvent être rapidement adsorbés (Brennecke *et al.*, 2016). L'adsorption de métaux lourds peut être très rapide puisqu'en seulement huit semaines, de l'aluminium, du fer, du manganèse, du cuivre, du plomb, du zinc et de l'argent ont été adsorbés par des granulés plastiques industriels placés dans l'eau d'un port (Ashton *et al.*, 2010). Une autre étude met en évidence que la cinétique d'adsorption de métaux lourds pouvait être très rapide puisqu'une centaine d'heures suffit pour que la réaction atteigne l'équilibre (Holmes *et al.*, 2012). Au contraire, d'autres tests menés sur un an dans le milieu marin sur différents plastiques ont montré une augmentation progressive en métaux lourds sur cette période (Rochman *et al.*, 2014a).

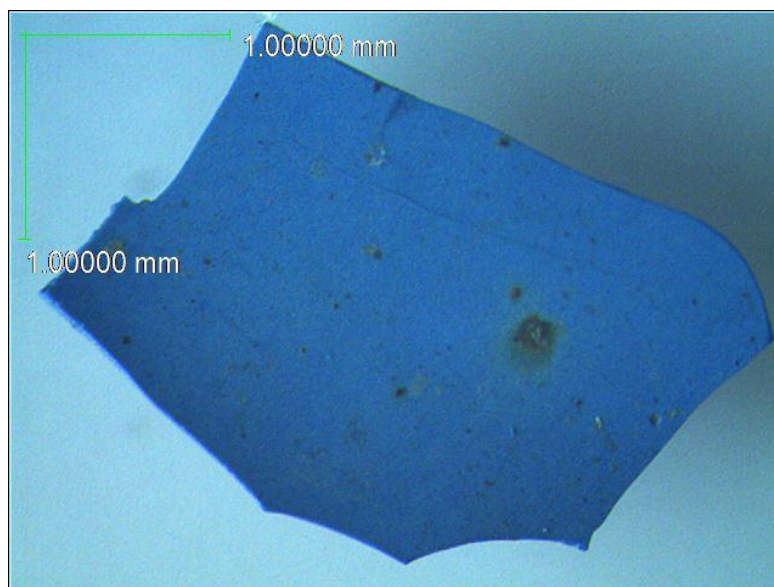


Fig. 45. Exemple de fragment de peinture de bateau.

Ce type de plastique est souvent additivé avec des biocides pour empêcher les organismes encroûtants de s'installer sur la coque du bateau.

Cette capacité d'échange avec le milieu naturel peut être modifiée par le vieillissement du microplastique et sa colonisation par des organismes vivants. Ainsi, le vieillissement, en augmentant la surface d'échange et le développement de nouveaux sites anioniques actifs, accroît significativement la capacité d'adsorption du plastique (Holmes *et al.*, 2012, 2014).

b. Molécules organiques

Les microplastiques peuvent également être contaminés par de nombreuses molécules organiques hydrophobes (Rios *et al.*, 2007). Parmi ces molécules organiques, les polluants organiques persistants (POP) sont la classe la plus couramment rencontrée. Les plastiques peuvent en effet être, tout comme pour les métaux lourds, être des pièges à POP (Rios *et al.*, 2007). Des molécules comme le dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT) peuvent ainsi être observées dans certains microplastiques prélevés en mer (Frias *et al.*, 2010; Rios *et al.*, 2007). Le DDT est l'un des insecticides les plus utilisés dans le monde. Il est connu pour s'accumuler de manière importante dans les poissons, et se bioaccumuler le long de la chaîne alimentaire. La présence de polychlorobiphényles (PCB) dans des microplastiques est également bien documentée (Frias *et al.*, 2010). Ces molécules appartiennent également à la famille des POPs et ont longtemps été utilisées pour leurs propriétés isolantes (Chèvre & Erkman, 2011). Certaines de ces molécules sont des cancérigènes et/ou des perturbateurs endocriniens.

Des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ont également été déterminés au sein de plastiques (Fisner *et al.*, 2013a; Fisner *et al.*, 2013b; Frias *et al.*, 2010). Ces molécules sont issues de la combustion incomplète de matière organique (Chèvre & Erkman, 2011; Leoz-Garziandia *et al.*, 2000). Ces molécules peuvent être toxiques, cancérigènes et mutagènes (Leoz-Garziandia *et al.*, 2000). L'étude de gobies communs juvéniles (*Pomatoschistus*

microps) soumis à la fois à des microplastiques (PE) et un HAP (pyrène) a montré l'existence d'effets toxiques combinés (Oliveira *et al.*, 2013).

2. Les microplastiques vecteurs de micropolluants

Les microplastiques peuvent être considérés comme des vecteurs de transfert d'autres pollutions (Nakashima *et al.*, 2016), les plastiques permettant ainsi la contamination d'écosystèmes encore vierges de toute pollution (Bouwman *et al.*, 2016; Cole *et al.*, 2011). C'est par exemple le cas de l'Arctique, où les plastiques semblent être un facteur supplémentaire de transport d'HAP (Zarfl & Matthies, 2010).

Lors de leur ingestion, les microplastiques pourraient jouer le rôle d'un « cheval de Troie » permettant à certaines toxines d'entrer dans les organismes vivants. Ainsi, sans être la voie principale de contamination, l'ingestion de microplastiques pourrait être une voie secondaire de contamination des chaînes alimentaires par des métaux lourds tels le plomb (Boucher *et al.*, 2016; Fife *et al.*, 2015) ou par des POPs (Colabuono *et al.*, 2010). Ainsi, le risque environnemental que représentent les microplastiques et les micropolluants associés restent largement inconnu (Koelmans *et al.*, 2017).

IV. ÉVALUATION ET SUIVI DES MICROPLASTIQUES SUR LES LITTORAUX : DEUX PRINCIPALES LIMITES TECHNIQUES

La présence parfois importante de microplastiques dans l'environnement et les dangers associés à ces particules ont permis de mettre en évidence l'existence de risques associés aux microplastiques. Il est nécessaire de mieux caractériser la nature de ce risque et pour cela des méthodes d'évaluation et de suivi des pollutions des littoraux par les plastiques doivent être mises en place pour les différents compartiments qui composent ce littoral. Ces études doivent être composées de plusieurs phases. Tout d'abord, il faut extraire ces microplastiques. Ensuite, il est nécessaire de déterminer la nature chimique de ces microplastiques. Enfin, leur toxicité doit être déterminée. Ces trois étapes sont importantes si l'on veut caractériser les risques associés à une pollution par les microplastiques.

A. Extraction des microplastiques du sable : les limites

Les microplastiques sont relativement faciles à collecter lorsqu'ils sont présents en mer. L'utilisation de filet manta pour prélever à la surface de la mer ou de filet bongo pour collecter des échantillons en profondeur sont deux technologies très fiables (**Fig. 46**) (Moriarty *et al.*, 2016). De même, étudier les microplastiques présents dans l'air ne semble pas présenter de difficultés particulières en utilisant des méthodes de pompage de l'air et filtration (Dris *et al.*, 2017). Différents protocoles ont été mis en place pour extraire les microplastiques présents dans les êtres vivants (Dehaut *et al.*, 2016). La séparation de microplastiques présents dans des sables est par contre plus technique (Claessens *et al.*, 2013; Imhof *et al.*, 2012; Nuelle *et al.*, 2014). Il existe à ce niveau une série de verrous scientifiques et techniques limitant l'étude des microplastiques présents dans le sable.



Fig. 46. Exemple de filet manta.

Ce filet manta a été fabriqué par M. Le Dain, bénévole de l'Observatoire du Plancton (Port Louis), afin de faire des prélèvements de microplastiques dans la rade de Lorient dans le cadre d'un projet de sciences participatives (Source : Observatoire du Plancton).

1. Les méthodes d'extraction

La principale famille de méthodes d'extraction des microplastiques repose sur l'utilisation de solutions denses. Parmi les sels utilisés pour obtenir ces solutions, c'est le chlorure de sodium qui est le plus couramment employé (Qiu *et al.*, 2016). Cette solution est en effet facile à obtenir et peu coûteuse. Cependant, une solution de chlorure de sodium possède une densité relativement basse ($1\,180\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) ce qui ne permet pas d'extraire correctement certains plastiques très courants tels que le PVC ou le PET dont les densités sont supérieures (entre $1\,200$ et $1\,400\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) (Claessens *et al.*, 2013; Imhof *et al.*, 2012; Nuelle *et al.*, 2014). D'autres sels ont donc été proposés en alternative au chlorure de sodium. Ce sont principalement le chlorure de zinc (Imhof *et al.*, 2012; Liebezeit & Dubaish, 2012), le polytungstate de sodium (Corcoran *et al.*, 2009; Corcoran *et al.*, 2015) et l'iodure de sodium (NaI) (Claessens *et al.*, 2013; Dekiff *et al.*, 2014). Les solutions obtenues à partir de ces sels sont généralement utilisées à une densité comprise entre 1,4 et 1,6 ce qui est suffisant pour extraire des plastiques relativement denses comme le PVC (Claessens *et al.*, 2013). Cependant, l'utilisation de ces solutions est très coûteuse et limite la diffusion de ces méthodes au sein de la communauté scientifique étudiant les microplastiques dans le sable. Pour diminuer ce coût, des protocoles se basant sur deux étapes, la première de concentration des microplastiques et la seconde d'extraction par flottaison sur solution dense (NaI), ont été

développés tels que le système *Air-induced overflow* (AIO) (**Fig. 47.A**) (Nuelle *et al.*, 2014) et la colonne d'élutriation (**Fig. 47.B**) (Claessens *et al.*, 2013).

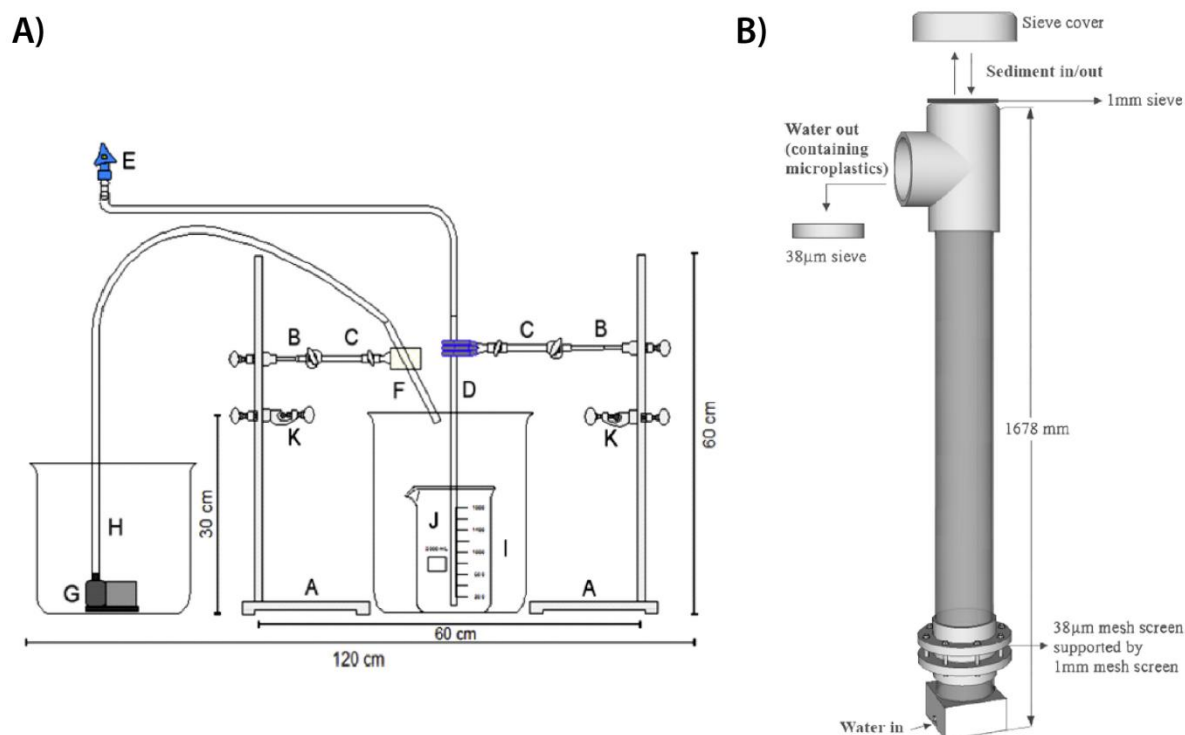


Fig. 47. Principaux outils d'extraction des microplastiques présents dans un sédiment sableux.

A) *Système Air-induced overflow (AIO)* (Nuelle *et al.*, 2014). L'échantillon est placé dans un bécher (J). De l'eau salée est injectée depuis un bécher (H) à l'aide d'une pompe (G) provoquant un débordement dans un troisième bécher collectant les microplastiques (I). De l'air (E-D) est pulsé provoquant un bullage entraînant les particules les plus légères (les microplastiques) vers la surface de la solution, permettant ainsi leur extraction. B) *Colonne d'élutriation* (Claessens *et al.*, 2013). L'échantillon est placé à la base de la colonne. Un flux d'eau, injecté par le bas de la colonne, entraîne les particules les plus légères vers le sommet de la colonne. Les microplastiques sont ensuite récupérés sur un tamis de 38 µm.

2. Système AIO et colonne d'élutriation

Dans le cas de la méthode AIO (*Air-induced overflow* ; «Débordement induit par l'air»), l'échantillon de sable est placé dans un bécher avec une solution saturée en chlorure de sodium (Nuelle *et al.*, 2014). De l'air est envoyé au fond du bécher générant un bullage léger de la solution permettant aux particules les plus légères de se trouver plus régulièrement au sommet de la solution. L'ajout constant de solution salée entraîne son débordement du bécher. Les microplastiques sont ainsi emportés avec la solution en dehors du bécher. Testé sur un large panel de type de plastique, le taux d'extraction est compris entre 70 et 100 %.

Différentes colonnes d'élutriation ont été développées au cours de la deuxième moitié du XXe siècle dans le but d'extraire les organismes vivants du sable (Southwood & Henderson, 2000). C'est à partir de ces travaux que Claessens et collaborateurs développent en 2013, une colonne permettant d'extraire les plastiques à partir de sable. C'est à l'intérieur du tube de PVC, positionné à la verticale, que sont séparées les particules. L'échantillon est placé à sa base et un flux d'eau est envoyé à une vitesse donnée par la base de la colonne. Les particules de plastique sont entraînées vers le haut tandis que le sable reste à la base du tube. Les microplastiques sont ensuite récupérés dans un tamis de 38 µm. Grâce à cette méthode, il a été montré que 100 % des particules de PVC placées dans un échantillon de sable pouvaient être extraites (Claessens *et al.*, 2013).

3. Amélioration du processus d'extraction des particules

Si ces deux méthodes donnent des résultats très satisfaisants, le contrôle du processus doit être amélioré et mieux maîtrisé notamment du point de vue de la relation entre taille des particules et vitesse d'extraction. Ce besoin est d'autant plus fort que ces méthodologies commencent lentement à se répandre dans la communauté scientifique (Ling *et al.*, 2017; Naji *et al.*, 2017; Wessel *et al.*, 2016a). Pour réaliser ces améliorations, deux approches sont possibles et complémentaires. La première consiste à réaliser une série de tests expérimentaux afin de déterminer les paramètres opératoires les plus pertinents pour réaliser l'extraction. La seconde passe par l'utilisation d'un modèle numérique pour déterminer ces mêmes paramètres. Il serait également possible de s'appuyer sur ce modèle numérique pour proposer un dimensionnement de l'outil optimisé par rapport aux besoins d'extraction. Si la modélisation du fonctionnement de la colonne d'élutriation est relativement simple (circulation d'eau dans un tube), celui du système AIO est beaucoup plus complexe dans la mesure où beaucoup de turbulences sont générées lors du processus d'extraction. C'est donc sur la colonne d'élutriation que doivent se porter les efforts d'amélioration.

B. Identification des microplastiques

Certaines études ont cherché à identifier uniquement visuellement les microplastiques entraînant d'importantes erreurs d'interprétation (Lenz *et al.*, 2015; Song *et al.*, 2015a; Wesch *et al.*, 2016). Désormais, trois principales technologies sont utilisées pour caractériser la nature chimique des microplastiques. Ce sont :

- la spectroscopie Raman (**Fig. 48**) (Frère *et al.*, 2016; Imhof *et al.*, 2016; Lenz *et al.*, 2015) ;
- la spectroscopie infrarouge (Gallagher *et al.*, 2016; Lusher *et al.*, 2013; Mohamed Nor & Obbard, 2014) ;
- Pyr-GC/MS (Dekiff *et al.*, 2014; Nuelle *et al.*, 2014).



Fig. 48. Exemple de spectroscope Raman (IRDL UBS, Vannes).

Pour l'étude des microplastiques, différents protocoles ont été développés pour analyser plus rapidement les échantillons (Dumichen et al., 2017; Frère et al., 2016). Ces travaux traduisent les difficultés des chercheurs à analyser des centaines voire des milliers d'échantillons de microplastiques en un laps de temps raisonnable.

C. Toxicité des microplastiques

Enfin, l'étude de la toxicité a été entamée par la mise en évidence de micropolluants dans certains microplastiques (Bakir *et al.*, 2012; Frias *et al.*, 2010; Ivar do Sul *et al.*, 2009). Il a été mis en évidence des phénomènes d'adsorption de micropolluants (Ashton *et al.*, 2010; Holmes *et al.*, 2012, 2014). Des tests menés sur différents organismes modèles ont également montré des effets négatifs des microplastiques (Nobre *et al.*, 2015; Sussarellu *et al.*, 2016). Par contre, il manque des études permettant de faire le lien entre la dégradation de plastiques, la désorption de micropolluants tels des perturbateurs endocriniens (ex. phtalates) et une éventuelle toxicité pour les êtres vivants.

V. CONCLUSION ET OBJECTIFS DU TRAVAIL DE THÈSE

Les pollutions plastiques prennent leurs origines à terre aussi bien qu'en mer. En ce qui concerne les plastiques produits à terre, le transfert vers le milieu marin nécessite des vecteurs tels que l'eau (ruissellement) ou le vent (déflation). La répartition des microplastiques sur le littoral est fonction de différents paramètres tels que l'hydrodynamisme du milieu, ou encore l'action d'organismes encroûtants. Ces facteurs favorisent ou non le dépôt des microplastiques sur les plages et dans les sédiments. La répartition mondiale et les quantités parfois très élevées de microplastiques observés dans les différents compartiments de l'environnement indiquent un degré de pollution important.

En plus, d'être ubiquiste, les microplastiques présentent une menace pour l'environnement. Ces particules sont biodisponibles pour une très large gamme d'organismes, du plancton aux grands mammifères marins. Leur ingestion peut avoir différentes conséquences sur la croissance ou encore la reproduction des êtres vivants. Les microplastiques peuvent également être les vecteurs d'autres polluants tels que des métaux aqueux, des perturbateurs endocriniens ou encore les polluants organiques persistants. Ces micropolluants peuvent soit être présents dès la fabrication du plastique soit avoir été adsorbés à partir d'un environnement contaminé. Ils sont également susceptibles de s'accumuler dans les organismes et les êtres vivants situés au sommet des chaînes alimentaires y sont particulièrement exposés. Ainsi, les microplastiques ingérés sont une voie supplémentaire, pour les êtres vivants, de contamination par des micropolluants.

Il est particulièrement important de pouvoir évaluer localement le degré de pollution par les microplastiques et sa dangerosité potentielle pour l'homme et les écosystèmes afin de déterminer le risque associé et pouvoir proposer les moyens les plus adaptés pour y remédier. Pour cela, il est nécessaire d'améliorer certaines techniques notamment dans le cas de l'extraction des microplastiques présents dans le sable ainsi que d'en diminuer le coût. Il est également nécessaire d'améliorer nos connaissances sur la capacité qu'ont les plastiques à désorber des perturbateurs endocriniens en vieillissant dans le milieu naturel.

Pour répondre à ces problématiques, différents axes de recherche seront développés dans les chapitres suivants (**Fig. 49**). Tous d'abord, dans le chapitre 3, un prototype de système d'élutriation sera construit et testé. Ce chapitre sera suivi par une étude du recyclage et du stockage d'iodure de sodium (Chapitre 4). Ensuite, le chapitre 5 cherchera à valider un modèle numérique de l'élutriation afin de faciliter l'évaluation des vitesses de flux optimum. Ce modèle numérique permettra ensuite de calculer le meilleur dimensionnement du système d'élutriation (Chapitre 6). Le chapitre 7 tentera de traduire en termes de toxicité les interactions entre micropolluants et plastiques vieillis dans le milieu marin. Enfin, le chapitre 8 fera le point sur les travaux restant à réaliser pour permettre l'évaluation du risque associé aux pollutions par les microplastiques.

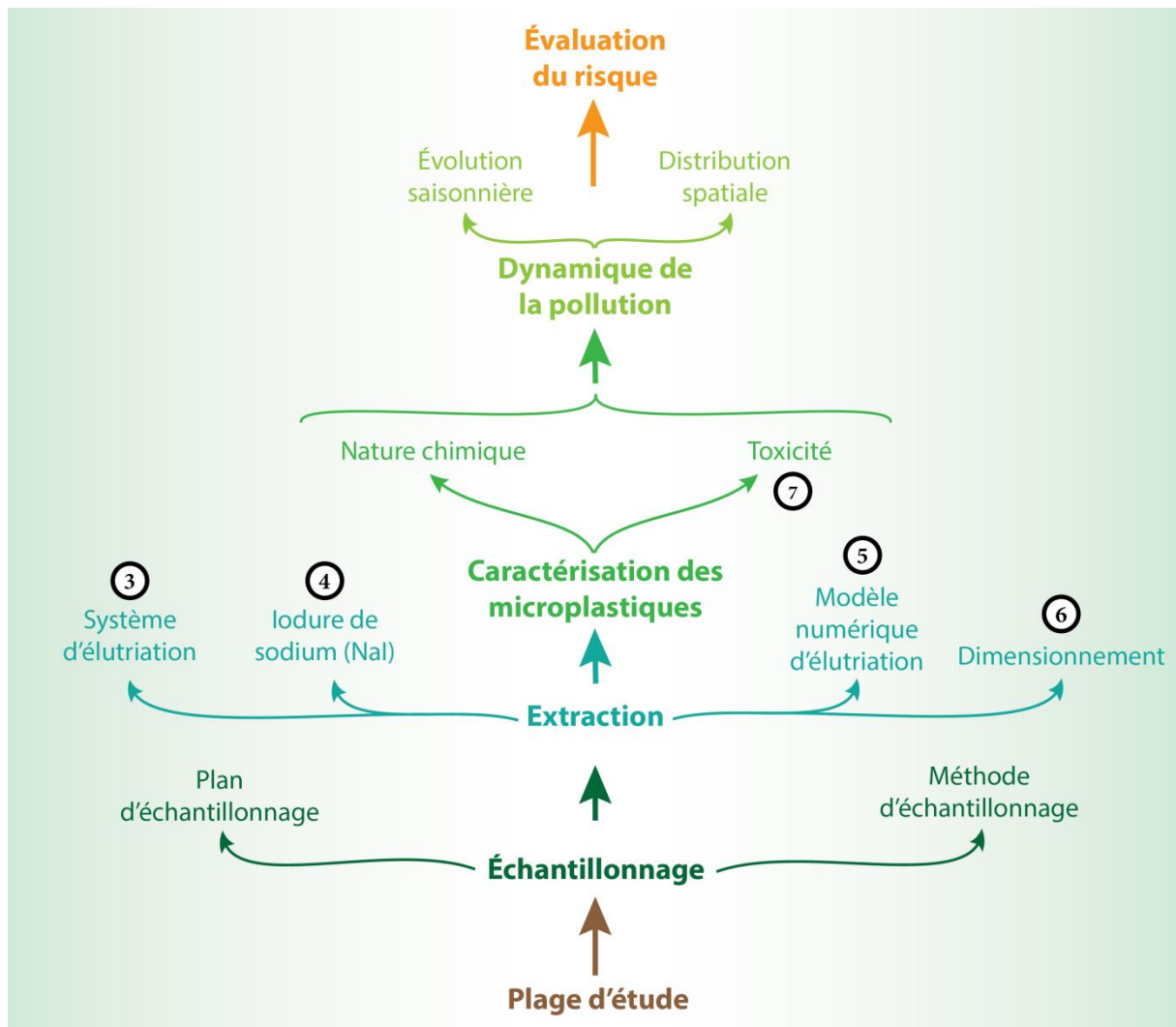


Fig. 49. Les différentes étapes de l'évaluation du risque associé aux pollutions par les microplastiques.

Cinq d'entre elles seront traitées dans les chapitres 3 à 7, les autres seront évoquées dans le huitième chapitre.

CHAPITRE 3 - ELUTRIATION DE MICROPLASTIQUES A PARTIR DE SEDIMENTS SABLEUX - APPROCHE GRANULOMÉTRIQUE

RÉSUMÉ DE L'ÉTUDE

Les tests précédemment menés par une équipe de chercheurs belges sur une colonne d'élutriation ont permis de montrer que ce procédé permet d'extraire efficacement les microplastiques possédant une densité intermédiaire (ex. PVC, PET) présents dans le sable (Claessens *et al.*, 2013). Cependant, des informations sont manquantes quant aux quantités de sable extraites en même temps que les plastiques. En effet, pour extraire les microplastiques les plus denses et les plus gros, il est souvent nécessaire d'injecter un flux d'eau à une vitesse entraînant également la récupération d'une part plus ou moins importante des grains de sable. Cette difficulté importante implique de mieux maîtriser le comportement relatif des particules de sable et de plastique au cours de l'élutriation.

Le but de cette étude est donc de développer une approche innovante permettant de limiter l'extraction du sable lors de l'élutriation.

Au cours d'une élutriation, deux principaux paramètres associés à la particule, la taille et la densité, contrôlent son comportement. Pour un échantillon de sable donné, les grains de sable et de plastique varient tant en termes de taille que de densité. Ainsi, pour une vitesse donnée deux types de particules sont extraites : celles ayant une densité faible, telle qu'un plastique, et celles ayant une petite taille, un petit grain de sable par exemple. Extraire les plastiques sans récupérer de sable, autrement-dit séparer les particules uniquement en fonction du paramètre densité, implique de fixer le paramètre taille des particules. Le tamisage permet de scinder l'échantillon en plusieurs sous-populations de particules ayant une gamme de taille plus réduite. Le choix des mailles du tamis s'est appuyé sur une classification granulométrique couramment utilisée en sédimentologie (Blott & Pye, 2001). Les classifications les plus consensuelles utilisées pour les microplastiques (Van Cauwenberghe *et al.*, 2015b) ne proposent en effet pas de gammes de tailles suffisamment réduites pour permettre une bonne élutriation.

Afin de tester expérimentalement cette nouvelle approche de l'élutriation des microplastiques, un système d'élutriation a été mis au point (**Fig. 50**). Celui-ci se compose de différentes parties permettant un fonctionnement efficace de la colonne qui en constitue le cœur. La première étape a été de déterminer expérimentalement les vitesses d'élutriation de différentes particules, à savoir du sable, un polyamide et un polychlorure de vinyle non chargé. Ce travail a été effectué avec des populations monogéniques, c'est-à-dire avec un seul type de particules et sans que des mélanges sable-plastique soient pour le moment effectués. Ainsi, après tamisage, différentes sous-populations de chacune de ces particules ont été soumises, une par une, à des vitesses d'élutriation croissantes. À partir de ces résultats, il a pu être déterminé des gammes de vitesses pour lesquelles, il est théoriquement possible de récupérer plus de 90 % de plastique pour moins de 10 % de sable. La seconde phase de test a consisté à réaliser des mélanges sable-plastique, à partir de populations de particules équivalentes en termes de gammes de tailles.

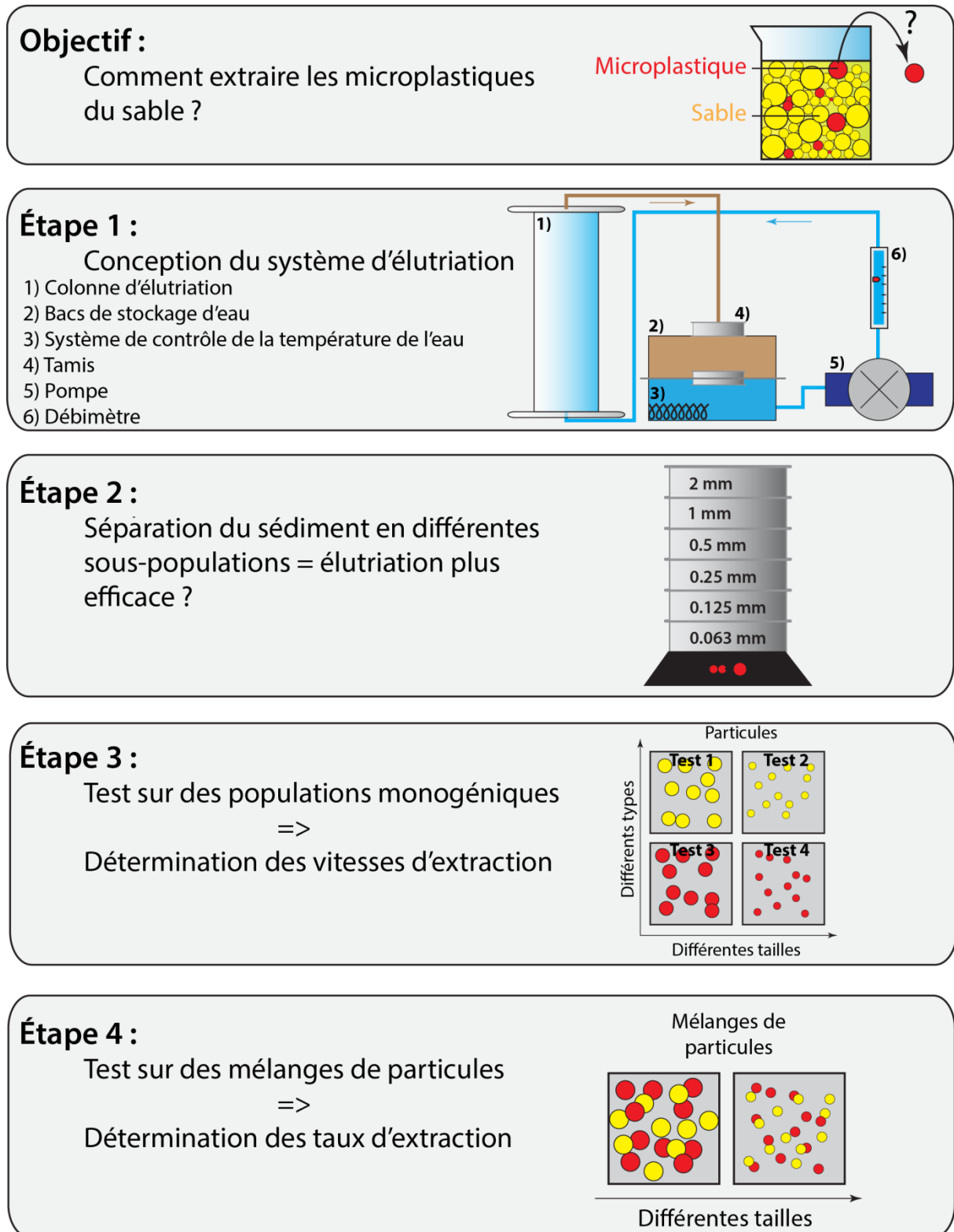


Fig. 50. Objectif et principales étapes du protocole de tests du système d'élutriation.

Il a ainsi pu être vérifié que, pour les vitesses précédemment déterminées, il est effectivement possible d'extraire plus de 90 % de plastique pour moins de 10 % de sable.

Ce travail a donc permis :

- d'améliorer le protocole d'élutriation des microplastiques ;
- de confirmer que cette méthode permet bien d'extraire les microplastiques, sans que des quantités trop importantes de sable soient également récupérées.

Il a également permis de poser sous un angle nouveau la question de la classification granulométrique des microplastiques. Enfin, la question du coût de l'extraction des microplastiques et de l'intérêt de cette méthode par rapport à d'autres, proposées dans la littérature, a également été débattue.

Ce travail a fait l'objet d'une publication en 2016 dans le journal à comité de lecture *Marine Pollution Bulletin* :

Kedzierski, M., Le Tilly, V., Bourseau, P., Bellegou, H., Cesar, G., Sire, O., Bruzaud, S., 2016. Microplastics elutriation from sandy sediments: A granulometric approach. *Marine Pollution Bulletin* 107, 315-323.

MICROPLASTICS ELUTRIATION FROM SANDY SEDIMENTS:

A GRANULOMETRIC APPROACH

Mikaël Kedzierski¹, Véronique Le Tilly¹, Patrick Bourseau^{1,2}, Hervé Bellegou¹, Guy César³, Olivier Sire¹, Stéphane Bruzaud^{1*}

¹Université Bretagne-Sud, FRE CNRS 3744, IRDL, 56100 Lorient, France

²Université de Nantes, CNRS, GEPEA UMR 6144, 44602 Saint-Nazaire, France

³SERP BIO, Université Bretagne-Sud, 56321 Lorient, France

*Corresponding author: E-mail address: stephane.bruzaud@univ-ubs.fr

Tel: +33 2 97 87 45 84; fax: +33 2 97 87 45 88

Abstract

Although relatively easy to extract in the marine environment, microplastics are very difficult to recover when they are trapped in sediments. The elutriation column is one of the best tools currently available for extracting plastics from sediment, but with a high sand recovery yield. This study aims to address the following questions: (i) is it possible to use a sedimentological approach to limit the sand recovery? (ii) does the extraction velocity of the sand and plastic particles vary according to density and granulometry? (iii) what is the relative recovery efficiency obtained for dense polymer particles mixed with marine sand? Based on a new granulometric classification, different plastic particle-size fractions are defined. Their extraction velocities are experimentally determined on particles of sediment and different plastics (PA, PVC). The particle recovery experiments indicate that it is possible to extract more than 90% of dense plastic particles in cases of negligible sand recovery.

Keywords:

Microplastics, Extraction techniques, Elutriation, Sandy sediments, Granulometric classification

I. INTRODUCTION

Due to their physical and chemical properties, plastics are commonly used in a large range of industrial products. In connection with demand, the production of plastics has greatly increased during the second half of the 20th century (PlasticsEurope, 2013). Plastic particle pollution of the marine environment appeared along with this increase in production (Carpenter & Smith, 1972). In 2010, it is estimated that between 4.8 to 12.7 million tonnes of plastics entered the oceans (Jambeck *et al.*, 2015).

Plastics are generally considered as inert materials. However, additives, which are molecules added to the plastic to modify its properties, can become leached into the marine environment (Cadogan et Howick, 2000 in Nerland *et al.*, 2014). Some of these additives (e.g. bisphenol A; triclosan; hydrazine) are known to be hazardous (Hansen *et al.*, 2012). Furthermore, when dispersed into a polluted environment, plastics can adsorb other pollutants (Frias *et al.*, 2010). An increasing number of studies reports the presence of contaminants such as metals (Ashton *et al.*, 2010; Holmes *et al.*, 2012, 2014), endocrine disruptors (Browne *et al.*, 2013; Rochman *et al.*, 2013b; Rochman *et al.*, 2014b) or persistent organic pollutants (Bakir *et al.*, 2014a; Rios *et al.*, 2007; Van *et al.*, 2012) on microplastic particles. Because of their small dimensions, microplastics can be ingested by marine organisms (Lusher *et al.*, 2013; Setälä *et al.*, 2014; Van Cauwenberghe *et al.*, 2015a) and the pollutants can be desorbed (Avio *et al.*, 2015; Carlos de Sa *et al.*, 2015; Colabuono *et al.*, 2010). In this way, some pollutants can enter the food chain. The impact of microplastic ingestion has been tested in a large range of organisms such as *Arenicola marina* (Van Cauwenberghe *et al.*, 2015a), *Mytilus sp.* (Browne *et al.*, 2008; von Moos *et al.*, 2012) and *Carcinus maenas* (Farrell & Nelson, 2013), and numerous effects have been demonstrated that are due to this ingestion, such as: (i) accumulation (Setälä *et al.*, 2014; von Moos *et al.*, 2012); (ii) translocation (Farrell & Nelson, 2013); (iii) inflammatory response (von Moos *et al.*, 2012); (iv) reduction in available energy (Watts *et al.*, 2015); (v) developmental defects (Della Torre *et al.*, 2014 in Van Cauwenberghe *et al.*, 2015).

Plastics are the most common type of debris found on beaches (Nerland *et al.*, 2014), and some studies show that marine sediments are contaminated by dense microplastics (i.e. $\geq 1035 \text{ kg.m}^{-3}$) (Claessens *et al.*, 2011; Thompson *et al.*, 2004; Vianello *et al.*, 2013). These dense microplastics are available for uptake by benthic organisms (Van Cauwenberghe *et al.*, 2015a). Thus, several cases of plastic ingestion by commercially important benthic crustaceans are known (Van Cauwenberghe & Janssen, 2014). Through the proliferation of microplastics particles, there is an increasing risk that humans will be indirectly exposed to marine pollutants (De Witte *et al.*, 2014; Van Cauwenberghe & Janssen, 2014). Consequently, the evaluation of contamination of marine sediments by microplastics is a major issue.

In most studies, microplastics are recovered using dense media such as NaCl solutions (Hidalgo-Ruz *et al.*, 2012). Unfortunately, these saline solutions do not extract microplastics denser than 1200 kg.m^{-3} (Claessens *et al.*, 2013). Other solutions, such as NaI or ZnCl_2 , allow high recovery yields. However, these solutions are very expensive and cannot be applied

when there are significant volumes of sediment to be treated (Claessens *et al.*, 2013; Nuelle *et al.*, 2014). Due to this recurrent difficulty, some methods have been proposed that are generally based on the differences in migration velocity between sand and plastic particles in a flowing fluid medium (Claessens *et al.*, 2013; Nuelle *et al.*, 2014; Zhu, 2015). The elutriation column developed by Claessens *et al.*, (2013) allows high recovery yields of dense microplastics. This method is inexpensive and allows elutriation on significant volumes of sediment. However, for the extraction velocity of microplastics, the sand recovery yield is high. Some methodological approaches currently used in sedimentology may help to enhance the elutriation process and limit the sand extraction. In the present study, we aim to determine: (i) if splitting the sample into different size classes can improve the elutriation process (ii) the variation of extraction velocity of the sand (mainly quartz particles) and plastics (PA, PVC) according to their density and size class (iii) the relative recovery yield of a dense polymer (PVC) extracted from marine sand.

Based on these elements, the elutriation process will be improved and made easier to apply regardless of the column characteristics.

II. MATERIALS AND METHODS

A. Elutriation system

The elutriation column separates particles according to their terminal falling velocities which depend on their respective density, size and form. In the case of plastic particles extracted from a sediment, two different columns have been previously developed (Claessens *et al.*, 2013; Zhu, 2015). Building on the initial concept proposed by Claessens and colleagues, we have designed an innovative elutriation system that includes (**Fig. 1**): (i) an injection and flow control system; (ii) an elutriation column; (iii) a storage and filtration system; (iv) a water temperature control.

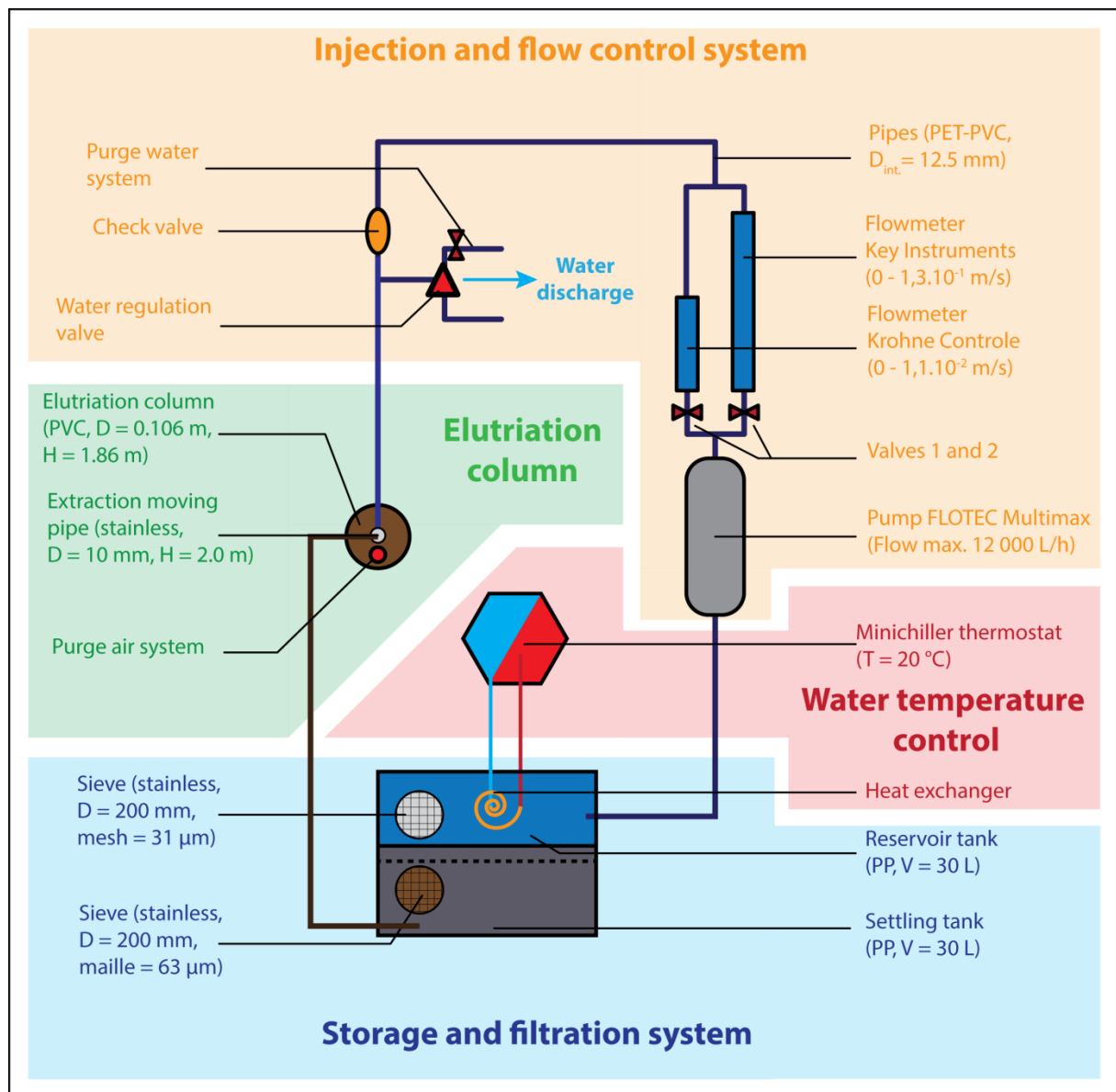


Fig. 1. Schematic diagram of the elutriation system (from above).

The elutriation system uses water to extract particles. To avoid overconsumption of water, the elutriation system operates as a closed circuit. The storage and filtration system comprises two superimposed polypropylene tanks. Between these tanks, a 32 μm mesh sieve prevents contamination of the reservoir tank by very fine elutriated particles (32-63 μm). The water flow is monitored and controlled by two flowmeters connected in parallel. The elutriation column is 1.86 m high and has an internal diameter of 106 mm. Water is injected at the bottom of the column. The microparticles are pulled upward and extracted at the top of the column. They are finally captured by the 63 μm mesh sieve. To avoid changes in particle dynamics due to density or viscosity modifications (Richardson et al., 2008), the water temperature is maintained constant at 20 °C throughout the elutriation system using a Minichiller thermostat.

B. Tested particles

The marine sand used for these experiments is mostly composed of grains of quartz with a density is 2650 kg.m^{-3} , a value close to that measured for the sediment particles making up the sand (i.e. $2631 \pm 103 \text{ kg.m}^{-3}$; Lorient, France). The experiments were carried out on two different plastic powders purchased from industrial producers: polyamide (PA6) and poly(vinylchloride) (PVC). PA is a thermoplastic polymer, with an average density of 1070 to 1080 kg.m^{-3} (Nuelle et al., 2014), which is widely used in coastal economic activities such as fishing (e.g. for fishing lines and nets). The density of the PA6 powder used in our experiments is $1080 \pm 10 \text{ kg.m}^{-3}$, while their shape is usually sharply angular (Fig. 2.A). PVC is a dense thermoplastic polymer generally used in industry (10.7 % of the European demand in 2012; PasticsEurope, 2013). The density of the neat PVC powder (unfiled, without any additives as plasticizers for example) used here is $1388 \pm 60 \text{ kg.m}^{-3}$. The grain shape is relatively spherical (Fig. 2.B).

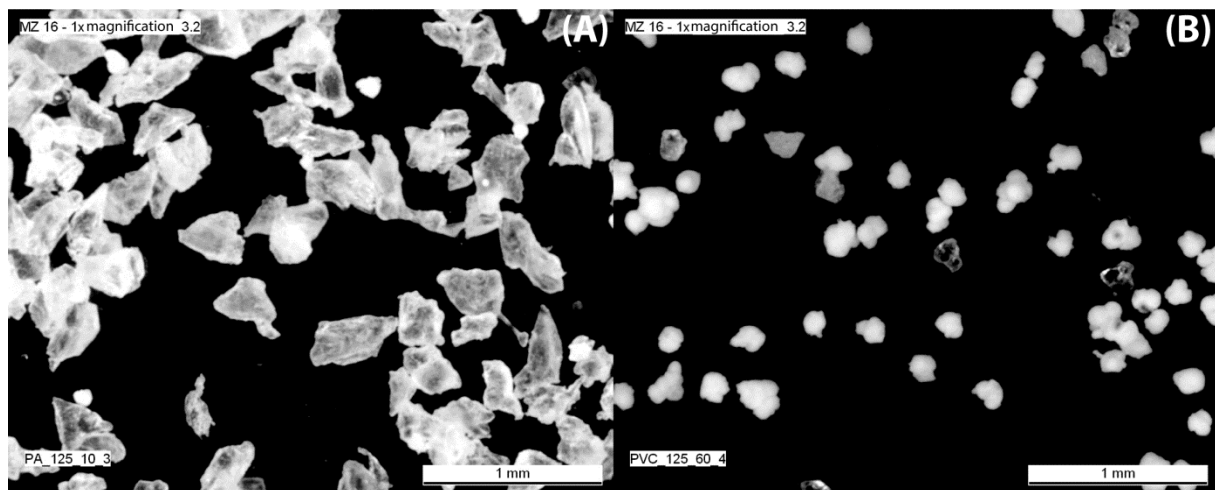


Fig. 2. Particles of polyamide (A) and polyvinyl chloride (B) used for the experiments.

The PA grains have very angular shapes, whereas the PVC grains are more rounded. Observation: Leica M216 binocular magnifier, x 3.2; IM500 software.

C. Particle-size calibration

The aim of the elutriation process is to extract the major part of the plastic particles while recovering the least possible amount of sand. The first observations show that, to extract the heavier plastics, the fluid velocity must be sufficiently low to prevent a large proportion of fine sand to be entrained. Consequently, to achieve the most effective separation, the size parameter of the particles needs to be set. Thus, assuming that the particles are perfectly spherical, for a given particle size, density is the only particle parameter having an influence on the elutriation. The density is very different between the densest plastics (1.4) and the minerals making up the sand (2.65). For a given flow velocity of fluid, it is possible to extract plastic particles from graded sediment without entraining the sand. It is thus important to define the particle size ranges to optimize the elutriation process.

For this purpose, sub-sampling must be performed to separate particles into several size ranges. It is interesting to correlate the class limits of these sub-samples with a size-range classification of plastic particles. In this way, it is possible to set up a scale which can be easily used for very diverse particle size ranges (i.e. from a few μm to tens of mm). The currently used size classification of plastics (Galgani *et al.*, 2013; Van Cauwenberghe *et al.*, 2015b) is not suitable for the creation of subsamples. In fact, these four size ranges (i.e. macroplastic, mesoplastic, large and small microplastic particles) are too broad to allow the extraction of plastic particles without also entraining a large part of the sand. Consequently, a new size classification for microplastics has been developed (**Table 1**), based on the Gradistat sedimentological classification, which takes into account the existing plastic classifications (Galgani *et al.*, 2013; Van Cauwenberghe *et al.*, 2015b). The plastic classification proposed here allows defining particle size ranges with a view to optimize the elutriation process.

Table 1. Particle-size classifications for sediment and plastic particles.

The usual classifications of plastics are not suitable for enhancing the elutriation process. In this study, a new plastic classification is developed from the Gradistat classification (Blott and Pye, 2001) and existing plastic classification systems (Galgani et al., 2013; Van Cauwenberghe et al., 2015b). In the new classification, for example, “coarse microplastic L” (Mi^L_c) corresponds to “coarse sand” (0.5 - 1 mm). It is also possible to take account of the mesh sizes of the nets used to trap microplastics on the aquatic environment. For example, two mesh sizes are commonly used, 300 and 330 μm , and can constitute two size ranges on the medium microplastic L sub-category (Mi^L_m), respectively Mi^L_{m1} and Mi^L_{m2} .

Size (mm)	Sediment (after Blott and Pye, 2001)		Plastic (this study)		Plastic (after Van Cauwenberghe and al., 2015)
	Categories	Sub-categories	Categories	Sub-categories	
1024 512 256 128	Boulders	Very large	Macroplastic (Ma)	Very coarse (Ma_{vc})	Macroplastic
		Large		Coarse (Ma_c)	
		Medium		Medium (Ma_m)	
		Small		Small (Ma_s)	
		Very small		Very small (Ma_{vs})	
64 32 16 8 4	Gravel	Very coarse	Mesoplastic (Me)	Very coarse (Me_c)	25
		Coarse		Coarse (Me_c)	
		Medium		Medium (Me_m)	Mesoplastic
		Fine		Fine (Me_f) <small>f_2 - - - f_1</small>	5
		Very fine		Very fine (Me_{vf})	Large microplastic
2 1 0.5 0.25 0.125	Sand	Very coarse	Microplastic L (Large; Mi^L)	Crossover (Mi^L_{co})	1
		Coarse		Coarse (Mi^L_c)	
		Medium		Medium (Mi^L_m)	
		Fine		Fine (Mi^L_f)	
		Very fine		Very fine (Mi^L_{vf})	
0.063 0.031 0.016 0.008 0.004	Silt	Very coarse	Microplastic S (Small; Mi^S)	Very coarse (Mi^S_{vc})	Small microplastic
		Coarse		Coarse (Mi^S_c)	
		Medium		Medium (Mi^S_m)	
		Fine		Fine (Mi^S_f)	
		Very fine		Very fine (Mi^S_{vf})	
0.002 0.001	Clay		Nanoplastic (Na)	Crossover (Na_{co})	0.001 Nanoplastic

Because of the fineness of PVC and PA powders, wet sieving was used to separate the size-calibrated samples of plastic particles. For the coarser and denser sand samples, dry sieving was carried out for 15 minutes using 200-mm diameter stainless sieves with a height of 50 mm (ISO 3310) and mesh sizes of 2 mm, 1 mm, 500 μm , 250 μm , 125 μm and 63 μm . Various size-calibrated samples were established (Table 2).

Table 2. Test samples prepared from sediment.

PA and PVC powders are indicated by an asterisk ().*

Particle composition	63-125 μm	125-250 μm	250-500 μm	500-1000 μm	1-2 mm
Sand	*	*	*	*	*
PA		*	*	*	
PVC	*	*			

Size-calibrated samples finer than 1 mm were characterized by laser particle size analyzer (Mastersizer 2000, Malvern Instruments). Each measurement was performed three times. These measurements allow determining the percentage of poorly classified particles.

D. Determination of optimal extraction velocity

A test protocol was implemented to determine the extraction velocities of particles according to their density and size range.

The mass of the tested samples varied (**Table 3**), due to the highly variable amounts of particles recovered after sieving. The samples were weighed using a Badway PS 8000/C/1 ($d = 0.01$ g) or a Sartorius BP 210S balance ($d = 0.1$ mg).

Table 3. Samples masses used for the experiments.

Sample (Type [Size class]; μm)	Mass (g)	Balance
Sand [≥ 125]	100 ± 0.1	Badway PS 8000/C/1
Sand [63-125]	5.0 ± 0.1	Sartorius BP 210S
PA [500-1000]	1.0 ± 0.01	Sartorius BP 210S
PA [125-250] and [250-500]	0.5 ± 0.005	Sartorius BP 210S
PVC [63-125]	1.0 ± 0.01	Sartorius BP 210S
PVC [125-250]	0.5 ± 0.005	Sartorius BP 210S

After being poured into the column, each sample was subjected to an increasing fluid flow rate upto $1.3 \cdot 10^{-1} \text{ m.s}^{-1}$. According to the flowmeter used, the fluid velocity was increased in increments of $1.9 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ from 0 to $1.1 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$ (Krohne Control flowmeter) and $9.5 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ from $1.9 \cdot 10^{-2}$ to $1.3 \cdot 10^{-1} \text{ m.s}^{-1}$ (Key Instruments flowmeter). Each step lasted 300 s. At the end of each step, the extracted particles were collected in the 63- μm sieve and placed in an oven at 60°C for 36 to 48 hours. Once dry, the extracts were weighed (Sartorius BP 210S; $d=0.1$ mg). Each serie of tests was reproduced three times.

E. Extraction efficiency

The aim of the elutriation process is to maximize the microplastic extraction and minimize the sand recovery. The velocity range allowing this optimization can be graphically evaluated from the results of the experiment described in part 2.4.

The denser the polymer, the more difficult the extraction. In fact, in this case, there is a small difference in density between polymer and mineral matter. For this reason, these tests were carried out on mixtures of sand and PVC and not with PA which displays a very low density.

PVC powder (125-250 μm ; mesh size) was mixed with sand in the same size range. The mass ratio between plastic and sand is about 1/100, with a total sample mass of about 50.5 g (Sartorius BP 210S $d=0.1$ mg). The sample was poured into the elutriation column. For this size of PVC particles, two appropriate extraction velocities were determined: $1.2 \cdot 10^{-2} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ and $1.9 \cdot 10^{-2} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. To obtain the particle extraction yields, samples were subjected to these fluid flow velocities for 300 s. The extracted particles were then placed in an oven at 60°C for 36 to 48 hours. Once dry, the extract was weighed and maintained at 850°C (Volca V50e oven) for 1 hour. At this temperature, all the plastic particles are eliminated. The inorganic residue (i.e. the extracted sand) was then weighed. The mass of initial extract minus the mass of inorganic residue gives the extracted PVC mass. The experiment was reproduced three times for each velocity.

III. RESULTS

A. Sieving

The cumulative particle-size distributions (PSD) of the different samples were obtained by laser granulometry (**Table 4**). The results show that 90% of the calibrated sample mass is distributed over two size classes. These two classes correspond to the desired particle sizes and the upper range of the size class. For example, the PA [250 – 500] calibrated sample is composed of 93.7% of particles with sizes comprised between 250 and 1000 μm .

Table 4. Mass percentage (%) of different size classes obtained by laser particle size analyzer within each calibrated sample.

The dominant size classes are noted in bold. Most of the calibrated samples are distributed according to two main size classes.

	[15.6 - 31] (μm)	[31 - 62.5] (μm)	[62.5 - 125] (μm)	[125 - 250] (μm)	[250 - 500] (μm)	[500 - 1000] (μm)	>1000 μm
Sand [500-1000]	0	0.03	0.89	6.33	29.88	46.73	16.16
Sand [250-500]	0	0	0	4.92	57.87	37.08	0.13
Sand [125-250]	0	0	3.56	63.41	33.01	0.02	0
Sand [63-125]	0	0.59	47.29	51.32	0.79	0	0
PA [500-1000]	0	0	0	0	0.53	49.12	50.34
PA [250-500]	0	0	0	2.81	45.07	48.68	3.44
PA [125-250]	0.15	0.08	5.94	42.88	44.92	6.03	0
PVC [125-250]	0	0	11.46	82.33	6.21	0	0
PVC [63-125]	0	0.14	55.71	44.11	0.03	0	0

Using these results, the calibrated sample size ranges are adjusted based on the first and ninth decile of the particle-size distributions (**Table 5**). In the case of the sand [1000 – 2000] sample, the class name was not changed due to a lack of information on this size range (laser particle size analyzer cannot process particles > 1 mm).

Table 5. Values of the first decile (d₁), mean and ninth decile (D₉) for different size distributions obtained by laser granulometry.

Calibrated sample name	d ₁	Mean	d ₉
Sand [1000-2000]	-	-	-
Sand [500-1000]	280.8	598.9	1152.0
Sand [250-500]	283.4	444.6	687.2
Sand [125-250]	144.8	216.9	324.3
Sand [63-125]	85.4	127.1	188.6
PA [500-1000]	679.7	1002.7	1456.0
PA [250-500]	309.2	510.9	837.2
PA [125-250]	139.6	252.8	450.2
PVC [125-250]	122.6	169.8	234.4
PVC [63-125]	87.5	120.4	165.8

B. Particle-size distribution in relation to terminal falling velocity

Particle size-distributions as determined from terminal falling velocity have a clear sigmoidal shape (**Fig. 3**). This is clearly marked for the curve corresponding to the extraction of sand belonging to the size range [283 – 687] μm . On tests carried out on the sand, the relative standard deviation of the recovery yield is low, showing an average of 1.44%.

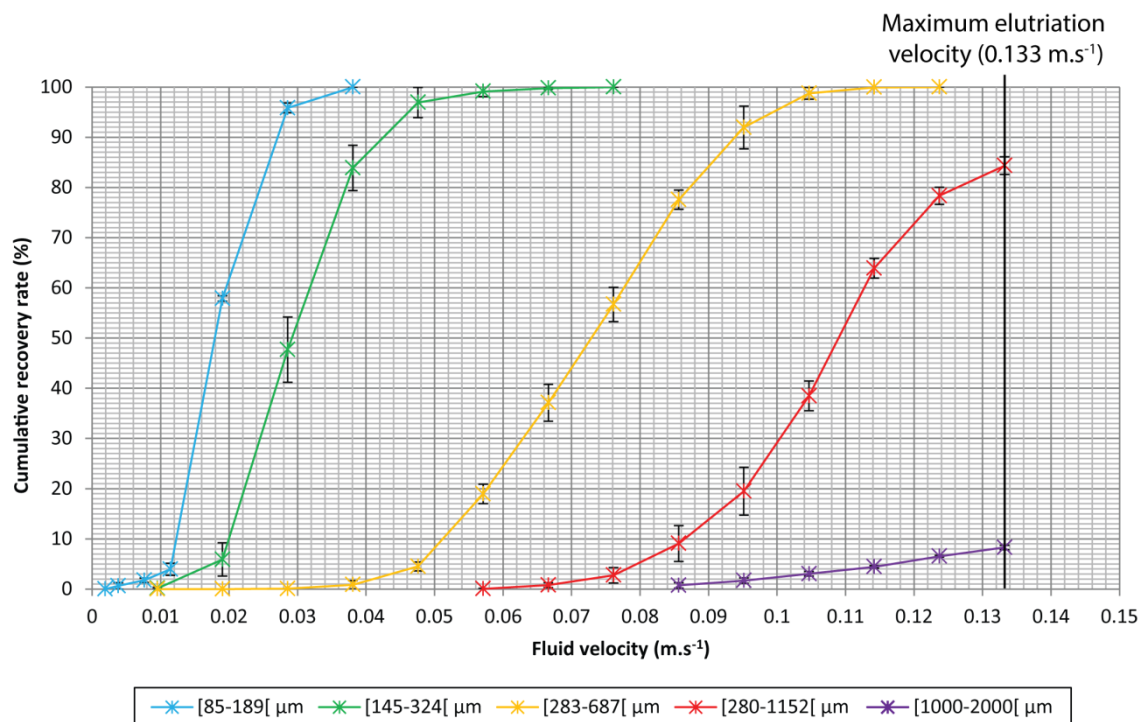


Fig. 3. Evolution of the cumulative recovery yields (%) of different size ranges of sand according to elutriation velocity (m.s^{-1}).

In the case of sand between 85 and 189 μm , the recovery yield begins to increase when the fluid velocity exceeds $1.0 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$ and reaches a level greater than 90% at $2.9 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$. For sands in the size ranges [145 – 324] and [283 – 687] μm , the extraction begins when the fluid velocities are respectively $1.9 \cdot 10^{-2}$ and $3.9 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$, and reaches 90% recovery for a speed of $4.8 \cdot 10^{-2}$ and $9.5 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$. For size ranges [280 - 1152] and [1000 - 2000] μm , the starting recovery velocity is $7.6 \cdot 10^{-2}$ and $9.5 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$, respectively. The maximum velocity of the elutriation column ($1.33 \cdot 10^{-1} \text{ m.s}^{-1}$) does not allow sand extraction in the case of the coarsest size ranges.

Recovery yield curves for different size ranges of polyamide (PA) also display a sigmoidal shape (**Fig. 4**). The standard deviations of recovery yield are greater than for the sand grains, but are still low, with an average value of 5%.

To recover PA [140 - 450] μm , the fluid velocity should be comprised between $1.9 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ and $1.9 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$, whereas for PA [309 - 837] μm and PA [680 - 1456] μm , the fluid

velocity needs to be comprised between $7.6 \cdot 10^{-3}$ - $3.8 \cdot 10^{-2}$ m.s^{-1} and $1.1 \cdot 10^{-2}$ - $7.6 \cdot 10^{-2}$ m.s^{-1} , respectively.

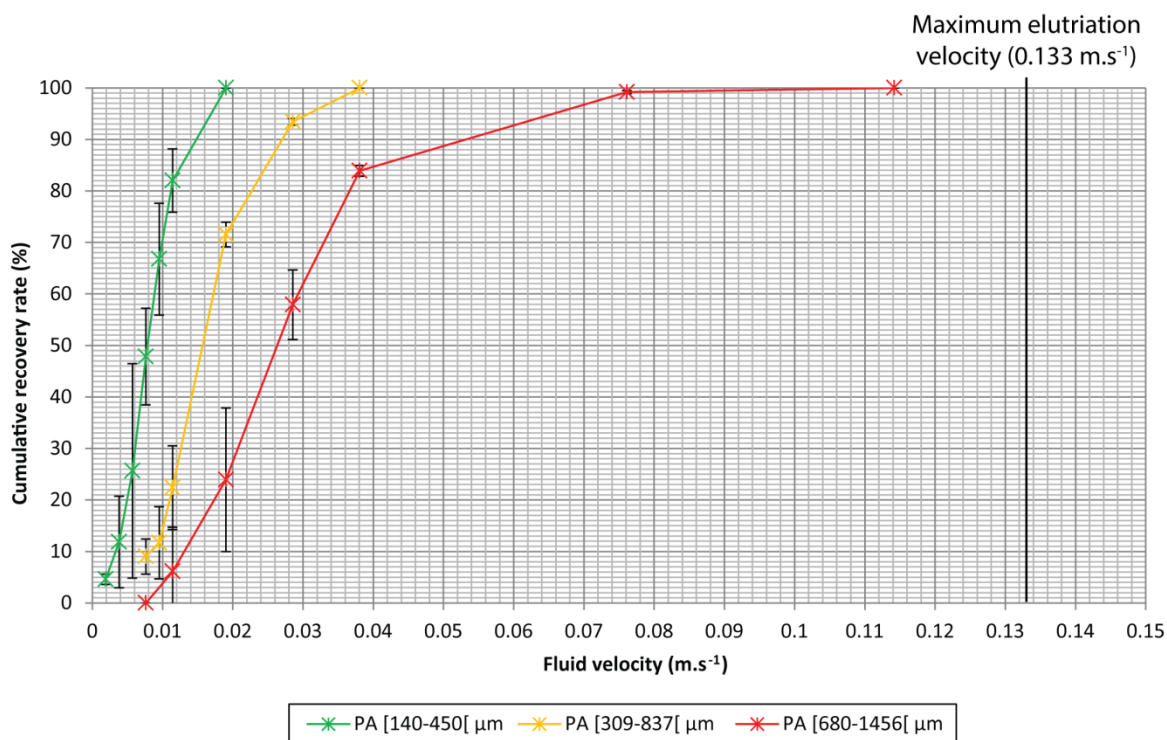


Fig. 4. Evolution of the cumulative recovery yields (%) of three different size fractions of a polyamide according to the elutriation velocity (m.s^{-1}).

The average standard deviation on the PVC recovery yield is 4.1%. For the tested size ranges, extraction of PVC begins at $1.9 \cdot 10^{-3}$ m.s^{-1} (**Fig. 5**). For the size range [88 - 166] μm , the extraction is complete at a fluid velocity of $3.8 \cdot 10^{-3}$ m.s^{-1} . For the size range [123 - 234] μm , the extraction yield is around 97% and was obtained with an elutriation velocity of $2.9 \cdot 10^{-3}$ m.s^{-1} .

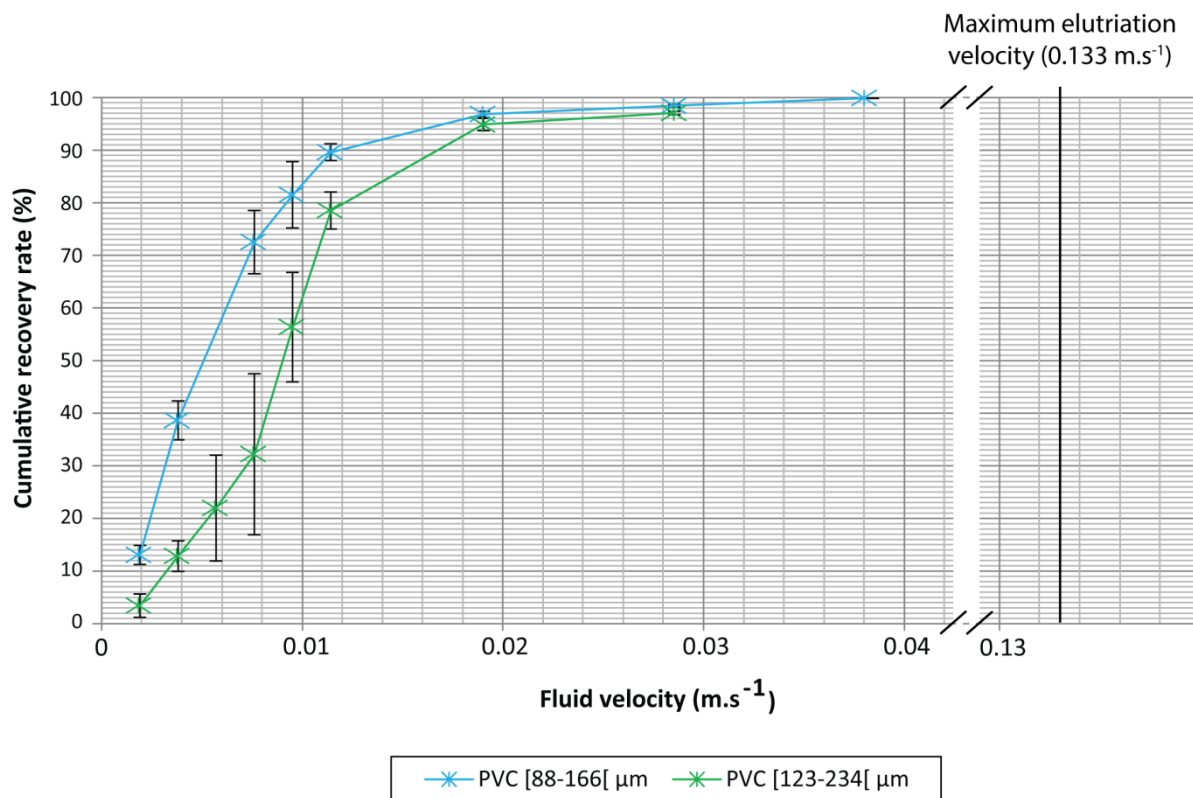


Fig. 5. Evolution of the cumulative recovery yield (%) of two different size fractions of a polyvinyl chloride according to the elutriation velocity (m.s⁻¹).

C. Extraction yield of PVC mixed with sand

The particle-size distributions derived from the terminal falling velocity of sand and PVC allow to determine the fluid velocity required to extract PVC [123 - 234] μm from sand [145 - 324] μm. In the case, two fluid velocities were tested: $1.2 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$ and $1.9 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$.

For a fluid velocity of $1.2 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$, the PVC recovery yield is $92.0 \% \pm 7.1$ (**Table 6**) and the sand recovery yield ($2.5 \cdot 10^{-2} \pm 1.9 \cdot 10^{-2} \%$) is negligible. Once the fluid velocity increases until $1.9 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$, the PVC recovery yield is slightly higher: $96.8\% \pm 2.8$. Simultaneously, the sand recovery yield sharply rises with an average value of $8.7\% \pm 3.6$.

Table 6. Results of particle extraction from a mixture of PVC - marine sand.

S.: sand; P.: PVC; \bar{x} : mean; σ : standard-deviation.

Fluid velocity (m.s ⁻¹)	Sample	Sample mass (g)		Extracted mass (g)		Extracted (%)		Average extracted (%)		Average extracted sand PVC (%)	
		S.	P.	S.	P.	S.	P.	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ
1.2.10 ⁻²	S.1	50.4	0.47	0.2.10 ⁻²	0.44	4.7.10 ⁻³	94.4	2.5.10 ⁻²	1.9.10 ⁻²	92.0	7.1
	S.2	50.2	0.47	1.3.10 ⁻²	0.46	2.7.10 ⁻²	97.5				
	S.3	50	0.46	2.2.10 ⁻²	0.39	4.3.10 ⁻²	84.0				
1.9.10 ⁻²	S.1	50.0	0.50	5.3	0.48	10.6	94.8	8.7	3.6	96.8	2.8
	S.2	50.1	0.50	5.5	0.48	11.0	95.5				
	S.3	50.0	0.50	2.3	0.50	4.6	100.0				

IV. DISCUSSION

A. Sedimentological approach to improve microplastics extraction

Various approaches are used to extract plastics from marine sediments. Some of these methods are based on differential displacement of plastic particles subjected to a fluid flow (Claessens *et al.*, 2013; Nuelle *et al.*, 2014; Zhu, 2015). In the case of the elutriation column, the behaviour of particles (i.e. sedimentation, resuspension and extraction) depends on the shape and mass of the particles, which is a function of their density and volume. In this way, microplastics can be extracted because they have a lower density than sediment. However, if the sediment is poorly sorted, the separation will be not efficient (**Fig. 6**). To achieve the separation of particles according to their density, it is necessary to reduce the particle-size variability of the sample by separating it into different size classes.

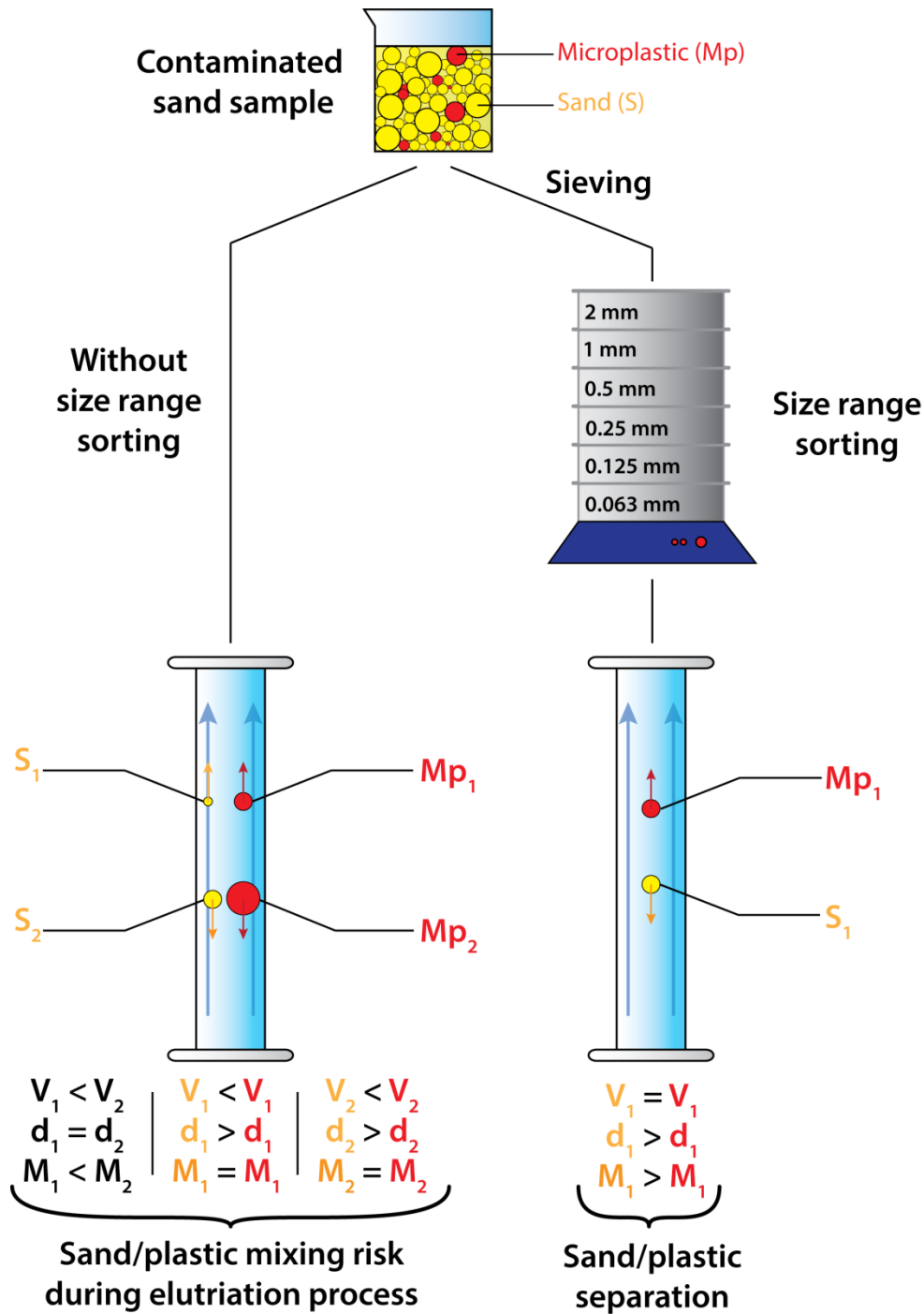


Fig. 6. Principe of the elutriation process.

For a given water flow velocity, the particle behavior is mostly controlled by the mass (M) of the particle. Without sorting of particle sizes, the elutriation process cannot separate particles as a function of their density (d). In fact, the particle volumes (V) may vary over a wide range in the sample. In this case, the sand-plastic separation is not very efficient. A sieving step can enhance the process. In fact, with a reduced range of particle volumes, the separation becomes a function of the particle density. The plastic extraction is then more efficient.

In the literature, different definitions are given for the size of a “microplastic particle”. The first definition of the term “microplastic particle” refers to particles with a size of tens of μm (Thompson *et al.*, 2004). More recently, different definitions based on the particle size have been proposed. Currently, the most commonly accepted upper limit is 5 mm (Frias *et al.*, 2010; Galgani *et al.*, 2013; Mohamed Nor & Obbard, 2014; Wright *et al.*, 2013b). However, an upper limit of 1 mm is also commonly used, being more consistent with the “micro” terminology (Browne *et al.*, 2011; Claessens *et al.*, 2011; Van Cauwenberghe *et al.*, 2015b; Vianello *et al.*, 2013). Based on these limits, granulometric classifications of plastic particles have begun to emerge in the literature (Lee *et al.*, 2013; Mohamed Nor & Obbard, 2014; Ryan *et al.*, 2009). For example, the European MFSD technical subgroup on Marine Litter proposes a classification dividing microplastics into two subcategories: small and large microplastics (Galgani *et al.*, 2013). This type of classification is not fine enough to improve the elutriation process. In sedimentology, various particle-size classifications have been developed. The logarithmic scale of Gradistat (Blott & Pye, 2001) is commonly used by sedimentologists. This logarithmic scale covers a range from 2 μm up to 2.05 m according to a geometric progression (common ratio=2, scale vector=1 mm), which allows an accurate description of fine and coarse particles at the same time. The precision of this classification could be sufficient to be used for the elutriation process. The plastic classification system developed from the Gradistat scale and the two main definitions of “microplastics” offer three advantages: (i) a precise classification of microplastics according to the particle size; (ii) a comparison between plastic and sediment grain-size distributions; (iii) sorting of particles according to their size with the aim of improving the elutriation process.

The different methods of particle-size measurement do not rely on the same aspects of size (Blott & Pye, 2001) and the comparison of results is complex (Blott & Pye, 2001). Furthermore, in the particular case of sieving, two main parameters, the mesh size and the particle shape, can make it difficult to separate the particles size by size. Indeed, the sieve mesh is square shaped and the length of the diagonals is greater than the specified mesh value. The sieve retains particles when their two smaller dimensions are larger than the mesh diagonals. However, in the case of the elutriation process, the sieving step does not bias the elutriation. Indeed, the test carried out here on particle extraction shows that most of the plastic is collected and that the size classes defined ensure correct functioning of the elutriation column.

B. Determination of optimal extraction velocity ranges

For an optimal use of the elutriation column, it is important to determine, for a given size of particles, the velocity range which allows the maximum extraction of plastics and minimum sand recovery. This latter parameter has never been previously considered (Claessens *et al.*, 2013; Zhu, 2015). Thus, to separate microplastics from the sand, the fluid velocity corresponding to the start of sand recovery can be considered as the upper limit that should not be exceeded (**Fig. 7**). The lower limit is given by the maximum velocity required to extract the heaviest microplastics. The experiments on the recovery yield of sand and

plastics as a function of fluid velocity show that the maximum velocity reached for extraction of the heaviest microplastics may be higher than the velocity of the onset of sand extraction.

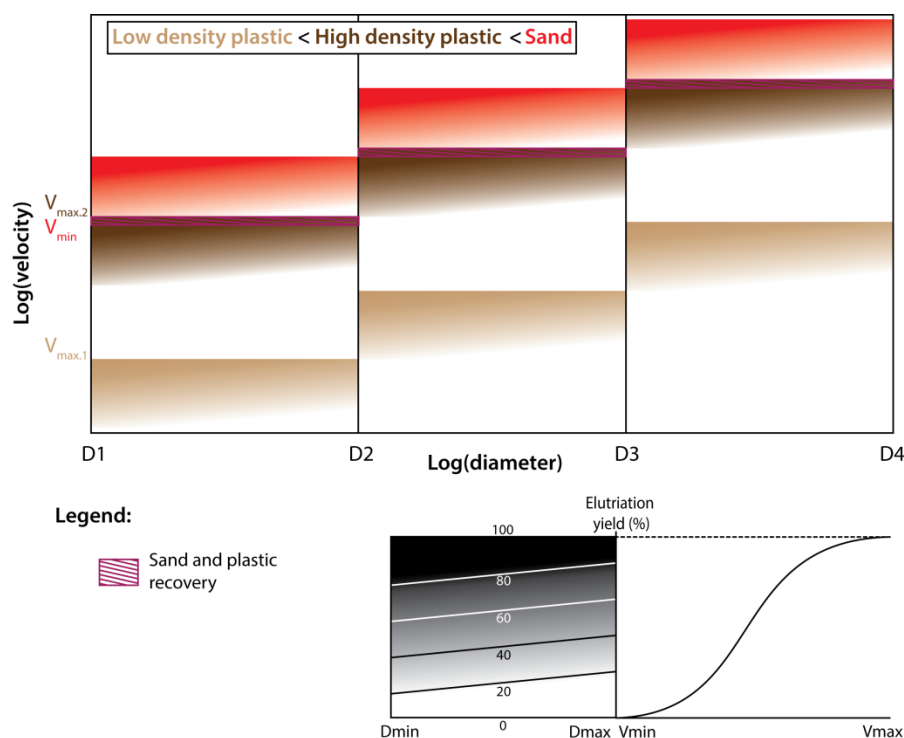


Fig. 7. The elutriation process is a compromise between sand and plastic extraction.

If the plastic density is lower than the sand density, the velocity needed to extract all the plastic ($V_{max.1}$) in a grain-size range ($[D_1-D_2]$) is lower than the minimum velocity needed to start recovery of sand particles (V_{min}). In this case, all the plastic particles can be extracted without any sand. On the other hand, the closer the densities of sand and plastic, the greater the amount of sand that will be extracted along with plastics by the elutriation process. In fact, in this context, $V_{max.2}$ could be higher than V_{min} and the elutriation process would extract plastics as well as sand. In this case, the “optimal extraction velocity” is a compromise between the plastic extraction yield and the sand extraction yield.

In **Table 7**, we propose the optimal velocity ranges, which correspond to a compromise between the recovery yield of plastics and sand. The choice of velocity is a function of the kind of information which is required. If the velocity is high, all the microplastics can be extracted and also a part of the sand. In this case, the number and size distribution of the plastic particles can be precisely evaluated. However, the sand recovery involves an expensive post-treatment with NaI, for example. If the velocity is lower, all the microplastics cannot be extracted but the number of microplastic particles can be sufficient to be statistically representative. In this context, the presence/absence of plastic pollution and the chemical nature of the contamination can be evaluated. Without sand recovery, this evaluation does not require post-treatment and consequently is relatively inexpensive.

Table 7. Optimal velocity ranges according to particle-size classes

Mesh size of sieve used to sort the calibrated samples (µm)	Optimal range of velocity (m.s ⁻¹)
[1000 - 2000]	[8.6.10 ⁻² - 9.5.10 ⁻²]
[500 - 1000]	[7.6.10 ⁻² - 8.6.10 ⁻²]
[250 - 500]	[2.9.10 ⁻² - 3.9.10 ⁻²]
[125 - 250]	[1.2.10 ⁻² - 1.9.10 ⁻²]

With an average value of 1 to 5%, the standard deviation of these recovery yield experiments is very low. This low variability demonstrates that the elutriation process is highly reproducible. Based on this adaptive methodology, the elutriation system appears as a very reliable tool since it matches the needs for extracting microplastics exhibiting heterogeneous properties.

C. Sand and microplastics recovery yields

For a 0.012 m.s⁻¹ fluid velocity, the PVC recovery rate is 80% for PVC alone and 92% for PVC mixed with sand, this difference becomes negligible at 0.019 m.s⁻¹. Two complementary explanations of this phenomenon can be proposed here. Firstly, the recovery rate depends on terminal falling velocity which is proportional to the difference in density between plastic particles and fluid. When the plastic particles are embedded within a dense pseudo-homogeneous fluid composed of water and sand, the terminal falling velocity of the PVC particles decreases and hence, easier to resuspend. Secondly, the radial fluid velocity decreasing from the center to the edge of the column due to frictions, the particles close to the limit layer are more difficult to resuspend. For sand/PVC mixtures, sand particles enhance the collisions which favor the resuspension of PVC particles trapped on the column edges.

The Air-Induced Overflow (AIO) method recovers 100% of the PVC particles, while, 8% of the sand is extracted on average (Nuelle *et al.*, 2014). The use of the elutriation column also allows a recovery yield of 100% for PVC particles (Claessens *et al.*, 2013). However, in this latter study, plastics were not extracted from sand and there is no information given on the sediment recovery yield associated with PVC extraction. In our study, the results obtained on the first series of tests show that the elutriation column allows up to 92 % of plastic recovery yield. At the same time, the recovery yield of sand is low. Thus, PVC particles are concentrated by a factor of about 100. The volume of sediment that needs to be treated with NaI solution (Claessens *et al.*, 2013) is strongly reduced. The PVC recovery yield can be increased up to nearly 97% by increasing the flow velocity. However, the sand recovery yield increases and becomes close to values obtained by the AIO method.

4.4. The elutriation system: economical and technical informations

Our elutriation system, easy to implement, inexpensive (4000 euros) and efficient, is cost-effective, compared at iodide sodium treatment, for periodic separations. In fact, to analyze 250 g of a sand, with a density of 1850 kg.m^{-3} and a porosity of 0.3, the separation requires 176 mL of NaI solution with a density of 1800 kg.m^{-3} (500 euros/L). Thus, the total cost of elutriation column is approximately the same that of 45 sediment subsamples treated by iodide sodium.

When 250 g of sediment are sieved, six subsamples are obtained whose only 2 or 3 need to be elutriated ($> 20 \text{ g}$). The others can be directly treated with sodium iodide. With 3 subsamples elutriated per hour, it is about 8 to 12 samples which can be treated per day. These yield values depend on the initial mass of the sample and its size distribution.

Generally, the sand is mostly composed by quartz particles (2650 kg.m^{-3}) associated with mica ($2850\text{-}3000 \text{ kg.m}^{-3}$) and feldspar (2600 kg.m^{-3}). However, the sediment can be composed by other mineralogical particles. For example, for a number of tropical sand, carbonates are a major component. In such cases, the carbonates have a very similar density (e.g. calcite: 2700 kg.m^{-3}) to quartz and the elutriation will be also similar. For carbonate shell clasts, they could have a lesser density than the carbonate minerals due to the presence of air in the particles and the elutriation shows that gastropods and foraminifera could be extracted with microplastics. For volcanic sands, the mineralogical particles are denser than quartz (e.g. olivine: 3350 kg.m^{-3} ; pyroxene: 3300 kg.m^{-3} ; amphibole: 3200 kg.m^{-3}) and the elutriation will be more efficient.

The design of the elutriation system could be equally adapted as a function of the granulometric ranges of the sediments. The elutriation system here developed allows to elutriate microplastics L ($63 \mu\text{m}\text{-}2 \text{ mm}$). An elutriation system with a smaller diameter of the column and a powerful pump would permit to elutriate mesoplastics ($2\text{-}64 \text{ mm}$) and macroplastics ($64 \text{ mm}\text{-}2.05 \text{ m}$). On the contrary, for microplastics ($63 \mu\text{m}\text{-}0.002 \mu\text{m}$), a smaller and larger column might be better. Due to these considerations, the elutriation process can be easily adapted to a broad spectrum of sediments.

To conclude, this methodology, which doesn't need chemical compounds other than water, has different advantages compared to the conventional methods. Firstly, it allows extracting dense plastics (around 1400 kg.m^{-3}). In some sediment, plastic particles with a density of 1600 kg.m^{-3} have been recovered with elutriation column (unpublished data). The elutriation system is useful to take into account some new aspects of the microplastics pollution of the sediments. Secondly, the elutriation system can elutriate several hundred grams of sediment. For this quantity of sediments, it is complicate to use sodium iodide solution because of the actual cost of this salt. Finally, the separation of the sample in different range sizes increases the time required to extract the microplastics. However, the granulometric distribution of microplastics can be obtained by this mean. This information is very important to understand the pollution dynamics.

The experimental approach proposed here to determine the ranges of optimal velocity shows several limitations. The PVC used for the experiments is a dense polymer with a density of 1390 kg.m^{-3} , which is one of the highest among the common plastics. However, some polymers containing additives can attain even higher densities (US EPA, 1992 in Nuelle et al., 2014). Furthermore, plastic powder samples cannot be used to test different size ranges. On the other hand, the characteristics of marine sands may vary from one foreshore to another in terms of grain-size distribution and mineralogy. The behavior of particles in the column is also influenced by particle morphology. These factors imply that the optimal velocity range may vary slightly from one sample to another. All the combinations of factors cannot be experimentally tested. Nevertheless, the equations of fluid mechanics (Harker *et al.*, 2013; Richardson *et al.*, 2008) can be used to build a simple digital model to calculate the behavior of particles. According to the characteristics of the column and the sedimentary and microplastic factors, this model would allow to determine suitable recovery velocities.

Acknowledgements

The authors thank the SERPBIO association for financial support. Dr M.S.N. Carpenter post-edited the English grammar and style.

V. REFERENCES

Les références bibliographiques de cet article sont disponibles en fin de manuscrit ("Références bibliographiques", p.228).

CHAPITRE 4 - EXTRACTION EFFICIENTE DE MICROPLASTIQUES A PARTIR DE SABLE : UNE METHODE PEU COUTEUSE BASEE SUR LE RECYCLAGE DE L'IODURE DE SODIUM

RÉSUMÉ DE L'ÉTUDE

Lors d'une éluviation, des particules inorganiques planes, telles que des micas ou des fragments de coquilles, sont généralement extraites avec les microplastiques. Une seconde étape de séparation, effectuée à l'aide d'une solution dense d'iodure de sodium (NaI), a donc été proposée par Claessens et collègues pour affiner l'extraction (Claessens *et al.*, 2013). Cette solution est cependant très coûteuse.

Le but de ce travail est de proposer un protocole de recyclage et stockage de solutions d'iodure de sodium ayant servi à extraire les microplastiques d'un sable.

L'évolution de la densité de solutions de NaI en fonction du rapport masse de sel sur masse totale est tout d'abord déterminée (**Fig. 51**). Puis, le temps nécessaire pour que différentes solutions de NaI soient évaporées est mesuré. À partir des données obtenues, trois protocoles de recyclage des solutions de NaI sont ensuite testés. Le troisième impliquant une phase de rinçage s'est avéré le plus performant en limitant la perte en masse de sel de NaI à 35,9 % au bout de 10 cycles d'utilisation-recyclage. Aucune variation importante de densité, modification de la solution susceptible d'entraîner des variations dans la qualité de l'extraction, n'a été observée au cours des 10 cycles. La perte de sel de NaI à chaque cycle entraîne un coût de seulement 3,7 € pour compléter la masse perdue soit 21 fois moins que sans recyclage.

Le recyclage d'une solution de NaI implique de pouvoir la stocker sur des périodes de temps de plusieurs jours. Ce stockage peut être effectué soit sous la forme d'une solution, soit sous forme solide. Le suivi de l'évolution de la densité et du pH de solutions de NaI, stockées dans des conditions difficiles (exposition à la lumière, température ambiante) pendant 40 jours, a montré des changements significatifs des propriétés des solutions susceptibles d'avoir un impact négatif sur l'extraction des microplastiques les plus denses. Cependant, après évaporation de ces solutions, les sels de NaI obtenus permettent de préparer des solutions aux propriétés restaurées. Entreposé sous forme de sels, le NaI est très sensible à l'humidité et à la lumière. Les résultats obtenus montrent que le stockage en étuve (obscurité à 60 °C) permet une très bonne conservation des sels d'iodure de sodium.

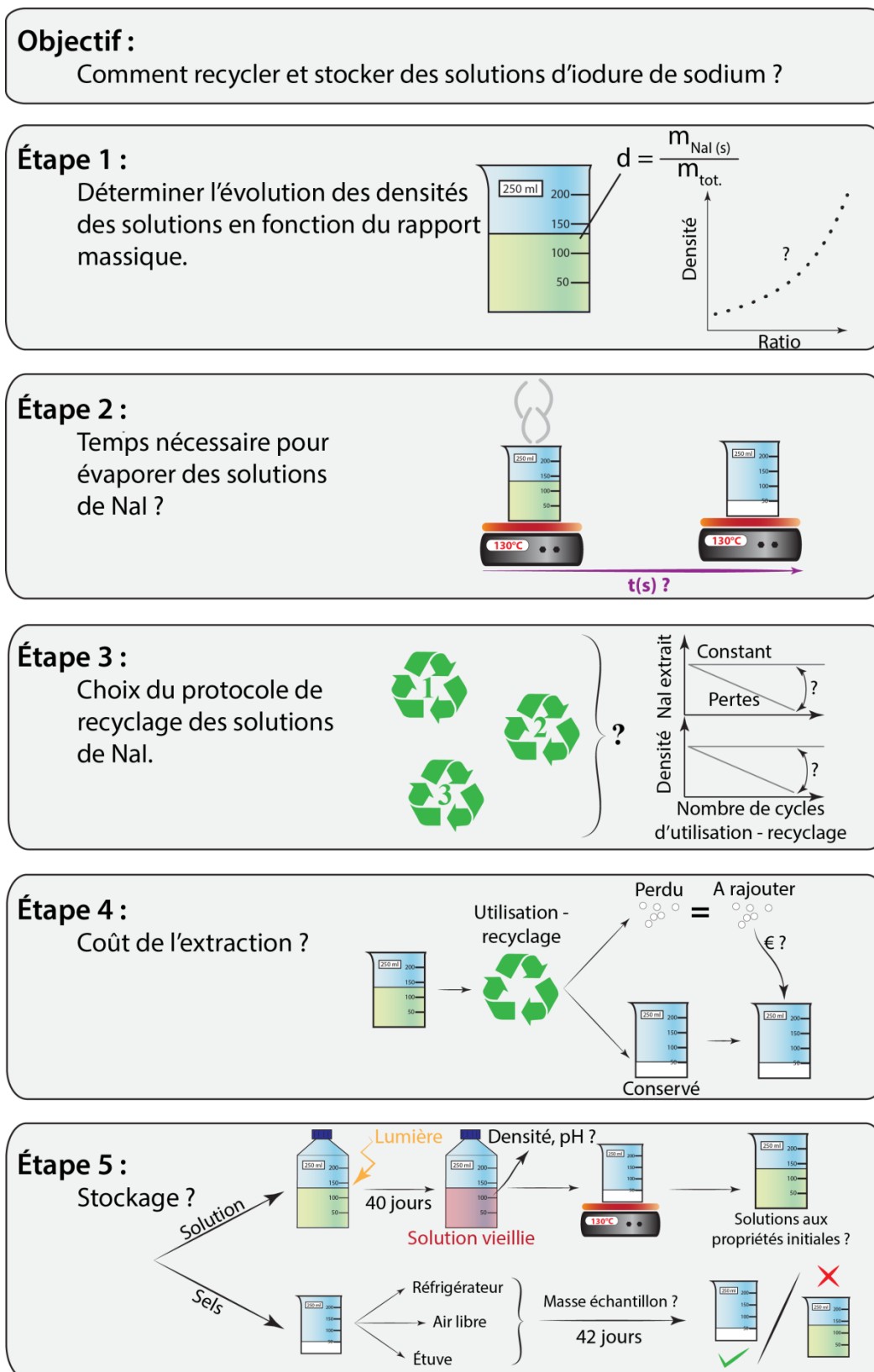


Fig. 51. Objectif et principales étapes du protocole de tests sur l'iodure de sodium (NaI).

Ces résultats permettront de faciliter l'étude des « plasticomes » du sédiment. Le terme « plasticome » peut être défini comme l'ensemble des particules de plastique présent dans un compartiment de l'environnement (air, eau, sol, organismes), dans une zone spatiale limitée et pour une durée de temps donnée. Pour l'étudier, il est nécessaire de pouvoir extraire l'ensemble des microplastiques présents dans le sédiment. Toutes les solutions denses ne permettent pas d'extraire les plastiques les plus denses. Il existe donc un biais dans l'étude de ces microplastiques denses. La comparaison des données de production des plastiques dans l'Union européenne en 2014 et celles de densité de ces plastiques permet d'obtenir une approximation du taux d'extraction d'un plasticome par ces différentes méthodes.

Ce travail a fait l'objet d'une publication en 2017 dans le journal à comité de lecture *Marine Pollution Bulletin* :

Kedzierski, M., Le Tilly, V., Cesar, G., Sire, O., Bruzard, S., 2017. Efficient microplastics extraction from sand. A cost effective methodology based on sodium iodide recycling. *Marine Pollution Bulletin* 115, 120-129.

EFFICIENT MICROPLASTICS EXTRACTION FROM SAND. A COST EFFECTIVE METHODOLOGY BASED ON SODIUM IODIDE RECYCLING.

Mikaël Kedzierski¹, Véronique Le Tilly¹, Guy César², Olivier Sire¹, Stéphane Bruzaud^{1*}

¹Université Bretagne Sud, IRDL FRE CNRS 3744, 56100 Lorient, France

²SERP BIO, Université Bretagne Sud, 56321 Lorient, France

*Corresponding author: E-mail address: stephane.bruzaud@univ-ubs.fr

Tel: +33 2 97 87 45 84; fax: +33 2 97 87 45 88

Abstract

Evaluating the microplastics pollution on the shores requires to overcome the technological and economical challenge of efficient plastic extraction from sand. Particularly, the recovery of dense microplastics requires the use of dense NaI solutions, a costly process. The aim of this study is twice: to decrease this cost by recycling the NaI solutions and to determine the impact of storage on NaI. For studying the NaI recyclability, the solution density and the salt mass have been monitored during ten life cycles. Density, pH and salt mass have been measured for 40 days to assess the storage effect. The results show that NaI solutions are recyclable without any density alterations and a mere 4.8% loss of mass by recycling cycle for a total loss of 35.9% after the 10 cycles of use. During storage, chemical reactions may appear but are reversible. Consequently, the use of recycling methods allows for a significant cost reduction. How far the plastic extraction by dense solutions is representative is discussed.

Keywords:

Microplastic pollution, Extraction technics, Sand, Sodium iodide, Recycling, Storage

I. INTRODUCTION

The plastic production has increased exponentially during the second half of the 20th century (PlasticsEurope, 2013). In the same time, due to the lack of waste management plants, the environmental pollution by plastics is rising inexorably (Jambeck *et al.*, 2015). A lot of studies have shown that plastic particles, and more particularly microplastics, could be ingested directly by a large range of organisms, living in aquatic environment, from plankton (Cole *et al.*, 2013; Frias *et al.*, 2014; Setälä *et al.*, 2014) to mammals (Bravo Rebolledo *et al.*, 2013; Denuncio *et al.*, 2011; Secchi & Zarzur, 1999) passing by crustaceans (Murray & Cowie, 2011), molluscs (Van Cauwenberghe *et al.*, 2015a), fishes (Lusher *et al.*, 2013) and birds (Ryan, 2008). Organisms which live in sediments, such as lugworms *Arenicola marina* (Green *et al.*, 2016; Van Cauwenberghe *et al.*, 2015a) or sandhoppers *Talitrus saltator* (Ugolini *et al.*, 2013), are particularly exposed to microplastics mixed with sand. Microplastics can also be ingested indirectly by feeding on contaminated preys (Farrell & Nelson, 2013). Hence, all the food chain could be involved (Andrady, 2011; Fendall & Sewell, 2009; Lima *et al.*, 2014). Different effects of the plastic ingestion have been highlighted on feeding activity (Azzarello & Vleet, 1987; Sussarellu *et al.*, 2016; Wright *et al.*, 2013a), mobility (Rehse *et al.*, 2016) or reproduction (Sussarellu *et al.*, 2016). From this ingestion of plastics arises a major threat for marine life and implies to survey the plastic pollution.

Microplastics pollutions have been observed in various natural environments. They are well documented on the water surface of rivers (Gasperi *et al.*, 2014), lakes (Biginagwa *et al.*, 2016; Eriksen *et al.*, 2013; Free *et al.*, 2014; Imhof *et al.*, 2016), sea (Lusher *et al.*, 2014; Pedrotti *et al.*, 2016) and oceans (Desforges *et al.*, 2014; Shim & Thomposon, 2015). They are also present in benthic environments (Koutsodendris *et al.*, 2008; Van Cauwenberghe *et al.*, 2013b) and in shore environments (Hidalgo-Ruz & Thiel, 2013; Imhof *et al.*, 2013; Ng & Obbard, 2006), where they are generally mixed with sand. To recover them, different extraction methods are required. Dense salt solutions are generally used like sodium chloride (density: 1-1.18g/mL) (Frias *et al.*, 2016; Thompson *et al.*, 2004). However, this method has a low capacity to extract denser microplastics than 1.20g/mL (Claessens *et al.*, 2013; Imhof *et al.*, 2012; Nuelle *et al.*, 2014). As a consequence, denser solutions have been proposed such as zinc chloride (density: 1-1.81 g/mL) (Imhof *et al.*, 2012; Liebezeit & Dubaish, 2012), sodium polytungstate (density: 1-3.2 g/mL) (Corcoran *et al.*, 2009) or sodium iodide (NaI; density: 1-1.84 g/mL) (Dekiff *et al.*, 2014; Van Cauwenberghe *et al.*, 2013a). Nevertheless, these salts are very expensive. Consequently, in the aim to decrease the extraction cost, different pre-treatment methodologies based on water flow extraction have been proposed such as the AIO system (Nuelle *et al.*, 2014) or the elutriation system (Claessens *et al.*, 2013; Kedzierski *et al.*, 2016). Eventually, the extractions need to be refined and sodium iodide is then generally used after the water flow extraction (Claessens *et al.*, 2013; Nuelle *et al.*, 2014). These two works have shown that NaI solution still be an indispensable step to extract microplastics from sand even if this process remains a little expensive. As an alternative, the recycling and the reusing of the NaI could be considered in the aim to decrease the cost of extraction. Furthermore, the

use and reuse of this salt involve storing it. Unfortunately, NaI salt is very hygroscopic and unstable in solution (McDonnell & Russell, 1999). As chemical reactions may occur along storage, it is not assessed that stored NaI, as salt or solution, can be efficiently reused to extract plastics from sand.

In the present study, we aim to determine: *i*) if sodium iodide solutions can be recycled without changes in density, *ii*) the impact of the solution recycling on the cost of a microplastics extraction and *iii*) the optimal storage conditions, either as salt or solution.

II. MATERIALS AND METHODS

A. Density of different NaI solutions

In the aim to determine the evolution of the density as a function of the NaI weight to weight content, eight different NaI solutions have been prepared ranging from 11.8 up to 59.4% (w/w) in NaI content (solubility limit of NaI salt in water at 25 °C: 64.8%). Sodium iodide salt (Sigma-Aldrich, ≥ 99.5) is weighed ($d=0.1$ mg, Denver Instrument SI-114) and distilled water is added to obtain a solution with a total mass of 50 g. The solution is then manually stirred until salt complete dissolution. Each solution is prepared in triplicate. From these results, the amount of NaI salt necessary to prepare a 1.8 g/mL solution is determined.

The density of NaI solutions is measured by the weighing method. A volume (V) of 2 mL of each preparation is weighed (m_i) and for each preparation, three measurements are performed. Hence each density value is the mean (d_{mean}) of nine (n) mass measurements. The **Eq. (1)** allows for calculating the solution density:

$$d_{mean} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i}{V.n} \quad (1)$$

B. Recycling of a NaI solution at 1.8g/mL of density

1. Kinetics of evaporation of a pure NaI solution

The recycling process of NaI salt proposed in this work is based on water evaporation. In a first time, two NaI solutions at 1.80 g/mL and 1.19 g/mL of density, corresponding respectively to the densities of the solutions recovered without and with a rinsing step, have been prepared, in a 250 mL beaker (final volume of 28 mL and 128 mL, respectively). Each solution is prepared in triplicate (**Table 1**). These experimental conditions are identical at those used for recycling NaI salt. Then, these solutions are heated at 130 ± 5 °C, boiling temperature of a 1.80 g/mL density NaI solution. Every ten minutes up to complete evaporation of water, the solution is weighed. This experiment has allowed us to determine the time required for evaporating the water under these two different experimental conditions.

Table 1. Composition of the different NaI solutions used for the evaluation of the evaporation time.

	NaI mass (g)	Water mass (g)	$W_{\text{NaI}}/W_{\text{tot.}}$ (%)
Experiment 1 $d_{\text{mean}} = 1.80 \text{ g/mL}$ $V_{\text{solution}} = 28 \text{ mL}$	30.05±0.04	20.09±0.08	59.93±0.12
Experiment 2 $d_{\text{mean}} = 1.19 \text{ g/mL}$ $V_{\text{solution}} = 128 \text{ mL}$	30.02±0.01	120.90±0.86	19.89±0.11

2. Recycling process

Three experiments have been performed in the aim to test if the sodium iodide could be reused up to ten plastic extractions (**Fig. 1**).

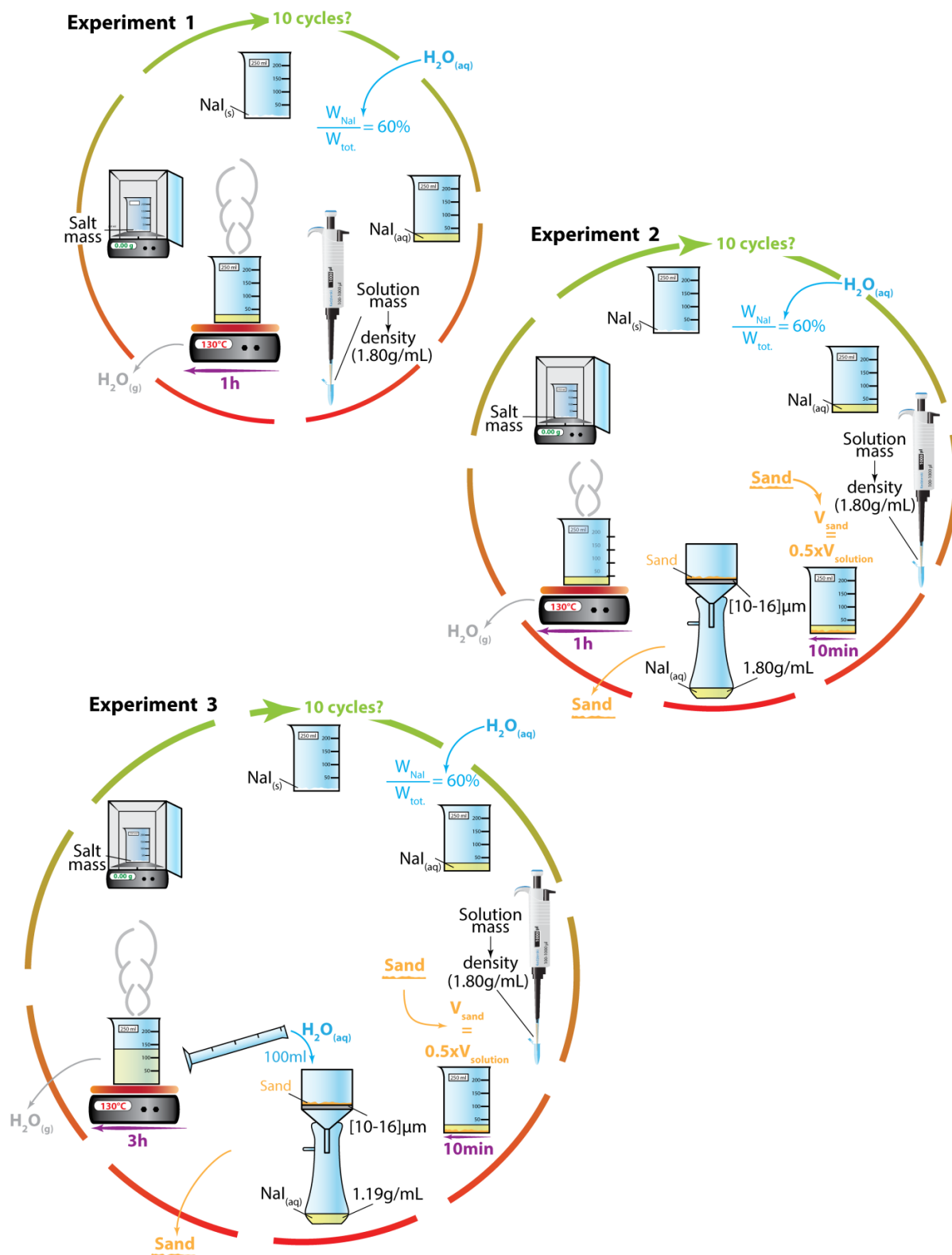


Fig. 1. Recyclability of sodium iodide.

Three experiments have been performed. In the first one, the recyclability of the sodium iodide solutions is tested without sand. In the second, the sand is added to the NaI solutions for simulating the microplastics extraction. In the third experiment, 100 mL of distilled water is used to rinse the sand during filtration for improving the NaI recovery.

The density of each initial NaI solution is 1.80 g/mL. For the first experiment, the use of a pure NaI solution is performed by dissolving 30 g of NaI with 20mL of water (**Table 2**) and boiling it at 130 °C for 1h. After weighing the sample, a new cycle is operated by adding water to obtain a 60 % (w/w) NaI solution and so forth until the ten cycles are achieved.

Table 2. Composition of the different NaI solutions used for the recycling experiments.

	NaI mass (g)	Water mass (g)	$W_{\text{NaI}}/W_{\text{tot.}}$ (%)
Experiment 1	30.04±0.03	20.04±0.05	59.98±0.07
Experiment 2	30.00±0.02	20.06±0.10	59.95±0.10
Experiment 3	30.03±0.03	20.05±0.09	59.96±0.12

In the second experiment, the impact of marine sediments on the recycling is tested. The sediment used has been sampled from the foreshore of the Kernevel beach (GPS coordinates: 47.7173, -3.3666; Lorient, France) and dried in an oven (Memmert) at 60 °C during three weeks. For the first cycle, a volume of sand of 15 mL is added to the NaI solutions (28 mL). Then, sand and solution are manually stirred during ten minutes. This step promotes eventual NaCl and organic matter dissolution, impurities that may have a significant impact on the NaI solution density of the next cycle. The solution is then filtered through a filter funnel (diameter: 120 mm, porosity 4) then the solution is evaporated during one hour, the mass is measured and the sand used is thrown away. A second cycle is then operated. Due to NaI salt loss during the recycling cycle, the volume of sand added is, from the second cycle, 0.5 times the NaI solution volume.

In the third experiment, the sediment is rinsed with 100 mL of distilled water during the filtration step. As a consequence, the total volume of the solution reached ranges between 100 and 130 mL and 3 hours are necessary to obtain a total evaporation. After ten cycles, impurities related to the sand (NaCl, organic matter) may have contaminated the NaI salt. Accordingly, the purity of the NaI salt after ten cycles has been checked by using a Scanning Electron Microscope (SEM; JEOL 6460-LV) coupled with Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS; Oxford Instrument X-ACT SATW 10 mm²).

C. Evaluation of the extraction cost

A 250 g sample of sediment has been sieved on a sieve set as in the protocol proposed by Kedzierski et al., 2016. The residues were then weighed to determine a realistic granulometric distribution of the sand. The mass of the different subsamples, based on the sieve size ranges, is then calculated for a theoretical 1kg sample of sand. If the subsample mass is higher than 20 g, the subsample needs to be elutriated. This technic has shown its capability to remove between 91 to 100 % of the sand and a high yield of plastic extraction (>90 %) (Kedzierski *et al.*, 2016). Here, the calculation is based on the hypothesis that 90% of the sand is removed. Then plastic extraction needs to be refined with sodium iodide solution ($d=1.80\text{g/mL}$). The price of the NaI salt is 215 euros for 500 g (Sigma Aldrich, 17-05-2016). A mass of 30 g of NaI with 20 g of water allows creating a 28 mL solution. The volume of

NaI solution required for extraction is twice the sand volume and the calculation takes into account the salt loss during the recycling phase. From these considerations, the extraction cost per kilogram has been calculated for three different protocols:

- an extraction only based on sodium iodide;
- an elutriation and a refined with sodium iodide;
- an elutriation and a refined with sodium iodide with a recycling step.

D. Storage

After use, the sodium iodide can be stored in solid or liquid form. Two protocols have been tested to evaluate the consequences of the storage on the two forms of sodium iodide.

1. Sodium iodide solution

Three 28mL NaI solutions have been prepared at 60 % (w/w) (**Table 3**) and stored in 250 mL bottles at room temperature (≈ 20 °C) and light condition. These bottles are translucent and sealed by a cap. Under these poor storage conditions, chemical reactions may occur. The density is measured as previously described as well as the pH with a pH-meter (pHM220, Meterlab). These measurements have been performed over six weeks: five times a week during the first three weeks and once a week during the last three weeks. After 80 days, the recyclability of the solution has been tested.

Table 3. Composition of the different NaI solutions used for the evaluation of solution ageing.

NaI mass (g)	Water mass (g)	$W_{\text{NaI}}/W_{\text{tot.}}$ (%)
30.05±0.04	20.10±0.08	59.92±0.12

2. Sodium iodide salt

Three storage conditions have been tested during 42 days: ambient air, drying oven (60 °C) and fridge (4 °C). For each condition, three cups of 5 g NaI have been prepared. The mass of each sample has been weighed four times a week during the first week, five times a week during the second week and once a week during the last four weeks. In the aim to test the quality of the NaI solutions made from NaI salts stored during 42 days in the drying oven, their densities have been measured.

III. RESULTS

A. Recycling prerequisites

1. Density curve

As displayed in **Fig. 2**, the density varies linearly as a function of [NaI] for diluted solutions and exhibits an up curvature at higher concentrations. The results show that the 1.80 g/mL solution density, required for the recycling experiments, is obtained with a mass percentage of 60 %. The density curvature observed at high densities (> 1.4 g/mL) must be linked to incomplete hydration spheres as opposite to lower densities, conditions for which solvation is fully achieved. Remembering that both Na⁺ and I⁻ ions exhibit a solvation number of about 6 in water, it derives that above 40 % (at this concentration the H₂O/NaI molar ratio equals 6), the Na⁺ and I⁻ ions are surrounded by incomplete solvation spheres, increasing the solution density, the “heavy” ions being closer each other.

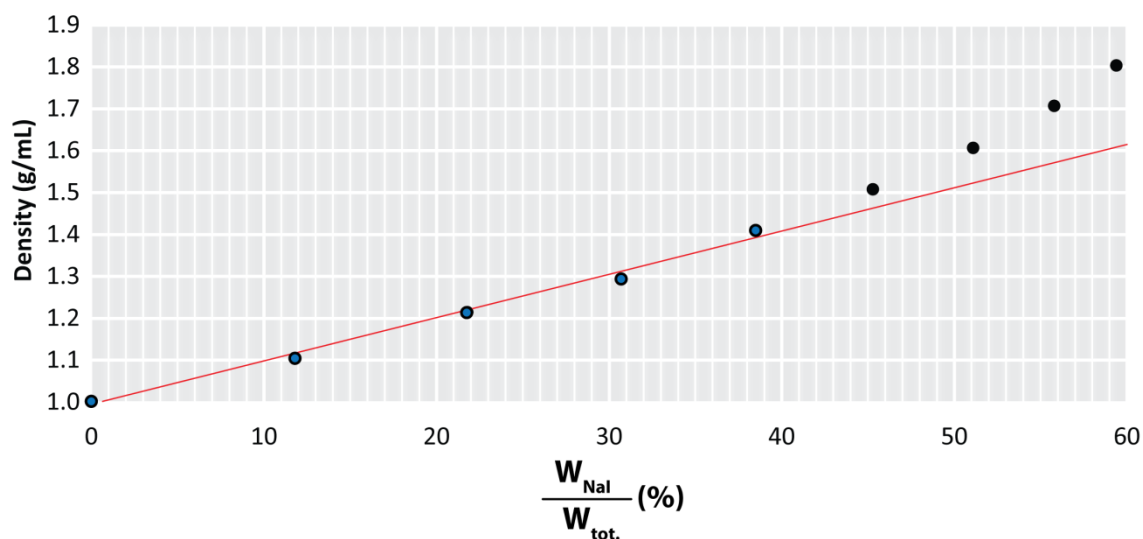


Fig. 2. Evolution of the density of sodium iodide solutions as a function NaI mass ratio (%).

Data below 40 % of NaI are best fitted by a linear equation (solid red line): $y=0.01x+0.9898$ ($R^2 = 0.992$).

2. Evaporation kinetics

As shown in **Fig. 3**, the kinetics of water evaporation from sodium iodide solutions at 130 °C is not linear, and as expected, depends on both the initial concentration and environmental conditions here used. The evaporation of 28 mL H₂O from a NaI solution of $d_{mean} = 1.80$ g/mL, corresponding to the solution without rinsed phase, is clearly best fitted by a pure exponential decay with a relaxation time τ equal to 18.5 min. For a 20 % ($d_{mean} = 1.19$ g/mL) NaI solution adjusted to a final volume of 128 mL corresponding to a rinsed solution, the evaporation process displays a sigmoidal-like shape. The evaporation rate

is initially rather low and roughly linear for about 90 minutes and thereafter undergoes a sharp (exponential) increase as observed for the previous high concentration solution. As a result, full evaporation of the diluted solution ($d=1.19$ g/mL) requires three more times as compared to the concentrated one ($d=1.80$ g/mL). The biphasic pattern exhibited by the diluted solution likely arises from a variation of the solution's energy lattice in relation to the above mentioned solvation number of sodium and iodide ions. Considering that for NaI solutions of density below 1.4 (40 % mass ratio), the solvation spheres are complete, vaporization enthalpy of water molecules must be high due to the dense H bond network. As evaporation proceeds and eventually crystallisation begins, the water vaporization enthalpy decreases due to lowering both the strength and number of H bonds. This warrants for the fast exponential decay observed at mass ratio below 40 % whatever the initial salt concentration.

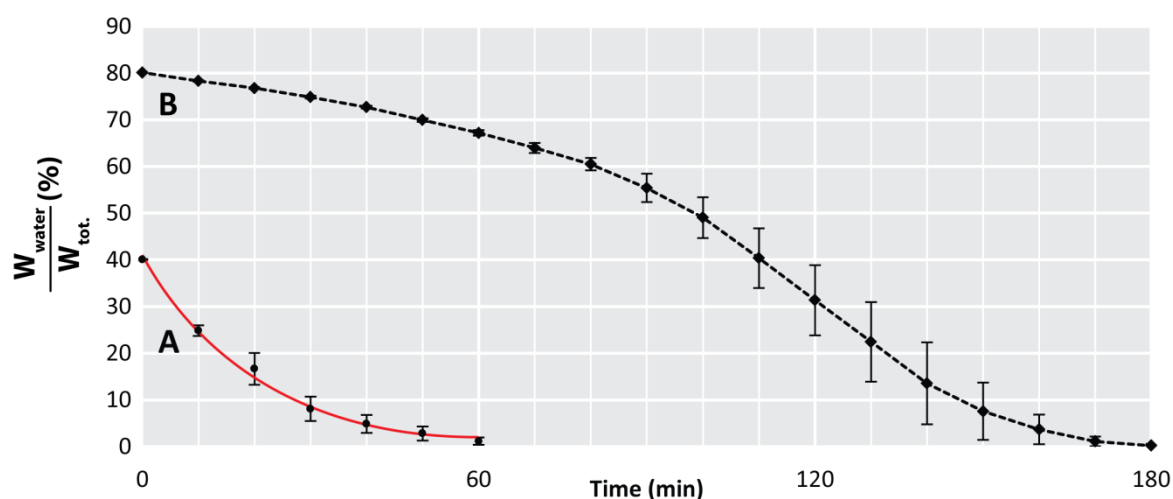


Fig. 3. Evaporation kinetics of two sodium iodide solutions.

W_{water}/W_{tot} ratio of the sodium iodide solutions has been plotted as a function of the heating time at two initial concentrations and volumes: A: $v=28$ mL; $d=1.80$ g/mL; B: $v=128$ mL; $d=1.19$ g/mL. The kinetics of the concentrated solution (A) is best fitted by a pure exponential with $\tau=18.5$ min (solid red line). The diluted solution (B) exhibits a biphasic pattern (black dotted line). These data allow for calibrating the recycling experiments.

B. Sodium iodide recycling

Three experiments of sodium iodide recycling have been realized and two parameters, density and mass of samples, have been measured over ten cycles (Fig. 4). For the pure NaI solution, the mass only slightly decreases over ten cycles with a total loss of 0.85 g (2.81 %) with a mean loss from a cycle to another one of 0.09 g (0.31 %). The density is not noticeably modified. For NaI solutions mixed with sand (without H₂O rinsing during the filtration step), an important mass loss is observed during the filtration phase. Thus, only three cycles have been performed. After three cycles, the mass has drastically decreased down to 6.55 g (78.18 %) and the mean loss from a cycle to another one is 11.73 g (39.09 %). During these

three cycles, the solution density remains nearly constant and very close to its initial value (fresh NaI solution). Finally, for NaI solution mixed with sand and rinsed with 100mL of distilled water during the filtration step, the sample mass decreases in average of 4.79 % at each cycle which yields a total loss of 10.76 g (35.85 %) after ten cycles. The NaI solution density is not significantly altered.

The loss of NaI salt depends on the experiment. For the first experiment, the solution is just evaporated and the final mass of NaI salt did not show a significant decrease (**Fig.4A, reference**). In the second experiment, the NaI solution is in contact with sand and the salt mass decreases rapidly (**Fig.4A with sand**). In the third experiment with rinse phase (**Fig.4A Sand + rinse step**), the salt losses are weak from a cycle to another. In opposite, whatever the experimental protocol, the mean density of NaI solutions (**Fig.4B**) remains relatively constant along the cycles.

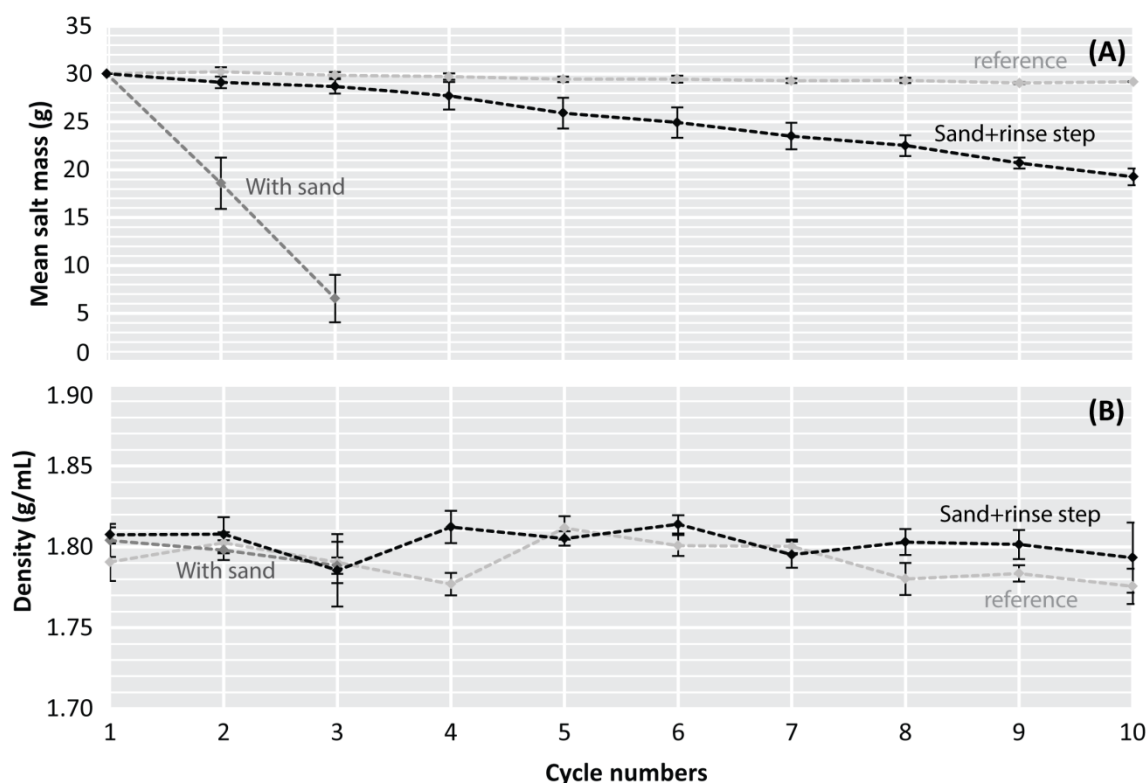


Fig. 4. Evolution of the mean salt mass (A) and mean density (B) of NaI solutions as a function of the recycle number.

The chemical analyses performed with MEB-EDS on NaI salts recovered after 10 cycles do not show any chemical contamination. In fact, the atomic number contrast imaging is homogenous despite of the irregular surface of the sample (**Fig 5**) and the EDS measurements show that the salt crystal exhibits a 1:1 ratio of Na (50.3 ± 1.8 %, atomic per cent) and I (49.7 ± 1.8 %, atomic per cent).

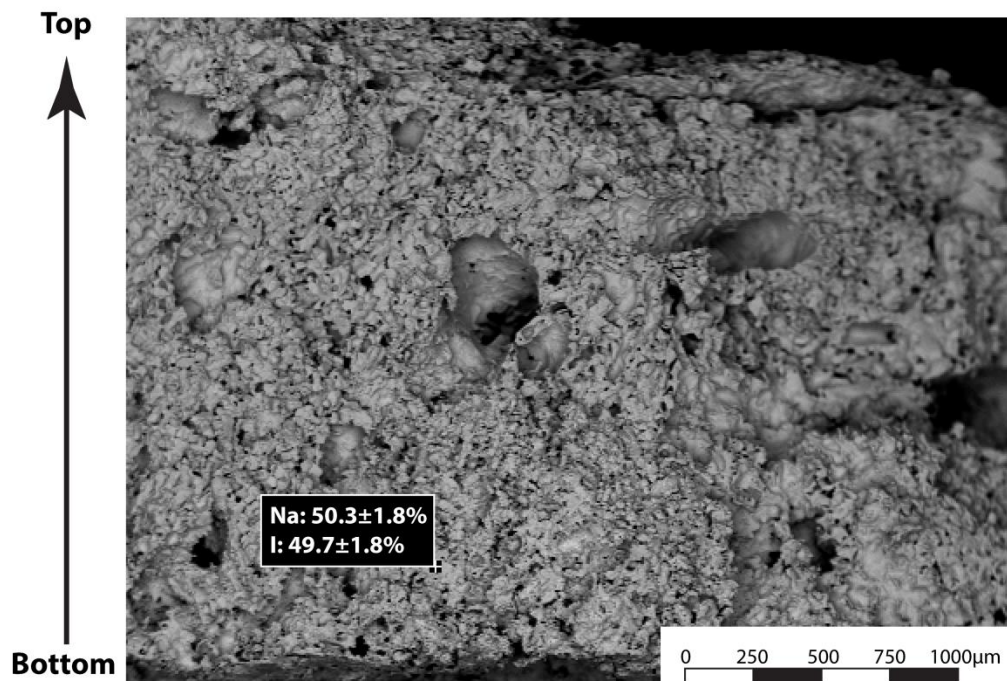


Fig. 5. Atomic number contrast imaging of salt crust recovered after 10 cycles of recycling.

The sample is homogenous in terms of atomic composition and exhibits a Na/I ratio of 1:1.

C. Extraction cost

To extract plastics from a 1 kg sediment sample, 2 L of NaI solution (density: 1.8 g/mL) is required for a total cost of about 920 €. With the use of the elutriation system and a NaI post-treatment, the cost of the extraction (without considering the cost of the elutriation system) decreases to about 77.44 €/kg (**Table 4**). Based on the recycling protocol developed in this work, it is possible to recover 95 % of the NaI salt after each use. Thus, the sequential use of the elutriation process, the sodium iodide solution and the solution recycling decreases the cost down to about 11.1 €/kg of sediment for ten uses (cost of the initial purchase of NaI salt plus the complement).

Table 4. Example of the cost of the plastic extraction from a 1kg sediment sample (1600-1800 kg/m³).

In a first time, the initial sand sample is divided in different subsamples by sieving (Kedzierski et al., 2016). Then subsamples with mass over 20 g are submitted to elutriation in the aim to remove about 90 % of the sand. Then, the plastic extraction is refined with sodium iodide solution ($d=1.8$ g/ml) and the cost of the salt mass needed to prepare the solution is 77.44 €. If this sodium iodide used for this solution is recycled, 4.8 % of the salt mass is lost during the filtration step. The NaI mass needed to complete the loss entails a final cost of 3.72 €.

Size (mm)	Plastic classification		Initial subsample mass (g)	Elutriation (m > 20g)		Sodium iodide Solution				Recycling	
	Categories	Sub-categories		Elutriation	Mass (g)	V _{sand} (mL)	V _{NaI} (mL)	m _{NaI(s)} (g)	Cost (€)	m _{lost} (g)	Cost (€)
[2-4]	Mesoplastic (Me)	Very fine (Me _{vf} ^L)	8	No	-	5	10	10.7	4.60	0.51	0.22
[1-2]	Microplastic L (Large; Mi ^L)	Crossover (Mi ^L _{co})	20	Yes	2.0	1.3	5	5.4	2.32	0.26	0.11
[0.500-1]		Coarse (Mi ^L _c)	60	Yes	6.0	3.8	8	8.6	3.70	0.41	0.18
[0.250-0.500]		Medium (Mi ^L _m)	770	Yes	77	48	100	107.1	46.05	5.14	2.21
[0.125-0.250]		Fine (Mi ^L _f)	120	Yes	12	7.5	15	16.1	6.92	0.77	0.33
[0.063-0.125]		Very fine (Mi ^L _{vf})	12	No	-	7.5	15	16.1	6.92	0.77	0.33
[0.031-0.063]	Microplastic S (Small; Mi ^S)	Very coarse (Mi ^S _{vc})	6	No	-	3.8	8	8.6	3.70	0.41	0.18
[0.016-0.031]		Coarse (Mi ^S _c)	4	No	-	3	7	7.5	3.23	0.36	0.16
Total cost									77.44	-	3.72

D. Sodium iodide storage

1. Sodium iodide solution

The ageing of NaI solutions stored in bottles has been monitored for 40 days by measuring the density and pH (**Fig. 6**). The results show that the mean density varies little (from 1.757 to 1.794 g/mL) and, that the mean pH value decreases by 1.3 pH unit in the first week before increasing back close to its initial value after one month.

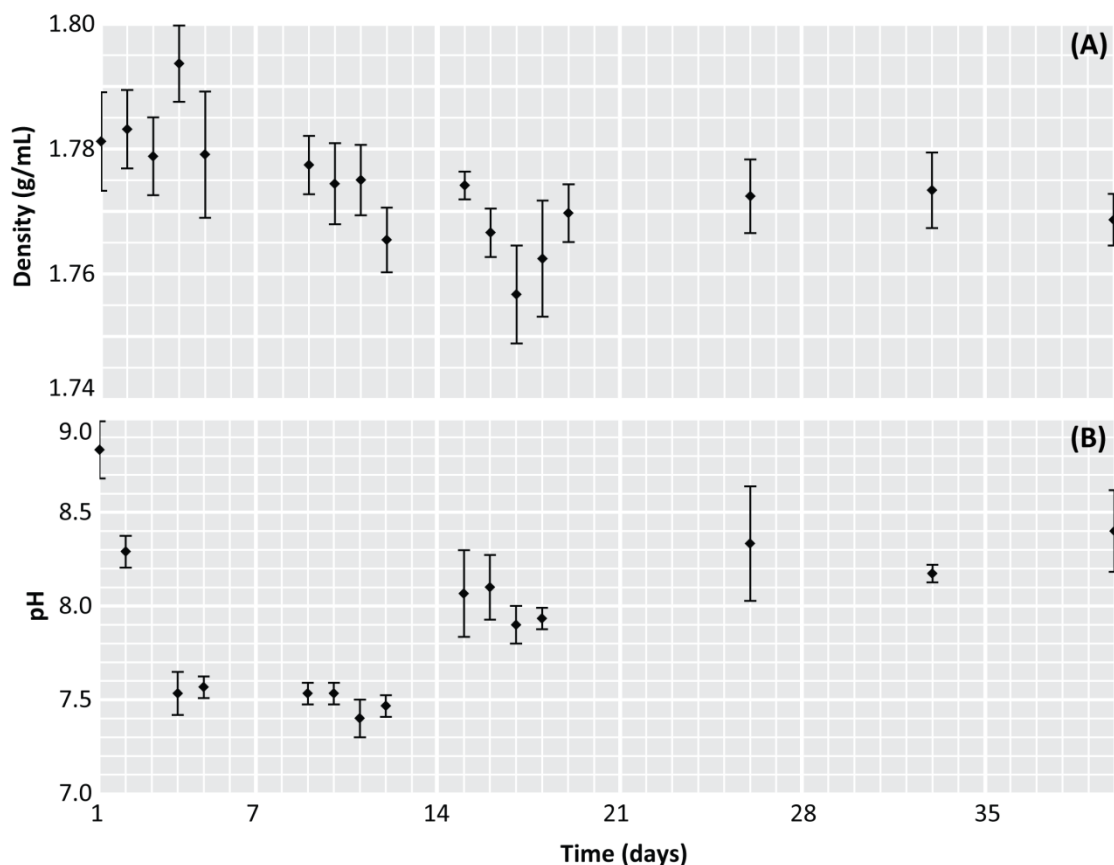


Fig. 6. Impact of ageing on NaI solutions.

Ageing has been monitored over 40 days by measuring both density (A) and pH (B) for three solutions stored in bottles at room temperature.

After 80 days, the recyclability of the ageing solutions has been tested. The solutions are brown-red with a density of 1.74 g/mL (**Fig. 7**). After evaporation, the NaI salt becomes colourless and the 1.82 g/mL solutions prepared from this salt are equally colourless.

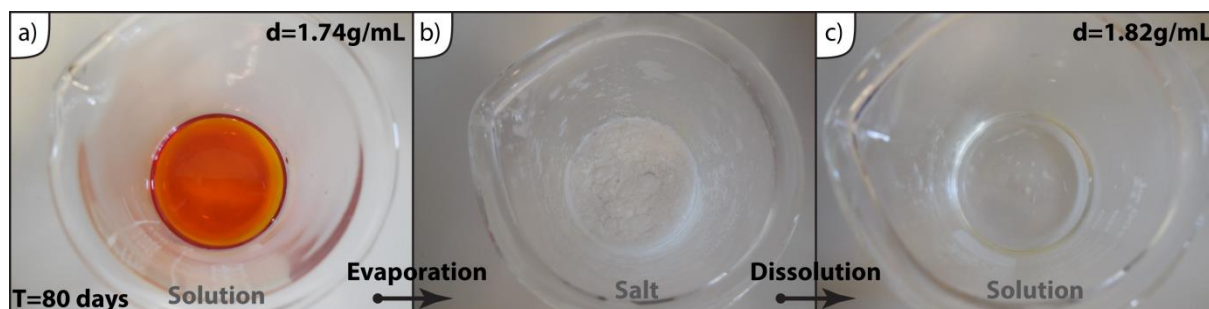


Fig. 7. Recyclability of aged NaI solutions.

The NaI shows an evolution from brown-red (a) to colorless (b and c). The density is restored during the recycling step (a–c).

2. Sodium iodide powder

The impact of storage of the NaI salt has been investigated under three storage conditions: ambient air, fridge, drying oven (**Fig. 8**). For the samples stored at 4°C, the mean mass increases rapidly. In fact, after 24 h the supplementary mass reaches a value of 1.69 g and 3.18 g after 48 h. In fact, during the first 24 h, a solution appears in the plate and, after 48 h, the NaI appears as a yellow aqueous solution. The same process is observed for samples stored in ambient air. In fact, the mass increases rapidly (+1.04 g in 72 h) and NaI solution appears during these first days. Eventually, on day 7, the mean sample mass reaches 1.90 g and the NaI is in solution. On the contrary, the mass of the samples stored in a drying oven remains steady over 42 days. In the first 24 h, a very slight decrease of the sample mass is observed (-0.017 g) and then remains stable. The three solutions prepared with the NaI salt, stored for 42 days in the drying oven, exhibit a mean density of 1.794 ± 0.006 g/mL.

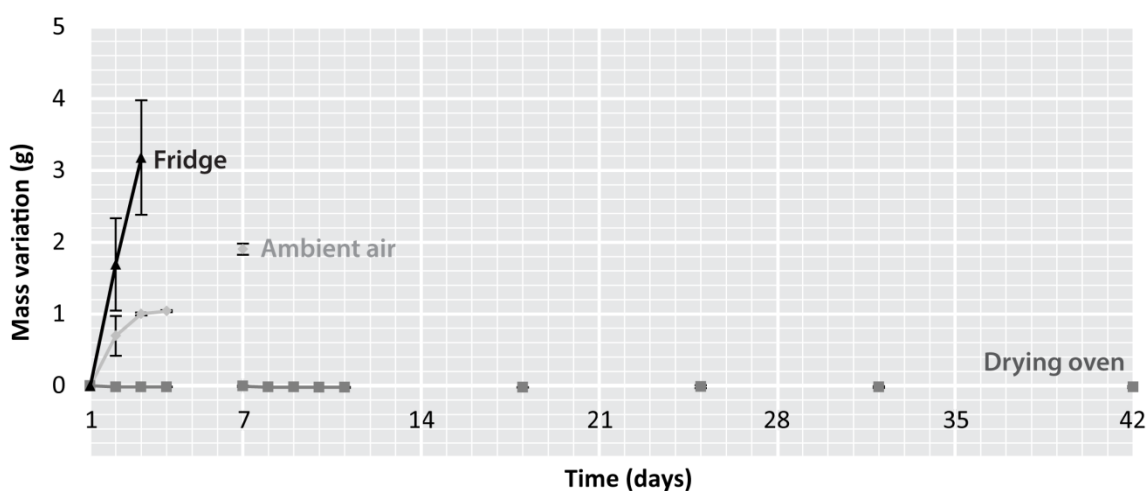


Fig. 8. Effect of the storage conditions on NaI salts.

Environmental conditions are room temperature (open air, ≈ 20 °C), fridge (4 °C), drying oven (60 °C).

IV. DISCUSSION

A. Sodium iodide recycling and storage

Due to an entrapment in the sand (Kresic, 2007) and filter funnel pores, a rapid and large loss of the NaI salt mass occur during the filtration phase. If a rinsing step is added to the recycling process, the NaI lost can be significantly reduced by increasing the percolation rate through the sand and the filter funnel. Therefore, the quantity of sodium iodide solution lost is much lower. The chemical analyses performed with MEB-EDS have shown that, subsequent to 10 recycling cycles, the atomic salt composition is Na⁺ and I⁻ atoms with a 1:1 ratio with no chloride contamination. This result demonstrates that the NaI salt is not contaminated by sand compounds (e.g. NaCl, organic matter) and if chemical reactions occurred, they are reversible during the evaporation step. Nevertheless, the total organic matter varies among beaches and it cannot be excluded that, with sand more concentrated with organic matter, a contamination may occur. As after several cycles of recycling, the sodium iodide does not show any important density decrease or chemical contamination, our results clearly demonstrate that this salt solution can be easily recycled. The main consequence is that, coupled with the elutriation column, the extraction cost by sodium iodide becomes similar to that by sodium chloride. Finally, as a result of the high extraction efficiency and the low extraction cost (3.7 €/kg), the methodology based on the use of sodium iodide is a major breakthrough to extract dense plastics such as poly(ethylene terephthalate) (PET) or poly(vinylchloride) (PVC) with no unaffordable costs.

Sodium iodide solutions are unstable and iodide exists in different forms in complex equilibria (McDonnell & Russell, 1999). This instability may change the physical and chemical behaviour of the solution and subsequently the extraction efficiency of sodium iodide solutions. If a very slight decrease of the solution density ($\Delta d = -0.04$) is observed, a variation of this order of magnitude does not seem to be sufficient to change the results of a plastic extraction. Concomitantly, the pH becomes more acidic in the first days, probably due to the solubilisation of iodide (I⁻) and the formation of iodine (I₂). The latter likely reacts with iodide in excess to form tri-iodide (I₃⁻; yellow product) and as a consequence increases the pH value. Accordingly to this instability, the pH of the solution has varied in the 7.4-8.8 range. Thus, it is very unlikely that, with our experimental conditions (pH ≈ 8 and low contact time), a degradation of the microplastics sensitive to basic solutions (polycarbonate, polyethylene terephthalate, cellulose acetate) (Dehaut *et al.*, 2016) can be observed during the extraction step. As a consequence, despite the reversible pH variations mentioned above, the NaI solutions can be stored with few risks for the efficiency of microplastics extraction. However, if the solution is stored during a long time in poor conditions, chemical reactions will reach an advanced phase and it is not advisable to use directly this solution to extract microplastics. In the aim to reduce the chemical reactions during storage, it is recommended to store NaI solutions in sealed bottles in the dark and at 4 °C. Another way is to store NaI as salt form. Sodium iodide salt is highly hygroscopic and after few days subject to a humid atmosphere, it is possible to observe the formation of a solution with tri-iodide (yellowing). This kind of environment shall not be used to store NaI salt. However, in an oven with dark conditions and

at 60 °C, NaI salt is very stable and, after a dozen of days of storage, can be used to prepare new NaI solutions without any change in term of physicochemical properties. As a consequence, the best way to preserve NaI salt appears to be the oven storage.

B. For a good use of sodium iodide in plastic extractions

The different dense solutions used to extract microplastics have not the same ability to recover the denser particles. This phenomenon introduces a bias in the study of microplastics. For example, PVC and PET are recovered in only 10 to 20% studies using NaCl solution separation in opposite to 75-100% publications using NaI or ZnCl₂ (**Table 5**). On the contrary to NaCl solutions, the use of dense NaI or ZnCl₂ solutions is generally known to yield a fair representation of the plastic distribution present in the sediment.

Table 5. Presence yield of the “big six” (poly(ethylene) [PE, 0.87-0.97], Poly(styrene) [PS, 0.01-1.1], poly(vinyl chloride) [PVC, 1.17-1.56], poly(ethylene terephthalate) [PET, 1.34-1.39], poly(propylene) [PP,09-0.91]) as a function of the extraction protocol in different plastic pollution studies.

If light plastics (PE, PS and PP) are commonly recovered, the results are more variable for medium dense plastics (PVC and PET). In fact, this kind of plastics are not buoyant in water or NaCl saturated water solutions and are infrequently recovered in sediment without the help of dense solution such as ZnCl₂ or NaI.

Extraction technic	Number of study	PE (%)	PS (%)	PVC (%)	PET (%)	PP (%)	References
Trawling on water surface	7	100	57	14	14	100	(Frias <i>et al.</i> , 2014; Gallagher <i>et al.</i> , 2016; Gasperi <i>et al.</i> , 2014; Pedrotti <i>et al.</i> , 2016; Sadri & Thompson, 2014; Song <i>et al.</i> , 2015b; Song <i>et al.</i> , 2014)
Density separation with NaCl	9	78	67	11	22	89	(Browne <i>et al.</i> , 2011; Claessens <i>et al.</i> , 2011; Frias <i>et al.</i> , 2016; Ng & Obbard, 2006; Qiu <i>et al.</i> , 2016; Thompson <i>et al.</i> , 2004; Vianello <i>et al.</i> , 2013; Yu <i>et al.</i> , 2016b)
Density separation with ZnCl ₂ or NaI	4	100	100	100	75	100	(Dekiff <i>et al.</i> , 2014; Imhof <i>et al.</i> , 2013; Imhof <i>et al.</i> , 2016; Lorenz, 2014)

Indeed, PVC, extracted both by zinc chloride and sodium iodide, with a maximum specific gravity of about 1.5, are the most dense of the common polymers (**Fig. 9**). However, some artificial polymers as fluoropolymers (1.7-2.28), epoxide resins (1.85-2), melamine (1.45-2) and phenolic resins (1.17-2) or silicone (1.1-2.33) can be denser than PVC (Agassant *et al.*, 2015). Thus, the specific gravity of these polymers can be higher than $ZnCl_2$ or NaI and as a consequence, the extraction of plastics from sand with these solutions cannot be considered to be exhaustive. To recover the heavier microplastics particles, the use of denser solution like sodium polytungstate with a maximum density of 3.0g/mL could help to study the sediment “*plasticomes*”. The term “*plasticome*” proposed here can be defined as all the plastic particles present in an environmental compartment (air, water, soil, organisms), in a limited area and for a given period of time. The sodium polytungstate is particularly used in geology (Torresan, 1987) and palaeontology (Mitchell & Heckert, 2010) to separate inorganic particles. Do these heavy polymers represent a large part of the polymers discarded in the environment? The cumulative curve of the European plastic production (2014) as a function of the plastic density shows that only 7% of plastics reached a specific gravity higher than 1.6 and 2-7% higher than 1.8 (**Fig. 9**). It can therefore be inferred heavy plastic particles appear as relatively uncommon plastics.

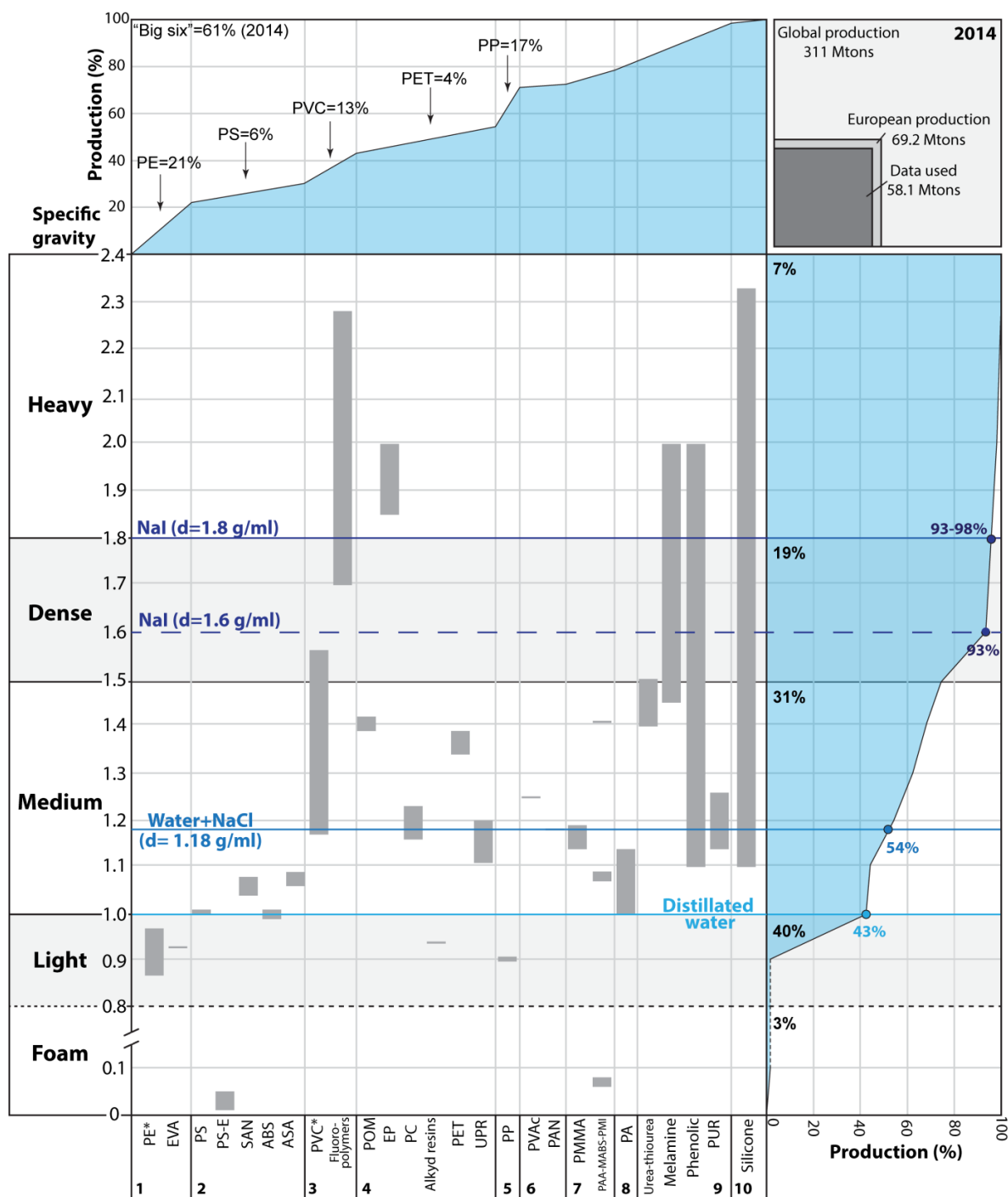


Fig. 9. Specific gravity and mass production of different plastics.

The European plastic production represents about 20% of the global production of plastics. About 84% of this European production have been precisely identified and used to realize the graphics. Foam and light plastics, which have the ability to float feature about 43% of the plastic production and are largely dominated by PE, PP and a part of PS. The density reached by water saturation with NaCl allows extracting 54% of plastics, but medium dense plastics like PVC and PET have a low likelihood to be recovered. The use of NaI solutions with a density of 1.8 g/mL can extract these two plastics and about 93 to 98% of all the plastics. Accordingly to their chemical groups, these polymers belong to: 1) Polymers of ethylene; 2) Polymers of styrene; 3) Polymers of vinyl chloride and halogenated olefins; 4) Polyacetals, polyethers, polyesters, resins (epoxyde, alkyd), polycarbonates; 5) Polypropylene; 6) Polymers of vinyl acetate and esters; 7) Acrylic polymers; 8) Polyamides; 9) Resins; 10) Silicone (Agassant et al., 2015; Eurostat, 2014; PlasticsEurope, 2015).

The use of the European plastic production to determine the representativeness of the plastic extraction can be questionable. Firstly, the European production represents just 20 % of the world production in 2014 (PlasticsEurope, 2015). Thus, the European production may not mimic the world plastic's chemical distribution. Secondly, there is probably a drift from the production to the use of the plastics, from the use to the loss and from the loss to the deposit environment. Consequently, percents of different plastics in the environment probably differ from the production's statistical distribution. Concentrating or diluting effects due to local human activities or physical aquatic processes such as stream flow, tide action or littoral drift may distinctly alter the plastic's fates. It is possible that this kind of environmental processes has the capacity to "sort" microplastics as a function of their density, size and shape along the shore just as in the case of the sand particles (Steidtmann, 1982). It means that, locally, the possibility that sediments can be highly contaminated with dense and heavy microplastics (>1.5) cannot be ruled out. Another bias is that the European polymer production presented here only takes account the plastics in their primary forms. However, other products, like fiberglass, can be added to the plastics in the aim to modify their physical properties and, in this case, a change in density of the plastics can be observed (**Table 6**). This change can be very important with dense inorganic fillers such as silicates, barium sulphate and titanium dioxide and, consequently, could increase the proportion of dense and heavy plastics in sediments.

Table 6. Impact of the inclusion of fiberglass on the specific gravity of different plastics.

PSS: polystyrene sulphonate; PAI: Polyamide-imide; LCP: Liquid-crystal polymer. Source: Agassant et al., 2015.

Plastic	Mass of fiberglass (%)	Initial specific gravity	Final specific gravity
PC	20	1.18-1.23	1.3-1.35
PA6	30	1.036-1.18	1.26-1.38
PSS	30	1.06-1.09	1.39
PET	20	1.34-1.39	1.46-1.54
PAI	30	1.4	1.61
LCP	30	1.4-1.43	1.6-1.71

The particle density is a key point to characterise and explain the distribution of microplastics pollution in the environment. This physical parameter needs to be studied systematically as the particle size parameter. In order to easily measure the microplastic density, the curve of the evolution of the NaI density as a function of the mass-mass ratio (fig. 2) can be used to create solutions with various densities to measure the density of the plastics recovery.

The figure 9 must be used with caution to evaluate the global efficiency of the different extraction methods because of the different biases described before. Nevertheless, it may help if considered as a basis for evaluating the representativeness of the different extraction methods based on dense solutions.

V. CONCLUSION

To address the chemical instability of sodium iodide and its subsequent recycling ability to lower the extraction costs, the present study has studied the recyclability and evaluated different storage conditions and their impact on solution density. The results have shown that the sodium iodide solutions can be efficiently recycled with a loss of about 4.8% of the initial salt mass, without any density decrease. The sodium iodide can be stored either as a salt or in solution, due to the reversibility of the chemical reactions and the possibility to prepare new solutions at 1.80g/mL. As a consequence, this extractive process, associated to an elutriation system, becomes competitive as compared to sodium chloride and is far better in terms of extraction yield for medium dense to heavy microplastics. The use of 1.80g/mL sodium iodide solutions allows extracting about 93-98% of plastics produced in Europe during the year 2014. However, a small part of these dense plastics in primary forms has a density higher as 1.80g/mL and the presence of fillers, like fiberglass, in plastics may decrease the extraction efficiency since they increase the particle's intrinsic density. Consequently, it is first required to improve the knowledge on the contamination by medium dense and dense microplastics and then, to develop specific protocols in the aim to determine if heavy microplastics can be present in sediment "*plasticome*".

Acknowledgements

The authors thank A. Magueresse for MEB pictures, the SERPBIO association for financial support and Sellor for the sampling authorization on Kernevel harbor (France).

VI. REFERENCES

Les références bibliographiques de cet article sont disponibles en fin de manuscrit ("Références bibliographiques", p.228).

CHAPITRE 5 - MODELE NUMERIQUE DE L'ELUTRIATION DES MICROPLASTIQUES

RÉSUMÉ DE L'ÉTUDE

Pour faire fonctionner efficacement le système d'élutriation, les vitesses d'extraction doivent être déterminées en fonction des caractéristiques (taille, densité, forme) des particules à séparer. S'il est possible d'obtenir par l'expérimentation les vitesses d'extraction des particules, le nombre très important de combinaisons de taille et de densité de particules rend complexe de les tester toutes (Kedzierski *et al.*, 2016). L'utilisation d'un modèle numérique permettrait de calculer les vitesses d'extraction en fonction des paramètres des particules.

Le but principal de cette étude est donc de vérifier s'il est possible de créer un modèle numérique permettant de calculer ces vitesses d'extraction.

Les calculs effectués par ce modèle reposent sur des équations classiques d'hydrodynamique des fluides (**Fig. 52**). Les résultats théoriques obtenus ont ensuite été comparés aux résultats expérimentaux. Si des différences entre ces résultats ont été mises en évidence, il a aussi été montré que les vitesses de flux calculées se situent dans une gamme permettant d'extraire un taux de microplastique supérieur à 90 % pour moins de 10 % de sable. Ces valeurs pourraient cependant varier dans le cas où la forme des particules élutriées diffère fortement de celle d'une sphère. Ainsi, il est probable que les particules de forme plane soient plus facilement extraites que ce que prévoit le modèle. Au contraire, les fibres pourraient être plus difficiles à récupérer. Ce modèle permet également de mettre en évidence les limites du protocole d'élutriation actuel. Ainsi, la densité maximum des microplastiques pouvant être extraits sans une extraction trop importante de sable se situe vers 1450 kg.m^{-3} . De plus, il semble que des mises en suspension de particules aient pu avoir lieu lors du remplissage de la colonne d'élutriation. Cette mise en suspension est gênante pour les phases de test du système d'élutriation.

Ces résultats impliquent que des ajustements du dimensionnement du système d'élutriation ainsi que des protocoles sont nécessaires.

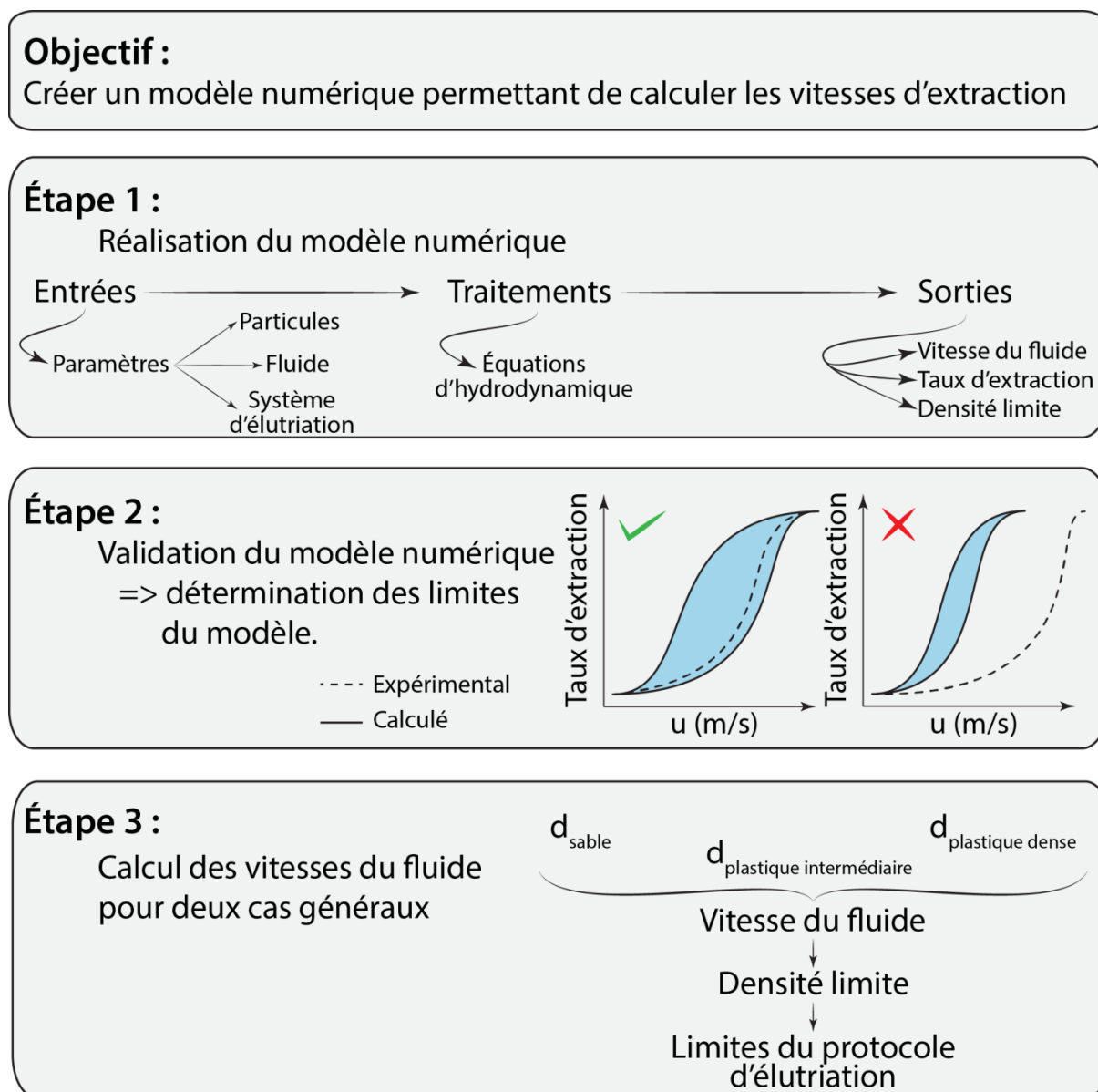


Fig. 52. Objectif et principales étapes du protocole de tests du modèle numérique du système d'élutriation.

Ce travail a fait l'objet d'une publication en 2017 dans le journal à comité de lecture *Marine Pollution Bulletin* :

Kedzierski, M., Le Tilly, V., Bourseau, P., Bellegou, H., Cesar, G., Sire, O., Bruzard, S., 2017. Microplastics elutriation system. Part A: Numerical modeling. Marine Pollution Bulletin 119, 151-161.

MICROPLASTICS ELUTRIATION SYSTEM. PART A: NUMERICAL MODELING

Mikaël Kedzierski¹, Véronique Le Tilly¹, Patrick Bourseau^{1,2}, Hervé Bellegou¹, Guy César³, Olivier Sire¹, Stéphane Bruzaud^{1*}

¹Université Bretagne Sud, IRDL FRE CNRS 3744, 56100 Lorient, France

²Université de Nantes, CNRS GEPEA UMR 6144, 44602 Saint-Nazaire, France

³SERP BIO, Université Bretagne-Sud, 56321 Lorient, France

*Corresponding author: E-mail address: stephane.bruzaud@univ-ubs.fr

Tel: +33 2 97 87 45 84; fax: +33 2 97 87 45 88

Abstract

The elutriation process has shown its efficiency to extract microplastics from sand and began to spread in the scientific community. This extraction technic requires knowing with accuracy the extraction velocities of particles. This study aims to test whether numerical modeling could help to calculate these velocities. From hydrodynamic equations, a numerical model has been developed and the outputs are compared to experimental extraction data. The results show, for the calculated velocities, the experimental plastic extraction yields will be higher than 90% for less than 10% of sand contamination. The model also allows determining that, with the actual protocol, the maximum plastic density which can be extracted is about 1450 kg.m⁻³ whereas the detrimental resuspension, which may occur during the column filling step, is highlighted. From model calculations, it arises that changes in the column dimensioning and the protocol operations need to be considered.

Keywords

Microplastics, Sand, Extraction technics, Elutriation, Numerical modeling, Fluid velocity

I. INTRODUCTION

Plastic materials are commonly used in industrial societies and their production has exponentially grown since 1950 (PlasticsEurope, 2013). In the same time, the rise of plastic wastes and the lack of waste management have induced a rapid increase of the plastic pollution in natural environments (Jambeck *et al.*, 2015). After the numerous observations of plastic particles in oceans (Eriksen *et al.*, 2014; Shim & Thomposon, 2015), atmosphere (Dris *et al.*, 2017; Dris *et al.*, 2016), sediment (Van Cauwenberghe *et al.*, 2015b) and organisms (Vandermeersch *et al.*, 2015; Wright *et al.*, 2013b), plastic pollutions are henceforth well-known to be ubiquitous (Zalasiewicz *et al.*, 2016). Thus, plastic pollution, due to its potential harmful effects on human and aquatic health, becomes a major environmental concern (Campbell *et al.*, 2016; Keswani *et al.*, 2016; Vethaak & Leslie, 2016).

As plastic particles are one of the most commonly waste found on beaches (Nerland *et al.*, 2014), this pollution implies the use of innovative extraction methodologies especially for smallest size ranges of plastic particles, as microplastics. In fact, plastic extraction based on sodium chloride solution (NaCl) (Thompson *et al.*, 2004), the most commonly used through flotation method to extract plastics from sand (Qiu *et al.*, 2016), does not permit to recover the denser of them (Claessens *et al.*, 2013; Imhof *et al.*, 2012; Kedzierski *et al.*, 2017c; Nuelle *et al.*, 2014). The use of denser solutions than NaCl solution as zinc chloride (Imhof *et al.*, 2012; Liebezeit & Dubaish, 2012), sodium polytungstate (Corcoran *et al.*, 2009; Corcoran *et al.*, 2015) or sodium iodide (Claessens *et al.*, 2013; Dekiff *et al.*, 2014; Kedzierski *et al.*, 2017c) ensures a very efficient extraction. However, using these dense salts is very expensive limiting the spread of these extraction methods in the scientific community. To decrease the extraction cost, protocols based on two separation steps, microplastic concentration and extraction by flotation in dense solution, have been designed. Two main methods have been developed: the elutriation column (Claessens *et al.*, 2013) and the AIO system (Nuelle *et al.*, 2014). For these two methodologies, there is a significant need to better determine their limits and to optimize the control of the process. This need is particularly important due to the fact that these methods begin to spread in the scientific community (Naji *et al.*, 2017; Wessel *et al.*, 2016b). Initially, different elutriation devices have been developed during the second half of the 20th century with the aim of separating organisms from sand (Southwood & Henderson, 2000). In fact, elutriation easily allows separating organic matter from sediment by injecting water at the bottom of the elutriation device. If the water velocity is well adjusted, the organisms are carried from the bottom to the top of the system and then are extracted, whereas sediment remains in the device. From this initial concept, Claessens and colleagues (Claessens *et al.*, 2013) have developed an elutriation column and have shown that the elutriation process allows extracting medium dense plastics such as PVC. From this initial step, a first proposition of column dimensioning has been made in the aim to optimize the microplastic extraction (Zhu, 2015). However, even though the separation of small organisms, as arthropods or nematodes, from sand is relatively easy (Southwood & Henderson, 2000), because they exhibit densities very close to water (about 1000 kg.m⁻³), the plastic extraction is more complex (Kedzierski *et al.*, 2016). In fact, avoiding the recovery of the lighter sand particles when the heavier microplastics are extracted implies to sieve the initial sample and

separate it in particle populations with smaller size range (Kedzierski *et al.*, 2016). Then, for each size and density ranges, the extraction velocities need to be determined. Due to the high number of factor combinations, experimental approach is limited to determine these different velocities and the use of a numerical modeling approach has been proposed to calculate the values of these operating parameters (Kedzierski *et al.*, 2016; Kedzierski *et al.*, 2017b).

From these observations, the present study aims to determine: *i*) if a numerical model can be used to predict the extraction velocities. *ii*) What are the limits of this numerical model? *iii*) Is the numerical model informative on the limits of the actual elutriation system?

II. MATERIAL AND METHODS

A. Elutriation experiments

The aim of these experiments is to determine the extraction yield of different kinds of particle populations, which differs in terms of grain size and density, as a function of the fluid velocity. Then, these data will be used to validate the model.

1. The elutriation system

The elutriation system is made of in four parts (Kedzierski *et al.*, 2016): *(i)* the storage and filtration system; *(ii)* the injection and flow control system; *(iii)* the elutriation column; *(iv)* the water temperature system control. The elutriation column height (H_c , m) is 1.86 m and its diameter (D_c , m) is $1.056 \cdot 10^{-1}$ m. During the elutriation process, the water temperature is maintained constant at 20°C using a Minichiller thermostat.

2. Calibration of the samples

Three types of particles are tested. Firstly, two medium dense plastics are used: polyamide 6 (PA) particles with a density of $1080 \pm 10 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ and unfilled polyvinylchloride (PVC) particles with a density of $1388 \pm 60 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. The sand tested is mostly composed by quartz and a small proportion of feldspar and muscovite (white mica). The mean measured density of the particles is $2630 \pm 103 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Due to the density and the granulometric distribution of the particles, the finest sand particles and the biggest microplastics have a similar mass. As a consequence, these plastic and sand particles are extracted at the same velocity range resulting in an inefficient sand-plastic separation process. To prevent this phenomenon, a contaminated sand sample needs to be sieved before elutriation to obtain different populations of particles characterized by smaller size ranges (Kedzierski *et al.*, 2016). In the particular case of this protocol, which aims to obtain experimental data on particle behavior as a function of their density and size, PA, PVC and PVC particles are sieved separately. A sieve column composed by six sieves (2 mm, 1 mm, 500 μm , 250 μm , 125 μm and 63 μm) is used during 15 minutes to separate the particles (Kedzierski *et al.*, 2016). The non-passing fractions of each sieve constituted the different tested particle populations.

The particle size and the density are important parameters for controlling the elutriation process. Two ways are used to determine the particle diameter (d_p ; m) range of each tested populations. Firstly, their size limits are directly deduced from the mesh size (d_s ; m) of the upper and lower mesh size of the sieves used to obtain a particular population (**Table 1**).

Secondly, a laser particle size analyzer (Mastersizer 2000, Malvern Instruments) was used to determine the granulometric distribution of the different tested particle populations. These data have been previously published by Kedzierski and colleagues (Kedzierski *et al.*, 2016).

Table 1. Mesh size of the sieves used to obtain the different populations of particles.

Mesh size (μm)	Particles (subsample name)
500 - 1000	Sand (S4), Polyamide (PA3)
250 - 500	Sand (S3), Polyamide (PA2)
125 - 250	Sand (S2), Polyamide (PA1), Polyvinylchloride (PVC2)
63 - 125	Sand (S1), Polyvinylchloride (PVC1)

3. Column filling

The tested population is first placed at the bottom of the elutriation column, which is next filled with fresh water. None information exists on the optimal water velocity which is, in the same time, sufficiently high to fill the column as quick as possible and sufficiently low to prevent the particle resuspension, phenomena which may bias the measurements. The particle behavior during the filling has been observed to ensure that the filling velocity does not suspend particles. The absence of resuspension cannot be totally ensured for populations with a size lower than 250 μm , size at which the particle direct observation becomes difficult.

4. Elutriation operation

The elutriation system can be operated for two purposes. Firstly, the aim is to experimentally determine the fluid velocity ($u_{0,exp}$, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) required to extract a particle with a given density and size. In this case, after the column filling, each tested population is subjected to an increasing flow rate. From the water tank, the pump (FLOTEC Multimax) injects fresh water through the flow control system, allowing a precise control of the velocity in the range from 0 to $0.133 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. According to the flowmeters, the fluid velocity is raised in increments of $1.9\cdot 10^{-3} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ from 0 to $1.1\cdot 10^{-2} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (Krohne Control flowmeter) and $9.5\cdot 10^{-3}$ from $1.9\cdot 10^{-2}$ to $1.3\cdot 10^{-1} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (Key Instruments flowmeter). To let enough time for the particles to reach the top of the column, each step lasts 300s corresponding to the elutriation time (T_e , s). The extracted particles are then collected in a 63 μm mesh sieve. At the end of each step, the particles collected are placed in an oven at 60°C for 36 to 48h. Once dried, the extracts are weighed (Sartorius BP 210S; $d=0.1 \text{ mg}$). Each test has been reproduced three times to calculate the average extraction yield data points (Ey^{dp}_{exp} , %) as a function of the fluid velocity. Secondly, to separate plastic from sand particles, after the column filling, the water velocity is adjusted to the optimal velocity determined from the particle parameters (density and size) to ensure a good elutriation process. The duration of the elutriation (T_e) is 300s.

The results of these experiments, required to validate the numerical model, have been published by Kedzierski and colleagues (Kedzierski *et al.*, 2016).

B. Input parameters of the numerical model

In the elutriation column, the particle behavior is controlled by different physical parameters related to the (i) particles, (ii) fluid and (iii) elutriation system characteristics (Fig. 1, Table 2).

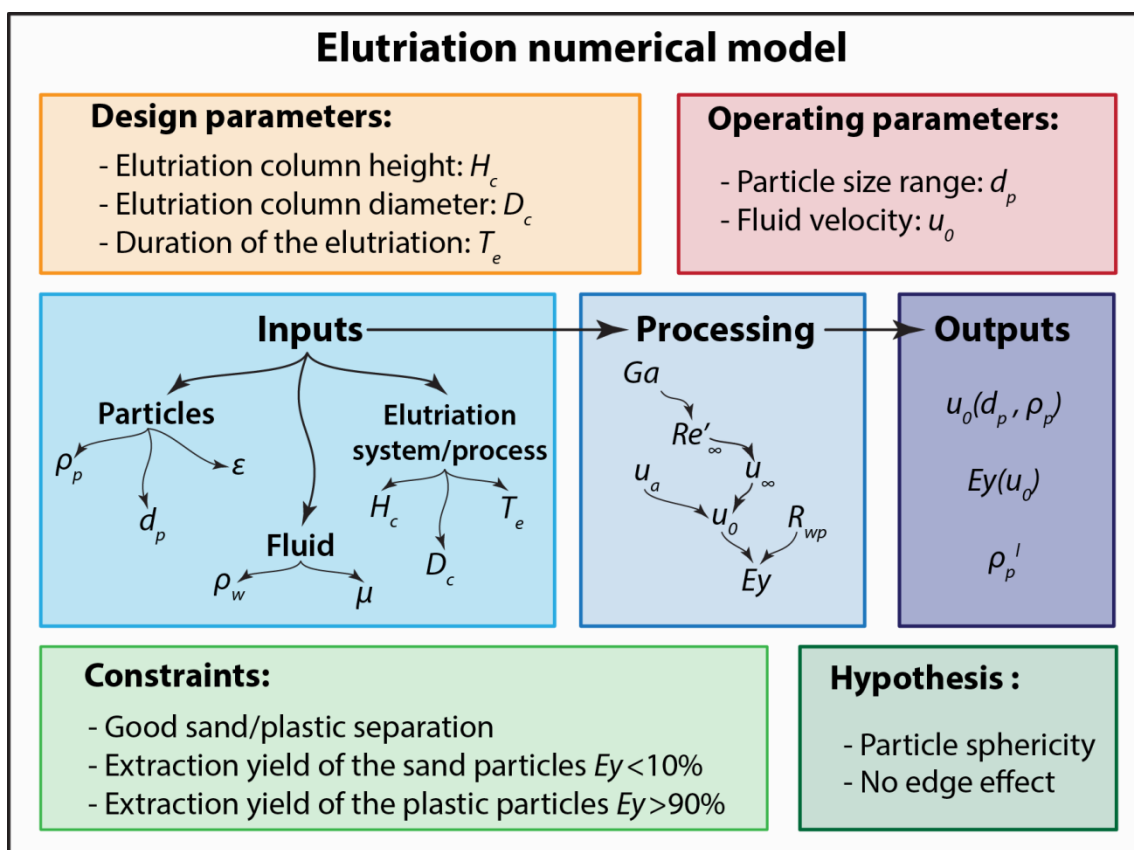


Fig. 1. Conceptual representation of the numerical model.

The elutriation system is based on three main design parameters: the column diameter and height, and the duration of the elutriation. Two operating parameters are used to ensure a good elutriation: the particle size range and the fluid velocity. From the particle, fluid and elutriation system characteristics, the model allows to calculate the most adapted fluid velocities (u_0) and the corresponding extraction yields (Ey). The quality of the numerical model is judged after three constraints. First, a good sand-plastic separation must be predicted. Then, more than 90% of microplastics must be extracted for less than 10% of sand recovery. Lastly, the numerical model is built on two hypotheses: the particles are spherical and there is no edge effect.

Table 2. Model parameters used in the computation.

	Name	Unit	Definition
Particles	m_p	kg	Mass
	ρ_p	kg.m ⁻³	Density
	ρ_p^l	kg.m ⁻³	Density limit
	V_p	m ³	Volume
	d_p	m	Diameter
	d_s	m	Sieve mesh size
	ε	dimensionless	Degree of vacuum of the sediment
Fluid	ρ_w	kg.m ⁻³	Density
	S	g.kg ⁻¹	Salinity
	T	°C	Temperature
	P	Pa	Atmospheric pressure
	μ	Pa.s	Viscosity
Elutriation system and process	H_c	m	Column height
	D_c	m	Column diameter
	T_e	s	Elutriation duration
Characteristic numbers of the fluid flow regime	Ga	dimensionless	Galilei number
	g	m.s ⁻²	Gravitational acceleration
	Re'_∞	dimensionless	Reynolds number
Numerical model velocities	u_∞	m.s ⁻¹	Particle terminal falling velocity
	u_a	m.s ⁻¹	Particle velocity
	$u_{a.s}$	m.s ⁻¹	Particle velocity in the case of a suspension
	u_0	m.s ⁻¹	Fluid velocity
	$u_{0.exp}$	m.s ⁻¹	Fluid velocity use in the experimentation
	$u_{0.s}$	m.s ⁻¹	Fluid velocity in the case of a suspension
	u_0^{100p}	m.s ⁻¹	Lowest fluid velocity which for all the plastic particles are recovered
	u_0^{0s}	m.s ⁻¹	Highest fluid velocity which for neither sand particle is recovered
Extraction yields	Ey	%	Extraction yield
	Ey_{exp}^{dp}	%	Experimental extraction yield data point
	Ey_{mod}^{dp}	%	Modelled extraction yield data point
	Ey_{exp}^{ext}	%	Extrapolated experimental extraction yield
	Ey_{mod}^{ext}	%	Extrapolated extraction yield from the model without or with particle suspension
	$Ey_{mod.s}^{ext}$	%	
	u_m	m.s ⁻¹	Average water velocity
	n	dimensionless	Spread of the velocity range
R_{wp}	dimensionless	Weighted reliability	
w_i	dimensionless	Weight coefficient	

1. Particles

The particle mass (m_p ; kg) is a key parameter for the elutriation modeling. This parameter depends itself on two other particle parameters: the density (ρ_p ; kg.m⁻³) and the volume (V_p ; m³) such as **(Eq. 1)**:

$$m_p = \rho_p V_p \quad (1)$$

The density of plastics varies in a large range from 10 kg.m⁻³ (expandible polystyrene) to 2330 kg.m⁻³ (silicones) (Kedzierski *et al.*, 2017c). Plastics with less density than fresh water (1000 kg.m⁻³) are excluded from the present study. In fact, this kind of polymer, like polypropylene (900-910 kg.m⁻³) or polyethylene (870-970 kg.m⁻³), is floating in the elutriation column and does not require an elutriation treatment. For denser plastics, mixed with the sand at the column bottom, extraction velocities need to be calculated on the basis of the differential density between these two kinds of particles. Firstly, to test the numerical model, the extraction velocities of three tested particles (PA, PVC, quartz) have been calculated for different size ranges based on the measured densities. Secondly, the extraction velocities have been calculated for two specific gravity numbers chosen after the plastic specific gravity classification (Kedzierski *et al.*, 2017c): 1500 and 1800 kg.m⁻³.

The volume of the particle is calculated by considering that it is a sphere **(Eq. 2)**:

$$V_p = \frac{4\pi(0.5d_p)^3}{3} \quad (2)$$

The particle diameter (d_p) is the second key parameter for the model. The particle sizes, obtained after the sieve size mesh and the laser particle size analyzer, are used for the model. The granulometric distributions of the different populations of particles allow calculating the evolution of their extraction yields as a function of the fluid velocity which is then compared to the experimental results. The optimal extraction velocities of the different populations are calculated either from the size meshes or the laser particle size analyzer. The issues are then discussed.

The particle shape factor impacts on the measurement of size and its hydrodynamic behavior in the elutriation column. In this study, as an initial approach, the assumption that the particles are perfectly spherical is made.

The last parameter related to the particles is the degree of vacuum of the sediment (ε , dimensionless). For marine sand its value is generally about 0.35 (Heitor Reis *et al.*, 2010; van Rijn, 2007). In the particular case of the sand used in the experiment, the degree of vacuum measured is $0.34 \pm 7.9.10^{-3}$. This value is used for the model computation.

2. Fluid

The fluid density value (ρ_w ; kg/m³) depends on the fluid salinity (S , g/kg), the fluid temperature (T , °C) and the atmospheric pressure (P ; Pa). In the present case, fresh water is used to extract microplastics and, as a consequence, the salinity parameter is not considered here. Water is a compressible fluid, so its volume and consequently its density vary as a function of the atmospheric pressure. However, based on Kell works (Tanaka *et al.*, 2001), the density variation is in the order of 0.3‰ between 980 and 1040 hPa. Due to these very slight variations, this correction is neglected in the calculations. The water temperature is the last parameter which influences the water density. The evolution of the water (Standard Mean Ocean Water, SMOW) density at 1013.25 hPa is given by the Thiesen's equation (Tanaka *et al.*, 2001) (**Eq. 3**):

$$\rho_w = a_5 \left[1 - \frac{(T+a_1)^2 (T+a_2)}{a_3(T+a_4)} \right] \quad (3)$$

With:

$$a_1 = -3.983\ 035 \pm 0.000\ 67, \text{ °C};$$

$$a_2 = 301.797, \text{ °C};$$

$$a_3 = 522\ 528.9, \text{ °C}^2;$$

$$a_4 = 69.348\ 81, \text{ °C}^2 ;$$

$$a_5 = 999.974\ 950 \pm 0,000\ 84 \text{ kg.m}^{-3};$$

$$T = [0 - 40], \text{ temperature, °C.}$$

Without a temperature control system, the thermal heating of the elutriation system pump during the experiment causes a water temperature rise of about ten degrees in one hour and consequently decreases the water density. Thus, a temperature increase from 15 to 30°C leads to decrease the water density from 999.1 to 995.6 kg.m⁻³ (Tanaka *et al.*, 2001).

If the water temperature has a limited, but significant influence on water density, this parameter has an important impact on the fluid viscosity (μ ; Pa.s). This parameter describes the flow resistance of a fluid. Thus, the higher the viscosity, the higher the particle recovery is. The evolution of the viscosity as a function of the water temperature (T , °C) is given by the following expression (**Eq. 4**):

$$\mu = \frac{1.78}{1+0.0337T+0.000221T^2} \quad (4)$$

From this equation, the water viscosity decreases with the temperature. Thus at 15°C the viscosity is 1.1.10⁻³ Pa.s and at 30°C, 8.1.10⁻⁴ Pa.s.

These changes of the extraction fluid in terms of density and viscosity as a function of the water temperature modify the capability of the elutriation column to extract microplastics. As consequence, the water used for the experiment is thermostatically controlled at 20°C and, in these conditions, the density and viscosity values used in the equations are constant with respectively: 998.2 kg.m⁻³ and 1.00.10⁻³ Pa.s.

3. Elutriation system and process

Two characteristics need to be considered for the modeling: the diameter (D_c) and the height (H_c) of the column. The column diameter influences the lateral homogeneity of the fluid velocity in the column. In fact, the fluid velocity decreased close to the column edge due to the water/column frictions and is increased in the center of column. To simplify the calculations, a negligible edge effect is hypothesized in this study. From the column height ($H_c=1.86$ m) and the duration of the elutriation ($T_e=300$ s), the particle velocity (u_a ; m.s⁻¹) is calculated (see 2.3.2).

C. Processing

1. Characteristic numbers of the fluid flow regime

The Galilei and the Reynolds numbers are two dimensionless numbers used in fluid mechanics which describe the fluid behavior. The Galilei number (Ga , dimensionless) is the ratio between the particle buoyancy and inertia forces upon the viscosity force of the fluid. This dimensionless number is independent from the fluid velocity and is expressed as (Eq. 5):

$$Ga(d_p, \rho_p) = \frac{d_p^3 \rho_w (\rho_p - \rho_w) g}{\mu^2} \quad (5)$$

With g , the gravitational acceleration in m.s⁻².

The Reynolds number (Re'_∞ , dimensionless) is proportional to the inertial force and the viscous force exerted by the fluid on the particle. It characterizes the fluid flow regime (laminar, intermediate and turbulent). At the maximum of fluidization, the Reynolds number can be calculated, from the Galilei number, based on the following equation (Richardson *et al.*, 2008) (Eq. 6):

$$Re'_\infty(Ga) = (2,33Ga^{0.018} - 1,53Ga^{-0.016})^{13.3} \quad (6)$$

2. Calculations of the numerical model velocities

When the balance of forces on the particles is null, the water velocity compensates the particle terminal falling velocity (u_∞ ; m.s⁻¹) and therefore, this later is in equilibrium in the fluid. Knowing the Reynolds number and the particle diameter, the terminal falling velocity of the particle is calculated with the following expression (Richardson *et al.*, 2008) (Eq. 7):

$$u_\infty(Re'_\infty, d_p) = \frac{\mu Re'_\infty}{d_p \rho_w} \quad (7)$$

To elutriate the particles, the fluid velocity needs to be higher than the terminal falling velocity. This particle velocity (u_a ; m.s^{-1}) is calculated based on the duration of the elutriation and the height of the column (H_c) used for the experimentation such as (Eq. 8):

$$\mathbf{u}_a = \frac{H_c}{T_e} = 6.2 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1} \quad (8)$$

The fluid velocity (u_0 ; m.s^{-1}) corresponds to the sum of the terminal falling velocity of the particle (u_∞) and the particle velocity (u_a) (Fig. 2) such as (Eq. 9):

$$\mathbf{u}_0(\mathbf{u}_\infty) = \mathbf{u}_\infty + \mathbf{u}_a \quad (9)$$

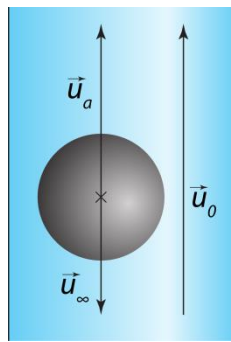


Fig. 2. The fluid velocity (u_0) is the sum of the terminal falling velocity of the particle (u_∞) and the particle velocity (u_a).

If $u_0 = u_\infty$ then the particle is in equilibrium in the column and each increment of u_0 will increase u_a .

Due to potential particle suspension during the filling phase the particles have to cover in 300s a shortest distance. This implies that the experimental u_a will be lower than the calculated and thus, the u_0 calculated will be overestimated as compared to the value experimentally measured. To take into account the suspension, it is proposed that the particle velocity ($u_{a,s}$; m.s^{-1}) will be determined as follows (Eq. 10):

$$\mathbf{u}_{a,s}(\mathbf{u}_0) = \mathbf{u}_a \frac{u_0 - u_\infty}{u_0^{100} - u_\infty} \quad (10)$$

For u_0 the fluid velocity in the range $[u_\infty, u_0^{100}]$ and u_0^{100} the lowest fluid velocity where the largest particles of the population is theoretically recovered.

The fluid velocity in the case of the suspension hypothesis ($u_{0,s}$; m.s^{-1}) is given by the following equation (Eq. 11):

$$\mathbf{u}_{0,s}(\mathbf{u}) = \mathbf{u}_\infty + \mathbf{u}_{a,s} \quad (11)$$

The modelled extraction yield data points (Ey^{dp}_{mod} , %) is calculated on the basis of the granulometric distribution of the different particle populations and on the u_0 or the $u_{0,s}$ calculated as a function of the particle size and density.

3. Extraction yield curves

To compare experimental and modelled extraction yield data points (Ey^{dp}), each fitted curved needs to be calculated. The experimental results of the evolution of the extraction yield (Ey^{dp}_{exp}) as a function of the water velocity (u_0 ; $m.s^{-1}$) show a sigmoid distribution (Kedzierski *et al.*, 2016). This data point distribution can be easily fitted from the following equation adapted from the Rosin-Ramler equation (**Eq. 12**):

$$Ey^{ext}(u_0) = (1 - e^{-(u_0/u_m)^n}). 100 \quad (12)$$

With:

- Ey^{ext} : extrapolated extraction yield (%);
- u_0 : water velocity ($m.s^{-1}$);
- u_m : mean water velocity in the range [0,0.133] ($m.s^{-1}$);
- n : measure of the spread of the fluid velocity (dimensionless) as (**Eq. 13**):

$$n \propto \frac{1}{\Delta(u)} = \frac{1}{u_0^{100} - u_\infty} \quad (13)$$

Consequently, when n increases the spread of the fluid velocity decreases. In the present case n varies in the range [1-10].

To determine the combination of parameters corresponding to the best fitting curve, the different combinations of parameter values are tested. The best fitting is then determined with the weighted reliability factor (R_{wp}). Based on this factor, Ey^{ext} and Ey^{dp} are compared as (**Eq. 14**):

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^j w_i (Ey_i^{dp} - Ey_i^{ext})^2}{\sum_{i=1}^j w_i (Ey_i^{dp})^2}} \quad (14)$$

The i index varies from 1 and the number of extraction yields data (j). The w_i parameter is the weight coefficient of the experimental extraction yield data point i (Ey_i^{dp}). If $Ey_i^{dp} \leq 10\%$ or $Ey_i^{dp} \geq 90\%$, then $w_i=1$ else $w_i=0.01$. This variation of the weight coefficient as a function of experimental extraction yield allows fitting more precisely the data points of the beginning of the sand recovery and the end of the plastic recovery.

Finally, the combination of u_m and n parameters with the lowest R_{wp} is selected. The coefficient of determination (R^2) value and the Kolmogorov-Smirnov p -value are calculated to ensure the quality of the fit. These tests are performed in the range of $[u_\infty, u_0^{10}]$ with u_0^{10} the velocity corresponding to a 10% extraction yield for sand particle populations and in the range of $[u_0^{90}, u_0^{100}]$. Based on the u_m and n parameters, the experimental (Ey^{ext}_{exp}) and modeled (Ey^{ext}_{mod}) extraction yield curves are then precisely calculated.

D. Model validation

From the experimental and the modeling of the extraction yield, the model fitness is determined. Then, the quality of an elutriation based on the calculated velocities needs to be assessed.

Experimental and model extraction yield curves have been compared using two statistical tests: the coefficient of determination (R^2) and the Kolmogorov-Smirnov test. These tests have been applied for the part of the sand curves lower than 10% of extraction yield and for plastic values higher than 90%.

Based on the experimental data, the aim of the tests is to check if the calculated extraction velocities allow extracting more than 90% of the plastic particles for less than 10% of sand. Two cases are considered here. For the first one, based on the granulometric distribution of the plastic particles, velocities corresponding to a theoretical 100% plastic extraction yield are calculated as $f(Ey_{mod}^{ext})=u_0^{100p}$ with $Ey_{mod}^{ext}=100\%$. The experimental extraction yields are then determined as $f(u_0^{100p})=Ey_{exp}$. For the second one, the fluid velocity required to extract the smallest sand particle (u_0^{0s}) of each size range is calculated. The corresponding experimental extraction yields are then determined.

E. Terminal falling velocities for two general cases and density limits

The aim is here to check for each sieve size range if, for two densities corresponding to medium dense (1500 kg.m^{-3}) and dense (1800 kg.m^{-3}) plastics (Kedzierski *et al.*, 2017c), the terminal falling velocity of the smallest sand particle ($u_{\infty}^{s.s.}$; m.s^{-1}) is higher than terminal falling velocity of the biggest plastic particle ($u_{\infty}^{b.p.}$; m.s^{-1}) or not. In the first case ($u_{\infty}^{s.s.} > u_{\infty}^{b.p.}$), the elutriation protocol is efficient, otherwise if $u_{\infty}^{s.s.} < u_{\infty}^{b.p.}$ the extraction process is more difficult (high sand recovery). From this, it is possible to define the notion of “density limit” as the maximum theoretical plastic density for which a plastic particle can be elutriated with a low concomitant sand extraction. The density limit (ρ_p^l ; kg.m^{-3}) is determined (Eq. 15):

$$u_{\infty}^{s.s.}(\rho_p^l, d_p^{s.s.}) = u_{\infty}^{b.p.}(\rho_p^l, d_p^{b.p.}) \quad (15)$$

An engineering tolerance of 10% has been chosen. Thus, ρ_p^l is reached when (Eq. 16):

$$\frac{u_{\infty}^{b.p.}(\rho_p^l, d_p^{b.p.})}{u_{\infty}^{s.s.}(\rho_p^{s.s.}, d_p^{s.s.})} = 1.1 \quad (16)$$

III. RESULTS

A. From Ey^{dp} to Ey^{ext} : the curves fitting quality

The two statistical tests performed on the extraction yield data points (Ey^{dp}) and the extrapolated extraction yields (Ey^{ext}) show a good fitting quality for all tested the particle population. First, the coefficients of determination (R^2) calculated show values higher than 0.9

and the R^2 mean is equal to 0.98 ± 0.02 . Then the Kolmogorov-Smirnov (K-S) tests are not significant (< 0.05) and the mean p -value of the K-S test is 0.94 ± 0.13 . These results mean that Ey^{dp} to Ey^{ext} are not significantly different. Consequently, the Ey^{ext} curves obtained can be used to determine the model relevancy.

The parameters of the sigmoid equations, the spread of the velocity range (n) and the average water velocity (u_m), are presented in the **Table 3**. The analysis of the results shows two main configurations. In the first one, it can be noticed that $Mod.s < Exp \approx Mod$. This case is observed for the sand population and for the parameter n and for S1, S2, S3, PA2 and PA3 for the parameter u_m . In the second configuration, $Mod.s \approx Exp < Mod$, configuration observed for PA populations (parameter n) and PVC populations for n and u_m . This second configuration can be seen as an indicator of a particle suspension phenomenon during the column filling.

Table 3. Spread of the velocity range (n) and average water velocity (u_m), two parameters of the sigmoid equation.

Two main configurations have been noticed. The first one, where the value of the modelling in the hypothesis of a particle suspension (Mod.s) is lower than the experimental (Exp) and the value of the modelling without suspension (Mod) ($Mod.s < Exp \approx Mod$; configuration "a"), is observed for sand particles. The second one, where $Mod.s \approx Exp < Mod$ (configuration "b") is mainly observed for the PA populations (parameter n) and for the PVC populations (n and u_m). This configuration can be interpreted as an indication of a particle suspension in the column before the elutriation.

Particle population	n			u_m			Configuration	
	Exp.	Mod.	Mod.s	Exp.	Mod.	Mod.s	n	u_m
S4	6.95	2.21	2.04	0.118	0.126	0.121	a	-
S3	5.15	3.39	3.03	0.079	0.090	0.086	a	a
S2	4.77	3.54	2.8	0.034	0.042	0.036	a	a
S1	4.60	3.83	2.41	0.022	0.023	0.017	a	a
PA3	2.8	4.57	3.53	0.031	0.031	0.027	b	a
PA2	2.67	4.09	2.15	0.020	0.018	0.013	b	a
PA1	2.34	5.53	1.59	0.009	0.011	0.005	b	-
PVC2	2.39	6.42	2.81	0.010	0.013	0.010	b	b
PVC1	1.55	8.28	2.54	0.007	0.01	0.006	b	b

B. Ey^{ext} curves

For sand particles, if the S1 extrapolated extraction yield from the model (Ey^{ext}_{mod}) shows few differences from the extrapolated experimental extraction yield (Ey^{ext}_{exp}), the variations are more important for the other particle size ranges (**Fig. 3**). For S2, if the experimental extraction yield is well fitted at the beginning of the recovery, it tends to differ from the theoretical curves after 50-70% of sand extraction. The differences between distributions increase for S3 and S4. In fact, for S3, the differences, in the order of 5% at the beginning of the curves, are more important (until about 20%) in the third part of curves. In the case of S4, the theoretical extraction begins far before the experimental extraction and the distribution of the Ey^{ext}_{exp} curve is very different from the Ey^{ext}_{exp} curve. In all these particle populations, the Ey^{ext}_{exp} and $Ey^{ext}_{mod.s}$ curves are different.

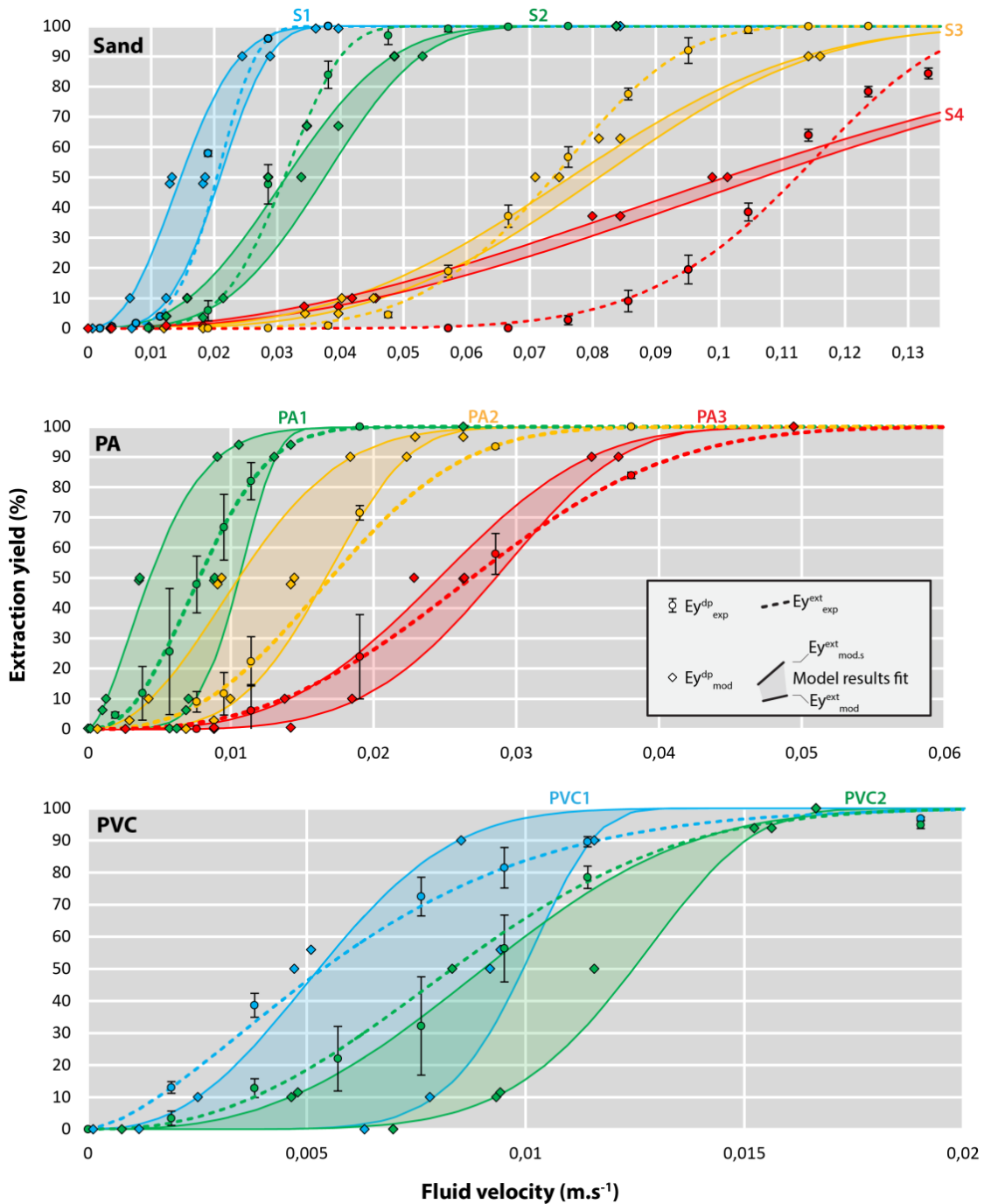


Fig. 3. Evolution of the extraction yield (Ey) as a function of the fluid velocity for three kinds of particles (Sand, PA and PVC) and different size ranges.

Based on the experimental extraction yield data point (Ey^{dp}_{exp} ; circles) and the modelled extraction yield data point (Ey^{dp}_{mod} ; diamonds), the corresponding Ey^{ext} curves have been calculated with Rosin-Ramler equation. The Ey^{ext}_{exp} (dashed lines) and the Ey^{ext}_{mod} (solid lines) curve comparison shows in most case significant differences in terms of recovery pattern. Nevertheless, these differences are low (<10%) at the beginning of the sand recovery and at the end of the plastic extraction. It should be noticed that, for plastic particle populations, Ey^{dp}_{exp} is generally closer to Ey^{ext}_{mod} than Ey^{dp}_{mod} , another indication of particle suspension phenomenon before the elutriation step.

For polyamide particles, PA1 Ey^{ext}_{exp} curve is on the range of values calculated by the model, between the extrapolated extraction yield from the model with particle suspension ($Ey^{ext}_{mod.s}$) and the extrapolated extraction yield from the model without particle suspension (Ey^{ext}_{mod}). For PA2, if the beginning of the Ey^{ext}_{exp} is in the range of values calculated by Ey^{ext}_{mod} , differences in the order of 10% appear in the last third of the extraction. Ey^{ext}_{exp} values are higher than $Ey^{ext}_{mod.s}$. Finally, for PA3, Ey^{ext}_{exp} are similar to the values $Ey^{ext}_{mod.s}$ for the first two third of the extraction. Differences appear later, in the last third of the extraction, where experimental values are 10% inferior to Ey^{ext}_{mod} values.

For the two PVC particle populations, the $Ey^{ext}_{mod.s}$ and Ey^{ext}_{exp} distributions are relatively similar. For PVC1, $Ey^{ext}_{mod.s}$ begins slightly later than Ey^{ext}_{exp} and is ending earlier. In the case of $Ey^{ext}_{mod.s}$, differences of 10% can be observed at the end of the curves. For PVC2, the Ey^{ext}_{exp} curve is well predicted by $Ey^{ext}_{mod.s}$.

C. Statistical tests

The comparison, for the different particle populations, of the experimental and modeled curves shows that the R^2 values vary in a range from 0.78 to 1.00 (**Table 4**). Therefore, the experimental variances are relatively well predicted by the model. However, the results of the Kolmogorov-Smirnov tests show in most cases that the curves are significantly different (<0.001). This means that the model does not allow predicting accurately the experimental extraction yield pattern.

It should be noticed that, for the sand populations, the R^2 is generally higher when Ey^{ext}_{exp} and Ey^{ext}_{mod} curves are compared than Ey^{ext}_{exp} and $Ey^{ext}_{mod.s}$ curves. The opposite is observed for the plastic populations. In most cases, the p -value of the Kolmogorov-Smirnov tests shows similar results. This can be interpreted as another sign of a particle suspension for the plastic population during the filling step.

Table 4. Coefficient of determination and Kolmogorov-Smirnov p -value from the comparison of experimental and modeled extraction yield curves.

If an important proportion (between 0.78 to 0.99) of the experimental variance is predictable by the model, the Kolmogorov-Smirnov test shows that in most cases the curve distributions are significantly different (<0.001). Three cases can be defined (a) The experimental extraction yield curve (Ey^{ext}_{exp}) is closed to the extraction yield curve from the model (Ey^{ext}_{mod}) (b) Ey^{ext}_{exp} curve is closed to $Ey^{ext}_{mod.s}$ curve (c) undetermined.

Particle population	R^2		Kolmogov-Smirnov test (p -value)		Cases	
	Ey^{ext}_{exp} and Ey^{ext}_{mod}	Ey^{ext}_{exp} and $Ey^{ext}_{mod.s}$	Ey^{ext}_{exp} and Ey^{ext}_{mod}	Ey^{ext}_{exp} and $Ey^{ext}_{mod.s}$	R^2	K-S (p -value)
S4	0.78	0.76	$<2.2.10^{-16}$	$<2.2.10^{-16}$	a	c
S3	0.97	0.95	$8.0.10^{-11}$	$<2.2.10^{-16}$	a	a
S2	0.99	0.95	0.16	$3.9.10^{-12}$	a	a
S1	0.99	0.92	0.46	$<2.2.10^{-16}$	a	a
PA3	0.93	0.95	$<2.2.10^{-16}$	$<2.2.10^{-16}$	b	c
PA2	0.92	0.94	$<2.2.10^{-16}$	$<2.2.10^{-16}$	b	c
PA1	0.93	0.98	$5.9.10^{-8}$	$2.8.10^{-4}$	b	b
PVC2	0.93	1.00	$3.6.10^{-6}$	$1.5.10^{-3}$	b	b
PVC1	0.88	0.91	$5.7.10^{-11}$	$<2.2.10^{-16}$	b	a

D. Sand and plastic Ey^{ext}_{exp} calculated after the optimal fluid velocity

The lowest fluid velocity value which allows recovering all the plastic particles (u_0^{100p}) is calculated from the granulometric distribution of the plastic particle population, the results show that the extrapolated experimental extraction yield (Ey^{ext}_{exp}) of plastic particles is higher than 90% for a sand recovery lower than 10% in all cases (**Table 5**). In this context, the mean plastic extraction is $96.5 \pm 1.6\%$ for $3.4 \pm 3.6\%$ of sand recovery. The last fluid velocity without any recovered sand particles (u_0^{0s}) is calculated from the mesh size of the sieve, the mean plastic extraction is very similar with $96.1 \pm 7.7\%$ for $4.9 \pm 2.7\%$ of sand recovery. However, in the case of PVC1, Ey^{ext}_{exp} is lower with 82.3%.

Table 5. Fluid velocity (u_0) and experimental extraction yield (Ey^{ext}_{exp}).

The lowest fluid velocity allowing the extraction of all the plastic population (u_0^{100p}) is calculated with the numerical model from the granulometric distribution and from the mesh size of the sieves. Based on u_0 , the experimental extraction yield (Ey^{ext}_{exp}) is determined for the plastic and the corresponding sand populations. The results show that, in most cases, the extraction velocities calculated by the model allows recovering more than 90% of plastic for less than 10% of sand. The only exception is for PVC1 when the model runs with the sieve mesh size. In fact, only 82.3% of PVC can be extracted with the last fluid velocity without any recovered sand particles (u_0^{0s}).

Plastic	Sand	Based on the granulometric distribution			Based on the mesh size of the sieves		
		u_0^{100p} (m.s ⁻¹)	Plastic (Ey^{ext}_{exp} ; %)	Sand (Ey^{ext}_{exp} ; %)	u_0^{0s} (m.s ⁻¹)	Plastic (Ey^{ext}_{exp} ; %)	Sand (Ey^{ext}_{exp} ; %)
PA3	S4	0.0482	97.2	0.2	0.0844	100.0	9.1
PA2	S3	0.0299	95.6	0.7	0.0397	99.9	2.8
PA1	S2	0.0164	98.1	3.2	0.0182	99.4	5.2
PVC2	S2	0.0168	97.6	3.6	0.0182	98.9	5.2
PVC1	S1	0.0133	94.1	9.2	0.0097	82.3	2.2

E. Density limit

For medium dense plastics, the extraction velocity of the smallest sand particle is higher than that of the largest plastic particle ($u_{ext}^{s.s} > u_{ext}^{b.p}$), except for the size range [63-125] μm (Table 6). For dense plastics, the extraction velocity of the smallest sand particle is lower than that of the largest plastic particle ($u_{ext}^{s.s} < u_{ext}^{b.p}$). These results show that, with the actual protocol, the density limit (ρ_p^l) is between 1400 and 1800 kg.m^{-3} . By calculation, the lowest ρ_p^l value is about 1450-1500 kg.m^{-3} , reached for the size range [63-125] μm .

Table 6. Ratio of the terminal falling velocity of the largest microplastic ($u_{\infty}^{b.p.}$) and the smallest particle of sand ($u_{\infty}^{s.s.}$) for a given particle population.

Two plastic densities (1500 and 1800 kg.m^{-3}) are tested here. The results show that the ratio is higher than 1.1 (“*”) for [63-125] μm size in the first case and for all size ranges in the second one. This implies that the actual elutriation process will be less efficient for these plastic densities.

d_p range (μm)	$u_{\infty}^{s.s.}$ (m.s ⁻¹)	Medium dense plastic (1500 kg.m^{-3})		Dense plastic (1800 kg.m^{-3})	
		$u_{\infty}^{b.p.}$ (m.s ⁻¹)	$u_{\infty}^{b.p.}/u_{\infty}^{s.s.}$	$u_{\infty}^{b.p.}$ (m.s ⁻¹)	$u_{\infty}^{b.p.}/u_{\infty}^{s.s.}$
[1000-2000]	0.1587	0.1392	0.88	0.1859	1.17*
[500-1000]	0.0782	0.0722	0.92	0.0989	1.27*
[250-500]	0.0335	0.0330	0.98	0.0466	1.39*
[125-250]	0.0120	0.0128	1.07	0.0189	1.57*
[63-125]	0.0034	0.0041	1.18*	0.0063	1.83*

IV. DISCUSSION

Based on the results of the present study, it has been shown that the numerical model leads to the determination of the fluid velocities corresponding to more than 90% of plastic extraction for less than 10% of sand recovery. Thus, despite differences between model results and experimental data, the gap is sufficiently low (less than 10%), at the beginning and at the end of the particle recoveries, to calculate the optimal fluid velocities. It should be noticed that the velocities calculated by the model are very similar to the optimal fluid velocities (**Fig. 4**) experimentally determined by Kedzierski and colleagues (Kedzierski *et al.*, 2016). From these findings the numerical model can be used alternatively to the experiment for predicting the optimal fluid velocity for a given particle population.

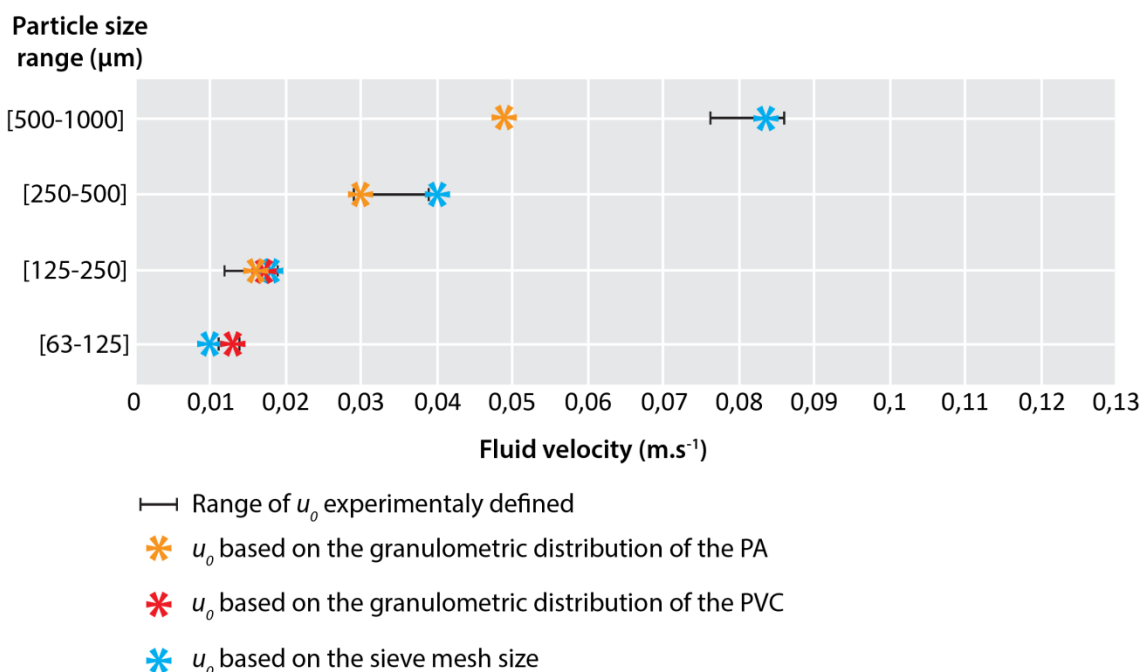


Fig. 4. Comparison of the optimal velocities measured experimentally and those calculated with numerical model.

The fluid velocities calculated by the numerical model are in agreement with the optimal velocities previously defined (Kedzierski et al., 2016).

The calculations can be based on both the granulometric distribution and the mesh sieve sizes. Nevertheless, for PVC1, the extrapolated experimental extraction yield (Ey^{ext}_{exp}) is under 90% when the sieve size mesh is used. This result can be explained by the fact that the fluid velocity range, allowing extracting microplastic without sand, is very narrow. As a consequence, a slight change in terms of velocity impacts greatly the extraction rates of sand and plastics. Moreover, for this size range, the particle velocity (u_a) is 1.8 time higher than the particle terminal falling velocity (u_{∞}) of the sand. This means that a large part of the sand particles is suspended in the column due to the imposed particle velocity. This makes the elutriation more difficult within this size range. In return, if u_a is decreased, the elutriation duration will greatly increase with the actual elutriation column which means that the column

height needs to be decreased. From these points, it is possible that the column height could be inadequate for the low particle size range which implies technical changes in the elutriation systems. Furthermore, the [63-125] μm size range has a density limit relatively low, between 1450 to 1500 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, and close to the density of the PVC used for the experiment (1390 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$). This low difference between the particle density and the density limit increases the risk that, in presence of poorly sorted particles with a size range higher than the upper sieve size, the fluid velocity necessary to extract the smallest sand particle ($u_0^{s,s}$) can be below the fluid velocity necessary to extract the largest plastic particle ($u_0^{b,p}$) which implies a lower elutriation quality. An increase of the density limit can also be considered to address this problem.

The use of the granulometric distribution could be, in some cases, equally problematic. In fact, due to the flat shape of some minerals as muscovite, the number of small size particles is probably overestimated by the particle size analyzer. This may explain the significant difference between S4 experimental and theoretical curves. Indeed, for this particle population rich in muscovite, the granulometric distribution determined by particle size analyzer is particularly heterogeneous compared to all other granulometric distribution. This implies that, at the beginning of sand recovery, the calculated velocity is particularly low compared to the experimental fluid velocity. In this case, where fluid velocities calculated from the sieve size ranges and the granulometric distribution are not consistent, it should be preconized to use the more conservative velocity even if the model predicts more than 10% of sand recovery in the aim to ensure a good plastic recovery. Nevertheless, in the case of S4 population, the fluid velocity calculated by the numerical model allows a good plastic extraction and a low sand recovery through granulometric data were used.

The numerical model is based on the hypothesis that particles are spherical. However, this condition is rarely observed. Consequently, the fluid velocity necessary to extract the non-spherical particles can be greatly different than the calculated velocity. This may lead to an uncertainty on the elutriation efficiency if the process is based on the calculated velocity. Nevertheless, it is possible to estimate the capacity of a non-spherical particle to be extracted for a given calculated velocity. In fact, for each size range, there is a limit value of the particle mass beyond which the particles are no longer recovered. This value depends on the particle density and volume. Consequently, for a given density, the volume relies on the shape which controls the particle behavior. A flat particle will be trapped in the sieve if its median axis is higher than the mesh diagonal (**Fig. 5**). This kind of morphology is classically found in the sand particles as micas (muscovite, biotite) but also in plastic particles as flat microplastic fragments (Song *et al.*, 2015a; Wessel *et al.*, 2016b) or paint microplastics (Imhof *et al.*, 2016; Kang *et al.*, 2015; Song *et al.*, 2014). If the volume of the flat particle is lower than that of the calculated sphere, the maximum velocity equation allows predicting that the non-spherical particle will be extracted. This means that a flat microplastic with a density close to the density limit has a high probability to be easily recovered at the calculated velocity. From the equations 5, 6 and 7, it can be also predicted that, for the extracting velocity of the sphere, flat particles with a higher density will be extracted as muscovite for example. Thus, for mica rich sands, the amount of minerals recovered after elutriation is always higher than predicted by

the model, implying the use of a floatation step in dense solution to refine the separation (Kedzierski *et al.*, 2017c). On the other hand, a tubular-shaped particle with a cylindrical section will be trapped in the sieve if the median and the minor axes are larger than the sieve mesh value. In the case of fiber microplastics (Doyle *et al.*, 2011; Murray & Cowie, 2011; Yu *et al.*, 2016b), it should be noticed that the major axis is generally significantly larger than the two other ones and consequently, the volume of the fibers could be larger than that calculated for a spherical particle. In this particular case, if the fluid velocity is calculated from the sphere hypothesis and if the particle has a very elongated shape with a density similar to the density limit, then a part of the fibers will be not extracted. However, in the absence of one of these two conditions, the fibers will be easily recovered. For example, aggregates of microplastic fibers have been observed with sphere shape morphologies similar to a ball of wool (Watts *et al.*, 2015; Wesch *et al.*, 2016; Zhao *et al.*, 2016). In this case, the extraction is easier due to the “ball” shape of microplastics and will be easily extracted at the predicting velocity of the model or before as a function of the “ball” density. The density of the fibers corresponds to those of medium dense plastics (Dris *et al.*, 2016; Mathalon & Hill, 2014). These densities (between 1000 to 1500 kg.m⁻³) are close to the density limit (1450-1500 kg.m⁻³) which means that the fibers may not be extracted with the actual elutriation protocol. Changes in the sieving protocol need to be considered to push back the density limit beyond 1800 kg.m⁻³ and ensure a good extraction of the microplastic fibers. On the broader front, the actual density limit corresponds to an extraction capacity of 70 to 75% of the plastic products in Europe (Kedzierski *et al.*, 2017c). If the density limit is increased to 1850-1900 kg.m⁻³, more than 98% of the plastic products in Europe will be extracted.

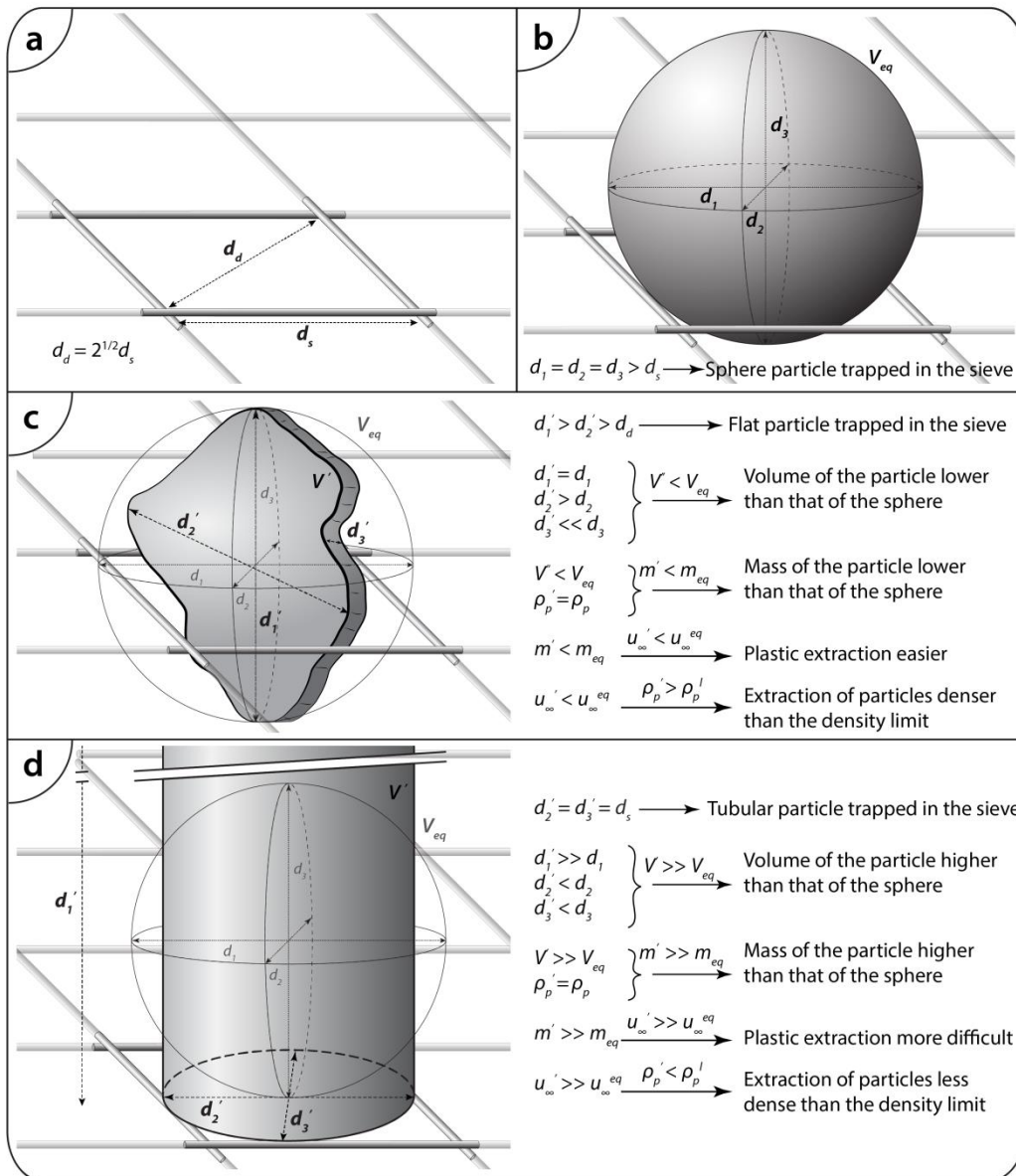


Fig. 5. Impact of the particle shape on the elutriation process.

a) The mesh size (d_s) and the diagonal of the mesh (d_d) are the two parameters of the sieve which need to be considered for the fluid velocity calculations. b) The numerical model is based on the hypothesis that the elutriated particles are spherical. Based on the particle density, the fluid velocity is calculated, for example, for the smallest spherical particle retained in the sieve. However, the shape of the elutriated particles frequently differs from the sphericity. Despite this difference, it is possible to determine whether the particles will be extracted. c) For example, in the case of a flat particle with a lower volume (V') than the sphere volume (V_{eq}) and with the same density, the hydrodynamic equations allow predicting that the extraction will be effective to a lower velocity than the calculated velocity (based on the hypothesis of a sphere particle). It also means that it is possible to extract particles denser than the sphere density or with a larger size than sphere if there are some oversized particles. d) Tubular shape particles, due to their morphology, have greater likelihood to pass through the sieve mesh. In this case, they will be trapped in a sieve with a size mesh much lower than the major axis of the particle (d'_1). If the volume of the tubular particle is considerably larger than the sphere volume then its extraction could be more difficult.

The particle suspension during the column filling step is another limit of the actual system. To be elutriated, the sample is first placed at the bottom of the empty column. When the column is then filled with water, and if the fluid velocity is too important, a particle suspension can occur. Two cases shall be considered. The first one corresponds to a test of the elutriation column as defined by Kedzierski and colleagues (Kedzierski *et al.*, 2016). In fact, in the case where monogenic particles are used to determine the extraction yield as a function of the fluid velocity, the water filling velocity of the column needs to be lower than the final falling velocity of the smallest particle. In fact, the particle suspension during the column filling shortens the distance to the top of the column and allows extractions to fluid velocities lower than for non-suspended particles. A suspension effect before the experimentation is a probable explanation for the experimental plastic particle behavior and the results of the numerical model support this hypothesis. This implies that the filling velocities as a function of the particle population need to be calculated to avoid this artefact. In the opposite to a test of the elutriation column, in the case of a sample elutriation the aim is to separate particles as a function of their density. For a good separation, the sand particle must not be suspended in the column during the filling step while, at the same time, the presence of microplastic in suspension in the column has no impact on the extraction quality. Consequently, in this case, the filling velocity needs to be calculated as a function of the smallest sand particle.

V. CONCLUSION

For a given particle population, the determination of the most appropriate elutriation velocity allowing to extract microplastics as much as possible without sand is a scientific and technical issue. The numerical model developed in the present study has shown its capacity to determine the fluid velocity the most adapted to the particle population. Thus, these calculated fluid velocities correspond to experimental fluid velocities allowing the extraction of more than 90% of the tested microplastics for less than 10% of sand. The results also show that the model can help to improve the design and the functioning of the elutriation system. Thus, to limit the sand suspension during the elutriation, the u_a needs to be adapted to the particle size. These changes in the calculated u_a will also influence the set of column height. The column design might be also influenced, through the column diameter parameter, by the calculation of the edge effect neglected in the present study. A dimensioning of the column diameter has been first proposed by Zhu (Zhu, 2015). Nevertheless, some research are needed to precise the relation between particle size, column diameter and elutriation efficiency. In return, the column diameter will influence the sample volume which can be elutriated and the water volume necessary to realize the elutriation. The hypothesis on the particle sphericity can also be modified to better take into account the specificity of particles like muscovite or microplastic fibers. The density limit is slightly too low and it could be interesting to increase it up to 1800 kg.m^{-3} . The numerical model can help to determine the protocol conditions necessary to achieve this objective. The results have also shown the detrimental effect of particle suspension during the column filling step. From the numerical model, water filling velocities adapted to the particle population and the interest of the elutriation (test of particle separation or plastic extraction) need to be calculated. Finally, when contaminated sand is sampled, some data necessary to calculate the fluid velocity, as the plastic density, are not

known *a priori*. Nevertheless, the model could be used even so these extraction parameters are not initially known.

Acknowledgements

The authors thank the SERPBIO association for financial support.

VI. REFERENCES

Les références bibliographiques de cet article sont disponibles en fin de manuscrit ("Références bibliographiques", p.228).

CHAPITRE 6 - APERÇU DE LA NOUVELLE GENERATION DE SYSTEME D'ELUTRIATION

RÉSUMÉ DE L'ÉTUDE

La confrontation des résultats du modèle et des résultats expérimentaux a montré que certains aspects du dimensionnement du système d'élutriation ainsi que du protocole d'élutriation pourraient être améliorés. Quatre limites ont particulièrement été mises en évidence. C'est tout d'abord la densité limite, c'est-à-dire la densité maximum des plastiques pouvant être extraits par le processus actuel, qui s'avère un peu trop basse au regard de la gamme de densité du plasticome (Kedzierski *et al.*, 2017c). Ensuite, la vitesse de remontée des particules de plastique, trop lente pour les classes de taille de grands microplastiques et trop grande pour les classes de petits microplastiques, pourrait être plus adaptée. La taille de la colonne d'élutriation pourrait également être réduite pour les plus petits microplastiques dont la vitesse de remontée est très lente et pour lesquels le temps d'extraction est susceptible d'être très important. Enfin, la vitesse de remplissage de la colonne doit être déterminée afin d'éviter les phénomènes de suspension.

Le but principal de cette étude est donc de proposer des ajustements du protocole d'élutriation et un dimensionnement nouveau du système d'élutriation.

Le modèle numérique est basé sur la même série d'équations d'hydrodynamique des fluides que dans le chapitre 5 avec seulement quelques variations (**Fig. 53**). Différentes contraintes, par exemple sur le temps nécessaire pour réaliser l'élutriation ou encore sur la taille de la colonne, ont été imposées pour permettre une utilisation efficace de celle-ci.

Objectif :

Proposer des ajustements du protocole d'élutriation et un dimensionnement plus adapté du système d'élutriation.

Étape :

Modification du modèle numérique

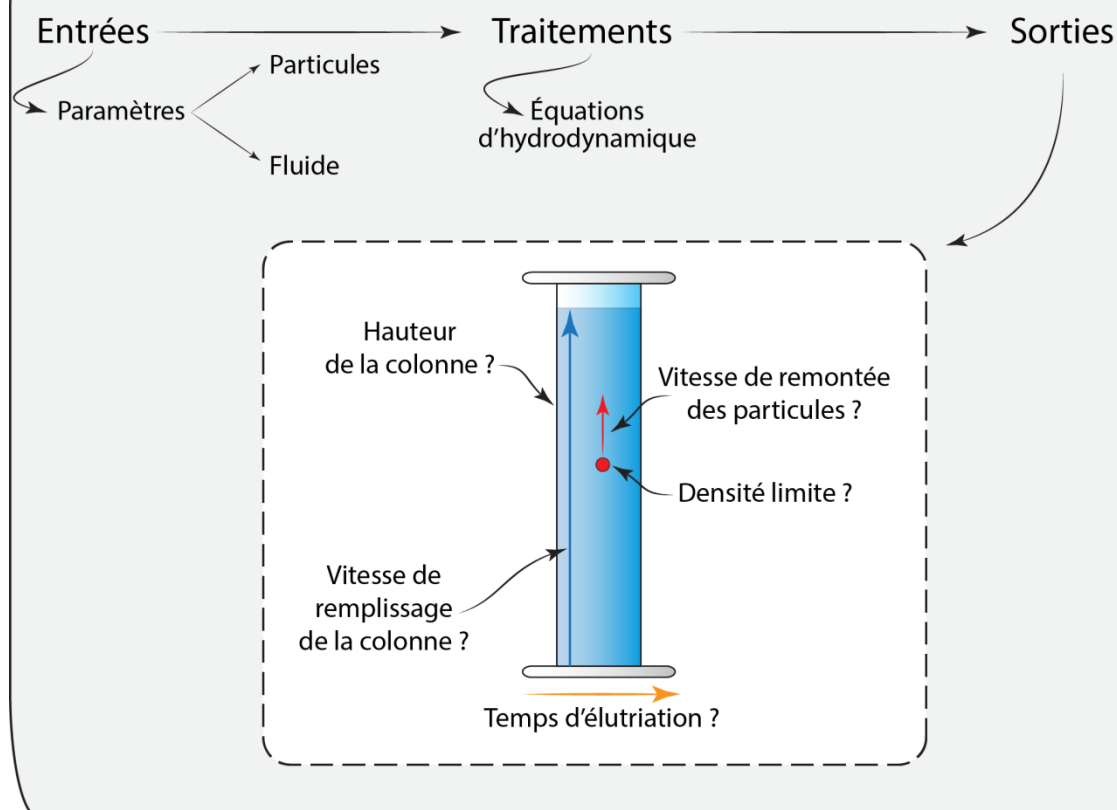


Fig. 53. Objectif et principales étapes du protocole de tests du modèle numérique dans le cas d'ajustements du protocole d'élutriation et d'un dimensionnement nouveau du système d'élutriation.

Les résultats des calculs effectués montrent qu'il est possible d'augmenter la densité limite jusqu'à $1\,800\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ et même un peu au-delà. Ceci permettra d'étudier une très large partie du plasticome présent dans le sable. En contrepartie, de nouvelles sous-populations de particules doivent être ajoutées, ce qui se traduira par un accroissement du temps nécessaire pour traiter l'ensemble. Les calculs effectués pour déterminer l'ajustement optimal des vitesses de remontée des particules permettent de proposer une hauteur de la colonne de 0,50 m lorsque des particules comprises entre 63 et 250 μm sont élutriées. Pour les particules comprises entre 250 μm et 2 cm, la taille initialement proposée de la colonne peut être maintenue. Ainsi, le temps nécessaire pour réaliser l'élutriation peut être conservée dans une gamme comprise entre 60 et 600 secondes. Le remplissage de la colonne d'élutriation prend également un peu de temps si l'on veut éviter de mettre en suspension les particules. En fonction des particules testées, ce temps est compris entre 10 et 1 000 secondes.

MICROPLASTICS ELUTRIATION. PART B: INSIGHT OF THE NEXT GENERATION OF ELUTRIATION SYSTEMS

Mikaël Kedzierski¹, Véronique Le Tilly¹, Patrick Bourseau^{1,2}, Guy César³, Olivier Sire¹, Stéphane Bruzaud^{1*}

¹Université Bretagne Sud, IRDL FRE CNRS 3744, 56100 Lorient, France

²Université de Nantes, CNRS GEPEA UMR 6144, 44602 Saint-Nazaire, France

³SERP BIO, Université Bretagne-Sud, 56321 Lorient, France

*Corresponding author: E-mail address: stephane.bruzaud@univ-ubs.fr

Tel: +33 2 97 87 45 84; fax: +33 2 97 87 45 88

Abstract

Elutriation is an efficient microplastic extraction process. The development of a numerical model has shown the necessity to change some aspects of the actual elutriation protocol design and column dimensioning to increase its efficiency. From these lacks, the study aims to propose new dimensioning data and protocol elements to design a generalist elutriation column. Based on the numerical model, the filling velocity has been calculated as a function of the particle size and density to avoid suspension. The sieving protocol has been adapted to increase the density limit from 1460 to more than 1800 kg.m⁻³. Finally, the durations of the elutriation and the column height have been calculated to improve the control of the particle suspension during the elutriation. These results contribute to the development of the next generation of elutriation system and will accelerate the study of plasticome and plastisphere in the context of sandy sediments.

Keywords

Microplastics, Extraction technics, Sand, Elutriation, Numerical modeling, Elutriation system design

I. INTRODUCTION

Since 1950, the plastic production has exponentially raised (PlasticsEurope, 2013) and simultaneously the plastic pollutions has increased in natural environments. Thus, plastic materials are the most common waste found on beaches (Nerland *et al.*, 2014). The survey of plastic in sediment implies innovative method particularly for the smallest size range generally called microplastics. Particularly, the identification of the chemical nature of these microplastics is a major issue. Some of these methods are very fast but destructive as thermal degradation method (Dumichen *et al.*, 2015; Dumichen *et al.*, 2017). Others, as Raman (Frère *et al.*, 2016; Lenz *et al.*, 2015) or IR spectroscopy (Harrison *et al.*, 2012; Lorenz, 2014; Pimpke *et al.*, 2017) are time consuming but preserves the samples for further analyses. This second class of technics generally implies a sand-plastic separation pretreatment step. Among plastic extraction technics, the most common is based on saturated sodium chloride solution (Qiu *et al.*, 2016; Thompson *et al.*, 2004). Nevertheless, the relatively low density reached by this solution (1200 kg.m^{-3}) is not high enough to extract all the microplastics present in sand (Claessens *et al.*, 2013; Imhof *et al.*, 2012; Kedzierski *et al.*, 2017c; Nuelle *et al.*, 2014). Other dense solutions can be alternatively used, as zinc chloride (Imhof *et al.*, 2012; Liebezeit & Dubaish, 2012), sodium polytungstate (Corcoran *et al.*, 2009; Corcoran *et al.*, 2015) or sodium iodide (Claessens *et al.*, 2013; Dekiff *et al.*, 2014; Kedzierski *et al.*, 2017c) to ensure a very efficient extraction of plastics. However, these salts are very costly. To decrease this cost, different protocols based on two separation steps have been proposed. These technics are generally based on a first step of microplastics concentration and then an extraction step by flotation on a dense solution. Two main methods have been proposed: the elutriation column (Claessens *et al.*, 2013) and the Air-Induced Overflow (AIO) method (Nuelle *et al.*, 2014). For these two methodologies, the use of a dynamic method based on the liquid flow to extract microplastics implies a perfect control of the process. This need is especially important to allow the comparison of the results of these methods which are actually spreading in the scientific community (Naji *et al.*, 2017; Wessel *et al.*, 2016a). In the particular case of the elutriation, this technic have been first developed during the second half of the 20th in the aim to extract living organisms from the sand (Southwood & Henderson, 2000). More recently, the elutriation process has shown its capability to extract microplastics from sand (Claessens *et al.*, 2013; Kedzierski *et al.*, 2016; Zhu, 2015). Nevertheless, the extraction of microplastics is more complex than for living organisms and entails calculating the fluid velocity as a function of the particle and fluid properties (Kedzierski *et al.*, 2016). To facilitate the determination of this fluid velocity an elutriation numerical model has been proposed (Kedzierski *et al.*, 2017a). The results of this later have highlighted some limits linked to the previous choices make on the protocol and the dimensioning of the elutriated system. First, the density limit, the maximum theoretical plastic density which for a plastic particle can be elutriated with a low sand extraction, is slightly too low to ensure a good extraction of all the medium dense plastic. Another problematic element is linked to the water filling velocity of the column before the elutriation. In fact, during the filling, particle suspension event can occurred if the fluid velocity is too important. This may have an important impact on the elutriation process. This filling velocity need to be precisely controlled but none information exists on the optimal water velocity which is, in the same time, sufficiently high to fill the

column as quick as possible and sufficiently low to prevent particle resuspension. Finally, the numerical model has shown that the use of a constant particle velocity is may be not the best way to calculate the optimal fluid velocity and it has been proposed to adapt the water velocity as a function of the particle population size range. However, these protocol changes also imply modifications on the column size and the duration of the elutriation. Furthermore, if the use of the elutriation numerical model is very interesting to increase the elutriation efficiency, using it implies knowing some data such as the maximum density of the microplastics in the contaminated sand sample or the dimension of the particles which are most likely not known *a priori*. The main purpose of the study is to propose new dimensioning data and protocol elements to design a generalist elutriation column which allows an efficient elutriation despite this lack of data. More particularly, we aim to determine: *i*) if it is possible to increase the density limit up to 1800 kg.m^{-3} *ii*) and to adapt the fluid velocity as a function of the particle properties for the column filling and elutriation process steps? *iii*) Finally, we will see the consequences of the consequences of these calculations on the column height and on the elutriation protocol.

II. MATERIAL AND METHODS

A. Elutriation system and process

The aim of the elutriation system is to efficiently separate sand and plastic particles. This system is constitute by four main parts (Kedzierski *et al.*, 2016): *(i)* the storage and filtration system; *(ii)* the injection and flow control system; *(iii)* the elutriation column (1,86 m high); *(iv)* the water temperature control system. The particle population is introduced at the bottom of the empty elutriation column. After the column filling with fresh water through the fixed bed of particles, the water is injected at the needed velocity from the bottom of the column. The lightest particles are transported to the top of the column whereas the heaviest stay at the bottom. Particles with an intermediate mass can be suspended over a more or less important height but without being transported out of the elutriation column. This part of the sample is named the fluidized bed of particles. In the case of a microplastic extraction, the transported particles must be only composed by microplastic whereas the sand grains will only be fixed or suspended in the column. The particle behavior, and consequently the elutriation efficiency, depends on the respective terminal falling velocities of the plastic and sand particles. This terminal falling velocity can be defined as the particle sedimentation velocity in an infinitely diluted medium (when the particle fall without being slowed by other suspended particles). The only way to get an efficient sand-plastic separation is that the terminal falling velocity of the smallest sand particle is higher than that of the coarser microplastic. In fact, in this particular case, the water fluid velocity can be precisely adjusted in the aim to extract all microplastics without any sand particle. The terminal falling velocity of a particle depends on its density and size (assuming that the particles are spherical). In the aim to separate the particles as a function of their density, the size variability of the particles needs to be decreased. The use of a sieve column allows producing, from the initial sample, several populations of particles characterized by smaller size ranges. In the classic protocol, the sieve column used to separate the population composed by six sieves (2mm, 1mm,

500 μm , 250 μm , 125 μm and 63 μm) (Kedzierski *et al.*, 2016). The non-passing fractions of each sieve constitute the different particle populations which are then elutriated. The elutriation of the different particle populations is more efficient than if the whole sample was elutriated all at once (Kedzierski *et al.*, 2016).

The elutriation system can be used in two different purposes. In the first one, the elutriation system is used to determine experimentally the optimal fluid velocity necessary to extract a particle. These kinds of experiments are particularly sensitive to particle suspension during the column filling due to the fact that this phenomenon artificially increases the particle extraction yield (Kedzierski *et al.*, 2017a). In the second one, based on the optimal fluid velocities determined, the microplastics are extracted from a contaminated sample. This second protocol is less sensitive to particle suspension during the column filling (Kedzierski *et al.*, 2017a). Consequently, the column filling velocity needs to be calculated as a function of the elutriation use.

B. Hypothesis and parameters

1. Constraints

To propose a realistic protocol and a column dimensioning which allows efficiently elutriating, from sandy sediment, microplastics in the size range [63-2000] μm and with a density in the range of [1000-1800] kg.m^{-3} some constraints need to be formulated (**Fig. 1**). Firstly, the column height (H_c) needs to be in the range between 0.10 and 2.0 m to be easily handling. Secondly, the elutriation duration neither be too small, to facilitate the handling of the elutriation system, nor too big, to avoid that the elutriation of a particle population becomes too time consuming. Consequently, the range [60 - 600] s is proposed. If these two conditions cannot be obtain in the same time, it can be found a compromise by proposing two different elutriation columns. Then, the elutriation process must allow separating efficiently the sand and plastic particles. This means that the smallest sand and the coarser plastic particles will be separated as far as possible. Last, the particle suspension needs to be control, both during the column filling step, to avoid future bias in the measurements (Kedzierski *et al.*, 2017a), and during the elutriation, to prevent sand extraction or microplastics entrapment in the sand (Claessens *et al.*, 2013; Nuelle *et al.*, 2014).

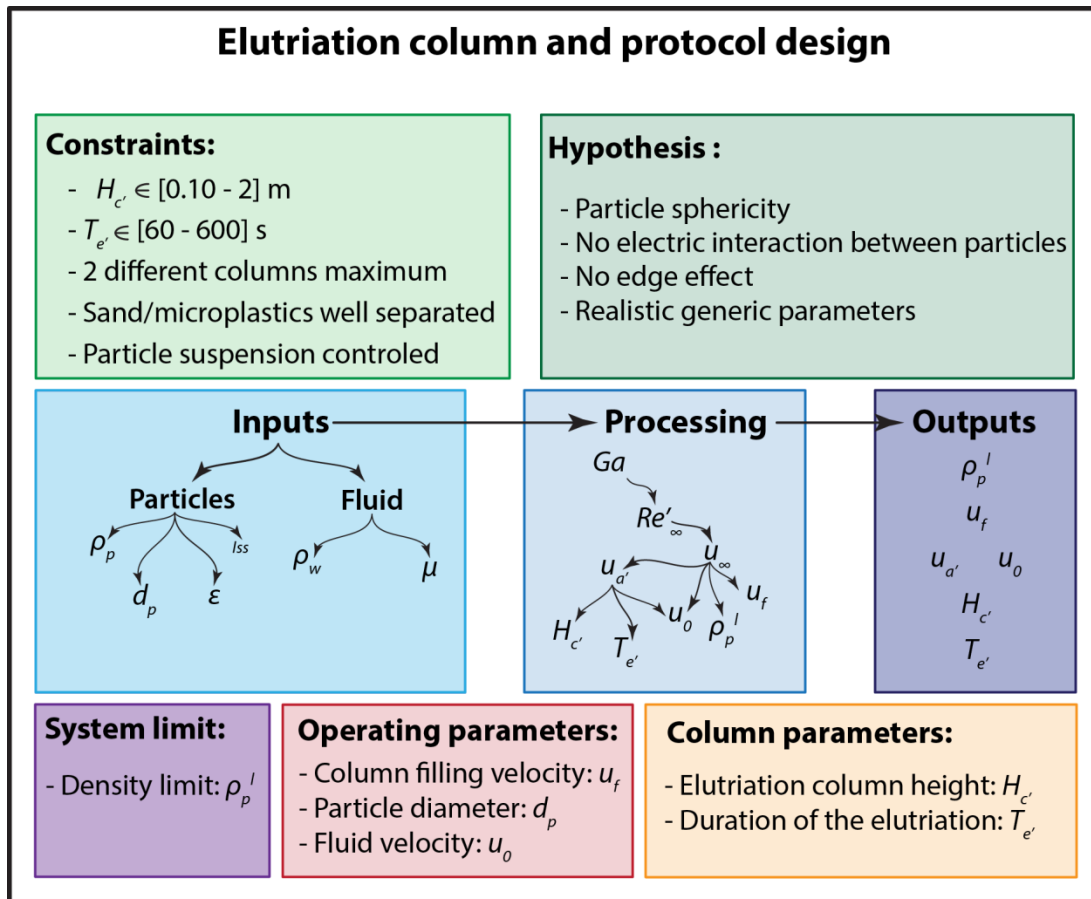


Fig.1. Conceptual representation of the numerical model to determine operating and column parameters.

Based on different hypothesis and constraints defined, the operating parameters, such as the particle velocity, are calculated from the numerical model. From these operating parameters, the column height and the duration of the elutriation are for example determined.

2. Hypothesis

The dimensioning calculations imply making a set of hypothesis. The first one is that the particles (sand grains and microplastics) are sphericals. Then, it is assumed there is no specific electric interaction between the particles. Third, the edge effect is negligible. Last, the generic parameters (particle size and density) are close to the reality (see 2.2.3).

3. Generic parameters

The particle density (ρ_p ; kg.m^{-3}) is an important parameter needed for the model calculations both for plastic and sand particles. The density of plastics varies in a large range from 10 kg.m^{-3} (expansible polystyrene) to 2330 kg.m^{-3} (silicones) (Kedzierski *et al.*, 2017c). To extract all the microplastics present in a sand sample, the maximum microplastic density value needs to be known which is mostly not the case. To fill this gap, two generic densities have been chosen for the calculation after the upper limits of medium dense plastics (MDP; ρ_p^{mdp} ; 1500 kg.m^{-3}) and dense plastics (DP; ρ_p^{dp} ; 1800 kg.m^{-3}) (Kedzierski *et al.*, 2017c).

These two densities corresponding to respectively 70-75 and 98% of the plastics produced in Europe. In a real case, a choice needs to be made between these two densities. This choice is always a compromise between the plastic extraction rate and the extraction effort and finally, only depends of the study aim. To let this choice, the calculations are made, in this study, for these two densities. Similarly, the density of the less dense sand particle needs to be known for the calculations. This density can be easily evaluated by studying sand minerals. Nevertheless, if this datum is missing, it is relevant using the quartz density in the numerical model. In fact, quartz particles are in the same time one of the most common mineral in a large number of beach and one of the lightest within beach minerals. Consequently, the density of the quartz (ρ_p^s ; 2650kg.m⁻³) is used in the model as a generic parameter.

The diameter of the particles (d_p ; m) is the last parameter needed in the numerical model and not necessary known *a priori*. In this case, the mesh size of the sieves, used to separate the sand sample in different particle populations, is employed (see 2.1). The first set of mesh size correspond to the sieves classically used in sedimentology (Blott & Pye, 2001) and which have been used in the case of the elutriation (see 2.1.) (Kedzierski *et al.*, 2016, 2017a). From these classical mesh sizes (CM), intermediate mesh sizes can be proposed: 1.4 mm, 710 μ m, 355 μ m, 180 μ m, 90 μ m. These mesh sizes, slightly less common in sedimentology, are added to the classical mesh size to constitute the second set of particle diameter sizes, named CMI, tested in the numerical model. As a function of the impact of the chosen mesh sieve on the density limit a mixed of mesh sizes (MM) can be proposed to optimized the elutriation efficiency.

4. Other parameters

The degree of vacuum (ϵ), parameter linked to the sand particles bed, has a value of 0.34 in the model (Kedzierski *et al.*, 2017a) which is very close to the value (0.35) measured in marine sand (Heitor Reis *et al.*, 2010; van Rijn, 2007). Two parameters are related to the fluid properties: the fresh water density (ρ_w ; kg/m³) and the fluid viscosity (μ ; Pa.s). Their values in the model are respectively: 998.2 kg.m⁻³ and 1.00.10⁻³ Pa.s corresponding to the properties of fresh water at 20°C.

C. Elutriation numerical modelling

1. Terminal falling velocity

The Galilei and the Reynolds numbers are adimensional numbers (**Table 1**) used in fluid mechanics and which describe the fluid behavior.

The Galilei number (Ga , dimensionless) is the ratio between the particle buoyancy and inertia forces upon the viscosity force of the fluid:

$$Ga(d_p, \rho_p) = \frac{d_p^3 \rho_w (\rho_p - \rho_w) g}{\mu^2} \quad (1)$$

With g , the gravitational acceleration in m.s⁻².

The Reynolds number (Re'_{∞} , dimensionless) is proportional to the inertial force and the viscous force exerted by the fluid on the particle. This number is calculated from the Galilei number with the following equation (Richardson *et al.*, 2008):

$$Re'_{\infty}(Ga) = (2,33Ga^{0.018} - 1,53Ga^{-0.016})^{13.3} \quad (2)$$

Table 1. Model parameters used in the computation.

	Name	Unit	Definition
Particles	ρ_p^{mdp}	kg.m^{-3}	Medium dense plastic density
	ρ_p^{dp}	kg.m^{-3}	Dense plastic density
	ρ_p^s	kg.m^{-3}	Sand density
	ρ_p^l	kg.m^{-3}	Density limit of the plastics which can be elutriated
	V_p	m^3	Particle volume
	d_p	m	Particle diameter
	ε	dimensionless	Degree of vacuum of the sediment
Fluid	ρ_w	kg.m^{-3}	Density
	μ	Pa.s	Viscosity
Elutriation system and process	H_c	m	Column height
	H_c'	m	Adjusted column height
	$\Delta H_c'$	m	Distance between the sand and the plastic plume
	D_c	m	Column diameter
	T_e	s	Elutriation duration
	T_e'	s	Adjusted elutriation duration
	$\Delta T_e'$	s	Duration difference between the arrivals of the last microplastic and the first sand particle
Characteristic numbers of the fluid flow regime	Ga	dimensionless	Galilei number
	g	m.s^{-2}	Gravitational acceleration
	Re'_∞	dimensionless	Reynolds number
Numerical model velocities	u_∞	m.s^{-1}	Particle terminal falling velocity
	$u_\infty^{b.p.}$	m.s^{-1}	Terminal falling velocity of the coarsest plastic
	$u_\infty^{s.s.}$	m.s^{-1}	Terminal falling velocity of the finest sand particle
	u_∞^l	m.s^{-1}	Terminal falling velocity of the coarsest plastics reaching the density limit
	u_a	m.s^{-1}	Particle velocity
	I_{ss}	dimensionless	Sand suspension index
	$u_{a'} = u_a^{s.s.}$	m.s^{-1}	Adjusted particle velocity of the smallest sand particle
	$u_{a'}^{b.p.}$	m.s^{-1}	Adjusted particle velocity of the coarser plastic
	u_0	m.s^{-1}	Fluid velocity
	u_f	m.s^{-1}	Elutriation column filling velocity

Knowing the Reynolds number and the particle diameter, the terminal falling velocity (u_∞ ; m.s^{-1}) of the particle is calculated as (Richardson *et al.*, 2008):

$$\mathbf{u}_\infty = \frac{\mu R e'_\infty}{d_p \rho_w} \quad (3)$$

The terminal falling velocity is the sedimentation velocity of particle in a static medium. In the elutriation column, if the water velocity is equal to the terminal falling velocity of the particle then, the sum of the forces on the particles are null and the particle is in equilibrium in the fluid. The calculations 1 to 3 are performed on the finest (^s) and the coarsest (^b) particles (_p) of each populations defined and for the plastic (^p) and sand (^s) densities (1500, 1800 and 2600 kg.m^{-3}). Thus, the terminal falling velocity of the coarsest plastic is noted:

$$\mathbf{u}_\infty^{b.p.} = \mathbf{u}_\infty(\rho_p^p, d_p^{b.p.}) \quad (4.1)$$

In the same way, the terminal falling velocity of the finest and the coarsest sand particles are respectively noted:

$$\mathbf{u}_\infty^{s.s.} = \mathbf{u}_\infty(\rho_p^s, d_p^{s.s.}) \quad (4.2)$$

$$\mathbf{u}_\infty^{b.s.} = \mathbf{u}_\infty(\rho_p^s, d_p^{b.s.}) \quad (4.3)$$

Finally, the terminal falling velocity of the coarsest plastic particle reaching the density limit is noted:

$$\mathbf{u}_\infty^l = \mathbf{u}_\infty(\rho_p^l, d_p^{b.p.}) \quad (4.4)$$

From the terminal falling velocity, the different data needed for the conception of the elutriation system are calculated.

2. Filling velocities

The filling velocity is calculated as a function of the elutriation column application. If the aim is to test the elutriation column with monogenic particles as Kedzierski and colleagues (Kedzierski *et al.*, 2016), the velocity filling needs to be far below the terminal falling velocity of the smallest tested particle:

$$\mathbf{u}_f = n * \mathbf{u}_\infty \quad (5.1)$$

With $n= 0.5$ and u_∞ the terminal velocity of the finest particle of the population. In the case of a normal elutriation where plastics are extracted from the sand, the filling velocity is calculated from the terminal falling velocity of the smallest sand particle ($u_\infty^{s.s.}$; m.s^{-1}):

$$\mathbf{u}_f = n * \mathbf{u}_\infty^{s.s.} \quad (5.2)$$

With $n = 0.8$.

3. Density limit

If $u_{\infty}^l > u_{\infty}^{s.s.}$, then the maximum plastic density of the particle population is under the density limit and the chosen size ranges allow an efficient elutriation process. Otherwise, if $u_{\infty}^l < u_{\infty}^{s.s.}$, the maximum plastic density of the particle population is above the density limit a choice between two extreme cases. The first one is to elutriate all the microplastics and to increase the sand extraction. The second one is to prevent the sand extraction and to decrease the microplastic extraction rate. A compromise is to consider acceptable that about 10% of the sand particles can be extracted during the elutriation. Thus, from the terminal falling velocity of the smallest sand particle ($u_{\infty}^{s.s.}$; m.s⁻¹), the density limit (ρ_p^l ; kg.m⁻³) can be determine when (Kedzierski *et al.*, 2017a):

$$u_{\infty}^l = 1.1 u_{\infty}^{s.s.} \quad (6)$$

4. Particle velocity

The velocity of a particle (u_a ; m.s⁻¹) in a fluid with a velocity u_0 (m.s⁻¹) is equals to the difference between u_0 and the terminal falling velocity of the particle (u_{∞} ; m.s⁻¹) as:

$$u_{a'} = u_0 - u_{\infty} \quad (7)$$

The particle velocity is adjusted as a function of the size range. If $u_{\infty}^l > u_{\infty}^{b.p.}$, this adjusted particle velocity ($u_{a'}$, m.s⁻¹) can be calculated with the following equation:

$$u_{a'} = (u_{\infty}^{b.s.} - u_{\infty}^{s.s.}) I_{ss} \quad (8)$$

With I_{ss} (the sand suspension index) a dimensionless coefficient ranges between 0.1 and 0.5. When I_{ss} increase, the sand proportion suspended in the column increase too. If the granulometric distribution is known, the I_{ss} can be calculated precisely. For the general case based on the sizes of the mesh sieves, an $I_{ss} = 0.25$ has been arbitrarily chosen.

Based on the equation 7 and 8 and from the terminal falling velocity of the smallest and particle, the fluid velocity is calculated.

5. Elutriation duration and column height

Due to the adjustment of the particle velocity as a function of the grain size, the duration of the elutriation and the column height also vary as a function of this parameter. The column size (H_c , m) and the elutriation duration are determined by iteration with the following equation:

$$T_{e'} = \frac{H_c'}{u_{a'}} \quad (9)$$

With $T_{e'} \in [60 - 600]$ s and $H_c' \in [60 - 600]$ s.

If these constraints cannot be satisfied with one column, two different column heights will be proposed.

6. Sand and plastic plumes separation

From $T_{e'}$, the velocity of the biggest plastic of the population ($u_{a'}^{b.p.}$, m.s⁻¹) is calculated as:

$$u_{a'}^{b.p.} = u_{\infty}^{s.s.} - u_{\infty}^{b.p.} + u_{a'} \quad (10)$$

Then, the duration difference between the arrivals of the last microplastic and the first sand particle ($\Delta T_{e'}$, s) is given by the following equation:

$$\Delta T_{e'} = T_{e'} - \frac{H_{c'}}{u_{a'}^{b.p.}} \quad (11)$$

Finally, the distance between the sand and the plastic plumes ($\Delta H_{c'}$, s) is calculated as:

$$\Delta H_{c'} = \Delta T_{e'} * u_{a'} \quad (12)$$

III. RESULTS

A. Density limit

The density limit (ρ_p^l) of each population has been calculated for CM and CMI protocols (**Fig. 3**). With CM, ρ_p^l increase from 1460 to 1730 kg.m⁻³ when the particle size increases (from 63µm to 1mm). The same phenomenon is observed with CMI where ρ_p^l increase from 1880 to 2180 kg.m⁻³. Nevertheless, the ρ_p^l calculated based on CMI protocol are about 450 kg.m⁻³ higher than ρ_p^l calculated based on CM protocol. In fact, if with CM the lowest density limit is reached for the particle size range [63-125] µm, under the upper limit of medium dense plastic (1500 kg.m⁻³), with CMI the lowest density limit, also reached for [63-125] µm, is higher (1880 kg.m⁻³) than the upper limit of dense plastics (1800 kg.m⁻³).

Density limits for CM protocol are slightly too low to be sure to extract all medium dense plastics for the size ranges [63-125] and [125-250] µm. In fact, in the first case ρ_p^l is clearly under the medium plastic upper limit and in the second ρ_p^l is very close to the medium dense plastics with 1510 kg.m⁻³. Thus, it is necessary to increase ρ_p^l to ensure a good elutriation of the totality of the medium dense plastics. As a consequence, two intermediate sieves are introduced (90 and 180 µm). With this mixed of classical and intermediates mesh sizes (MM), the lowest ρ_p^l is now reached for the size range [250-500] µm with 1580 kg.m⁻³. Thus, after the calculations this mixed of classical and intermediates sieves seem to be a good compromised to extract medium dense plastics. For dense plastics, the use of the CMI protocol is necessary. It should be noticed that for particles with a size higher than 180 µm, ρ_p^l is higher than 2000 kg.m⁻³.

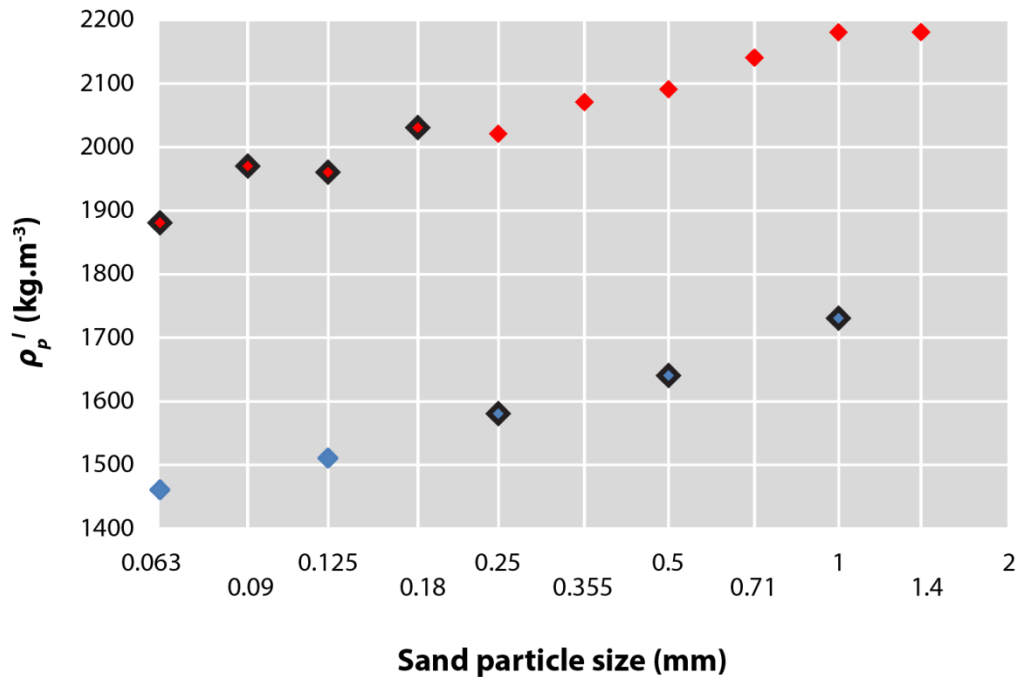


Fig. 3. Evolution of the density limit (ρ_p^l) as a function of the smallest particle diameter of a sand population.

With classical limits (blue diamonds), ρ_p^l is in the range of [1460 - 1730] kg.m⁻³. With classical limits plus intermediates (red diamonds), ρ_p^l is in the range [1880 - 2180] kg.m⁻³. The addition of 90 and 180 μ m limits to the classical (MM) (red and blue diamonds with black line), allows to push ρ_p^l above 1580 kg.m⁻³.

B. Particle velocity

The adjusted sand velocities (u_a) have been calculated for the different size ranges and for the two plastics densities (**Fig. 4**). If for size ranges under 250 μ m, the u_a calculated with MM are the same than u_a calculated with CMI, differences appear for upper size ranges. In fact, in this second case $u_a(\text{MM})=2.3u_a(\text{CMI})$. The fluid velocity is the same when u_0 is calculated as a function of MM and CMI for size range under 250 μ m. For upper size ranges, $u_0(\text{MM})=1.1u_0(\text{CMI})$. This difference is due to the fact that on average $u_{\infty}(\text{MM})=4.9u_a(\text{MM})$ and $u_{\infty}(\text{CMI})=8.3u_a(\text{CMI})$ which implies that u_a has a relatively low influence on the fluid velocity calculation. In terms of plastic particle velocity $u_a^{b.p.}(\text{MM})=1.3u_a^{b.p.}(\text{CMI})$ for size ranges under 250 μ m and $u_a^{b.p.}(\text{MM})=1.6u_a^{b.p.}(\text{CMI})$ for upper size ranges. These differences imply that the size limits chosen to extract plastic particles have consequences in terms of duration of the elutriation. Moreover, it should be notice that in average $u_a^{b.p.}(\text{MM})=4.0u_a(\text{MM})$ and $u_a^{b.p.}(\text{CMI})=4.3u_a(\text{CMI})$ which means that, during the elutriation, the plastic plume velocity is at least four time higher than the plume of sand in the hypothesis of spherical particles.

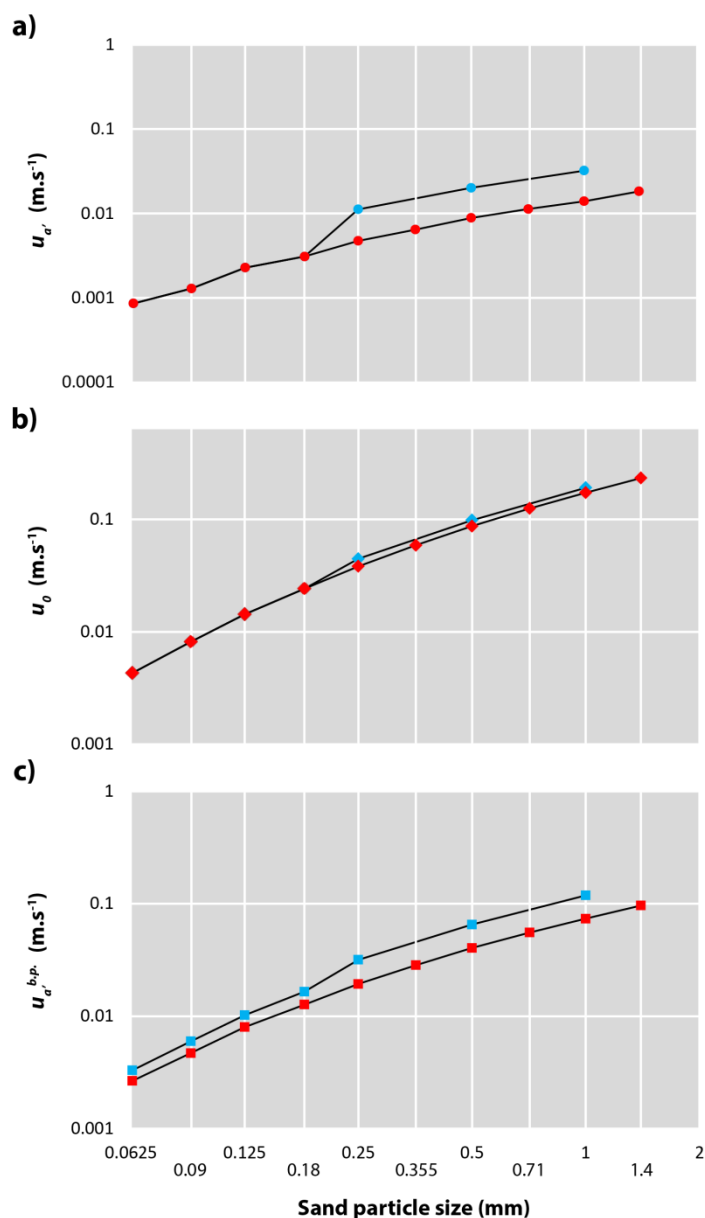


Fig. 4. Evolution of velocities as a function of the smallest sand particle diameter of the smallest sand particle diameter of a sand plastic population for MM (blue) and CMI (red).

A) The smallest sand particle velocities (u_a) are the same for MM and CMI for size range under 250 μm due to the use of the same size range. Above 250 μm , the velocities of MM are higher than for CMI. b) Consequently, the fluid velocities (u_0) of the two protocols (MM and CMI) are the same for size range under 250 μm and slightly higher for MM than CMI for upper size ranges. c) The plastic particle velocity is higher in the case of the MM protocol than CMI. This difference is more pronounced for particle size higher than 250 μm .

C. Column and protocol design

The evolution of the elutriation duration as a function of the population size range and the chosen column eight is shown in the figure 5 (**Fig. 5**). For sand particles in the size range [63 - 90] μm , the elutriation duration is higher than 600s when the column height is higher

than 0.5 m. In the same time, for sand particle in the size range [1.0 - 2.0] mm, the elutriation duration is lower than 60s when the column height is lower than 1.9 m. Consequently, two different column height need to be proposed. For particles between 180 to 250 μm , the duration is in the range 60 to 600 s if the column height is in the range 0.5 - 1.9 m. On the contrary, for particle in the size range [250 - 500] μm , the elutriation duration is under 60 s for a column height under about 0.7 m. Consequently, the particle size limit between the two columns is 250 μm when the MM protocol is used. This limit is higher when the CMI protocol is used, around 355 μm nevertheless, to simplify the proceeding, the same limit will be used for the two protocols: 250 μm . Thus, for the smallest sizes of particle populations (63-250 μm), the use of a 0.50 m high column is proposed. For particles in the range size from 250 μm to 2 mm, an elutriation with a height of about 1.9 m is relevant. Since the elutriation column proposed by Kedzierski and colleagues is 1.86 m high, this size is conserved for the next calculations.

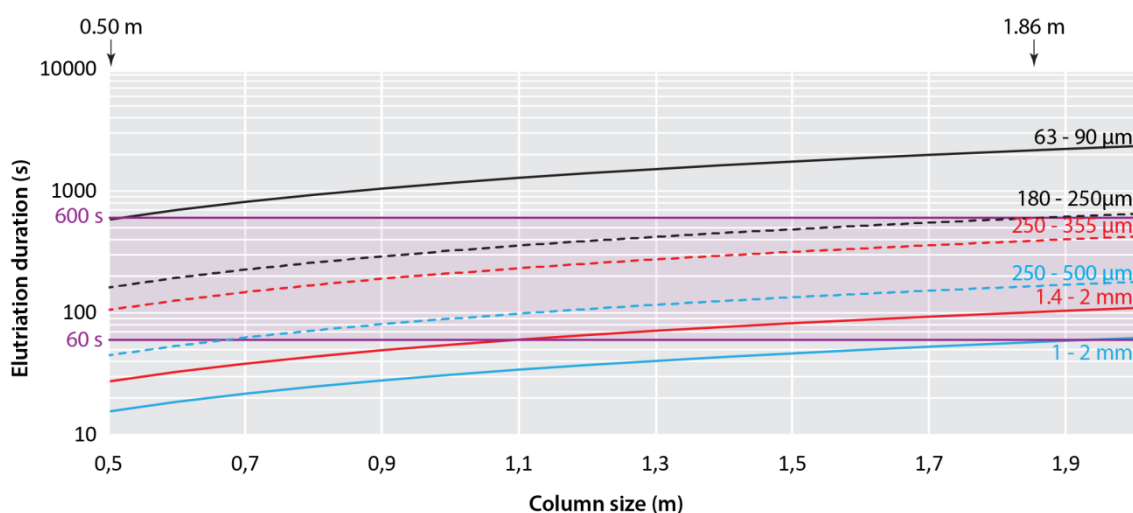


Fig. 5. Evolution of the elutriation duration as a function of the population size range and the chosen column height.

An elutriation duration between 60 to 600 s is one of the constraints initially formulated (area filled in violet). To respect this constraint, two column heights have been proposed: 0.5 m for particles in the size range [63 - 250] μm and 1.86 m for [250 - 2000] μm .

From these two columns and the u_a' values, the elutriation durations have been determined (**Fig. 6**). Apart for the [1.0-2.0] mm size range, slightly below 60 s ($T_e' = 58\text{s}$), all the T_e' values are in the range [60-600] seconds and, in most cases, under T_e (300s). Nevertheless, the use of intermediate sieves, by increasing the number of subsample, increases significantly the total time necessary to elutriate the different populations coming from a single contaminated sample.

These results equally show that, as for MM and CMI, the top of the sand plume does not exceed the first of third of the column when all microplastics are extracted. When the elutriation is stopped (i.e. when the smallest sand particle reached the top of the column), the microplastic plume is theoretically extracted for at least 40 s (MM: [1-2] mm).

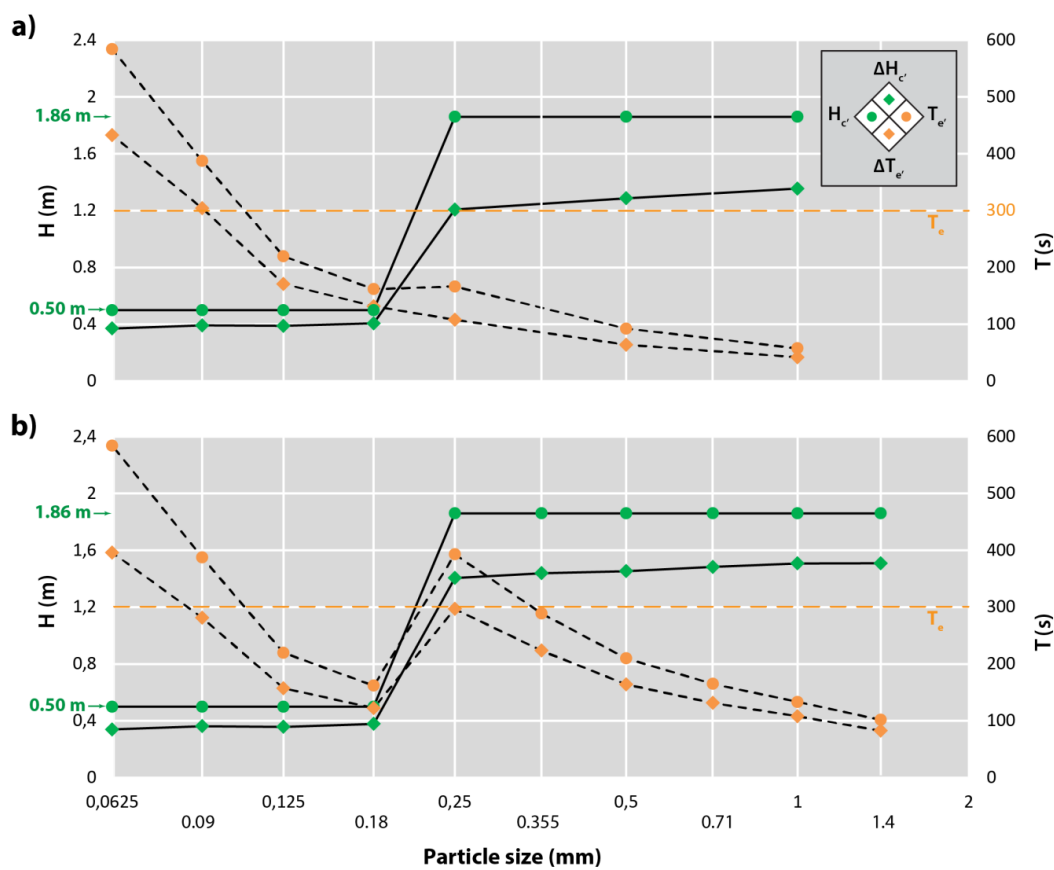


Fig. 6. Consequences of the adjusted particle velocity (u_a) on the elutriation column and protocol design.

Two column sizes (H_c : 0.5 and 1.86 m; green cycles) can be proposed and the corresponding elutriation time (T_e ; orange cycles), calculated from H_c and the u_a , is in the range of 60 to 600 s. These results also show the significant gap between the plastic and the sand plumes in terms of both distance (ΔH_c : green diamonds) and time (ΔT_e ; orange diamonds). a) Protocol MM. b) Protocol CMI.

D. Filling velocity of the column

The filling velocities (u_f) of two elutriation columns (0.5 m and 1.86 m) have been calculated for monogenic particle recovery test ($n=0.5$) and for normal elutriation operation ($n=0.8$) (Fig.7.a).

The results show that the filling velocity can be increased when the diameter of the smallest particle of the population increase too. For MDP, the filling velocity increase from $4.97 \cdot 10^{-4}$ to $3.61 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$ when the smallest particle diameter enhance from $63 \mu\text{m}$ to 1 mm. The filling velocity can be also increases when the particle density increases. Thus, the filling velocity of DP for a minimum particle diameter of $500 \mu\text{m}$ is higher, with $2.33 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$, than that of MDP ($1.65 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$). Finally, the filling velocity can be higher when the elutriation system is used to extract microplastics from sand ($n=0.8$) than when the elutriation system is used to make test on monogenic particle recovery ($n=0.5$). For example, if the smallest

diameter of a sand population is 500 μm , in the first case, $u_f=3.95.10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$ and in the second $u_f=6.25.10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$.

The filling duration of the column is inversely proportional to the filling velocity. As a consequence the filling duration is higher when the MDP are tested than in the case where microplastics are extracted from sandy sediment (**Fig.7.b**). The column size also plays an important role in the filling duration. For a given column size, the filling duration decreases with the increase of the particle diameter. The changeover from a column size of 0.5 m to a column of 1.86 m for particle populations with a grain diameter inferior to 250 μm involves an increase of the filling duration. Globally, the filling duration is comprised between 1006 and 11 second. In average, the duration of the column filling is 145 s.

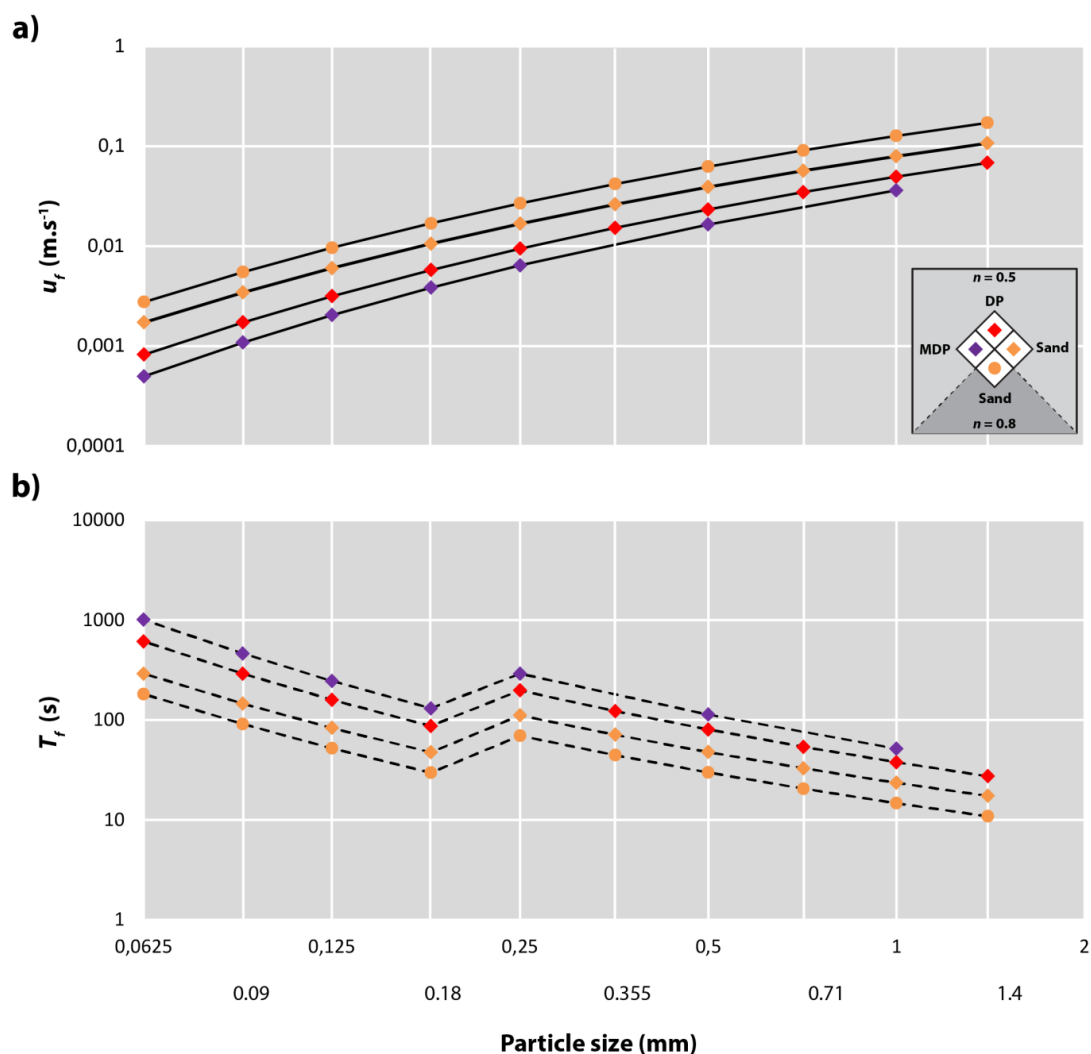


Fig. 7. Elutriation column filling.

a) The filling velocity (u_f) is increased when the particle size and density increased too. A higher n coefficient also authorizes high filling velocities. b) Consequently, the filling duration (T_f) decreased when the particle size and density as well as the n coefficient increased. The change of column size, from 0.5 to 1.86 m is seen with the increased of the filling duration from the particle size 250 μm .

IV. DISCUSSION

A. To push back the technical frontiers to give an overview of the plasticome

It has been noticed previously that the sieving protocol proposed by Kedzierski and colleagues (Kedzierski *et al.*, 2016) cannot ensure that all medium dense plastics will be extracted during the elutriation (Kedzierski *et al.*, 2017a). In fact, only based on these classical sieves, the density limit (1460 kg.m^{-3}) corresponds to an extraction capacity of “only” 90% of the medium dense plastics product in Europe and 70 to 75 % of whole plastics product in Europe. A change of the size limits and as a consequence of the sieving protocol increase the density limit and thus the plastic extraction rate due to the fact that, for a given size range, when the difference between the biggest and the smallest particle tend to zero, the density limit tend to the sand particle density value. Thus, after the numerical model, the addition of two sieves (mesh sizes 90 and $180 \mu\text{m}$) allows to push back the density limit to 1580 kg.m^{-3} . This density limits is higher than the medium dense plastic upper limit (1500 kg.m^{-3}) which greatly increasing the probability to recover plastics as PVC or PET and particles such as plastic fibers, particles sometimes difficult to extract due to their particular morphology (Kedzierski *et al.*, 2017a). If three new sieves are added (mesh sizes 355, 710 and $1410\mu\text{m}$), the elutriation process is also able to recover dense plastics ($[1500-1800] \text{ kg.m}^{-3}$). Consequently, it is more than 98% of the plastics product in Europe which can be extracted with the elutriation system. This density limit also allowed extracting fiberglass-reinforced plastics with a density between 1.3-1.7 (Kedzierski *et al.*, 2017c) as fiberglass-reinforced polyesters (density: $1600-1700 \text{ kg.m}^{-3}$). It should be noticed that this kind of microplastics, which can be considered as “composite microplastics”, have been already observed in the natural environments (Horton *et al.*, 2017; Imhof *et al.*, 2016). These dense composite plastics are, for example, usually used for shipbuilding since the years 1970. In harbor or on beach, these boats are not always properly maintained, or some cases are abandoned, which results their disaggregation and the generation of composite microplastics directly in the marine environment. Among the dense microplastics generated, antifouling paint particles are a well-known environmental threat (Turner, 2010). In fact, the non-selective ingestion by marine animals of this kind of microplastics, which slowly leach biocides (e.g. tributyltin, cuprous oxide or diuron) in their environments, is a way to contaminate marine food chains. However, few publication where interested in the behavior of these dense particles in the sediment (Takahashi *et al.*, 2012) which still rest poorly understood. Based on the elutriation system, it is now easier to extract these dense microplastics from sediments and to analyze a great number of samples in the aim, for example, to observe the spatio-temporal distribution of dense microplastics. The possibility, at least for the larger size range populations ($[0.71-1.0]\text{mm}$, $[1.0-1.4]\text{mm}$, $[1.4-2.0]\text{mm}$), to increase the density limit up to $2100-2200 \text{ kg.m}^{-3}$ offers the capability to extract a part of the heavy microplastics ($>1800 \text{ kg.m}^{-3}$) which could be present in the sediment. The elutriation system seems to be actually the only one extraction technic able to extract this kind of plastics. On a wider scale, it could be interesting to consider the use of the elutriation process as a possible solution to clean up beaches contaminated by such kind of dense microplastics.

B. Control process: optimization and limits

The filling of the elutriation system depends on the particle size and density as well as the aim of experiment. As a consequence, the duration of the filling is highly variable. In the case of test on monogenic particles, the duration of the filling can be particularly long, as for particle with the lowest mass, which for the filling duration can reach 10 minutes. Nevertheless, in the case of plastic extractions from sand the filling time is under 2 minutes. This filling time does not seem to be excessive.

As the filling, the extraction is another step which for the control of the operation duration is important. In fact, this duration need to let the time for microplastics to rise from the bottom to the top of the column and in the same time need to be short enough to prevent the recovery of the finer sand particles. Based on the literature different durations have been proposed from 5 minutes (Kedzierski *et al.*, 2016) to 26 minutes (Wessel *et al.*, 2016a) passing by 15 minutes (Claessens *et al.*, 2013). Two column heights have been chosen as a compromise between an elutriation too long in duration (higher than 600 s), which makes the extraction process excessively time consuming, and too much sand suspended during the elutriation. It is assumed that a part of the sand is suspended in the column during the elutriation. The sand suspension is an interesting phenomenon which can has detrimental effects if it is too important, but can be used to improve the quality of the extraction if sand suspension is precisely controlled. In fact, the elutriation system proposed in this study do not used any air flow system which can allows suspending the sand and releases the microplastic trapped in the sediment (Claessens *et al.*, 2013; Nuelle *et al.*, 2014). This kind of air flow is also very difficult to model. However, it is possible to calculate u_a' in the aim to create a sand movement which allows releasing microplastics from sediment and then permit their ascension from the bottom to the top of the column. Other size choices in terms of column size can be made, nevertheless, in the calculated conditions, the numerical model show that sand and plastic plumes are well separated making the extraction easy. These two column size allows making the extraction in a duration comprised between 60 to 600 s in conformity with the initial specification.

Due to the increase of sieves, the number of populations and the time needed to elutriate all off them increased too. Nevertheless, all the particle populations obtained from a sample do not necessarily need to be elutriated. In fact, populations with a small mass lower can be directly treated with sodium iodide (Kedzierski *et al.*, 2017). Due to the Gaussian granulometric distribution of sand samples, it is generally only 4 to 8 particle populations which need to be elutriated after sieving. Furthermore, the choice between the different set of sieves mainly can be adjusted as a function of the study aim and the kind of microplastic which will be studied.

Taking into account of the duration of filling and extraction, the elutiation process of one population is realized in a range between 70 to 720 s as a function of the size of the particle population. When considering the number of population which needs to be elutriating by sample, the duration of the elutriation by sample can be important. Nevertheless, the duration of the elutriation is offset by the acquisition of supplementary information as the

granulometric distribution of microplastics or the density of the microplastics. Furthermore, one of the main consequences of the capability to extract heavy plastic with the elutriation system is the possibility to study the plastisphere (Amaral-Zettler *et al.*, 2015; Zettler *et al.*, 2013) of these dense particles present in the sand. The other extraction technics imply the use of chemical compounds like NaI or ZnCl₂ which can have detrimental effects on biological community. On the other hand, different options can be considered to decrease the elutriation duration per sample. First, if the aim of the study is to determine the presence of heavy microplastics it can be imagining to only working on particular size ranges as the [1-2] mm which for the density limit is high. Another way could be the simultaneous use of two or more elutriation column. It is also possible to create a particle injection system to no longer need to drain the column after the elutriation, place a new sample and fill the column with water.

These changes imply important modification of the elutriation systems. Changes on the column diameter are also possible because of a lack of knowledge on this parameter (Zhu, 2015). There is also a lack of information on the water velocity heterogeneity in the column during the elutriation. The sediment volume placed in the column and the consequence on the quality of the elutriation is also unknown. These data are needed to develop the next generation of elutriation system.

Acknowledgements

The authors thank the SERPBIO association for financial support.

V. REFERENCES

Les références bibliographiques de cet article sont disponibles en fin de manuscrit ("Références bibliographiques", p.228).

CHAPITRE 7 - MENACE ASSOCIÉE AU VIEILLISSEMENT DE PLASTIQUES DANS L'ENVIRONNEMENT MARIN. ADSORPTION / DÉSORPTION DE MICROPOLLUANTS.

RÉSUMÉ DE L'ÉTUDE

Les microplastiques peuvent être vecteurs de polluants tels que des métaux lourds, des perturbateurs endocriniens ou encore de polluants organiques persistants. Ces micropolluants peuvent soit être présents dès la fabrication du plastique soit avoir été adsorbés à partir d'un environnement contaminé. L'évaluation du risque associé aux pollutions par des particules de plastique implique d'avoir une bonne compréhension des interactions entre plastiques et micropolluants. Or, pour le moment, celles-ci restent très mal connues.

Le but principal de cette étude est donc de traduire en matière de toxicité les interactions entre micropolluants et plastiques au cours de leur vieillissement dans le milieu marin.

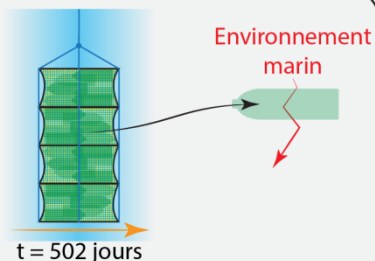
Trois types de plastique (PVC, PET et PBAT) ont été placés dans des lanternes japonaises dans le port de Kernevel (Larmor-Plage) et laissés vieillir dans le milieu marin. Des échantillons ont ensuite été prélevés régulièrement jusqu'à 502 jours après leur date d'immersion. À chaque prélèvement, les échantillons de plastique ont été fractionnés et placés séparément dans des solutions de méthanol absolu (**Fig. 54**). Après extraction des molécules polaires et concentration de celles-ci, les extraits méthanoliques sont conservés à l'obscurité à -20 °C. Un sous-échantillon de chaque plastique a également été conservé après prélèvement pour être analysé en microscopie électronique à balayage (MEB) aux dates suivantes : 18/11/2015 (début du premier hiver ; t=0 jours), 22/06/2016 (début du premier été ; t=217 jours), 26/09/2016 (fin du premier été ; t=313 jours), 23/11/2016 (début du second hiver ; t=371 jours) et 03/04/2017 (fin du second hiver ; t=502 jours). La cytotoxicité des extraits méthanoliques a été vérifiée *via* deux tests effectués sur des cellules endothéliales humaines, la lignée HUVEC (Human Umbilical Vein Endothelial Cells). Deux types de mesures de la survie cellulaire ont été effectués : une étude de l'activité enzymatique de la LDH et la coloration au cristal violet. La LDH est une enzyme cytoplasmique qui catalyse la transformation du lactate en pyruvate et *vice-versa*. Sa présence dans le milieu extracellulaire est un indicateur de la perméabilité membranaire, par exemple, à une exposition à des molécules toxiques. Le cristal violet sert, quant à lui à déterminer le taux de cellules adhérentes par coloration des parois cellulaires. Après exposition aux extraits méthanoliques, l'intensité de la coloration au cristal violet reflète le taux de cellules adhérentes par rapport au contrôle.

Objectif :

Étudier la toxicité de 3 plastiques au cours de leur vieillissement dans le milieu marin.

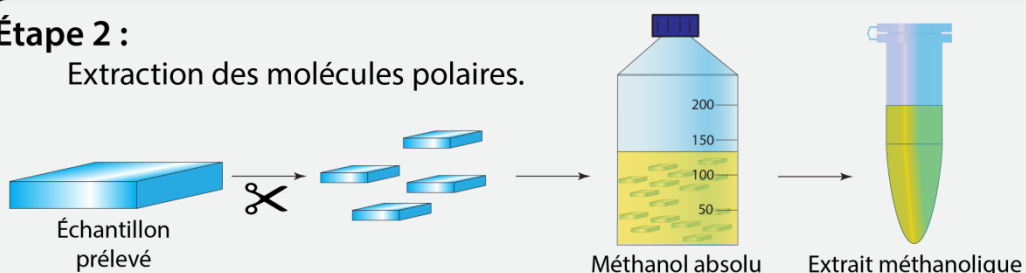
Étape 1 :

Vieillissement des plastiques dans le milieu marin.



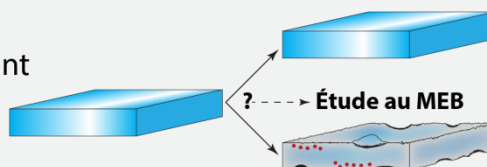
Étape 2 :

Extraction des molécules polaires.



Étape 3 :

Étude au MEB du vieillissement des plastiques



Étape 4 :

Étude de la toxicité associée aux extraits méthanoliques

Activité de la LDH

* LDH

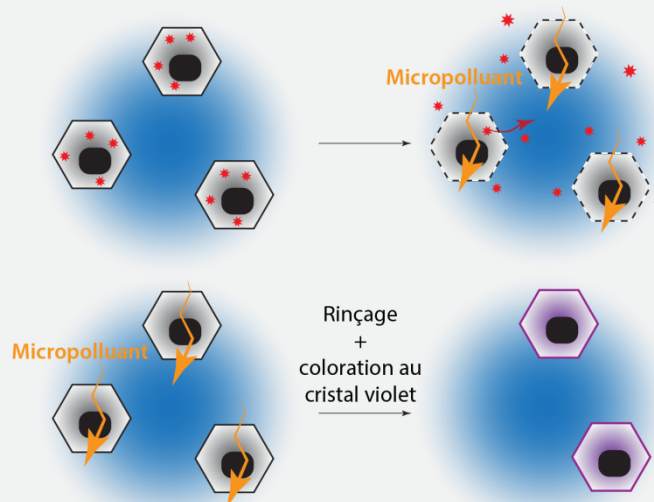


Fig. 54. Objectif et quatre premières étapes du protocole d'étude de la toxicité des plastiques au cours de leur vieillissement dans le milieu marin.

La présence de molécules à activité œstrogénique est mise en évidence à l'aide de cellules de levures (*Saccharomyces cerevisiae* W303.1B, α , *leu2*, *his3*, *trp1*, *ura3*, *ade2-1*) génétiquement modifiées. Ces cellules sont co-transformées par un plasmide d'expression (pY60hER α) et un plasmide rapporteur (YRPE2) (**Fig. 55**). pY60hER α contient le gène codant l'isoforme α humaine du récepteur aux œstrogènes (hER α) en aval du promoteur *pGal* et un terminateur phosphoglycérate kinase de levures (*tPGK*). Le promoteur *pGal* régulant la transcription du gène *hera* est inductible par le galactose. De plus, ce plasmide possède le gène *ura3* conférant aux levures l'auxotrophie pour l'uracile. Le vecteur rapporteur YRPE2 est constitué d'un promoteur de levures *cyc* en aval du gène *lacZ* codant la β -galactosidase. De plus, ce vecteur contient le gène *leu2*, conférant l'auxotrophie à la leucine, et 2 séquences ERE (pour *Estrogen Response Element*) en amont des séquences fusionnées *cyc-lacZ*. Ainsi, l'activation du récepteur aux œstrogènes exprimé hER α , par des œstrogènes ou des mimétiques œstrogéniques, induit la transcription du gène *lacZ* et donc la synthèse de la β -galactosidase. L'activité résultant de cette présence est quantifiée par mesure de Densité Optique (DO) à 420 nm. Dans le cas, du PVC, l'activité mesurée a été comparée par régression linéaire à la température de l'eau de mer.

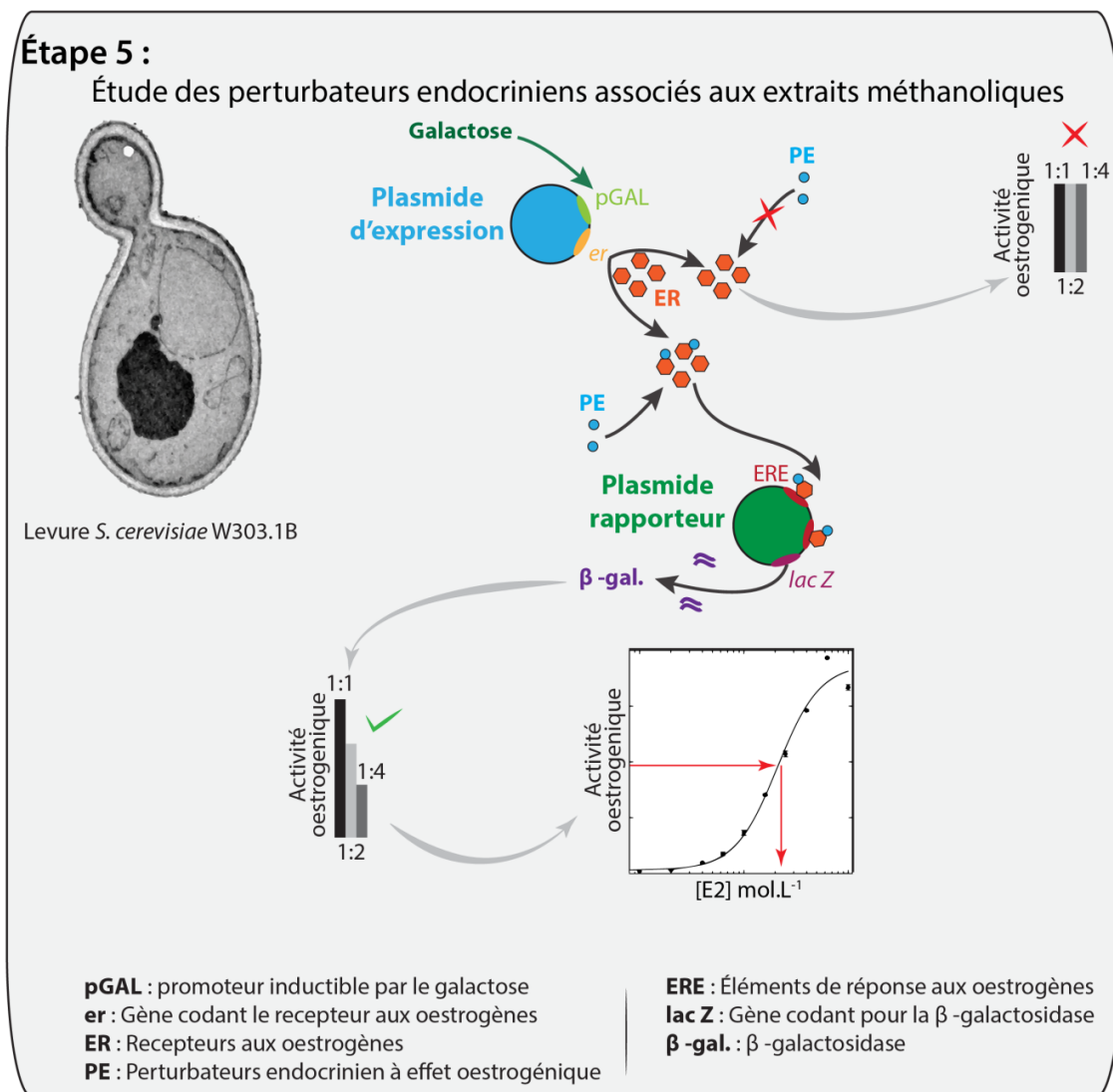


Fig. 55. Dernière étape du protocole d'étude de la toxicité des plastiques au cours de leur vieillissement dans le milieu marin : étude des perturbateurs endocriniens à effet œstrogénique.

Les résultats obtenus ont permis de montrer des comportements très différents de ces trois plastiques au cours du temps. Ainsi, le PBAT vieillit plus vite que le PVC alors que le PET évolue peu. Le vieillissement du PVC s'accompagne de formation d'écaillés de plastique présentant une taille micrométrique, d'une perte de ses composés à activité œstrogénique et d'une adsorption de métaux lourds. Le processus de désorption de molécules à activité œstrogénique pourrait être dépendant à la fois de la température de l'eau ainsi que des quantités de molécules immédiatement disponibles à la surface du PVC. Dans le milieu marin, la surface du PBAT forme en se dégradant des cavités dans lesquelles se piègent des argiles. Une forte activité œstrogénique a été ponctuellement observée au cours du vieillissement. Cette activité œstrogénique pourrait être due à la présence de produits de dégradation du PBAT ou encore à des composés s'adsorbant à la surface du PBAT. Les tests de cytotoxicité

sur les cellules humaines n'ont pour leur part pas permis de mettre en évidence de toxicité associée au vieillissement des échantillons de plastique en eau de mer.

Ce travail a été soumis dans le journal à comité de lecture *Marine Pollution Bulletin* le 31 juillet 2017.

THREAT OF PLASTIC AGEING IN MARINE ENVIRONMENT.

ADSORPTION/DESORPTION OF MICROPOLLUTANTS

Mikaël Kedzierski^{1*}, Mélanie D'Almeida¹, Anthony Magueresse¹, Adelaïde Le Grand¹,
Hélène Duval¹, Guy César², Olivier Sire¹, Stéphane Bruzard¹, Véronique Le Tilly^{1*}

¹Université Bretagne Sud, IRDL FRE CNRS 3744, 56100 Lorient, France

²SERP BIO, Université Bretagne Sud, 56321 Lorient, France

*Corresponding authors: E-mail address: mikael.kedzierski@univ-ubs.fr

Tel: +33 297 874 587; fax: +33 297 874 588

E-mail address: letilly@univ-ubs.fr.

Tel.: +33 297 017 135; fax: +33 297 017 071

Abstract

Ageing of various plastics in marine environment was monitored after immersion of two synthetic (polyvinylchloride, PVC, and polyethylene terephthalate, PET) and one biodegradable (poly(butylene adipate co-terephthalate), PBAT) plastics for 502 days in the bay of Lorient (Brittany, France). Data analysis indicates that aged PVC rapidly releases estrogenic compounds in seawater with a later adsorption of heavy metals; PET undergoes a low weakening of the surface whereas no estrogenic activity is detected; PBAT ages faster in marine environment than PVC. Aged PBAT exhibits heterogeneous surface with some cavities likely containing clay minerals from the chlorite group. Besides, this degraded material occasionally displays a strong estrogenic activity. Therefore, this study reports, for the first time, that some aged plastics, without being cytotoxic, can release estrogenic compounds in marine environment whereas others can adsorb these molecules and be efficient vectors of threatening pollution.

Keywords

Plastic debris, additives, microplastics, cytotoxicity, estrogenic endocrine disruptors, desorption/adsorption mechanisms.

I. INTRODUCTION

Due to their physical properties, such as high resistance to mechanical shocks and to chemicals, plastics are found in a large range of manufactured products. Production of plastics, intended for packaging, building, or medical devices, has greatly increased during the second half of the 20th century (PlasticsEurope, 2013, 2015, 2016). Unfortunately, it is now well known that some of these synthetic plastics show significant adverse effects on wildlife and human health.

Plastic formulation includes polymers, thermosets or thermoplastics, and also other ingredients required to improve the physical properties of materials. Polyethylene, polypropylene, polystyrene, polyvinylchloride (PVC), polyamide, polyethylene terephthalate (PET), polyvinyl alcohol are the most common used synthetic polymers (Kedzierski *et al.*, 2017c; PlasticsEurope, 2016). Biodegradable polymers are also used such as the poly(butylene adipate co-terephthalate), designed as PBAT. This flexible polyester exhibits similar mechanical properties to those of polyethylene (Oliveira *et al.*, 2017). Plasticizers (such as phthalates and adipates), metals (such as antimony, lead), antioxidants (such as phenolic and phosphite compounds), UV stabilizers (such as benzotriazole and titanium dioxide), fillers (such as calcium carbonate), dyes (such as titanium dioxide) and antimicrobial ingredients (such as Triclosan, silver) are the additives mixed with the various polymers.

Today, it is well recognized that some additives can migrate from the polymeric matrix towards the surrounding environment. Unfortunately, some of them are known to be harmful to the marine ecosystem and to human health (Avio *et al.*, 2017). This is the case, for example, for some phthalates, such as butyl benzyl and dibutyl phthalates, which are estrogenic endocrine disruptors (Benjamin *et al.*, 2017). Thus, these molecules may cause dysfunctions of the immune and reproductive systems, cancers and neurodegenerative disorders (Benjamin *et al.*, 2017). Plastics may also contain metal ions such as iron (Fe), copper (Cu) and chromium (Cr). These ions are involved, at low concentration, in molecules transport and cell signaling pathways, hence controlling essential cellular processes in all living organisms (Jakimska *et al.*, 2011). However, an excess of these ions can induce adverse effects such as enzymatic activity alteration or oxidative stress generating free radicals responsible for DNA damage and lipid peroxidation. Other metal ions such as silver (Ag) and aluminum (Al), through their direct interaction with DNA, may also lead to cellular apoptosis. Therefore, degradation of ageing plastics in aquatic environment, associated with the delivery of these additives, can represent a real environmental threat.

In aquatic environment, the different micropollutants discharged mainly by wastewater treatment plants, agricultural farms, industries and hospitals include heavy metals and endocrine disruptors (Boutrup *et al.*, 2009; Le Grand *et al.*, 2017; Tchounwou *et al.*, 2012). Some heavy metals can be adsorbed by plastics (Ashton *et al.*, 2010; Brennecke *et al.*, 2016; Holmes *et al.*, 2012, 2014) such as cadmium and lead (Boucher *et al.*, 2016; Nakashima *et al.*,

2016). Furthermore, due to their hydrophobic surface, plastics can be easily contaminated by hydrophobic organic molecules (Rios *et al.*, 2007). Among them, persistent organic pollutants (POPs) are commonly observed such as dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT), polychlorinated biphenyls (PCBs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) (Antunes *et al.*, 2013; Kwon *et al.*, 2015; Rios *et al.*, 2007). DDT, one of the most widely used insecticides in the world, has already been detected in certain plastic particles collected in the environment (Frias *et al.*, 2010; Rios *et al.*, 2007). DDT accumulates significantly in fish, and bioaccumulates along the food chain. The presence of PCBs, extensively used for their electric insulating properties, in plastic particles is also well documented (Frias *et al.*, 2010). Some of these molecules are carcinogens and/or endocrine disruptors. PAHs, poorly soluble in water and less bioavailable for degradation by microorganisms (bacteria, fungi and algae), can be adsorbed to plastics (Fisner *et al.*, 2013a; Fisner *et al.*, 2013b; Frias *et al.*, 2010). These molecules come from incomplete combustion of organic matter and can be toxic, carcinogenic and mutagenic. The study of organisms subjected to both plastic particles (polyethylene) and PAH (pyrene) showed the existence of harmful combined toxic effects (Oliveira *et al.*, 2012; Oliveira *et al.*, 2013).

In the oceans, fragmentation of plastics generates debris called microplastics due to their size below 500 μm . Microplastics found in marine environment, accumulate in sediments or float on the sea surface. They can be considered as vectors that transfer pollution from one site to another (Nakashima *et al.*, 2016). Therefore, they can contaminate ecosystems still untouched by pollution (Bouwman *et al.*, 2016; Cole *et al.*, 2011) such as the Arctic ocean, where plastic drift appears to be an additional way to transport and disperse PAHs (Zarfl & Matthies, 2010). When ingested, microplastics play the role of a "Trojan horse" allowing certain toxic molecules to enter living organisms. It has been shown that under simulated gut conditions, micropollutants desorption can be 30 times greater than in seawater (Bakir *et al.*, 2014a). Without being the main route of contamination (Bakir *et al.*, 2016), ingestion of microplastics could be an additional way to contaminate the food chains with additives, heavy metals (Boucher *et al.*, 2016; Fife *et al.*, 2015) or POPs (Colabuono *et al.*, 2010).

Nevertheless, the interactions between plastics, additives and micropollutants during ageing in the marine environment remain little understood and the potential toxicity of plastic debris and microplastics is poorly documented. In this context, the present study aims to compare the degradation, weakening and fragmentation of 3 thermoplastics immersed in seawater; 2 plastics with a same density, namely PVC (1.20-1.45 g/cm^3) and PET (around 1.38 g/cm^3) and, one biodegradable polymer, PBAT (around 1.26 g/cm^3). The plastic ageing process follow-up was performed for 502 days in Lorient's harbour. Changes of the surface topography over time were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and the inorganic composition by SEM coupled with energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDX). In parallel, biological risk assessment of the ageing plastics was performed by evaluating their cytotoxicity on primary human endothelial cell line and their estrogenic activity.

II. MATERIAL AND METHODS

A. Plastic samples

Three kinds of plastics are tested: polyvinyl chloride (PVC), polyethylene terephthalate (PET) and polybutyrate adipate terephthalate (PBAT).

PVC that is polymerized using vinyl chloride monomers (C_2H_3Cl) can be found in rigid and flexible forms. Flexible PVC can be obtained with the addition of plasticizers to the polymeric matrix such as phthalate esters. In the present study, 18 cm long commercial flexible and translucent PVC tubes are used (**Fig. 1A**). Parts with ink are not used for the tests. Due to specific properties such as resistance to impact or glass-like transparency, PET is frequently used to manufacture bottles for drinking water. Manufactured green PET bottles are used in the experiment (**Fig. 1B**). Parts with glue residues are excluded from the tests (Bejgarn *et al.*, 2015). PBAT is a well-known biodegradable biopolymer. White sheets of 15x18 cm with a 150 μm thickness are used for the experiments (**Fig. 1C**).

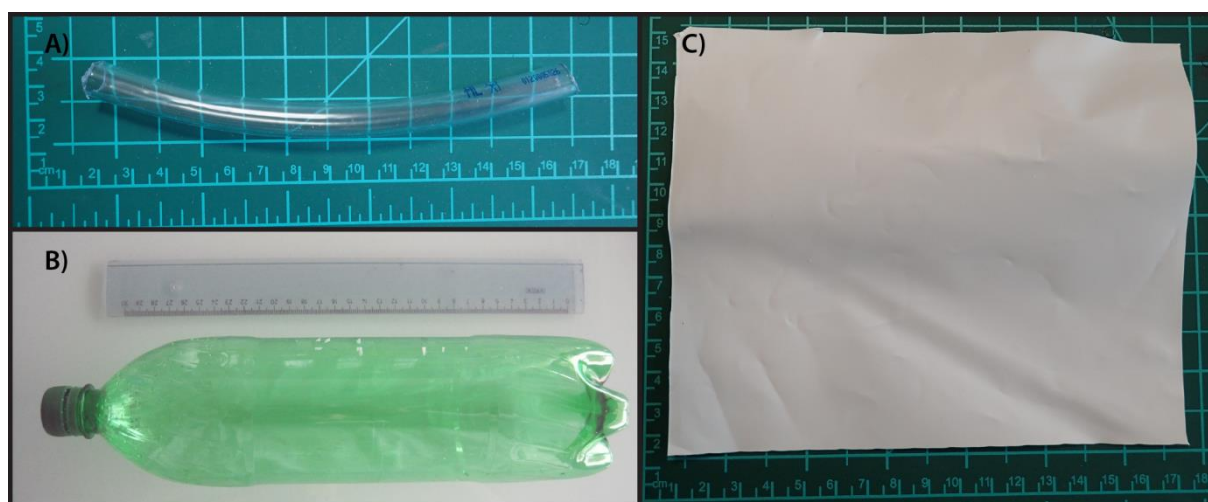


Fig. 1. Plastic samples used for ageing tests.

A) PVC flexible tube. B) Green PET bottle. The samples placed in the marine environment are opened on both sides to let water circulation inside the bottle. C) PBAT sheet.

B. Plastic ageing experimental design

Plastic samples are placed in Kernevel harbor (GPS coordinates: 47.7173, -3.3666; France) located in the Bay of Lorient, at 3 km south of the center of Lorient and 2 km north of the center of Larmor-Plage (**Fig. 2A**). Kernevel harbor is mainly constituted of floating docks which can accommodate until 1,100 recreational boats. The plastic samples are placed under a floating dock in two distinct lantern nets (**Fig. 2B**). PET bottles and PBAT sheets are arranged together in the first lantern net and PVC tubes in the second one to avoid contamination due to potential phthalate leaching from the PVC. The lantern nets are immersed under the floating

dock between 1 and 2 meters deep in the sea water whatever the tide level. The distance from sea floor varies between 1 and 7 meters as a function of the tide. The experimentation has been designed for nearly one year and a half follow-up. The plastic samples are collected every 15 days from 18th November to 20th January 2016, every 22 days from 20th January 2016 to the 18th April 2016 and every 30 days until 23rd November 2016 (**Fig. 2C**). A final sampling was performed in April 2017.

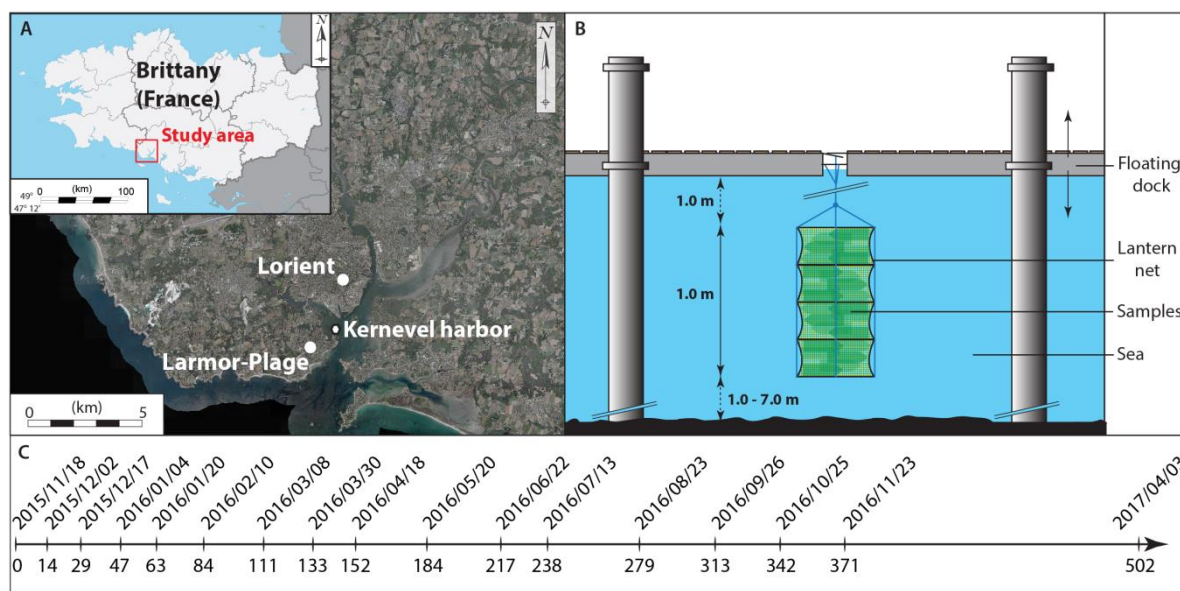


Fig. 2. Plastic's ageing experimentation.

A) Kernevel harbor is located in the Bay of Lorient (France). B) The plastic samples are stored in lantern nets under the sea surface. C) The plastic samples have been regularly collected between 0 and 502 days.

C. Plastic extraction

After collecting the plastics from lantern nets at different times of ageing, the plastic samples are first cleaned with distilled water and cut into about 5x5 mm size pieces. One piece of each plastic is kept for Scanning Electron Microscope analysis. For plastic polar molecules extraction, 10 g of plastic pieces are incubated in 200 ml methanol and stirred for 24 h at 30 °C in a bottle. Methanolic extracts are then concentrated in 1 ml solutions by rotary evaporation at 30 °C and stored at -20 °C until use.

D. Scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS)

Plastic surface imaging has been performed by using a Scanning Electron Microscope (SEM; JEOL 6460-LV) at 20kV in secondary electrons image (SEI). The chemical analysis is realized using backscattered electron image (BSE) coupled with Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS; Oxford Instrument X-ACT SATW 10mm²) at 20kV. SEI is used to study the plastic surface topography and BSE the chemical contrast. Samples from five different

dates have been imaged: 18th November 2015 (T₀), 22nd May 2016 (early first summer), 26th November 2016 (late first summer), 23rd November (early second winter), 3rd April 2017 (late second winter).

E. Cytotoxicity assays

Plastic extracts cytotoxicity was evaluated with the primary cell line HUVECs (Lonza) using lactate dehydrogenase (LDH) activity and crystal violet staining assays. The cells were routinely grown in EGM-2 optimal medium (Lonza) in a humidified atmosphere of 5 % CO₂ at 37 °C. DMEM culture medium (Dutscher) supplemented with 2 mM L-glutamine, 1 % (v/v) penicillin-streptomycin and 10 % (v/v) charcoal stripped fetal bovine serum (CS-FBS) was used for the treatments. All the experiments were performed in triplicates using the cells at passage 6.

Bioassays were achieved with the plastic extracts obtained at all times of collection. Briefly, HUVECs were seeded in 96-well plates at the density of 10 000 cells/well and cultured overnight to adhere. The cells were then incubated for 24 h in 100 µl medium containing plastic extracts concentrated or diluted 4 times (1% methanol). One component known to be used in the plastic formulation, the bisphenol A (BPA), was used in order to serve as internal positive (500 µM) or negative control (100 µM).

For the LDH activity measurement reflecting LDH release, hence loss of cell permeability, 50 µl of the medium were transferred into another 96-well plate followed by the addition of NADH 0.36 mM and pyruvate 1.12 mM in phosphate buffered saline solution (PBS). Absorbance read at 340 nm for 10 min at 30 °C was measured to determine the LDH enzymatic activity in the medium according to the following formula:

$$\text{Relative LDH activity} = \frac{\Delta A_{340}/\text{min sample} - \Delta A_{340}/\text{min blank}}{\Delta A_{340}/\text{min control} - \Delta A_{340}/\text{min blank}} \quad (1)$$

For crystal violet staining reflecting adherent cell number, remaining culture medium was removed and after washing with PBS, adherent cells were fixed with 4 % formaldehyde in PBS for 10 min at room temperature. After three rinses with deionized water, cells were stained with 50 µl/well of 0.1 % (v/v) crystal violet in phosphoric acid solution for 20 min. After solubilisation with 100 µl of 10 % (v/v) acetic acid solution, absorbance was measured at 590 nm. Percentage of adherent cells was calculated according to the following formula:

$$\% \text{ adherent cells} = \frac{A_{\text{sample}} - A_{\text{blank}}}{A_{\text{control}} - A_{\text{blank}}} * 100 \quad (2)$$

All the experiments were performed three times and at least in triplicate and the mean absorbance for each plastic extracts was calculated and expressed as the percentage of absorbance of treated cells compared to the untreated control.

F. Estrogenic activity assays

1. Preparation of estradiol standard solutions

A stock solution of 17- β estradiol was prepared at 10^{-2} mol.L⁻¹ by dissolving hormone in methanol. From this initial solution, different diluted solutions were obtained in order to get concentrations 100 times higher than used in the culture.

2. Human estrogen α receptor transactivation assay

Saccharomyces cerevisiae cells were co-transformed with an inducible plasmid pY60her α containing a gene encoding wild-type human estrogen receptor-alpha (hER α), and a β -galactosidase reporter plasmid, YRPE2 as previously described (Le Grand *et al.*, 2015). Transformed yeast cells were grown 14 h in a selective medium (6.7 g/L nitrogen base without amino acids, pH 5.8, 20 g/L glucose, plus drop-out supplements: DO-ura-leu), then diluted in a rich medium (YPRE, 20 g/L tryptone, 10 g/L yeast extract, 10 g/L raffinose, pH 7.0 and 1 % ethanol) so that an OD_{600nm,l=1cm} = 0.1. When OD_{600nm,l=1cm} reached 0.4, hER α expression was induced by 20 g/L galactose; after 12 h, 50 μ L of methanolic extracts or estradiol, diluted or not, were added to 5 mL of culture. All yeast cultures were incubated at 30 °C.

After 3.5 h of stimulation, the β -galactosidase activities were measured. 1 mL of culture was centrifuged at 12,000 g for 30s, supernatant was removed and cell pellet was resuspended in 1mL of Z-buffer (60 mM Na₂HPO₄, 40 mM NaH₂PO₄, pH 7.0, 10 mM KCl, 1 mM MgSO₄, 50 mM β -mercaptoethanol). From this cell suspension, 10 times diluted suspensions were prepared in triplicate. A volume of 250 μ L of diluted suspension was used to determine yeast concentration by measuring OD_{600nm,l=1cm} values and the remaining volume was used to monitor β -galactosidase activities. To this end, yeast cells were permeabilized with 1/20 (v/v) volume of acetone:toluene (9:1) for 15 min at 30 °C; then, enzymatic reaction was started with addition of 1.56 mmol.L⁻¹ ONPG (final concentration) and stopped with 0.3 mol.L⁻¹ Na₂CO₃. The OD_{420nm,l=1cm} values of the supernatant were monitored and β -galactosidase activity (Activity) was expressed in Miller units according to:

$$Activity = \frac{1000 \times OD_{420nm,l=1cm}}{t \times V \times OD_{600nm,l=1cm}} \quad (3)$$

with t , the time of reaction and V , the cell suspension volume used (0.1 mL).

Estrogenic activities are expressed in relative percentage of that observed with 10^{-8} mol.L⁻¹ E2; the mathematical expression used is:

$$Activity = \frac{(Activity_{measured} - Activity_{[E2] \rightarrow 0})}{(Activity_{[E2] \rightarrow 10^{-8}} - Activity_{[E2] \rightarrow 0})} \times 100 \quad (4)$$

Displayed values are the means of three independent experiments. The dose-response curves were fitted using Hill equation:

$$Activity = Activity_{[L] \rightarrow 0} + \frac{Activity_{[L]max} - Activity_{[L] \rightarrow 0}}{1 + \left(\frac{[L]}{EC_{50}}\right)^{-Hillslope}} \quad (5)$$

where EC_{50} features the extract concentration needed to induce half of the maximal activity.

The correlation between PVC estrogenic activities and the water temperature was determined by using data from a buoy localized in the Bay of Biscay (45.200000; -5.000000) (Source: Météo France). The linear regression, based on ordinary least square method, has been calculated using PAST software (Hammer *et al.*, 2001).

III. RESULTS

A. Plastic ageing

1. Evolution of the plastic surfaces

The study of the evolution of plastic surfaces with the time of immersion in seawater shows distinct behaviors according to the type of plastics.

Initial PVC samples have a very smooth surface (**Fig. 3A**). After 8 months of seawater immersion, this surface shows a progressive degradation with the beginning of a plastic chipping. After about one year, PVC chips are clearly visible (**Fig. 3B**). These chips have a very irregular shape with diameters of about 10 μm or less and a thickness below 1 μm . These chips are easily removed from the PVC surface as shown by the presence of scratches associated with PVC handling.

The initial surface of PBAT sheets is granular due to 10 μm calcite grains (**Fig. 3C**). After 217 days of seawater immersion, the surface becomes rougher and some cavities, with a diameter ranging from 10 to 50 μm , appear. These cavities enlarge and after 313 days some of them are connected. One year after the beginning of the experiments, the plastic surface is largely eroded (**Fig. 3D**) with a loss of about 20 to 40 μm of the PBAT sheet initial thickness.

Similarly to the PVC, the PET initial surface is very smooth (**Fig. 3E**). However, unlike PVC, this surface is relatively stable with few signs of plastic degradation; it can only be noticed the increasing presence with time of thin scratches that might arise from material weakening (**Fig. 3F**).

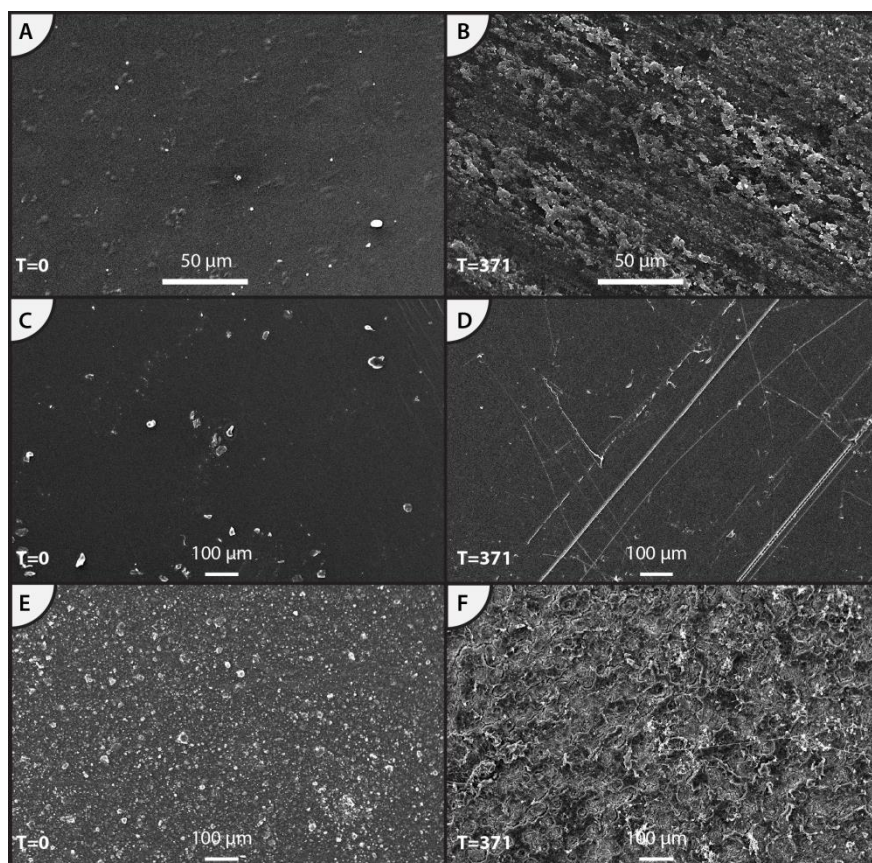


Fig. 3. Analysis of plastic surfaces (SEM at 20kV in secondary electrons image) before and 371 days after immersion of PVC (A and B), PET (C and D) and PBAT (E and F) in seawater.

2. Inorganic chemical changes

At T_0 , four atoms are mainly observed into the PVC: C, O, H, Cl. The presence of Cl ions is linked to the inherent chemical nature of the PVC polymeric chain. In the inner wall of the PVC tubes, a thin layer (4 μm large) with three supplementary metal cations (Fe, Al, Cr) is observed. The analysis does not show any change before day 371 (**Fig. 4**). In fact, at that date, Ag ions are present on a thin 2-4 μm layer located on the outer wall of the PVC tube. At $T=502$ days, it should be noticed that Ag ions are no longer detected on the surface of the sample and a small amount of Cu ions is measured. In the inner wall, N, Ni and Cu atoms are occasionally detected.

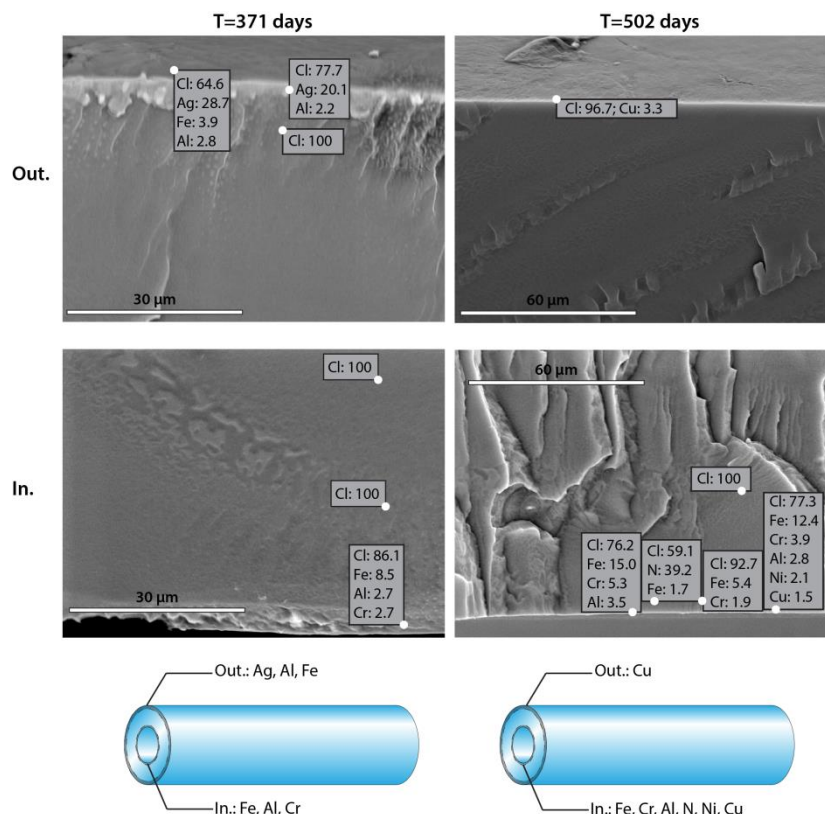


Fig. 4. Difference in terms of inorganic ions observed in PVC samples at days 371 and 502.

Mass percentage fraction; C, O, H ions are excluded from calculations. In.: inner wall; Out.: outer wall.

PBAT plastic is filled with Ca and Ti ions (**Fig. 5**). Ca ions are clustered in small areas with a diameter ranging from few micrometers to about 20 μm and corresponding to rounded particles entrapped in the PBAT matrix. These particles are homogeneously distributed within the plastic matrix. These Ca rich particles are likely calcite crystals which are the most common inorganic fillers used in plastic resins to decrease the production costs. Particles corresponding to Ti ions rich areas are in the nanometer size range and are also homogeneously distributed within the plastic matrix. These particles are likely one of the titanium dioxide polymorphs like rutile which are used in the plastic formulation as stabilizers against UV ray, antibacterial agent and whitening agent.

After one year in the seawater, a large part of the PBAT surface is eroded and some changes are observed. The growth of cavities allows the entrapment of small particles which come from the marine environment. These particles are composed of inorganic ions (Si, Al, Fe, Mg) and are likely related to clay minerals from the chlorite group whose general formula is $(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Al})_6(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. Another aspect of the PBAT erosion is the surface concentration of Ti ions. None of the inorganic ion has been observed for PET bottles over the whole period of interest.

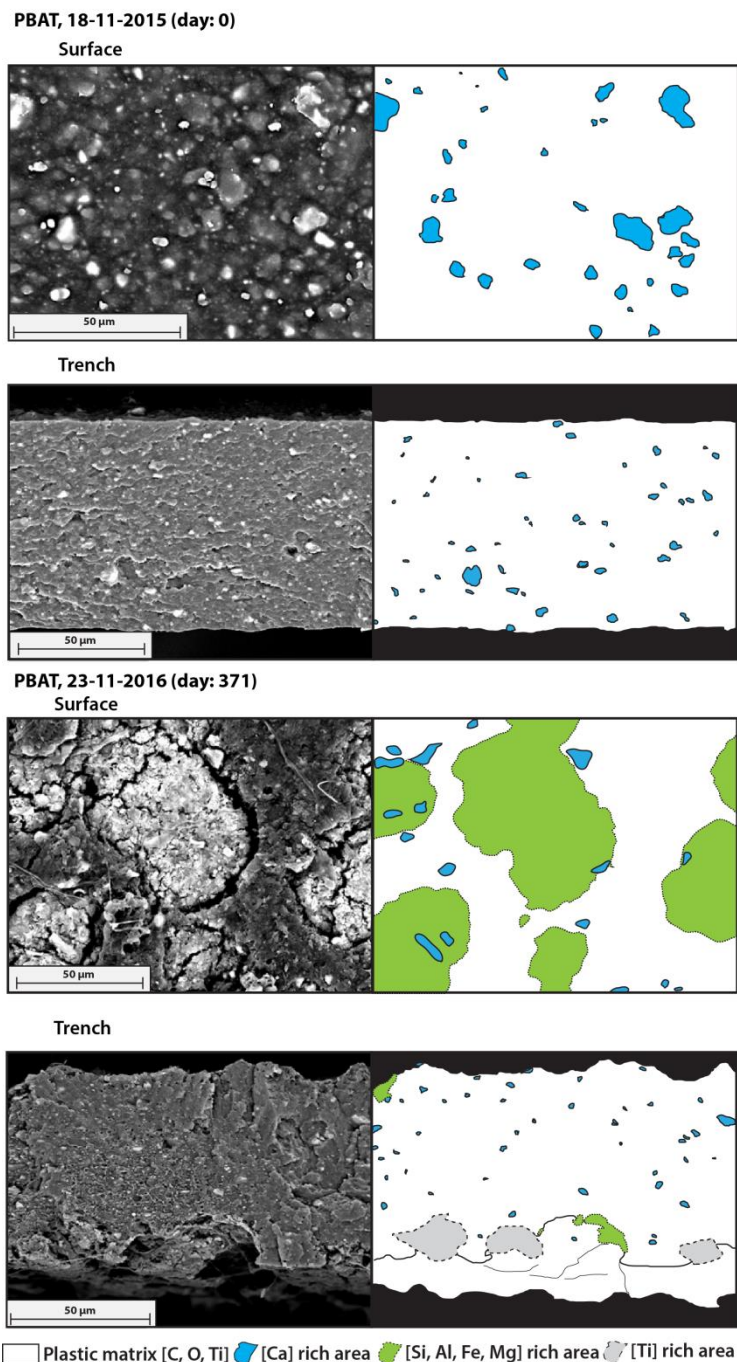


Fig. 5. Evolution of the inorganic chemical changes on the PBAT surface and trench.

B. Cytotoxicity of plastic extracts

HUVECs were treated for 24h with PVC, PBAT and PET methanolic extracts obtained after various sampling times that reflect plastic ageing in seawater. The results are presented in **Fig. 6**. For the LDH activity measurements, no significant difference was observed for the three plastic extracts in comparison with the control. Regarding adherent cell

number determined with the crystal violet assay, no cytotoxicity was observed in presence of plastic extracts, whatever the time of immersion.

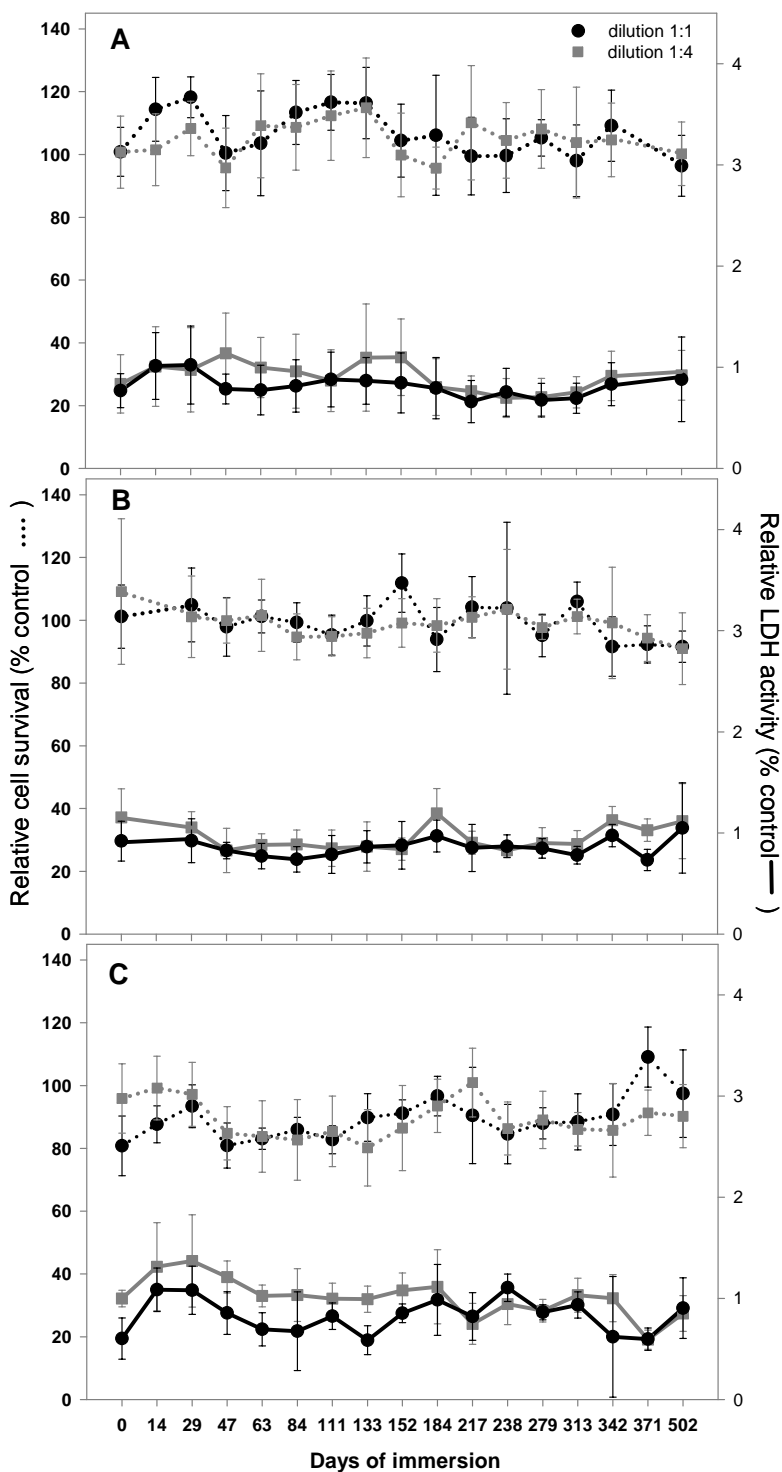


Fig. 6. Cytotoxicity of plastic extracts derived from PVC (a), PET (b) and PBAT (c) was determined by crystal violet (left, dotted line) and LDH activity assays (right, solid line). Data are expressed as mean \pm SD.

C. Estrogenic activity

Figure 7 displays the estrogenic activity of concentrated methanolic samples and diluted two and four times, derived from the following plastics: PVC, PET and PBAT immersed in the harbor water of Lorient. Among the three plastics studied here, two of them exhibited estrogenic activity, namely PVC (**Fig. 7A**) and PBAT (**Fig. 7C**). On the contrary, whatever the immersion duration, PET methanolic extracts do not exhibit a measurable dose-dependent effect (**Fig. 7B**). On average, the relative estrogenic activity of PVC methanolic extract is of 5.6% (as compared to 10^{-8} M E2). Analysis of relative estrogenic activity of PVC methanolic extracts shows a time modulation: the activity increases from 4.5% to 14.0% between 14 and 63 days of immersion, and then continuously decreases during the next ten months. This result suggests that PVC alteration begins early in the first few days of immersion. As the PVC alters, the polymer matrix may become loose which facilitates the migration of the entrapped estrogenic compounds thereby enhancing their methanolic extraction. After this period, a low estrogenic activity is detected in the methanolic samples. This could be explained by the direct leakage of these compounds in the harbor seawater. It is observed that PVC methanolic extracts exhibit higher estrogenic activities than PBAT except at two dates, 23rd May 2016 (279 days of immersion) and 3rd April 2017 (502 days of immersion). Aged PBAT in the harbor water exhibits a time evolution less regular than PVC. Indeed, it is only after 14 days of immersion that PBAT extract contains estrogenic compounds. Besides, during this period, two samples contain a non-negligible amount of estrogenic compounds, namely that of the 4th January 2016 (47 days of immersion) and 22nd March 2016 (217 days of immersion) followed by two other samples with a very high estrogenic activity 23rd May 2016 (279 days of immersion) and 3rd April 2017 (502 days of immersion). All these results suggest that PBAT ages faster in this environment than PVC and exhibits a degradation that generates, after a given lag time a strong estrogenic activity as shown with the corresponding methanolic extracts.

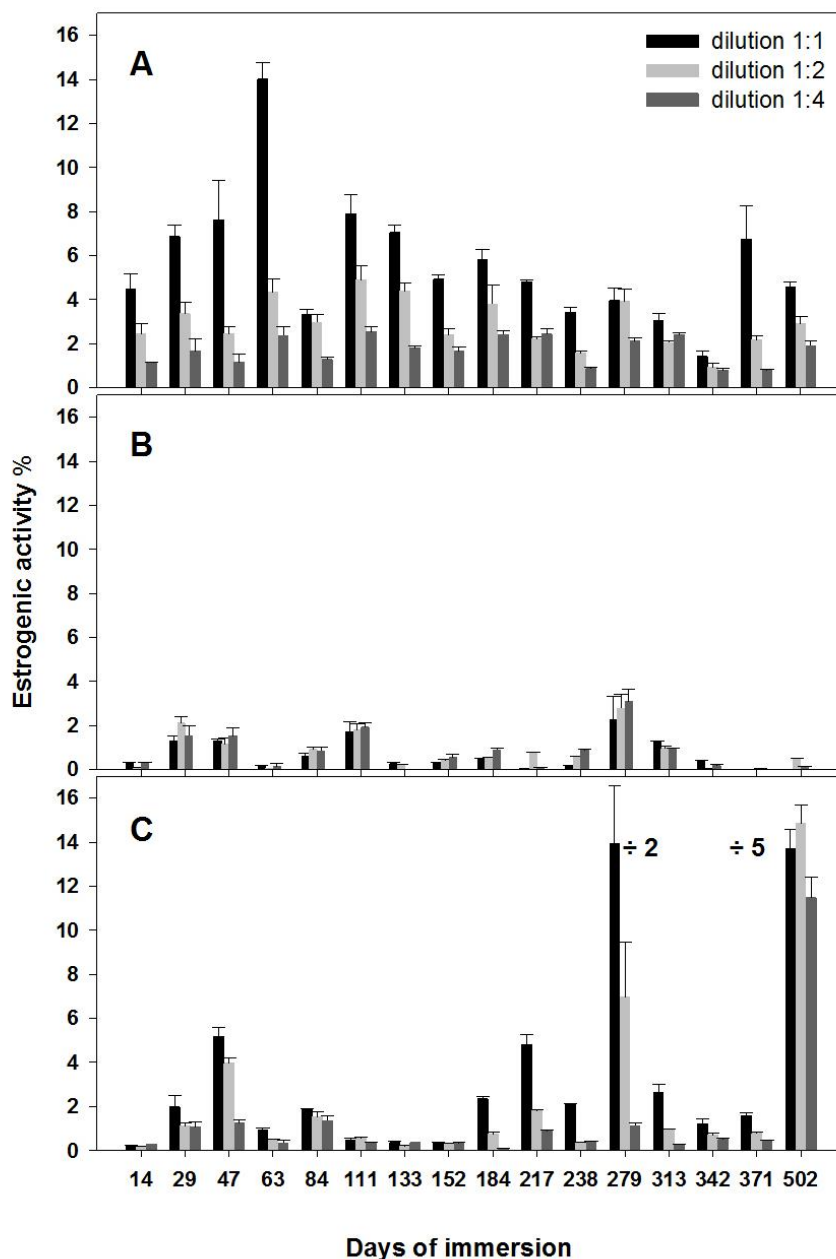


Fig. 7. Time evolution of estrogen-like activities measured using methanolic extracts obtained from three plastics aged in harbor seawater.

PVC (A), PET (B) and PBAT (C).

A dose-response curve has been performed with the latest and most active methanolic PBAT extract (**Fig. 8**). Curve fitting reveals a high estrogenic efficacy (83% compared to estradiol) and an important potency (4.7×10^{-4} g). The latter figure means that every $500 \mu\text{g}$ of aged plastic contains, at least, an amount of estrogenic endocrine disruptors sufficient to reach half of the maximal activity induced by estradiol.

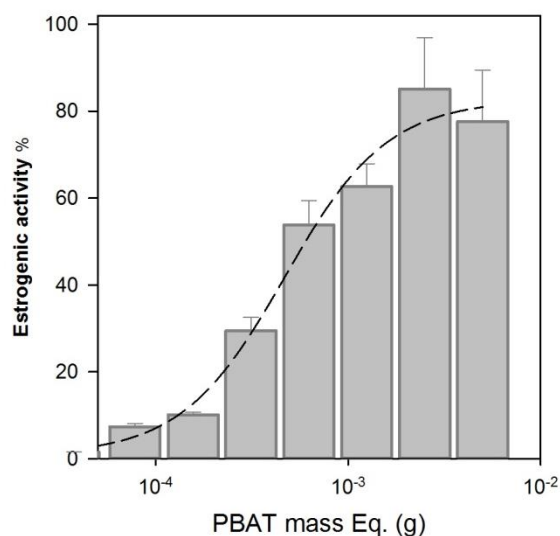


Fig. 8. Estrogenic dose-response curve of PBAT methanolic extract after 502 days of immersion in harbor seawater.

D. Estrogenic activity of PVC as a function of the water temperature

To determine whether the evolution of the estrogenic activity of PVC can be linked to the seasonal water temperature changes, a linear regression has been performed. The results obtained show a negative correlation between these two parameters ($R^2=0.28$) (**Fig. 9**). Hence when water temperature increases, estrogenic activity measured in the methanolic extract decreases and *vice versa*.

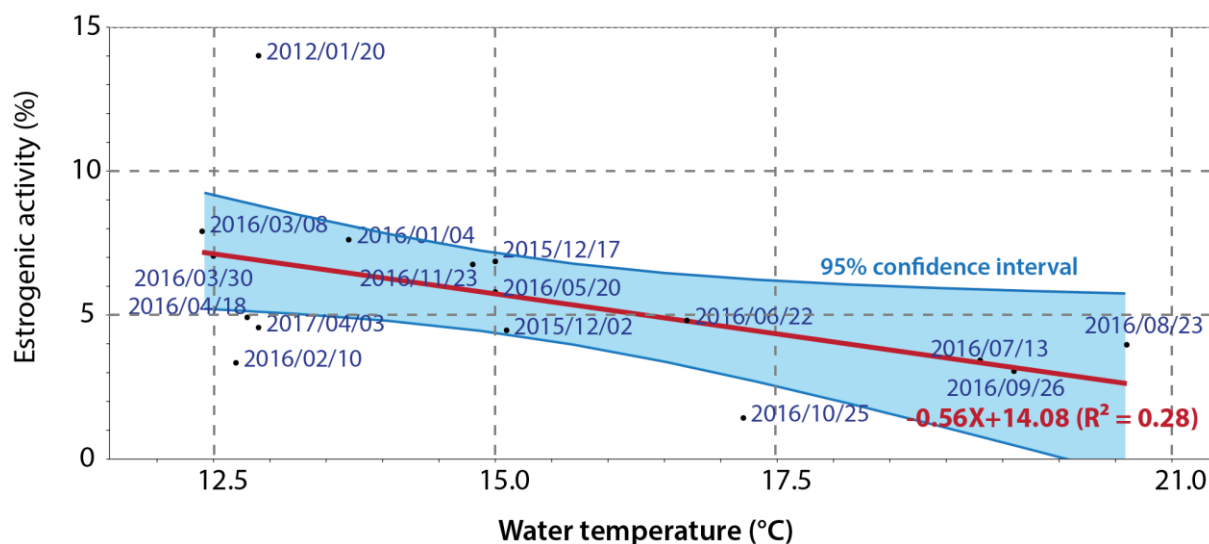


Fig. 9. Evolution of the estrogenic activity (%) of PVC methanolic extracts as a function of the water temperature (°C) (Temperature data are from Météo France).

IV. DISCUSSION

Debris of PVC and PET, the most used plastics in manufactured products, are found in the oceans where they undergo changes that alter their properties, such as hydrophobicity and density, leading to a different spatiotemporal distribution (Wang *et al.*, 2016). These plastic debris can adsorb some toxic environmental contaminants such as polycyclic aromatic hydrocarbons, organochloride pesticides and metals; they can also release hazardous molecules such as endocrine disruptor compounds (EDC) in marine environment. Three plastics, namely PVC, PET and PBAT were selected to study these desorption and adsorption phenomena during almost a year and a half of seawater immersion.

A. PVC additives desorption

Before seawater immersion PVC samples display a low but significant content of EDCs as determined by hER α transactivation assay carried out with methanolic extracts. Monitoring the increased ability to extract these compounds allowed to assess the PVC ageing. Indeed the material weakening with time results in an easier extraction, that is to say more accessible compounds to solvent. This process occurs during the first two months of seawater immersion. After, a decrease of extracted EDCs is observed due to a possible direct release of these molecules into the water. We can hypothesize that among the ligands known to activate hER α and present in the PVC structure, namely phthalates, bisphenols or/and metal compounds, at least one of them is responsible for the measured estrogenic activity (Yang *et al.*, 2011). It is widely known that a large range of manufactured flexible PVC products such as tube, synthetic leather or plastic slab floor coverings contain xenoestrogens such as phthalates and bisphenol A used as common plasticizers. Furthermore, some metalloestrogens, such as aluminium, chromium, cobalt and copper, used as catalysts, biocides, UV and heat stabilizers, are added during manufacturing (Turner, 2016).

After about one year of seawater immersion, PVC pieces release particles of few μm large in the environment. These microplastics are in the size range of the prey of filter feeders such as oysters (Sussarellu *et al.*, 2016). This bioavailability would constitute a potential hazard for organisms that ingest these substances if they are actually full of phthalates or metalloestrogens. In fact, in the case of phthalates, once ingested, their metabolites can act as mimetic EDCs (Benjamin *et al.*, 2017). These substances alter endocrine system functions and cause deleterious effects on aquatic fauna such as sexual development disruption or reproductive dysfunction. The absence of cytotoxic effects could be explained by a low efficiency of extraction of toxic molecules present in plastics by using a polar solvent like methanol. Extraction by hexane or dichloromethane might allow recovering apolar cytotoxic compounds (De Witte *et al.*, 2014; Van *et al.*, 2012).

Two hypotheses can be proposed to explain the pattern of the PVC estrogenic activity. In the first case, the water temperature has an important role on the additive behavior. An increase of temperature induces an increased desorption of additives in the marine environment, so very

few additives are extracted in methanol. Another hypothesis can be proposed based on the heterogeneous structure of PVC with a higher concentration of additives at the surface in comparison with the inner layers (Yu *et al.*, 2016a). At the beginning of the experiment, a high amount of additives is available at the PVC surface. Consequently, during the first months of ageing, high amounts of additives are desorbed from the PVC surface. Nevertheless, after about 2 months this amount slowly decreases. Eventually, after one-year degradation associated with, microplastic delivery in seawater, additives present in the deeper layers become available at the surface material. Even if the amount of released EDCs from microplastics, ranging between 1 - 10µm in size, is low, the ecotoxicological risk may be high since they act as micropollutants present at very low concentrations (ng/L to µg/L).

B. PBAT degradation products

PBAT methanolic extracts also display at the beginning of immersion a similar pattern of activity although weaker than PVC followed by a more irregular activity. Surprisingly a much higher EDC activity is observed at two dates of sampling: 23rd May 2016 (279 days after immersion) and 3rd April 2017 (502 days of immersion). Two hypotheses can be proposed to explain this transitory estrogenic activity.

First, it is possible that the plastic degradation is accompanied by chemical modifications of some of its constituents generating estrogenic endocrine disruptors. As an example, polyurethane degradation produces a toxic breakdown product, the 4,4' diamino diphenyl methane (MDA) (Degli-Innocenti *et al.*, 2001). Nevertheless, in the case of plastic ageing studies, the observed toxicity is mainly related to additives desorption (Bejgarn *et al.*, 2015; Lithner *et al.*, 2009). The evaluation of the plastic toxicity due to the leaching of monomers from plastics is less well known. In the case of PBAT, its two monomers (1,4-butanediol and dimethyl terephthalates) are not classified in hazard classification databases. This makes it difficult to evaluate the danger of monomers released during PBAT ageing.

The second hypothesis involves clay particles that are trapped in PBAT cavities. In fact, molecules known to induce endocrine disruptor effects could be adsorbed by clay particles such as bentonite (Sirivithayapakorn & Limtrakul, 2008). Consequently, it is possible that clay particles trapped at the PBAT surface desorb during methanolic extraction. In this case, PBAT is not directly responsible for the estrogenic activity measured.

C. Heavy metal adsorption

Studies carried out on the kinetics of heavy metal adsorption by plastics show discordant results. Ashton *et al.* (2010) demonstrated that polyethylene pellets, used for plastic production, adsorb within only 8 weeks abundant or trace metals when placed in harbor water. Another study has highlighted that the heavy metal adsorption kinetics could be even faster with a reaction equilibrium reached in less than 100 h (Holmes *et al.*, 2012). On the contrary, another test conducted during one year in the marine environment has shown a very

progressive increase of the heavy metals on PVC and PET (Rochman *et al.*, 2013a; Rochman *et al.*, 2014b). It should be noticed that, in this latter study, they accumulate similar concentrations of metals whereas our results show that only PVC seems to be contaminated by metals. It is possible that this difference arises from PET fillers that protect this particular plastic against ageing and organism colonization, two factors that increase the adsorption capacity of plastics (Holmes *et al.*, 2012, 2014).

For PVC, the plasticizer desorption may be responsible for the formation of chips during the second half of the ageing year which increases the exchange surface and facilitates the adsorption of metal ions in aqueous solution (Boucher *et al.*, 2016; Brennecke *et al.*, 2016; Holmes *et al.*, 2012, 2014). Thus, the presence of Ag and Cu ions, after the formation of chips, could be the consequence of an increased adsorption capacity of the PVC surface due its degradation.

The Cu and Ag ions are used as biocides in plastics. Copper oxides are particularly used in boat antifouling paints and are known for their capacity to contaminate marine environment (Huntsman-Mapila *et al.*, 2016) and also to contaminate plastics (Brennecke *et al.*, 2016). If such nanoparticles are cytotoxic for bacteria (Rtimi *et al.*, 2016; Shim *et al.*, 2015; Volyanski *et al.*, 2017), our tests have not shown any significant toxicity towards endothelial cells. It is possible that the concentration of metals leached from plastic is too low to induce a cell toxicity. Metal nanoparticles have also a large number of sublethal effects on pluricellular organisms. Copper at the concentration of 10 µg/L has a great impact on growth and reproduction of the sea anemone *Exaiptaisa pallida* (Trenfield *et al.*, 2017). At a concentration higher than 1 mg/L, CuO nanoparticles exhibit a negative impact on zebrafish hatching and increase malformation prevalence (Vicario-Parés *et al.*, 2014). In addition, numerous environmental parameters can modulate the toxicity of CuO nanoparticles (Villarreal *et al.*, 2014).

In the future, it could be relevant to study the plastic ageing process by evaluating the sublethal effects on pluricellular organisms.

Acknowledgements

The authors thank the SERPBIO (n°51120313500013) association for financial support and Sellor for the experiment authorization on Kernevel harbor (France).

V. REFERENCES

Les références bibliographiques de cet article sont disponibles en fin de manuscrit ("Références bibliographiques", p.228).

CHAPITRE 8 : DISCUSSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Au cours de ce travail de thèse, deux principaux axes de recherche ont été développés autour de :

- L'extraction des microplastiques du sable ;
- La caractérisation de la pollution par les plastiques.

Les travaux sur l'extraction des microplastiques du sable ont abouti à l'écriture de trois articles scientifiques publiés dans *Marine Pollution Bulletin* et un quatrième prochainement soumis. La caractérisation de la pollution a également donné lieu à la soumission d'un article sur la toxicité de différents plastiques vieillissants dans le milieu marin. Ce dernier chapitre sera consacré au bilan et aux perspectives possibles de ce travail de thèse. Dans une première partie, la synthèse des principaux résultats de cette étude sera exposée ainsi que les principales perspectives associées. Quelques travaux ayant débuté en parallèle de la thèse seront également présentés dans cette partie. Ensuite, les réflexions menées au sein de la commission d'experts travaillant sur le rapport préparant à la soumission d'une ISO « microplastic » seront exposées dans une seconde partie. Enfin, seront résumés deux projets scientifiques constituant les prolongations possibles de ce travail de thèse. Le premier présentera l'utilisation possible du système d'épuration pour nettoyer les plages des microplastiques denses comme les peintures de bateau. Le second traitera de la question de l'évaluation de la dangerosité des pollutions par les microplastiques.

I. SYNTHÈSE ET PERSPECTIVES DU TRAVAIL DE THÈSE

L'évaluation du degré de pollution de l'environnement par les microplastiques, ainsi que de la dangerosité associée pour l'homme et les écosystèmes est apparue comme un enjeu crucial au cours des années 2000. Les zones littorales sont particulièrement exposées à ce type de pollution du fait d'une part, de la proximité des sources de pollutions et d'autre part, de l'importance des populations humaines vivant à proximité des côtes et dont l'activité économique dépend souvent de la bonne qualité des milieux. Cependant, dans le cas des littoraux sableux, l'évaluation de l'importance des pollutions par les microplastiques est freinée par les difficultés que rencontrent les chercheurs pour extraire efficacement, et à un coût raisonnable, les microplastiques présents dans les sables de plage. Par ailleurs, afin de mieux évaluer les risques associés aux pollutions de l'environnement marin par les microplastiques, une meilleure compréhension des interactions entre micropolluants et plastiques dans le milieu naturel doit être acquise.

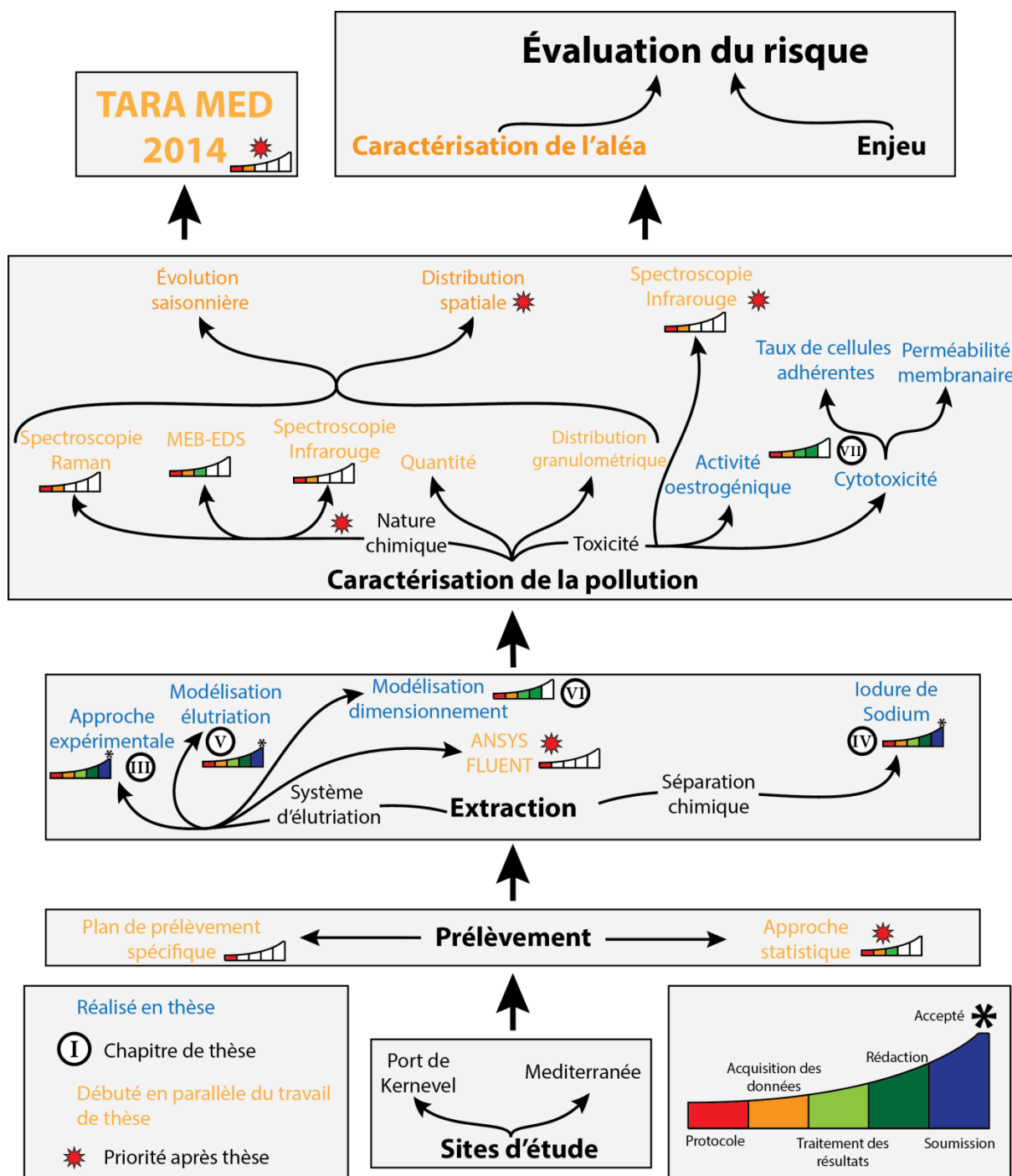


Fig. 56. Axes de recherches développés dans le cadre du travail de thèse ainsi qu'en parallèle de la thèse et futurs travaux.

A. Extraction des microplastiques

La fabrication et le test d'un prototype de système d'élutriation ont prouvé l'efficacité de ce type de technologie pour extraire l'essentiel des microplastiques (>90 %) sans qu'une part trop importante de sable (< 10 %) soit également extraite (chapitre 3). Cette séparation est ensuite parachevée grâce à une séparation selon la densité des particules impliquant l'utilisation d'une solution d'iodure de sodium. Si le coût initial de cette solution est élevé, le

protocole de recyclage développé dans le chapitre 4 limite les pertes de matière après chaque utilisation et permet de réduire très fortement le coût global de l'opération d'extraction. Par ailleurs, les tests réalisés montrent que l'iodure de sodium se conserve bien lorsque son stockage est réalisé en conditions d'obscurité et de faible humidité. Les protocoles proposés permettront de faciliter l'étude des différents plasticomes présents dans l'environnement.

Le premier test d'extraction des microplastiques réalisés à partir d'échantillons prélevés sur la plage de Kernevel (Larmor-Plage, France) montre que des quantités importantes de microplastiques sont présentes sur cette plage (données non présentées dans le cadre de cette thèse). Un peu plus de mille microplastiques ont été analysés par spectrométrie Raman et un programme a été mis au point pour trier de manière automatisée ce très grand nombre de spectres. Les résultats préliminaires montrent une répartition hétérogène des microplastiques sur la plage selon leur densité et deux catégories de microplastiques pourraient être proposées : les microplastiques «hérités» denses et relativement peu mobiles et les microplastiques «transportés» peu denses et très mobiles. Ce travail préliminaire a été présenté lors de la conférence Micro2016 à Lanzarote (Kedzierski *et al.*, 2017b). Cependant, l'ensemble des microplastiques extraits n'est pas pour le moment analysé. En effet, le très grand nombre de microplastiques obtenus (plusieurs milliers) implique de nouvelles méthodes d'analyses permettant de travailler plus rapidement.

En 2014, une campagne de prélèvement des microplastiques en mer Méditerranée a été effectuée par Tara Expédition et pour laquelle l'IRDL (Pr. S. Bruzard) était associé en tant que partenaire scientifique dédié à la caractérisation chimique des échantillons prélevés. Ainsi, plus de 40 000 microplastiques doivent être caractérisés chimiquement. Pour réaliser ce travail, une approche statistique est en cours de développement afin de diminuer le nombre d'échantillons à analyser tout en s'assurant de la représentativité du sous-échantillonnage. En collaboration avec le Laboratoire de Mathématiques de Bretagne Atlantique (Dr. J. Villain), ce travail a été initié par Mathilde Falcou, stagiaire de M2 que j'ai encadrée du 13 février au 31 août 2017. Les résultats sont prometteurs. Une communication sur les résultats est prévue lors de la Conférence μ MED à Capri fin septembre 2017 et deux publications sont envisagées, l'une sur la méthode de sous-échantillonnage des microplastiques et l'autre sur la cartographie de la pollution de la mer Méditerranée par les microplastiques.

B. Modélisation du fonctionnement du système d'élutriation

Afin de faciliter la détermination des vitesses optimales d'élutriation en fonction des caractéristiques des particules composant l'échantillon, un modèle numérique, reposant sur des équations classiques d'hydrodynamique, a été développé (chapitre 5). La comparaison des résultats théoriques obtenus d'après ce modèle et des résultats expérimentaux a permis de faire la démonstration que les vitesses d'élutriation calculées permettent d'extraire un taux de microplastiques supérieur à 90 % et moins de 10 % de récupération de sable. Le modèle numérique a également mis en évidence certaines limites du protocole et du prototype de système d'élutriation actuel, limites qui justifient que des ajustements soient réalisés. Les résultats des calculs effectués montrent qu'il est par exemple possible de pousser la densité limite au-delà de $1\,800\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ en ajoutant des sous-populations de particules supplémentaires

(chapitre 6). Une hauteur de colonne différente et vitesse de remplissage adaptée en fonction de la taille des particules à éluier sont également préconisées.

Cependant, le flux d'eau circulant dans la colonne d'éluier est très probablement hétérogène sur le plan de la vitesse à cause, notamment, d'effets de bord. Pour modéliser et mieux comprendre ces hétérogénéités et leurs conséquences sur l'extraction des particules, une collaboration a été entamée avec le Pr. P. Mandin au sein de l'IRDL. Les premiers résultats de modélisation sont attendus vers la fin de l'année 2017.

C. Vieillissement des plastiques dans le milieu marin

Les plastiques (PVC, PET, PBAT) mis à vieillir dans le port de Kernevel (Larmor-Plage, France) ont montré des comportements très différents au cours des 500 jours d'immersion puisque le PBAT vieillit plus vite que le PVC tandis que le PET évolue peu (chapitre 7). Le vieillissement du PVC s'accompagne notamment d'une perte de ses composés à activité œstrogénique et d'une adsorption de métaux lourds. Pour le PBAT, une forte activité œstrogénique, pouvant être due à la présence de produits de dégradation du PBAT ou encore à des composés s'absorbant à la surface, a été ponctuellement observée au cours du vieillissement.

L'identification de ces molécules à effet œstrogénique, présentes dans les extraits méthanoliques du PVC et du PBAT, doit désormais être réalisée afin de répondre aux questions soulevées dans cette étude. Pour cela, l'utilisation de méthodes de spectroscopie infra-rouge (composés organiques) et de spectrométrie d'absorption atomique flamme (métaux) est envisagée.

II. DEFINITION D'UN « MICROPLASTIQUE »

En 2016, un rapport sur les microplastiques préparant à une future norme *ISO Microplastic* a été initié sous la direction du Dr Claus-Gerhard Bannick. C'est dans ce cadre que l'auteur de ces lignes a pu travailler en collaboration avec M. Genty directeur du Bureau de Normalisation des Plastiques et de la Plasturgie (BNPP) sur la définition du terme « microplastique ».

A. Commentaires sur les définitions

Il n'existe pas de classification universellement reconnue et les limites de taille d'un « microplastique » sont fluctuantes d'une étude à l'autre. Il est cependant possible de classer les différentes approches de définition par la taille d'un « microplastique ».

Tout d'abord l'approche « par l'usage », qui reconnaît comme classification celle qui est la plus utilisée. C'est dans ce cadre que s'inscrit la limite de 5 mm (Moore, 2008). C'est également le premier élément de définition ayant été proposé.

L'approche métrologique s'appuie sur le préfixe « micro » pour encadrer les microplastiques dans la gamme [1 - 1000] μm (Van Cauwenberghe *et al.*, 2015b). Cependant, le terme

« micro » ne se réfère pas réellement au préfixe du Système international des unités. En effet, le « plastique » n'est pas comme le « litre » ou le « mètre » une unité de mesure. Tel qu'il a été employé pour la première fois par Thompson en 2004 (Thompson *et al.*, 2004), le terme « microplastique » prend le sens de « petit plastique » s'appuyant sur la racine grecque du terme « micro ». L'utilisation des préfixes « méso », « macro » ou « méga » renforce cette interprétation.

L'étude des microplastiques est multidisciplinaire et fait appel à des champs de compétences extrêmement larges (sciences des matériaux, biologie, océanographie sédimentologie, toxicologie...). Chacun de ces champs disciplinaires, plus ou moins cloisonnés, étudie les microplastiques avec des outils propres à leur discipline. Certains de ces outils sont dimensionnés par des usages propres à ce domaine. C'est par exemple le cas des filets de prélèvement en mer, qui limitent souvent à environ 300 µm la taille des plus petits microplastiques pouvant être extraits. Dans la mesure où cette limite est commune à de nombreuses études sur les microplastiques en mer, elle permet la comparaison de ces résultats et est donc pertinente. C'est également le cas des tailles de tamis utilisés en sédimentologie afin de déterminer, par exemple, une distribution granulométrique d'un sable de plage. Le choix des gammes de ces tailles se fait en fonction de la classification des sédiments (Blott & Pye, 2001) et les résultats obtenus après tamisage donnent de nombreuses informations sur le comportement des particules en fonction de l'énergie du milieu ou encore sur les origines des particules. Autant d'informations qui sont également intéressantes pour l'étude des microplastiques dans le sable. Dans le cadre de ce travail de thèse, il a également été montré que ces choix de tailles permettaient également d'élutrié plus facilement les microplastiques (Kedzierski *et al.*, 2016). Par conséquent, l'approche pragmatique, qui consiste à utiliser des outils fiables et performants provenant de différents domaines de recherche, semble également pertinente pour proposer des classifications des microplastiques.

D'autres approches peuvent également être proposées telles que définir une classification des microplastiques en fonction de leurs interactions avec les êtres vivants ou encore en définissant les classes de taille en fonction des changements de propriétés des microplastiques.

Ces différentes classifications de microplastiques en fonction du paramètre taille ont toutes leur raison d'être et dépendent des problématiques que souhaite développer l'étude (**Fig. 57**).

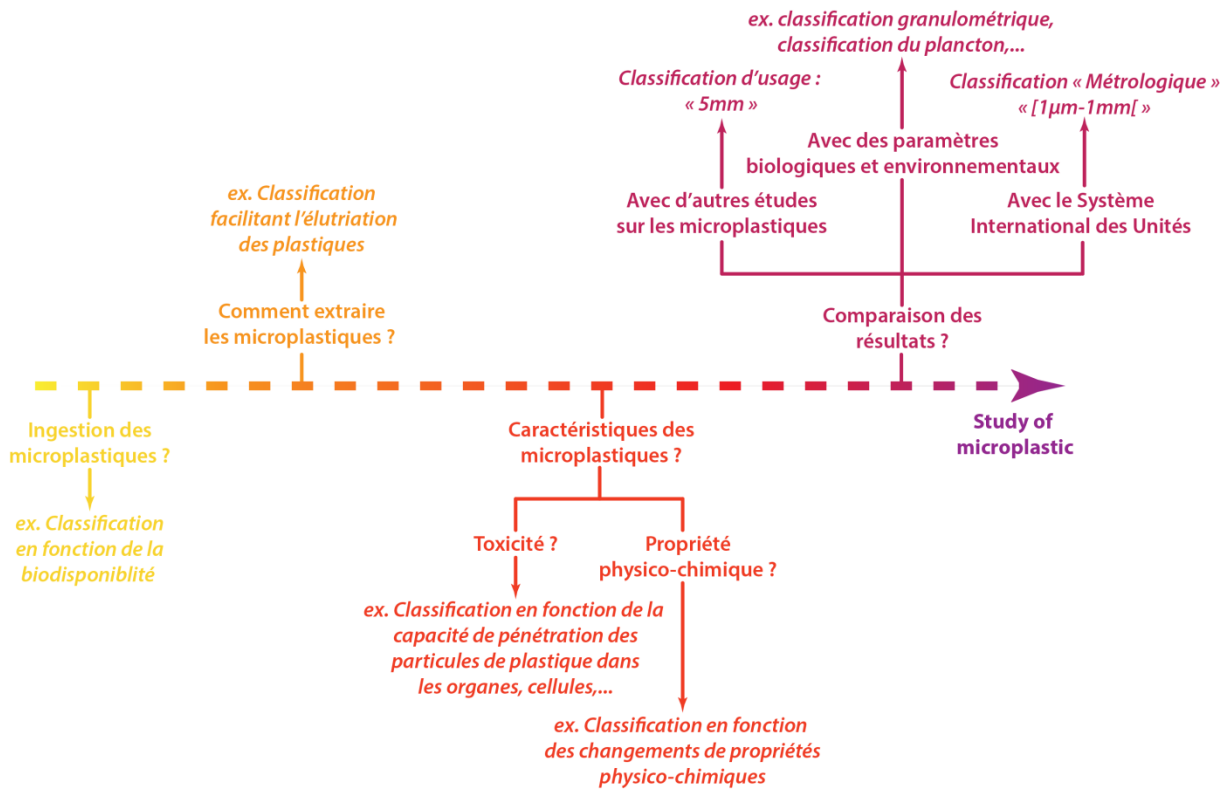


Fig. 57. Exemple de choix de classification des microplastiques en fonction de leur taille. Différents choix pertinents existent et la préférence entre l'une ou l'autre dépend beaucoup de la problématique initiale de l'étude.

B. Une approche intégrative ?

Si l'utilisation de plusieurs choix de classification permet une approche souple et efficace de l'étude d'un aspect de la pollution par les microplastiques, la multiplication de ces classifications limite la comparaison entre les études. Il faut donc trouver une solution autorisant à la fois la comparaison et l'apport d'autres classifications extérieures à l'étude des microplastiques. Une solution pourrait être de proposer une classification des microplastiques relativement simple ne comportant que quelques limites (**Fig. 58**). Chaque domaine pourrait ensuite, en s'appuyant sur les limites de taille de particules de plastique proposées, la compléter avec celles propres à son domaine. Ainsi, des comparaisons entre la granulométrie du sable et celle des plastiques seraient par exemple simplifiées. Ce serait aussi le cas entre la taille du plancton et celle des plastiques dans la colonne d'eau. Après compilation des données, il sera relativement simple de comparer les résultats sur les microplastiques obtenus par des approches différentes.

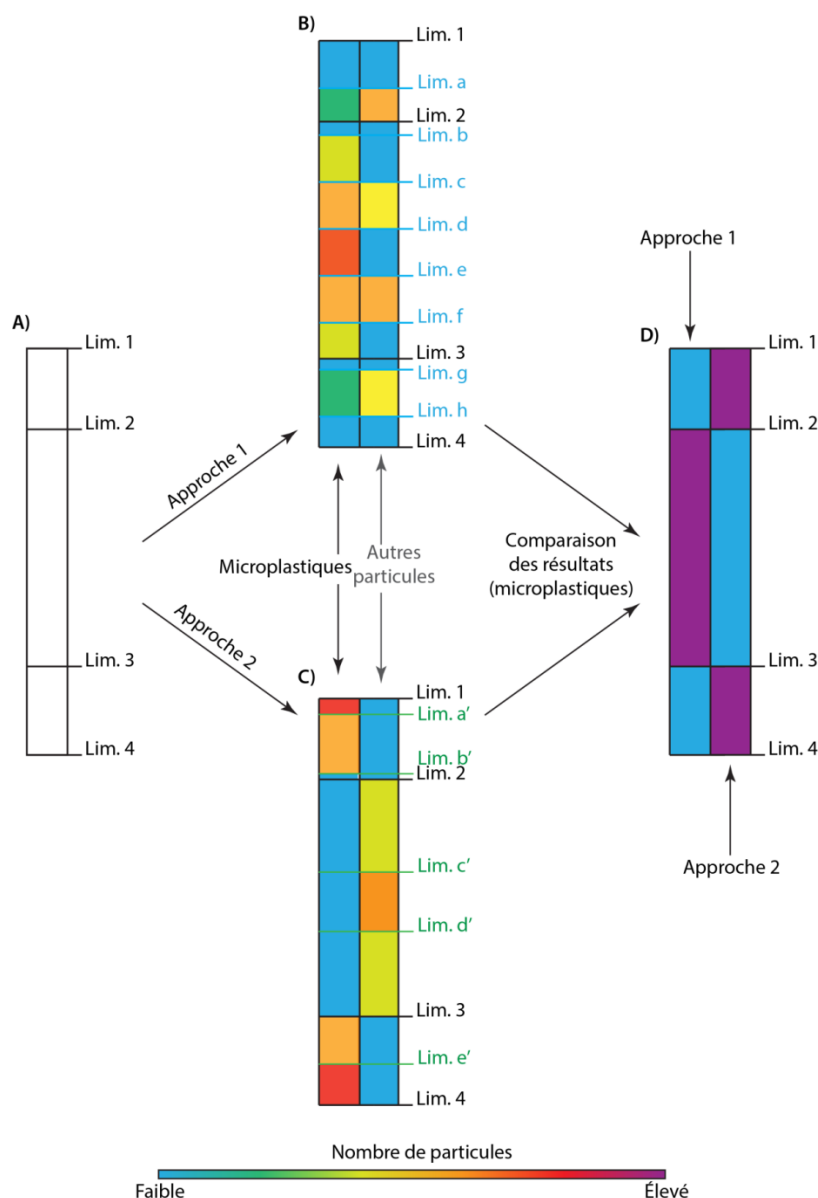


Fig. 58. Comparaison de résultats impliquant des classifications différentes des microplastiques.

A) Une classification commune à toutes les études portant sur les microplastiques est nécessaire. B et C) À partir de cette base commune et en s'appuyant sur d'autres classifications, il est possible de créer des classes de tailles hybrides permettant d'étudier les liens entre les microplastiques et d'autres types de particules (ex. sédiments, plancton). D) Les résultats sur les microplastiques peuvent ensuite être compilés pour permettre ensuite de comparer des résultats pouvant provenir de contextes très différents.

III. PROJETS

A. Nettoyage des Plages polluées par des Microplastiques toxiques (Projet NAPALM)

L'objectif de ce projet (Annexe 1) est de s'appuyer sur la technologie du système d'élutriation pour décontaminer les plages touchées par des pollutions de microplastiques denses toxiques (MDT). Pour cela, ce projet propose trois volets :

- approfondir les connaissances sur la répartition et le comportement des microplastiques denses présents dans le sable ;
- calculer le dimensionnement le mieux adapté aux nouvelles contraintes à partir des outils mis en place au sein de l'IRDL et fabriquer un système d'élutriation capable de fonctionner directement sur les plages ;
- vérifier l'efficacité du protocole et de l'outil sur un site test.

Les expérimentations seront menées sur la plage test Kernevel (Larmor-Plage, Lorient) qui se caractérise par une pollution par des microplastiques de type peinture de bateau. L'étude cherchera dans un premier temps à identifier le comportement de ces microplastiques en fonction de la dynamique hydromorphosédimentaire de la plage test. Ces expériences et leurs analyses seront réalisées sur une période d'un an et demi. Un nouveau système d'élutriation, capable d'élutrier plusieurs kilogrammes de sable par minute pour un taux d'extraction des microplastiques de plus de 90 %, sera dimensionné grâce aux outils développés au cours de cette thèse. Elle sera ensuite testée sur des particules modèles afin de vérifier que les taux d'extraction sont bien en accord avec le cahier des charges (Kedzierski *et al.*, 2016). Ce volet du travail est prévu pour durer un an et 3 mois. Pour finir, un test en conditions réelles sera effectué sur la plage de Kernevel. Une durée de 3 mois est envisagée pour cette phase du projet dont un mois pour le test en conditions réelles. Au total, l'ensemble des volets du projet est prévu pour durer 3 ans.

B. Mécanismes de TRANSfert de microPOLLuants dans les microplastiques en milieu MARin et littoral (Projet TRANSPOLMAR)

La toxicité des microplastiques échantillonnés dans le milieu naturel est difficile à évaluer. Les études de toxicité de microplastiques réalisées en laboratoire sur des organismes modèles, si elles montrent la dangerosité de ces particules (Rochman *et al.*, 2013b; Rochman *et al.*, 2014b; Sussarellu *et al.*, 2016), ne peuvent être transposées à une série de microplastiques prélevés dans l'environnement. Dans ce contexte, ce projet a pour objectif de développer des méthodologies robustes basées sur des outils analytiques adaptés à l'évaluation *quantitative* de la dangerosité associée aux pollutions par les microplastiques eux-mêmes et en tant que vecteurs de micropolluants. Pour cela, le projet comprend quatre volets :

1) Mettre en place un protocole d'analyse haut débit de la chimie des microplastiques en couplant différentes méthodes de microspectroscopie vibrationnelle et d'analyse numérique par apprentissage automatisé (*machine learning*).

2) Déterminer expérimentalement les paramètres cinétiques (turn-over) et thermodynamiques caractérisant les processus de dégradation de certains plastiques et des phénomènes de désorption/adsorption de micropolluants. À partir de ces données, réaliser des modèles prédictifs.

3) À partir des résultats obtenus sur la nature des micropolluants et leur capacité à se désorber dans le milieu naturel, produire des microplastiques tests aux propriétés similaires ou des milieux tests afin de vérifier leur toxicité sur des organismes modèles.

4) Appliquer ces méthodes à un cas réel : la Méditerranée.

Dans un premier temps, une base de spectres d'apprentissage (calibration du modèle prédictif) sera créée lors de la période 2017-2018. Cette base sera nourrie par les expérimentations menées dans le second axe de recherche.

Puis, la caractérisation des mécanismes et facteurs de contrôle des phénomènes d'adsorption/désorption sera ensuite abordée au travers de trois types de phénomènes :

- la désorption de molécules présentes initialement dans le plastique ;
- la désorption de produits de dégradation du plastique ;
- l'adsorption/désorption par les microplastiques de micropolluants présents dans l'eau.

Les travaux réalisés de 2014 à 2017 sur la toxicité de certains de ces matériaux permettent de fixer le cadre temporel de l'étude : 1 an avec un intervalle de temps entre les prélèvements variant de 1 à 15 jours. En tenant compte des analyses à effectuer, deux ans et demie seront nécessaires pour réaliser ce volet.

Ensuite, des tests effectués sur des cellules humaines (cellule HUVEC) pour évaluer la toxicité aiguë ainsi que sur des organismes modèles (huîtres et oursins) pour la toxicité chronique. Un an de travail est envisagé pour ce volet.

Enfin, les résultats obtenus permettront d'évaluer quantitativement le risque associé à la présence de microplastiques. Ces modèles pourront être appliqués aux microplastiques caractérisés dans le cas de l'étude de la Méditerranée. Un an sera également nécessaire au dernier volet de cette étude.

Ces travaux auront des conséquences à la fois sur le plan scientifique et sociétal. Ainsi, compte tenu de la complexité et de la pluridisciplinarité de cette problématique, ce projet sera volontairement abordé conjointement dans ses aspects sociétaux, scientifiques et techniques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Adger, W. N., Hughes, T. P., Folke, C., Carpenter, S. R. & Rockström, J. (2005). Social-Ecological Resilience to Coastal Disasters. *Science* **309**, 1036-1039.
- Agassant, J.-F., Binetruy, C., Charrier, P., Janin, C., Krawczak, P., Lacrampe, M.-F., Cam, J.-B. L., Pinsolle, F., Villoutreix, G. & Zitoune, R. (2015). Plastiques et composites, Editions T.I.
- Akhbarizadeh, R., Moore, F., Keshavarzi, B. & Moeinpour, A. (2017). Microplastics and potentially toxic elements in coastal sediments of Iran's main oil terminal (Khark Island). *Environ. Pollut.* **220**, 720-731.
- Alomar, C., Estarellas, F. & Deudero, S. (2016). Microplastics in the Mediterranean Sea: Deposition in coastal shallow sediments, spatial variation and preferential grain size. *Mar. Environ. Res.* **115**, 1-10.
- Amaral-Zettler, L. A., Zettler, E. R., Slikas, B., Boyd, G. D., Melvin, D. W., Morrall, C. E., Proskurowski, G. & Mincer, T. J. (2015). The biogeography of the Plastisphere: implications for policy. *Front. Ecol. Environ.* **13**, 541-546.
- Andrady, A. L. (2011). Microplastics in the marine environment. *Mar. Pollut. Bull.* **62**, 1596-1605.
- Andrady, A. L. (2017). The plastic in microplastics: A review. *Mar. Pollut. Bull.* **119**, 12-22.
- Antunes, J. C., Frias, J. G. L., Micaelo, A. C. & Sobral, P. (2013). Resin pellets from beaches of the Portuguese coast and adsorbed persistent organic pollutants. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **130**, 62-69.
- Ashton, K., Holmes, L. & Turner, A. (2010). Association of metals with plastic production pellets in the marine environment. *Mar. Pollut. Bull.* **60**, 2050-2055.
- Autian, J. (1973). Toxicity and health threats of phthalate esters: review of the literature. *Environ. Health Perspect.* **4**, 3-26.
- Avio, C. G., Gorbi, S., Milan, M., Benedetti, M., Fattorini, D., d'Errico, G., Pauletto, M., Bargelloni, L. & Regoli, F. (2015). Pollutants bioavailability and toxicological risk from microplastics to marine mussels. *Environ. Pollut.* **198**, 211-222.
- Avio, C. G., Gorbi, S. & Regoli, F. (2017). Plastics and microplastics in the oceans: From emerging pollutants to emerged threat. *Mar. Environ. Res.* **128**, 2-11.
- Azzarello, M. Y. & Vleet, E. S. (1987). Marine birds and plastic pollution. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **37**, 295-303.
- Bakir, A., O'Connor, I. A., Rowland, S. J., Hendriks, A. J. & Thompson, R. C. (2016). Relative importance of microplastics as a pathway for the transfer of hydrophobic organic chemicals to marine life. *Environ. Pollut.* **219**, 56-65.
- Bakir, A., Rowland, S. J. & Thompson, R. C. (2012). Competitive sorption of persistent organic pollutants onto microplastics in the marine environment. *Mar. Pollut. Bull.* **64**, 2782-2789.
- Bakir, A., Rowland, S. J. & Thompson, R. C. (2014a). Enhanced desorption of persistent organic pollutants from microplastics under simulated physiological conditions. *Environ. Pollut.* **185**, 16-23.
- Bakir, A., Rowland, S. J. & Thompson, R. C. (2014b). Transport of persistent organic pollutants by microplastics in estuarine conditions. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **140**, 14-21.

- Balet, J.-M. (2005).** *Aide-mémoire : gestion des déchets.* .
- Ballent, A., Purser, A., Mendes, P. d. J., Pando, S. & Thomsen, L. (2012).** Physical transport properties of marine microplastic pollution. *Biogeosci. Disc.* **9**, 18755–18798.
- Barnes, D. K. A., Galgani, F., Thompson, R. C. & Barlaz, M. (2009).** Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* **364**, 1985-1998.
- Barnes, D. K. A., Walters, A. & Gonçalves, L. (2010).** Macroplastics at sea around Antarctica. *Mar. Environ. Res.* **70**, 250-252.
- Baztan, J., Carrasco, A., Chouinard, O., Cleaud, M., Gabaldon, J. E., Huck, T., Jaffrès, L., Jorgensen, B., Miguelez, A., Paillard, C. & Vanderlinden, J.-P. (2014).** Protected areas in the Atlantic facing the hazards of micro-plastic pollution: First diagnosis of three islands in the Canary Current. *Mar. Pollut. Bull.* **80**, 302-311.
- Bejgarn, S., MacLeod, M., Bogdal, C. & Breitholtz, M. (2015).** Toxicity of leachate from weathering plastics: An exploratory screening study with *Nitocra spinipes*. *Chemosphere* **132**, 114-119.
- Benjamin, S., Masai, E., Kamimura, N., Takahashi, K., Anderson, R. C. & Faisal, P. A. (2017).** Phthalates impact human health: Epidemiological evidences and plausible mechanism of action. *J. Hazard. Mater.* **In Press**.
- Béoutis, A., Jean, P. & Colas, S. (2009).** *L'observatoire du littoral : démographie et économie du littoral.*
- Berthereau, A. & Dallies, E. (2008).** Fibres de verre de renforcement. *Techniques de l'ingénieur Matériaux composites : présentation et renforts base documentaire : TIB142DUO.*
- Besseling, E., Wang, B., Lürling, M. & Koelmans, A. (2014).** Nanoplastic affects growth of *S. obliquus* and reproduction of *D. magna*. *Environ. Sci. Technol.* **48**, 12336-12343.
- Biginagwa, F. J., Mayoma, B. S., Shashoua, Y., Syberg, K. & Khan, F. R. (2016).** First evidence of microplastics in the African Great Lakes: Recovery from Lake Victoria Nile perch and Nile tilapia. *J. Great Lakes Res.* **42**, 146-149.
- Bitsch, B. (2003).** Amélioration des thermoplastiques Rôle du compoundeur. *Techniques de l'ingénieur Adjuvants des plastiques base documentaire : TIB138DUO.*
- Blight, L. K. & Burger, A. E. (1997).** Occurrence of plastic particles in seabirds from the eastern North Pacific. *Mar. Pollut. Bull.* **34**, 323-325.
- Blott, S. J. & Pye, K. (2001).** GRADISTAT: a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. *Earth Surface Processes and Landforms* **26**, 1237-1248.
- Boerger, C. M., Lattin, G. L., Moore, S. L. & Moore, C. J. (2010).** Plastic ingestion by planktivorous fishes in the North Pacific Central Gyre. *Mar. Pollut. Bull.* **60**, 2275-2278.
- Bond, A. L., Provencher, J. F., Elliot, R. D., Ryan, P. C., Rowe, S., Jones, I. L., Robertson, G. J. & Wilhelm, S. I. (2013).** Ingestion of plastic marine debris by Common and Thick-billed Murres in the northwestern Atlantic from 1985 to 2012. *Mar. Pollut. Bull.* **77**, 192-195.
- Boucher, C., Morin, M. & Bendell, L. I. (2016).** The influence of cosmetic microbeads on the sorptive behavior of cadmium and lead within intertidal sediments: A laboratory study. *Regional Studies in Marine Science* **3**, 1-7.
- Boutrup, S., Fauser, P., Thomsen, M., Dahllöf, I., Larsen, M. M., Strand, J., Sortkjær, O., Ellermann, T., Rasmussen, P., Jørgensen, L. F., Pedersen, M. W. & Munk, L. M. (2009).** Hazardous substances and heavy metals in the aquatic environment. State and

- trend, 1998-2003, edited by S. Boutrup, p. 44. National Environmental Research Institute, Aarhus University - Denmark.
- Bouwman, H., Evans, S. W., Cole, N., Choong Kwet Yive, N. S. & Kylin, H. (2016).** The flip-or-flop boutique: Marine debris on the shores of St Brandon's rock, an isolated tropical atoll in the Indian Ocean. *Mar. Environ. Res.* **114**, 58-64.
- Braun, J. M., Sathyanarayana, S. & Hauser, R. (2013).** Phthalate exposure and children's health. *Current opinion in pediatrics* **25**, 247-254.
- Bravo Rebolledo, E. L., Van Franeker, J. A., Jansen, O. E. & Brasseur, S. M. J. M. (2013).** Plastic ingestion by harbour seals (*Phoca vitulina*) in The Netherlands. *Mar. Pollut. Bull.* **67**, 200-202.
- Brennecke, D., Duarte, B., Paiva, F., Caçador, I. & Canning-Clode, J. (2016).** Microplastics as vector for heavy metal contamination from the marine environment. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **178**, 189-195.
- Browne, M. A., Crump, P., Niven, S. J., Teuten, E., Tonkin, A., Galloway, T. & Thompson, R. (2011).** Accumulation of Microplastic on Shorelines Worldwide: Sources and Sinks. *Environ. Sci. Technol.* **45**, 9175-9179.
- Browne, M. A., Dissanayake, A., Galloway, T. S., Lowe, D. M. & Thompson, R. C. (2008).** Ingested microscopic plastic translocates to the circulatory system of the mussel, *Mytilus edulis* (L.). *Environ. Sci. Technol.* **42**, 5026-5031.
- Browne, M. A., Galloway, T. S. & Thompson, R. C. (2010).** Spatial patterns of plastic debris along estuarine shorelines. *Environmental Science and Technology* **44**, 3404-3409.
- Browne, Mark A., Niven, Stewart J., Galloway, Tamara S., Rowland, Steve J. & Thompson, Richard C. (2013).** Microplastic Moves Pollutants and Additives to Worms, Reducing Functions Linked to Health and Biodiversity. *Curr. Biol.* **23**, 2388-2392.
- Buchanan, J. B. (1971).** Pollution by synthetic fibres. *Mar. Pollut. Bull.* **2**, 23.
- Bugoni, L., Krause, L. g. & Virgínia Petry, M. (2001).** Marine Debris and Human Impacts on Sea Turtles in Southern Brazil. *Mar. Pollut. Bull.* **42**, 1330-1334.
- Buser, M. C., Murray, H. E. & Scinicariello, F. (2014).** Age and sex differences in childhood and adulthood obesity association with phthalates: Analyses of NHANES 2007–2010. *Int. J. Hyg. Environ. Health* **217**, 687-694.
- Campbell, M. L., Slavin, C., Grage, A. & Kinslow, A. (2016).** Human health impacts from litter on beaches and associated perceptions: A case study of 'clean' Tasmanian beaches. *Ocean Coast. Manage.* **126**, 22-30.
- Carlos de Sa, L., Luis, L. G. & Guilhermino, L. (2015).** Effects of microplastics on juveniles of the common goby (*Pomatoschistus microps*): confusion with prey, reduction of the predatory performance and efficiency, and possible influence of developmental conditions. *Environ. Pollut.* **196**, 359-362.
- Carpenter, E. J. & Smith, K. L. (1972).** Plastics on the Sargasso sea surface. *Science (New York, N.Y.)* **175**, 1240-1241.
- Carr, S. A., Liu, J. & Tesoro, A. G. (2016).** Transport and fate of microplastic particles in wastewater treatment plants. *Water Res.* **91**, 174-182.
- Carson, H. S., Colbert, S. L., Kaylor, M. J. & McDermid, K. J. (2011).** Small plastic debris changes water movement and heat transfer through beach sediments. *Mar. Pollut. Bull.* **62**, 1708-1713.
- Castaneda, R. A., Avlijas, S., Simard, M. A. & Ricciardi, A. (2014).** Microplastic pollution in St. Lawrence river sediments. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **71**, 1767-1771.
- Cavalier, K. (2007).** Carbonate de calcium, additif multifonctionnel. *Techniques de l'ingénieur Adjuvants des plastiques base documentaire : TIB138DUO*.

- Chèvre, N. & Erkman, S. (2011).** *Alerte aux micropolluants : Pesticides, biocides, détergents, médicaments et autres substances chimiques dans l'environnement.*
- Chopra, V., Harley, K., Lahiff, M. & Eskenazi, B. (2014).** Association between phthalates and attention deficit disorder and learning disability in U.S. children, 6–15 years. *Environ. Res.* **128**, 64-69.
- Claessens, M., Meester, S. D., Landuyt, L. V., Clerck, K. D. & Janssen, C. R. (2011).** Occurrence and distribution of microplastics in marine sediments along the Belgian coast. *Mar. Pollut. Bull.* **62**, 2199-2204.
- Claessens, M., Van Cauwenberghe, L., Vandegheuchte, M. B. & Janssen, C. R. (2013).** New techniques for the detection of microplastics in sediments and field collected organisms. *Mar. Pollut. Bull.* **70**, 227-233.
- Colabuono, F. I., Barquete, V., Domingues, B. S. & Montone, R. C. (2009).** Plastic ingestion by Procellariiformes in Southern Brazil. *Mar. Pollut. Bull.* **58**, 93-96.
- Colabuono, F. I., Taniguchi, S. & Montone, R. C. (2010).** Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in plastics ingested by seabirds. *Mar. Pollut. Bull.* **60**, 630-634.
- Cole, M. (2016).** A novel method for preparing microplastic fibers. *Scientific Reports* **6**, 34519.
- Cole, M. & Galloway, T. S. (2015).** Ingestion of Nanoplastics and Microplastics by Pacific Oyster Larvae. *Environ. Sci. Technol.* **49**, 14625-14632.
- Cole, M., Lindeque, P., Fileman, E., Halsband, C. & Galloway, T. S. (2015).** The impact of polystyrene microplastics on feeding, function and fecundity in the marine copepod *Calanus helgolandicus*. *Environmental Science and Technology* **49**, 1130-1137.
- Cole, M., Lindeque, P., Fileman, E., Halsband, C., Goodhead, R., Moger, J. & Galloway, T. S. (2013).** Microplastic ingestion by zooplankton. *Environ. Sci. Technol.* **47**, 6646-6655.
- Cole, M., Lindeque, P., Halsband, C. & Galloway, T. S. (2011).** Microplastics as contaminants in the marine environment: A review. *Mar. Pollut. Bull.* **62**, 2588-2597.
- Cole, M. M., Lindeque, P. K., Fileman, E. E., Clark, J. J., Lewis, C. C., Halsband, C. C. & Galloway, T. S. (2016).** Microplastics Alter the Properties and Sinking Rates of Zooplankton Faecal Pellets. *Environ. Sci. Technol.* **50**, 3239-3246.
- Collignon, A., Hecq, J.-H., Galgani, F., Collard, F. & Goffart, A. (2014).** Annual variation in neustonic micro- and meso-plastic particles and zooplankton in the Bay of Calvi (Mediterranean–Corsica). *Mar. Pollut. Bull.* **79**, 293-298.
- Collignon, A., Hecq, J.-H., Galgani, F., Voisin, P., Collard, F. & Goffart, A. (2012).** Neustonic microplastic and zooplankton in the North Western Mediterranean Sea. *Mar. Pollut. Bull.* **64**, 861-864.
- Colton, J. B., Burns, B. R. & Knapp, Frederick D. (1974).** Plastic Particles in Surface Waters of the Northwestern Atlantic. *Science* **185**, 491-497.
- Corcoran, P. L., Biesinger, M. C. & Grifi, M. (2009).** Plastics and beaches: a degrading relationship. *Mar. Pollut. Bull.* **58**, 80-84.
- Corcoran, P. L., Norris, T., Ceccanese, T., Walzak, M. J., Helm, P. A. & Marvin, C. H. (2015).** Hidden plastics of Lake Ontario, Canada and their potential preservation in the sediment record. *Environ. Pollut.* **204**, 17-25.
- Costa, M. F., Ivar do Sul, J. A., Silva-Cavalcanti, J. S., Araujo, M. C., Spengler, A. & Tourinho, P. S. (2010).** On the importance of size of plastic fragments and pellets on the strandline: a snapshot of a Brazilian beach. *Environ. Monit. Assess.* **168**, 299-304.
- Cózar, A., Echevarría, F., González-Gordillo, J. I., Irigoien, X., Úbeda, B., Hernández-León, S., Palma, Á. T., Navarro, S., García-de-Lomas, J., Ruiz, A., Fernández-de-Puelles, M. L. & Duarte, C. M. (2014).** Plastic debris in the open ocean. *Proceedings*

- of the National Academy of Sciences of the United States of America* **111**, 10239-10244.
- Critchell, K. & Lambrechts, J. (2016)**. Modelling accumulation of marine plastics in the coastal zone; what are the dominant physical processes? *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **171**, 111-122.
- Cundell, A. M. (1974)**. Plastics in the marine environment. *Environm. Conservat.* **1**, 63-67.
- de Lucia, G. A., Caliani, I., Marra, S., Camedda, A., Coppa, S., Alcaro, L., Campani, T., Giannetti, M., Coppola, D., Cicero, A. M., Panti, C., Bainsi, M., Guerranti, C., Marsili, L., Massaro, G., Fossi, M. C. & Matiddi, M. (2014)**. Amount and distribution of neustonic micro-plastic off the western Sardinian coast (Central-Western Mediterranean Sea). *Mar. Environ. Res.* **100**, 10-16.
- De Witte, B., Devriese, L., Bekaert, K., Hoffman, S., Vandermeersch, G., Cooreman, K. & Robbens, J. (2014)**. Quality assessment of the blue mussel (*Mytilus edulis*): Comparison between commercial and wild types. *Mar. Pollut. Bull.* **85**, 146-155.
- Degli-Innocenti, F., Bellia, G., Tosin, M., Kapanen, A. & Itävaara, M. (2001)**. Detection of toxicity released by biodegradable plastics after composting in activated vermiculite. *Polym. Degradation Stab.* **73**, 101-106.
- Dehaut, A., Cassone, A.-L., Frère, L., Hermabessiere, L., Himber, C., Rinnert, E., Rivière, G., Lambert, C., Soudant, P., Huvet, A., Duflos, G. & Paul-Pont, I. (2016)**. Microplastics in seafood: Benchmark protocol for their extraction and characterization. *Environ. Pollut.* **215**, 223-233.
- Dekiff, J. H., Remy, D., Klasmeier, J. & Fries, E. (2014)**. Occurrence and spatial distribution of microplastics in sediments from Norderney. *Environ. Pollut.* **186**, 248-256.
- Denuncio, P., Bastida, R., Dassis, M., Giardino, G., Gerpe, M. & Rodríguez, D. (2011)**. Plastic ingestion in Franciscana dolphins, *Pontoporia blainvillei* (Gervais and d'Orbigny, 1844), from Argentina. *Mar. Pollut. Bull.* **62**, 1836-1841.
- Derraik, J. G. B. (2002)**. The pollution of the marine environment by plastic debris: a review. *Mar. Pollut. Bull.* **44**, 842-852.
- Desforges, J.-P. W., Galbraith, M., Dangerfield, N. & Ross, P. S. (2014)**. Widespread distribution of microplastics in subsurface seawater in the NE Pacific Ocean. *Mar. Pollut. Bull.* **79**, 94-99.
- Doyle, M. J., Watson, W., Bowlin, N. M. & Sheavly, S. B. (2011)**. Plastic particles in coastal pelagic ecosystems of the Northeast Pacific ocean. *Mar. Environ. Res.* **71**, 41-52.
- Dris, R., Gasperi, J., Mirande, C., Mandin, C., Guerrouache, M., Langlois, V. & Tassin, B. (2017)**. A first overview of textile fibers, including microplastics, in indoor and outdoor environments. *Environ. Pollut.* **221**, 453-458.
- Dris, R., Gasperi, J., Saad, M., Mirande, C. & Tassin, B. (2016)**. Synthetic fibers in atmospheric fallout: A source of microplastics in the environment? *Mar. Pollut. Bull.* **104**, 290-293.
- Du, Y.-Y., Fang, Y.-L., Wang, Y.-X., Zeng, Q., Guo, N., Zhao, H. & Li, Y.-F. (2016)**. Follicular fluid and urinary concentrations of phthalate metabolites among infertile women and associations with in vitro fertilization parameters. *Reprod. Toxicol.* **61**, 142-150.
- Dubaish, F. & Liebezeit, G. (2013)**. Suspended Microplastics and Black Carbon Particles in the Jade System, Southern North Sea. *Water, Air, Soil Pollut.* **224**.
- Dumichen, E., Barthel, A. K., Braun, U., Bannick, C. G., Brand, K., Jekel, M. & Senz, R. (2015)**. Analysis of polyethylene microplastics in environmental samples, using a thermal decomposition method. *Water Res.* **85**, 451-457.

- Dumichen, E., Eisentraut, P., Bannick, C. G., Barthel, A. K., Senz, R. & Braun, U. (2017).** Fast identification of microplastics in complex environmental samples by a thermal degradation method. *Chemosphere* **174**, 572-584.
- El-Say, K. M. & El-Sawy, H. S. (2017).** Polymeric nanoparticles: promising platform for drug delivery. *Int. J. Pharm.*, In press.
- Eriksen, M., Lebreton, L. C., Carson, H. S., Thiel, M., Moore, C. J., Borerro, J. C., Galgani, F., Ryan, P. G. & Reisser, J. (2014).** Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea. *PLoS One* **9**, e111913.
- Eriksen, M., Mason, S., Wilson, S., Box, C., Zellers, A., Edwards, W., Farley, H. & Amato, S. (2013).** Microplastic pollution in the surface waters of the Laurentian Great Lakes. *Mar. Pollut. Bull.* **77**, 177-182.
- Estahbanati, S. & Fahrenfeld, N. L. (2016).** Influence of wastewater treatment plant discharges on microplastic concentrations in surface water. *Chemosphere* **162**, 277-284.
- Eurostat (2014).** PRODCOM list (NACE Rev. 2) - annual data. *European Commission*.
- Farrell, P. & Nelson, K. (2013).** Trophic level transfer of microplastic: *Mytilus edulis* (L.) to *Carcinus maenas* (L.). *Environ. Pollut.* **177**, 1-3.
- Fendall, L. S. & Sewell, M. A. (2009).** Contributing to marine pollution by washing your face: Microplastics in facial cleansers. *Mar. Pollut. Bull.* **58**, 1225-1228.
- Fife, D. T., Robertson, G. J., Shutler, D., Braune, B. M. & Mallory, M. L. (2015).** Trace elements and ingested plastic debris in wintering dovekies (*Alle alle*). *Mar. Pollut. Bull.* **91**, 368-371.
- Fischer, E. K., Paglialonga, L., Czech, E. & Tamminga, M. (2016).** Microplastic pollution in lakes and lake shoreline sediments – A case study on Lake Bolsena and Lake Chiusi (central Italy). *Environ. Pollut.* **213**, 648-657.
- Fischer, V., Elsner, N. O., Brenke, N., Schwabe, E. & Brandt, A. (2015).** Plastic pollution of the Kuril–Kamchatka Trench area (NW pacific). *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* **111**, 399-405.
- Fisner, M., Taniguchi, S., Majer, A. P., Bicego, M. C. & Turra, A. (2013a).** Concentration and composition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in plastic pellets: Implications for small-scale diagnostic and environmental monitoring. *Mar. Pollut. Bull.* **76**, 349-354.
- Fisner, M., Taniguchi, S., Moreira, F., Bicego, M. C. & Turra, A. (2013b).** Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in plastic pellets: Variability in the concentration and composition at different sediment depths in a sandy beach. *Mar. Pollut. Bull.* **70**, 219-226.
- Fossi, M. C., Coppola, D., Bains, M., Giannetti, M., Guerranti, C., Marsili, L., Panti, C., de Sabata, E. & Clò, S. (2014).** Large filter feeding marine organisms as indicators of microplastic in the pelagic environment: The case studies of the Mediterranean basking shark (*Cetorhinus maximus*) and fin whale (*Balaenoptera physalus*). *Mar. Environ. Res.* **100**, 17-24.
- Fossi, M. C., Panti, C., Guerranti, C., Coppola, D., Giannetti, M., Marsili, L. & Minutoli, R. (2012).** Are baleen whales exposed to the threat of microplastics? A case study of the Mediterranean fin whale (*Balaenoptera physalus*). *Mar. Pollut. Bull.* **64**, 2374-2379.
- Free, C. M., Jensen, O. P., Mason, S. A., Eriksen, M., Williamson, N. J. & Boldgiv, B. (2014).** High-levels of microplastic pollution in a large, remote, mountain lake. *Mar. Pollut. Bull.* **85**, 156-163.

- Frère, L., Paul-Pont, I., Moreau, J., Soudant, P., Lambert, C., Huvet, A. & Rinnert, E. (2016). A semi-automated Raman micro-spectroscopy method for morphological and chemical characterizations of microplastic litter. *Mar. Pollut. Bull.* **113**, 461-468.
- Frère, L., Paul-Pont, I., Rinnert, E., Petton, S., Jaffré, J., Bihannic, I., Soudant, P., Lambert, C. & Huvet, A. (2017). Influence of environmental and anthropogenic factors on the composition, concentration and spatial distribution of microplastics: A case study of the Bay of Brest (Brittany, France). *Environ. Pollut.* **225**, 211-222.
- Frias, J. P., Gago, J., Otero, V. & Sobral, P. (2016). Microplastics in coastal sediments from Southern Portuguese shelf waters. *Mar. Environ. Res.* **114**, 24-30.
- Frias, J. P. G. L., Otero, V. & Sobral, P. (2014). Evidence of microplastics in samples of zooplankton from Portuguese coastal waters. *Mar. Environ. Res.* **95**, 89-95.
- Frias, J. P. G. L., Sobral, P. & Ferreira, A. M. (2010). Organic pollutants in microplastics from two beaches of the Portuguese coast. *Mar. Pollut. Bull.* **60**, 1988-1992.
- Gago, J., Henry, M. & Galgani, F. (2015). First observation on neustonic plastics in waters off NW Spain (spring 2013 and 2014). *Mar. Environ. Res.* **111**, 27-33.
- Galgani, F., Hanke, G., Werner, S. & De Vrees, L. (2013). Marine litter within the European Marine Strategy Framework Directive. *ICES J. Mar. Sci.* **70**, 1055-1064.
- Gallagher, A., Rees, A., Rowe, R., Stevens, J. & Wright, P. (2016). Microplastics in the Solent estuarine complex, UK: An initial assessment. *Mar. Pollut. Bull.* **102**, 243-249.
- Gasperi, J., Dris, R., Bonin, T., Rocher, V. & Tassin, B. (2014). Assessment of floating plastic debris in surface water along the Seine River. *Environ. Pollut.* **195**, 163-166.
- GESAMP (2015). Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: a global assessment, IMO/FAO/UNESCO-IOC/UNIDO/WMO/IAEA/UN/UNEP/UNDP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection).
- Gewert, B., Ogonowski, M., Barth, A. & MacLeod, M. (2017). Abundance and composition of near surface microplastics and plastic debris in the Stockholm Archipelago, Baltic Sea. *Mar. Pollut. Bull.* **In Press**.
- Gigault, J., Pedrono, B., Maxit, B. & Ter Halle, A. (2016). Marine plastic litter: the unanalyzed nano-fraction. *Environ. Sci.: Nano* **3**, 346-350.
- Girois, S. (2013). Stabilisation des plastiques Principes généraux. *Techniques de l'ingénieur Adjuvants des plastiques base documentaire : TIB138DUO*.
- Gochfeld, M. (1973). Effect of artefact pollution on the viability of seabird colonies on Long Island, New York. *Environ. Pollut.* **4**, 1-6.
- Goldstein, M. C. & Goodwin, D. S. (2013). Gooseneck barnacles (*Lepas* spp.) ingest microplastic debris in the North Pacific Subtropical Gyre. *PeerJ* **1**, e184.
- Gouin, T., Roche, N., Lohmann, R. & Hodges, G. (2011).
- Green, D. S., Boots, B., Sigwart, J., Jiang, S. & Rocha, C. (2016). Effects of conventional and biodegradable microplastics on a marine ecosystem engineer (*Arenicola marina*) and sediment nutrient cycling. *Environ. Pollut.* **208, Part B**, 426-434.
- Gregory, M. R. (1977). Plastic pellets on New Zealand beaches. *Mar. Pollut. Bull.* **8**, 82-84.
- Gregory, M. R. (1978). Accumulation and distribution of virgin plastic granules on New Zealand beaches. *N. Z. J. Mar. Freshwat. Res.* **12**, 399-414.
- Gregory, M. R. (1983). Virgin plastic granules on some beaches of Eastern Canada and Bermuda. *Mar. Environ. Res.* **10**, 73-92.
- Gregory, M. R. (1996). Plastic 'scrubbers' in hand cleansers: a further (and minor) source for marine pollution identified. *Mar. Pollut. Bull.* **32**, 867-871.
- Güven, O., Gokdag, K., Jovanovic, B. & Kideys, A. E. (2017). Microplastic litter composition of the Turkish territorial waters of the Mediterranean Sea, and its occurrence in the gastrointestinal tract of fish. *Environ. Pollut.* **223**, 286-294.

- Hammer, Ø., Harper, D. A. T. & Ryan, P. D. (2001).** Past: Paleontological Statistics Software Package for Education and Data Analysis *Palaeontologia Electronica* **4**, 9.
- Hansen, E., Nilsson, N. H., Lithner, D. & Lassen, C. (2012).** Hazardous substances in plastic materials, Danish Technological Institute.
- Harker, J. H., Backhurst, J. R. & Richardson, J. F. (2013).** *Chemical Engineering*. Butterworth-Heinemann.
- Harrison, J. P., Ojeda, J. J. & Romero-Gonzalez, M. E. (2012).** The applicability of reflectance micro-Fourier-transform infrared spectroscopy for the detection of synthetic microplastics in marine sediments. *Sci. Total Environ.* **416**, 455-463.
- Hauser, R., Gaskins, A. J., Souter, I., Smith, K. W., Dodge, L. E., Ehrlich, S., Meeker, J. D., Calafat, A. M. & Williams, P. L. (2016).** Urinary Phthalate Metabolite Concentrations and Reproductive Outcomes among Women Undergoing in Vitro Fertilization: Results from the EARTH Study. *Environ. Health Perspect.* **124**, 831-839.
- Hauser, R., Meeker, J. D., Singh, N. P., Silva, M. J., Ryan, L., Duty, S. & Calafat, A. M. (2007).** DNA damage in human sperm is related to urinary levels of phthalate monoester and oxidative metabolites. *Human Reproduction* **22**, 688-695.
- Heitor Reis, A., Gama, C. & Vafai, K. (2010).** *Porous Media and Its Applications in Science, Engineering and Industry*, edited by K. Vafai, pp. 231-235.
- Heo, N. W., Hong, S. H., Han, G. M., Hong, S., Lee, J., Song, Y. K., Jang, M. & Shim, W. J. (2013).** Distribution of small plastic debris in cross-section and high strandline on Heungnam beach, South Korea. *Ocean Science Journal* **48**, 225-233.
- Hidalgo-Ruz, V., Gutow, L., Thompson, R. C. & Thiel, M. (2012).** Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Methods Used for Identification and Quantification. *Environ. Sci. Technol.* **46**, 3060-3075.
- Hidalgo-Ruz, V. & Thiel, M. (2013).** Distribution and abundance of small plastic debris on beaches in the SE Pacific (Chile): A study supported by a citizen science project. *Mar. Environ. Res.* **87-88**, 12-18.
- Holmes, L. A., Turner, A. & Thompson, R. C. (2012).** Adsorption of trace metals to plastic resin pellets in the marine environment. *Environ. Pollut.* **160**, 42-48.
- Holmes, L. A., Turner, A. & Thompson, R. C. (2014).** Interactions between trace metals and plastic production pellets under estuarine conditions. *Mar. Chem.* **167**, 25-32.
- Hopewell, J., Dvorak, R. & Kosior, E. (2009).** Plastics recycling: challenges and opportunities. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* **364**, 2115-2126.
- Horton, A. A., Svendsen, C., Williams, R. J., Spurgeon, D. J. & Lahive, E. (2017).** Large microplastic particles in sediments of tributaries of the River Thames, UK - Abundance, sources and methods for effective quantification. *Mar. Pollut. Bull.* **114**, 218-226.
- Huntsman-Mapila, P., Skeaff, J. M., Pawlak, M. & Beaudoin, R. (2016).** Addressing aquatic hazard classification for metals, metal compounds and alloys in marine systems. *Mar. Pollut. Bull.* **109**, 550-557.
- Imhof, H. K., Ivleva, N. P., Schmid, J., Niessner, R. & Laforsch, C. (2013).** Contamination of beach sediments of a subalpine lake with microplastic particles. *Curr. Biol.* **23**, R867-R868.
- Imhof, H. K., Laforsch, C., Wiesheu, A. C., Schmid, J., Anger, P. M., Niessner, R. & Ivleva, N. P. (2016).** Pigments and plastic in limnetic ecosystems: A qualitative and quantitative study on microparticles of different size classes. *Water Res.* **98**, 64-74.

- Imhof, H. K., Schmid, J., Niessner, R., Ivleva, N. P. & Laforsch, C. (2012).** A novel, highly efficient method for the separation and quantification of plastic particles in sediments of aquatic environments. *Limnol. Oceanogr. Methods* **10**, 524-537.
- Imhof, H. K., Sigl, R., Brauer, E., Feyl, S., Giesemann, P., Klink, S., Leupolz, K., Loder, M. G., Loschel, L. A., Missun, J., Muszynski, S., Ramsperger, A. F., Schrank, I., Speck, S., Steibl, S., Trotter, B., Winter, I. & Laforsch, C. (2017).** Spatial and temporal variation of macro-, meso- and microplastic abundance on a remote coral island of the Maldives, Indian Ocean. *Mar. Pollut. Bull.* **116**, 340-347.
- Ioakeimidis, C., Zeri, C., Kaberi, H., Galatchi, M., Antoniadis, K., Streftaris, N., Galgani, F., Papathanassiou, E. & Papatheodorou, G. (2014).** A comparative study of marine litter on the seafloor of coastal areas in the Eastern Mediterranean and Black Seas. *Mar. Pollut. Bull.* **89**, 296-304.
- IOC-UNESCO & UNEP (2016).** Large Marine Ecosystems: Status and Trends.
- Isobe, A., Kubo, K., Tamura, Y., Kako, S. i., Nakashima, E. & Fujii, N. (2014).** Selective transport of microplastics and mesoplastics by drifting in coastal waters. *Mar. Pollut. Bull.* **89**, 324-330.
- Ivar do Sul, J. A., Costa, M. F., Barletta, M. & Cysneiros, F. J. A. (2013).** Pelagic microplastics around an archipelago of the Equatorial Atlantic. *Mar. Pollut. Bull.* **75**, 305-309.
- Ivar do Sul, J. A., Spengler, Â. & Costa, M. F. (2009).** Here, there and everywhere. Small plastic fragments and pellets on beaches of Fernando de Noronha (Equatorial Western Atlantic). *Mar. Pollut. Bull.* **58**, 1236-1238.
- Jakimska, A., Konieczka, P., Skora, K. & J., N. (2011).** Bioaccumulation of metals in tissues of marine animals, Part I: the role and impact of heavy metals on organisms. *Polish Journal of Environmental Studies* **20**, 1117-1125.
- Jambeck, J. R., Geyer, R., Wilcox, C., Siegler, T. R., Perryman, M., Andrady, A., Narayan, R. & Law, K. L. (2015).** Marine pollution. Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science* **347**, 768-771.
- Jayasiri, H. B., Purushothaman, C. S. & Vennila, A. (2013).** Quantitative analysis of plastic debris on recreational beaches in Mumbai, India. *Mar. Pollut. Bull.* **77**, 107-112.
- Kang, J. H., Kwon, O. Y., Lee, K. W., Song, Y. K. & Shim, W. J. (2015).** Marine neustonic microplastics around the southeastern coast of Korea. *Mar. Pollut. Bull.* **96**, 304-312.
- Kanhai, D. K., Officer, R., Lyashevskaya, O., Thompson, R. C. & O'Connor, I. (2017).** Microplastic abundance, distribution and composition along a latitudinal gradient in the Atlantic Ocean. *Mar. Pollut. Bull.* **115**, 307-314.
- Kedzierski, M., Le Tilly, V., Bourseau, P., Bellegou, H., Cesar, G., Sire, O. & Bruzard, S. (2016).** Microplastics elutriation from sandy sediments: A granulometric approach. *Mar. Pollut. Bull.* **107**, 315-323.
- Kedzierski, M., Le Tilly, V., Bourseau, P., Bellegou, H., Cesar, G., Sire, O. & Bruzard, S. (2017a).** Microplastics elutriation system. Part A: Numerical modeling. *Mar. Pollut. Bull.* **119**, 151-161.
- Kedzierski, M., Le Tilly, V., Bourseau, P., César, G., Sire, O. & Bruzard, S. (2017b).** *Fate and Impact of Microplastics in Marine Ecosystems*, p. 88: Elsevier.
- Kedzierski, M., Le Tilly, V., Cesar, G., Sire, O. & Bruzard, S. (2017c).** Efficient microplastics extraction from sand. A cost effective methodology based on sodium iodide recycling. *Mar. Pollut. Bull.* **115**, 120-129.

- Keswani, A., Oliver, D. M., Gutierrez, T. & Quilliam, R. S. (2016).** Microbial hitchhikers on marine plastic debris: Human exposure risks at bathing waters and beach environments. *Mar. Environ. Res.* **118**, 10-19.
- Kim, I.-S., Chae, D.-H., Kim, S.-K., Choi, S. & Woo, S.-B. (2015).** Factors Influencing the Spatial Variation of Microplastics on High-Tidal Coastal Beaches in Korea. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **69**, 299-309.
- Koelmans, A. A., Besseling, E., Foekema, E., Kooi, M., Mintenig, S., Ossendorp, B. C., Redondo-Hasselerharm, P. E., Verschoor, A., van Wezel, A. P. & Scheffer, M. (2017).** Risks of Plastic Debris: Unravelling Fact, Opinion, Perception, and Belief. *Environ. Sci. Technol.* **51**, 11513-11519.
- Koller, E. (2006).** *Traitement des pollution industrielles : eau, air déchets, sols, boues.*
- Koutsodendris, A., Papatheodorou, G., Kougiourouki, O. & Georgiadis, M. (2008).** Benthic marine litter in four Gulfs in Greece, Eastern Mediterranean; abundance, composition and source identification. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **77**, 501-512.
- Kresic, N. (2007).** *Hydrogeology and groundwater modeling*, 2nd ed. Boca Raton, FL: CRC Press.
- Kukulka, T., Proskurowski, G., Morét-Ferguson, S., Meyer, D. W. & Law, K. L. (2012).** The effect of wind mixing on the vertical distribution of buoyant plastic debris. *Geophys. Res. Lett.* **39**, n/a-n/a.
- Küpper, L., Gulmine, J. V., Janissek, P. R. & Heise, H. M. (2004).** Attenuated total reflection infrared spectroscopy for micro-domain analysis of polyethylene samples after accelerated ageing within weathering chambers. *Vibrational Spectroscopy* **34**, 63-72.
- Kwon, B. G., Koizumi, K., Chung, S. Y., Kodera, Y., Kim, J. O. & Saido, K. (2015).** Global styrene oligomers monitoring as new chemical contamination from polystyrene plastic marine pollution. *J. Hazard. Mater.* **300**, 359-367.
- Laglbauer, B. J. L., Franco-Santos, R. M., Andreu-Cazenave, M., Brunelli, L., Papadatou, M., Palatinus, A., Grego, M. & Deprez, T. (2014).** Macrodebris and microplastics from beaches in Slovenia. *Mar. Pollut. Bull.* **89**, 356-366.
- Laist, D. W. (1997).** *Marine Debris: Sources, Impacts, and Solutions*, edited by J. M. Coe & D. B. Rogers, pp. 99-139. New York, NY: Springer New York.
- LaRocca, J., Binder, A. M., McElrath, T. F. & Michels, K. B. (2014).** The impact of first trimester phthalate and phenol exposure on IGF2/H19 genomic imprinting and birth outcomes. *Environ. Res.* **133**, 396-406.
- Law, K. L., Morét-Ferguson, S., Maximenko, N. A., Proskurowski, G., Peacock, E. E., Hafner, J. & Reddy, C. M. (2010).** Plastic Accumulation in the North Atlantic Subtropical Gyre. *Science* **329**, 1185-1188.
- Lawrence, J. R. (1973).** MEASURING ENVIRONMENTAL IMPACT OF PLASTICS PACKAGING.
- Le Grand, A., Bouter, A., Couturier, A., Mulner-Lorillon, O., Le Goff, X., Chesnel, F., Sire, O. & Le Tilly, V. (2015).** Investigation of the functional properties and subcellular localization of alpha human and rainbow trout estrogen receptors within a unique yeast cellular context. *The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology* **149**, 17-26.
- Le Grand, A., Maxime, V., Kedzierski, M., Duval, H., Douzenel, P., Sire, O. & Le Tilly, V. (2017).** Assessment and monitoring of water quality of the gulf of Morbihan, a littoral ecosystem under high anthropic pressure. *Mar. Pollut. Bull.* **In Press**.
- Lee, J., Hong, S., Song, Y. K., Hong, S. H., Jang, Y. C., Jang, M., Heo, N. W., Han, G. M., Lee, M. J., Kang, D. & Shim, W. J. (2013).** Relationships among the abundances

- of plastic debris in different size classes on beaches in South Korea. *Mar. Pollut. Bull.* **77**, 349-354.
- Lenz, R., Enders, K., Stedmon, C. A., Mackenzie, D. M. & Nielsen, T. G. (2015).** A critical assessment of visual identification of marine microplastic using Raman spectroscopy for analysis improvement. *Mar. Pollut. Bull.* **100**, 82-91.
- Leoz-Garziandia, E., Bocquet, N., Marliere, M. & Lacroix, G. (2000).** Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques dans l'air ambiant (HAP), Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air.
- Leslie, H. A. (2014).** Review of Microplastics in Cosmetics.
- Liebezeit, G. & Dubaish, F. (2012).** Microplastics in beaches of the East Frisian islands Spiekeroog and Kachelotplate. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **89**, 213-217.
- Lima, A. R. A., Costa, M. F. & Barletta, M. (2014).** Distribution patterns of microplastics within the plankton of a tropical estuary. *Environ. Res.* **132**, 146-155.
- Ling, S. D., Sinclair, M., Levi, C. J., Reeves, S. E. & Edgar, G. J. (2017).** Ubiquity of microplastics in coastal seafloor sediments. *Mar. Pollut. Bull.* **In Press**.
- Lithner, D., Damberg, J., Dave, G. & Larsson, Å. (2009).** Leachates from plastic consumer products – Screening for toxicity with *Daphnia magna*. *Chemosphere* **74**, 1195-1200.
- Long, M., Moriceau, B., Gallinari, M., Lambert, C., Huvet, A., Raffray, J. & Soudant, P. (2015).** Interactions between microplastics and phytoplankton aggregates: Impact on their respective fates. *Mar. Chem.* **175**, 39-46.
- Lorenz, C. (2014).** Master thesis thesis, Universität Rostock.
- Lusher, A. L., Burke, A., O'Connor, I. & Officer, R. (2014).** Microplastic pollution in the Northeast Atlantic Ocean: Validated and opportunistic sampling. *Mar. Pollut. Bull.* **88**, 325-333.
- Lusher, A. L., McHugh, M. & Thompson, R. C. (2013).** Occurrence of microplastics in the gastrointestinal tract of pelagic and demersal fish from the English Channel. *Mar. Pollut. Bull.* **67**, 94-99.
- Manikkam, M., Tracey, R., Guerrero-Bosagna, C. & Skinner, M. K. (2013).** Plastics Derived Endocrine Disruptors (BPA, DEHP and DBP) Induce Epigenetic Transgenerational Inheritance of Obesity, Reproductive Disease and Sperm Epimutations. *PLoS ONE* **8**, e55387.
- Mason, S. A., Garneau, D., Sutton, R., Chu, Y., Ehmman, K., Barnes, J., Fink, P., Papazissimos, D. & Rogers, D. L. (2016).** Microplastic pollution is widely detected in US municipal wastewater treatment plant effluent. *Environ. Pollut.* **218**, 1045-1054.
- Mathalon, A. & Hill, P. (2014).** Microplastic fibers in the intertidal ecosystem surrounding Halifax Harbor, Nova Scotia. *Mar. Pollut. Bull.* **81**, 69-79.
- McDermid, K. J. & McMullen, T. L. (2004).** Quantitative analysis of small-plastic debris on beaches in the Hawaiian archipelago. *Mar. Pollut. Bull.* **48**, 790-794.
- McDonnell, G. & Russell, A. D. (1999).** Antiseptics and disinfectants: activity, action, and resistance. *Clin. Microbiol. Rev.* **12**, 147-179.
- Meadows, D. H., Meadows, D. L., Randers, J. & Behrens III, W. W. (1972).** *The limits to growth*.
- Mintenig, S. M., Int-Veen, I., Löder, M. G. J., Primpke, S. & Gerdts, G. (2017).** Identification of microplastic in effluents of waste water treatment plants using focal plane array-based micro-Fourier-transform infrared imaging. *Water Res.* **108**, 365-372.
- Miossec, A. (1998).** *Les littoraux entre nature et aménagement*, 2e ed. Saint-Just-la-Pendue: Sedes.

- Mitchell, J. S. & Heckert, A. B. (2010).** The setup, use and efficacy of sodium polytungstate separation methodology with respect to microvertebrate remains. *Journal of Paleontological Techniques* **7**, 1-12.
- Mohamed Nor, N. H. & Obbard, J. P. (2014).** Microplastics in Singapore's coastal mangrove ecosystems. *Mar. Pollut. Bull.* **79**, 278-283.
- Moore, C. J. (2008).** Synthetic polymers in the marine environment: A rapidly increasing, long-term threat. *Environ. Res.* **108**, 131-139.
- Moore, C. J., Moore, S. L., Leecaster, M. K. & Weisberg, S. B. (2001).** A comparison of plastic and plankton in the North Pacific central gyre. *Mar. Pollut. Bull.* **42**, 1297-1300.
- Moore, C. J., Moore, S. L., Weisberg, S. B., Lattin, G. L. & Zellers, A. F. (2002).** A comparison of neustonic plastic and zooplankton abundance in southern California's coastal waters. *Mar. Pollut. Bull.* **44**, 1035-1038.
- Moreira, F. T., Balthazar-Silva, D., Barbosa, L. & Turra, A. (2016a).** Revealing accumulation zones of plastic pellets in sandy beaches. *Environ. Pollut.* **218**, 313-321.
- Moreira, F. T., Prantoni, A. L., Martini, B., de Abreu, M. A., Stoiev, S. B. & Turra, A. (2016b).** Small-scale temporal and spatial variability in the abundance of plastic pellets on sandy beaches: Methodological considerations for estimating the input of microplastics. *Mar. Pollut. Bull.* **102**, 114-121.
- Moriarty, M., Pedreschi, D., Stokes, D., Dransfeld, L. & Reid, D. G. (2016).** Spatial and temporal analysis of litter in the Celtic Sea from Groundfish Survey data: Lessons for monitoring. *Mar. Pollut. Bull.* **103**, 195-205.
- Mouat, T., Lopez-Lozano, R. & Bateson, H. (2010).** Economic Impacts of Marine Litter.
- MSFD GES Technical Subgroup on Marine Litter (2013).** Guidance on Monitoring of Marine Litter in European Seas, European Commission.
- Murray, F. & Cowie, P. R. (2011).** Plastic contamination in the decapod crustacean *Nephrops norvegicus* (Linnaeus, 1758). *Mar. Pollut. Bull.* **62**, 1207-1217.
- Musiol, M., Rydz, J., Janeczek, H., Radecka, I., Jiang, G. & Kowalczyk, M. (2017).** Forensic engineering of advanced polymeric materials Part IV: Case study of oxo-biodegradable polyethylene commercial bag – Aging in biotic and abiotic environment. *Waste Manage.* **64**, 20-27.
- Naji, A., Esmaili, Z. & Khan, F. R. (2017).** Plastic debris and microplastics along the beaches of the Strait of Hormuz, Persian Gulf. *Mar. Pollut. Bull.* **114**, 1057-1062.
- Nakashima, E., Isobe, A., Kako, S., Itai, T., Takahashi, S. & Guo, X. (2016).** The potential of oceanic transport and onshore leaching of additive-derived lead by marine macroplastic debris. *Mar. Pollut. Bull.* **107**, 333-339.
- Napper, I. E., Bakir, A., Rowland, S. J. & Thompson, R. C. (2015).** Characterisation, quantity and sorptive properties of microplastics extracted from cosmetics. *Mar. Pollut. Bull.* **99**, 178-185.
- Napper, I. E. & Thompson, R. C. (2016).** Release of synthetic microplastic plastic fibres from domestic washing machines: Effects of fabric type and washing conditions. *Mar. Pollut. Bull.* **112**, 39-45.
- Nerland, I. L., Halsband, C., Allan, I. & Thomas, K. V. (2014).** Microplastics in marine environments: Occurrence, distribution and effects, Norwegian Institute for Water Research.
- Ng, K. L. & Obbard, J. P. (2006).** Prevalence of microplastics in Singapore's coastal marine environment. *Mar. Pollut. Bull.* **52**, 761-767.
- Ngô, C. & Regent, A. (2004).** *Déchets et pollution : Impact sur l'environnement et la santé.*
- Nobre, C. R., Santana, M. F., Maluf, A., Cortez, F. S., Cesar, A., Pereira, C. D. & Turra, A. (2015).** Assessment of microplastic toxicity to embryonic development of the sea

- urchin *Lytechinus variegatus* (Echinodermata: Echinoidea). *Mar. Pollut. Bull.* **92**, 99-104.
- Norén, F. (2007).** Mikroskopiska plastpartiklar i västerhavet, en pilotstudie över förekomst. .
- Nuelle, M. T., Dekiff, J. H., Remy, D. & Fries, E. (2014).** A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments. *Environ. Pollut.* **184**, 161-169.
- Oberbacher, B. (1975).** Analyses of utilizability of plastic packaging materials from the ecologic and economic standpoints. *INDUSTR.ANZ.* **97**, 1272-1274.
- OECD (2014).** *OECD Science, Technology and Industry Outlook 2014*. OECD.
- Okera, W. (1974).** Tar pollution of Sierra Leone beaches. *Nature* **252**, 682.
- Oliveira, M., Ribeiro, A. & Guilhermino, L. (2012).** Effects of exposure to microplastics and PAHs on microalgae *Rhodomonas baltica* and *Tetraselmis chuii*. *Comparative Biochemistry and Physiology Part A: Molecular & Integrative Physiology* **163**, S19-S20.
- Oliveira, M., Ribeiro, A., Hylland, K. & Guilhermino, L. (2013).** Single and combined effects of microplastics and pyrene on juveniles (0+ group) of the common goby *Pomatoschistus microps* (Teleostei, Gobiidae). *Ecol. Indicators* **34**, 641-647.
- Oliveira, T. A., Oliveira, R. R., Barbosa, R., Azevedo, J. B. & Alves, T. S. (2017).** Effect of reprocessing cycles on the degradation of PP/PBAT-thermoplastic starch blends. *Carbohydrate Polymers* **168**, 52-60.
- OSPAR (2009).** *Marine litter in the Northeast Atlantic Region: assessment and priorities for response*. London, U.K.: OSPAR Commission.
- Peakall, D. B. (1975).** Phthalate esters: Occurrence and biological effects. *Residue Reviews* Vol. **54**, 1-41.
- Pedrotti, M. L., Petit, S., Elineau, A., Bruzard, S., Crebassa, J. C., Dumontet, B., Marti, E., Gorsky, G. & Cozar, A. (2016).** Changes in the Floating Plastic Pollution of the Mediterranean Sea in Relation to the Distance to Land. *PLoS One* **11**, e0161581.
- Peters, C. A. & Bratton, S. P. (2016).** Urbanization is a major influence on microplastic ingestion by sunfish in the Brazos River Basin, Central Texas, USA. *Environ. Pollut.* **210**, 380-387.
- Pham, C. K., Ramirez-Llodra, E., Alt, C. H. S., Amaro, T., Bergmann, M., Canals, M., Company, J. B., Davies, J., Duineveld, G., Galgani, F., Howell, K. L., Huvenne, V. A. I., Isidro, E., Jones, D. O. B., Lastras, G., Morato, T., Gomes-Pereira, J. N., Purser, A., Stewart, H., Tojeira, I., Tubau, X., Van Rooij, D. & Tyler, P. A. (2014).** Marine litter distribution and density in European seas, from the shelves to deep basins.
- PlasticsEurope (2013).** *Plastics – the Facts 2013. An analysis of European latest plastics production, demand and waste data*. PlasticsEurope.
- PlasticsEurope (2015).** *Plastics – the Facts 2015. An analysis of European plastics production, demand and waste data. Plastics Europe: Association of Plastic Manufacturers, Brussels*, 1-30.
- PlasticsEurope (2016).** *Plastics - the Facts 2016. An analysis of European plastics production, demand and waste data*.
- Portillo, F., Yashchuk, O. & Hermida, É. (2016).** Evaluation of the rate of abiotic and biotic degradation of oxo-degradable polyethylene. *Polym. Test.* **53**, 58-69.
- Primpke, S., Lorenz, C., Rascher-Friesenhausen, R. & Gerdts, G. (2017).** An automated approach for microplastics analysis using focal plane array (FPA) FTIR microscopy and image analysis. *Anal. Methods* **9**, 1499-1511.
- Qayyum, M. M. & White, J. R. (1993).** Effect of stabilizers on failure mechanisms in weathered polypropylene. *Polym. Degradation Stab.* **41**, 163-172.

- Qiu, Q., Tan, Z., Wang, J., Peng, J., Li, M. & Zhan, Z. (2016).** Extraction, enumeration and identification methods for monitoring microplastics in the environment. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **176**, 102-109.
- Rehse, S., Kloas, W. & Zarfl, C. (2016).** Short-term exposure with high concentrations of pristine microplastic particles leads to immobilisation of *Daphnia magna*. *Chemosphere* **153**, 91-99.
- Richardson, J. F., Harker, J. H., Coulson, J. M. & Richardson, J. F. (2008).** *Particle technology and separation processes*, 5. ed., reprinted ed. Oxford: Butterworth Heinemann.
- Rios, L. M., Moore, C. & Jones, P. R. (2007).** Persistent organic pollutants carried by synthetic polymers in the ocean environment. *Mar. Pollut. Bull.* **54**, 1230-1237.
- Roche, C. (2001).** *Droit de l'environnement*.
- Roche, C. (2012).** *L'essentiel du Droit de l'environnement*, 5e ed.
- Rochman, C. M., Hentschel, B. T. & Teh, S. J. (2014a).** Long-Term Sorption of Metals Is Similar among Plastic Types: Implications for Plastic Debris in Aquatic Environments. *PLoS ONE* **9**, e85433.
- Rochman, C. M., Hoh, E., Hentschel, B. T. & Kaye, S. (2013a).** Long-Term Field Measurement of Sorption of Organic Contaminants to Five Types of Plastic Pellets: Implications for Plastic Marine Debris. *Environ. Sci. Technol.* **47**, 1646-1654.
- Rochman, C. M., Hoh, E., Kurobe, T. & Teh, S. J. (2013b).** Ingested plastic transfers hazardous chemicals to fish and induces hepatic stress. *Scientific Reports* **3**.
- Rochman, C. M., Kurobe, T., Flores, I. & Teh, S. J. (2014b).** 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.* **493**, 656-661.
- Rosevelt, C., Los Huertos, M., Garza, C. & Nevins, H. M. (2013).** Marine debris in central California: Quantifying type and abundance of beach litter in Monterey Bay, CA. *Mar. Pollut. Bull.* **71**, 299-306.
- Rtimi, S., Pulgarin, C., Bensimon, M. & Kiwi, J. (2016).** New evidence for Cu-decorated binary-oxides mediating bacterial inactivation/mineralization in aerobic media. *Colloids Surf. B. Biointerfaces* **144**, 222-228.
- Rummel, C. D., Loder, M. G., Fricke, N. F., Lang, T., Griebeler, E. M., Janke, M. & Gerds, G. (2016).** Plastic ingestion by pelagic and demersal fish from the North Sea and Baltic Sea. *Mar. Pollut. Bull.* **102**, 134-141.
- Ryan, P. G. (2008).** Seabirds indicate changes in the composition of plastic litter in the Atlantic and south-western Indian Oceans. *Mar. Pollut. Bull.* **56**, 1406-1409.
- Ryan, P. G. & Moloney, C. L. (1990).** Plastic and other artefacts on South African beaches: temporal trends in abundance and composition. *S. Afr. J. Sci.* **86**, 450-452.
- Ryan, P. G., Moore, C. J., van Franeker, J. A. & Moloney, C. L. (2009).** Monitoring the abundance of plastic debris in the marine environment. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* **364**, 1999-2012.
- Sadri, S. S. & Thompson, R. C. (2014).** On the quantity and composition of floating plastic debris entering and leaving the Tamar Estuary, Southwest England. *Mar. Pollut. Bull.* **81**, 55-60.
- Sanchez, W., Bender, C. & Porcher, J.-M. (2014).** Wild gudgeons (*Gobio gobio*) from French rivers are contaminated by microplastics: Preliminary study and first evidence. *Environ. Res.* **128**, 98-100.
- Secchi, E. R. & Zarzur, S. (1999).** Plastic debris ingested by a Blainville's beaked whale, *Mesoplodon densirostris*, washed ashore in Brazil. *Aquat. Mamm.* **25**, 21-24.

- Setälä, O., Fleming-Lehtinen, V. & Lehtiniemi, M. (2014).** Ingestion and transfer of microplastics in the planktonic food web. *Environ. Pollut.* **185**, 77-83.
- Setälä, O., Magnusson, K., Lehtiniemi, M. & Norén, F. (2016).** Distribution and abundance of surface water microlitter in the Baltic Sea: A comparison of two sampling methods. *Mar. Pollut. Bull.* **110**, 177-183.
- Shim, G.-I., Kim, S.-H., Eom, H.-W. & Choi, S.-Y. (2015).** Concentration- and roughness-dependent antibacterial and antifungal activities of CuO thin films and their Cu ion cytotoxicity and elution behavior. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **42**, 735-744.
- Shim, W. J. & Thomposon, R. C. (2015).** Microplastics in the Ocean. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **69**, 265-268.
- Sirivithayapakorn, S. & Limtrakul, S. (2008).** Distribution Coefficient and Adsorption-desorption Rates of di (2-ethylhexyl) Phthalate (DEHP) onto and from the Surface of Suspended Particles in Fresh Water. *Water, Air, and Soil Pollution* **190**, 45-53.
- Sittig, M. (1975).** Pollution Control in the Plastics and Rubber Industry. *NOYES DATA CORP.* **36**.
- Small, C. & Nicholls, R. J. (2003).** A Global Analysis of Human Settlement in Coastal Zones. *J. Coast. Res.* **19**, 584-599.
- Song, Y. K., Hong, S. H., Jang, M., Han, G. M., Rani, M., Lee, J. & Shim, W. J. (2015a).** A comparison of microscopic and spectroscopic identification methods for analysis of microplastics in environmental samples. *Mar. Pollut. Bull.* **93**, 202-209.
- Song, Y. K., Hong, S. H., Jang, M., Han, G. M. & Shim, W. J. (2015b).** Occurrence and Distribution of Microplastics in the Sea Surface Microlayer in Jinhae Bay, South Korea. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **69**, 279-287.
- Song, Y. K., Hong, S. H., Jang, M., Kang, J. H., Kwon, O. Y., Han, G. M. & Shim, W. J. (2014).** Large accumulation of micro-sized synthetic polymer particles in the sea surface microlayer. *Environ. Sci. Technol.* **48**, 9014-9021.
- Southwood, R. & Henderson, P. A. (2000).** *Ecological methods*, 3rd ed. Oxford: Blackwell.
- Sruthy, S. & Ramasamy, E. V. (2017).** Microplastic pollution in Vembanad Lake, Kerala, India: The first report of microplastics in lake and estuarine sediments in India. *Environ. Pollut.* **222**, 315-322.
- Stefatos, A., Charalampakis, M., Papatheodorou, G. & Ferentinos, G. (1999).** Marine Debris on the Seafloor of the Mediterranean Sea: Examples from Two Enclosed Gulfs in Western Greece. *Mar. Pollut. Bull.* **38**, 389-393.
- Steidtmann, J. R. (1982).** Size-density sorting of sand-size spheres during deposition from bedload transport and implications concerning hydraulic equivalence. *Sedimentology* **29**, 877-883.
- Suaria, G., Avio, C. G., Mineo, A., Lattin, G. L., Magaldi, M. G., Belmonte, G., Moore, C. J., Regoli, F. & Aliani, S. (2016).** The Mediterranean Plastic Soup: synthetic polymers in Mediterranean surface waters. *Sci Rep* **6**, 37551.
- Sundt, P., Schulze, P.-E. & Syversen, F. (2014).** Sources of microplastics-pollution to the marine environment, Norwegian Environment Agency Miljødirektoret.
- Sussarellu, R., Suquet, M., Thomas, Y., Lambert, C., Fabioux, C., Pernet, M. E., Le Goic, N., Quillien, V., Mingant, C., Epelboin, Y., Corporeau, C., Guyomarch, J., Robbens, J., Paul-Pont, I., Soudant, P. & Huvet, A. (2016).** Oyster reproduction is affected by exposure to polystyrene microplastics. *Proc Natl Acad Sci U S A* **113**, 2430-2435.
- Takahashi, C. K., Turner, A., Millward, G. E. & Glegg, G. A. (2012).** Persistence and metallic composition of paint particles in sediments from a tidal inlet. *Mar. Pollut. Bull.* **64**, 133-137.

- Tanaka, K., Takada, H., Yamashita, R., Mizukawa, K., Fukuwaka, M.-a. & Watanuki, Y. (2013).** Accumulation of plastic-derived chemicals in tissues of seabirds ingesting marine plastics. *Mar. Pollut. Bull.* **69**, 219-222.
- Tanaka, M., Girard, G., Davis, R., Peuto, A. & Bignell, N. (2001).** Recommended table for the density of water between 0 C and 40 C based on recent experimental reports. *Metrologia* **38**, 301.
- Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K. & Sutton, D. J. (2012).** Heavy Metals Toxicity and the Environment. *EXS* **101**, 133-164.
- Thompson, R. C., Olsen, Y., Mitchell, R. P., Davis, A., Rowland, S. J., John, A. W. G., McGonigle, D. & Russell, A. E. (2004).** Lost at sea: where is all the plastic? *Science* **304**, 838-838.
- Torresan, M. E. (1987).** The use of sodium polytungstate in heavy mineral separations, Report 87-590.
- Trasande, L., Sathyanarayana, S., Spanier, A. J., Trachtman, H., Attina, T. M. & Urbina, E. M. (2013).** Urinary Phthalates Are Associated with Higher Blood Pressure in Childhood. *The Journal of Pediatrics* **163**, 747-753.e741.
- Trasande, L., Zoeller, R. T., Hass, U., Kortenkamp, A., Grandjean, P., Myers, J. P., DiGangi, J., Bellanger, M., Hauser, R., Legler, J., Skakkebaek, N. E. & Heindel, J. J. (2015).** Estimating burden and disease costs of exposure to endocrine-disrupting chemicals in the European union. *J. Clin. Endocrinol. Metab.* **100**, 1245-1255.
- Trenfield, M. A., van Dam, J. W., Harford, A. J., Parry, D., Streten, C., Gibb, K. & van Dam, R. A. (2017).** Assessing the chronic toxicity of copper and aluminium to the tropical sea anemone *Exaiptasia pallida*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **139**, 408-415.
- Turner, A. (2010).** Marine pollution from antifouling paint particles. *Mar. Pollut. Bull.* **60**, 159-171.
- Turner, A. (2016).** Heavy metals, metalloids and other hazardous elements in marine plastic litter. *Mar. Pollut. Bull.* **111**, 136-142.
- Ugolini, A., Ungherese, G., Ciofini, M., Lapucci, A. & Camaiti, M. (2013).** Microplastic debris in sandhoppers. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **129**, 19-22.
- UNEP & GRID-Arendal (2016).** *Marine Litter Vital Graphics*.
- Van, A., Rochman, C. M., Flores, E. M., Hill, K. L., Vargas, E., Vargas, S. A. & Hoh, E. (2012).** Persistent organic pollutants in plastic marine debris found on beaches in San Diego, California. *Chemosphere* **86**, 258-263.
- Van Cauwenberghe, L., Claessens, M., Vandegehuchte, M. B. & Janssen, C. R. (2015a).** Microplastics are taken up by mussels (*Mytilus edulis*) and lugworms (*Arenicola marina*) living in natural habitats. *Environ. Pollut.* **199**, 10-17.
- Van Cauwenberghe, L., Claessens, M., Vandegehuchte, M. B., Mees, J. & Janssen, C. R. (2013a).** Assessment of marine debris on the Belgian Continental Shelf. *Mar. Pollut. Bull.* **73**, 161-169.
- Van Cauwenberghe, L., Devriese, L., Galgani, F., Robbens, J. & Janssen, C. R. (2015b).** Microplastics in sediments: A review of techniques, occurrence and effects. *Mar. Environ. Res.* **111**, 5-17.
- Van Cauwenberghe, L. & Janssen, C. R. (2014).** Microplastics in bivalves cultured for human consumption. *Environ. Pollut.* **193**, 65-70.
- Van Cauwenberghe, L., Vanreusel, A., Mees, J. & Janssen, C. R. (2013b).** Microplastic pollution in deep-sea sediments. *Environ. Pollut.* **182**, 495-499.
- van Franeker, J. A., Blaize, C., Danielsen, J., Fairclough, K., Gollan, J., Guse, N., Hansen, P.-L., Heubeck, M., Jensen, J.-K., Le Guillou, G., Olsen, B., Olsen, K.-O., Pedersen, J., Stienen, E. W. M. & Turner, D. M. (2011).** Monitoring plastic

- ingestion by the northern fulmar *Fulmarus glacialis* in the North Sea. *Environ. Pollut.* **159**, 2609-2615.
- Van Grimbergen, M., Reybrouck, G. & Van De Voorde, H. (1973).** Problems posed by the plastic substances in the waste products of homes and hospitals. *Archives Belges de Medecine Sociale Hygiene Medecine du Travail et Medecine Legale* **31**, 326-342.
- Van Grimbergen, M., Reybrouck, G. & Van De Voorde, H. (1975).** Air pollution due to the burning of thermoplastics II. *ZBL.BAKT.REIHE B* **160**, 139-147.
- van Rijn, L. C. (2007).** Unified View of Sediment Transport by Currents and Waves. II: Suspended Transport. *Journal of Hydraulic Engineering* **133**, 668-689.
- van Sebille, E., Wilcox, C., Lebreton, L., Maximenko, N., Hardesty, B. D., van Franeker, J. A., Eriksen, M., Siegel, D. J., Galgani, F. & Law, K. L. (2015).** A global inventory of small floating plastic debris. *Environmental Research Letters* **10**, 124006.
- Vandermeersch, G., Van Cauwenberghe, L., Janssen, C. R., Marques, A., Granby, K., Fait, G., Kotterman, M. J., Diogene, J., Bekaert, K., Robbens, J. & Devriese, L. (2015).** A critical view on microplastic quantification in aquatic organisms. *Environ. Res.* **143**, 46-55.
- Veerasingam, S., Mugilarasan, M., Venkatachalapathy, R. & Vethamony, P. (2016a).** Influence of 2015 flood on the distribution and occurrence of microplastic pellets along the Chennai coast, India. *Mar. Pollut. Bull.* **109**, 196-204.
- Veerasingam, S., Saha, M., Suneel, V., Vethamony, P., Rodrigues, A. C., Bhattacharyya, S. & Naik, B. G. (2016b).** Characteristics, seasonal distribution and surface degradation features of microplastic pellets along the Goa coast, India. *Chemosphere* **159**, 496-505.
- Verrier, P. (1992).** Plastifiants. *Techniques de l'ingénieur Adjuvants des plastiques base documentaire : TIB138DUO*.
- Vethaak, A. D. & Leslie, H. A. (2016).** Plastic Debris Is a Human Health Issue. *Environ. Sci. Technol.* **50**, 6825-6826.
- Vianello, A., Boldrin, A., Guerriero, P., Moschino, V., Rella, R., Sturaro, A. & Da Ros, L. (2013).** Microplastic particles in sediments of Lagoon of Venice, Italy: First observations on occurrence, spatial patterns and identification. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **130**, 54-61.
- Vicario-Parés, U., Castañaga, L., Lacave, J. M., Oron, M., Reip, P., Berhanu, D., Valsami-Jones, E., Cajaraville, M. P. & Orbea, A. (2014).** Comparative toxicity of metal oxide nanoparticles (CuO, ZnO and TiO₂) to developing zebrafish embryos. *Journal of Nanoparticle Research* **16**, 2550.
- Villarreal, F. D., Das, G. K., Abid, A., Kennedy, I. M. & Kültz, D. (2014).** Sublethal Effects of CuO Nanoparticles on Mozambique Tilapia (*Oreochromis mossambicus*) Are Modulated by Environmental Salinity. *PLOS ONE* **9**, e88723.
- Volsky, E. V., Tsarinnikov, V. V., Bartenev, V. D. & Naletov, V. V. (1973).** Emission of volatile substances by plastic furniture on boats (Russian). *GIG.SAN.* **38**, 27-31.
- Volyanski, I., Volchkov, S. & Shishkovsky, I. (2017).** Cytotoxicity and apoptotic effects of polymer coated copper oxide nanoparticles synthesized via SLM in mesenchymal stem cells. *Optical and Quantum Electronics* **49**, 140.
- von Moos, N., Burkhardt-Holm, P. & Köhler, A. (2012).** Uptake and Effects of Microplastics on Cells and Tissue of the Blue Mussel *Mytilus edulis* L. after an Experimental Exposure. *Environ. Sci. Technol.* **46**, 11327-11335.
- Walker, T. R., Reid, K., Arnould, J. P. Y. & Croxall, J. P. (1997).** Marine debris surveys at Bird Island, South Georgia 1990–1995. *Mar. Pollut. Bull.* **34**, 61-65.
- Wang, J., Tan, Z., Peng, J., Qiu, Q. & Li, M. (2016).** The behaviors of microplastics in the marine environment. *Mar. Environ. Res.* **113**, 7-17.

- Watts, A. J., Urbina, M. A., Corr, S., Lewis, C. & Galloway, T. S. (2015). Ingestion of Plastic Microfibers by the Crab *Carcinus maenas* and Its Effect on Food Consumption and Energy Balance. *Environ. Sci. Technol.* **49**, 14597-14604.
- Wesch, C., Barthel, A. K., Braun, U., Klein, R. & Paulus, M. (2016). No microplastics in benthic eelpout (*Zoarces viviparus*): An urgent need for spectroscopic analyses in microplastic detection. *Environ. Res.* **148**, 36-38.
- Wessel, C. C., Lockridge, G. R., Battiste, D. & Cebrian, J. (2016a). Abundance and characteristics of microplastics in beach sediments: Insights into microplastic accumulation in northern Gulf of Mexico estuaries. *Mar. Pollut. Bull.* **109**, 178-183.
- Wessel, C. C., Lockridge, G. R., Battiste, D. & Cebrian, J. (2016b). Abundance and characteristics of microplastics in beach sediments: Insights into microplastic accumulation in northern Gulf of Mexico estuaries. *Marine Pollution Bulletin* **109**, 178-183.
- Williams, A. T., Randerson, P., Di Giacomo, C., Anfuso, G., Macias, A. & Perales, J. A. (2016). Distribution of beach litter along the coastline of Cadiz, Spain. *Mar. Pollut. Bull.* **107**, 77-87.
- Wong, C. S., Green, D. R. & Cretney, W. J. (1974). Quantitative tar and plastic waste distributions in the Pacific Ocean. *Nature* **247**, 30-32.
- Wright, S. L., Rowe, D., Thompson, R. C. & Galloway, T. S. (2013a). Microplastic ingestion decreases energy reserves in marine worms. *Curr. Biol.* **23**, R1031-R1033.
- Wright, S. L., Thompson, R. C. & Galloway, T. S. (2013b). The physical impacts of microplastics on marine organisms: a review. *Environ. Pollut.* **178**, 483-492.
- Wyart, D. (2010). Colorants et pigments. *Techniques de l'ingénieur Adjuvants des plastiques base documentaire : TIB138DUO*.
- Yakimets, I., Lai, D. & Guigon, M. (2004). Effect of photo-oxidation cracks on behaviour of thick polypropylene samples. *Polym. Degradation Stab.* **86**, 59-67.
- Yang, C. Z., Yaniger, S. I., Jordan, V. C., Klein, D. J. & Bittner, G. D. (2011). Most plastic products release estrogenic chemicals: a potential health problem that can be solved. *Environ. Health Perspect.* **119**, 982-996.
- Yu, J., Sun, L., Ma, C., Qiao, Y. & Yao, H. (2016a). Thermal degradation of PVC: A review. *Waste Manage.* **48**, 300-314.
- Yu, X., Peng, J., Wang, J., Wang, K. & Bao, S. (2016b). Occurrence of microplastics in the beach sand of the Chinese inner sea: the Bohai Sea. *Environ. Pollut.* **214**, 722-730.
- Zalasiewicz, J., Waters, C. N., Ivar do Sul, J. A., Corcoran, P. L., Barnosky, A. D., Cearreta, A., Edgeworth, M., Galuszka, A., Jeandel, C., Leinfelder, R., McNeill, J. R., Steffen, W., Summerhayes, C., Wagreich, M., Williams, M., Wolfe, A. P. & Yonan, Y. (2016). The geological cycle of plastics and their use as a stratigraphic indicator of the Anthropocene. *Anthropocene* **13**, 4-17.
- Zarfl, C. & Matthies, M. (2010). Are marine plastic particles transport vectors for organic pollutants to the Arctic? *Mar. Pollut. Bull.* **60**, 1810-1814.
- Zettler, E. R., Mincer, T. J. & Amaral-Zettler, L. A. (2013). Life in the "plastisphere": Microbial communities on plastic marine debris. *Environmental Science and Technology* **47**, 7137-7146.
- Zhang, K., Su, J., Xiong, X., Wu, X., Wu, C. & Liu, J. (2016). Microplastic pollution of lakeshore sediments from remote lakes in Tibet plateau, China. *Environ. Pollut.* **219**, 450-455.
- Zhao, S., Zhu, L. & Li, D. (2016). Microscopic anthropogenic litter in terrestrial birds from Shanghai, China: Not only plastics but also natural fibers. *Sci. Total Environ.* **550**, 1110-1115.

- Zhao, S., Zhu, L., Wang, T. & Li, D. (2014).** Suspended microplastics in the surface water of the Yangtze Estuary System, China: First observations on occurrence, distribution. *Mar. Pollut. Bull.* **86**, 562-568.
- Zhu, X. (2015).** Optimization of elutriation device for filtration of microplastic particles from sediment. *Mar. Pollut. Bull.* **92**, 69-72.

ABSTRACT

Plastics, which development was initiated in the mid-20th century, are technical materials necessary for industrialized societies. However, in the early 2000s, plastic particles of about ten microns were observed in seawater samples. These are called "microplastics". Their presence in most environments has been progressively highlighted making it an anthropocene marker. Moreover, these particles interact with environments and may carry toxic additives or micropollutants. With the risks posed by these particles, it is important to be able to accurately assess their dangerousness for human health and ecosystems. However, scientific and technical barriers limit this accurate evaluation. In this context, the aims of this work are (1) to determine the most efficient and cost-effective extraction conditions of microplastics trapped in sand and (2) to evaluate the toxicity due to the interactions between micropollutants and aged plastics, which can occur in the marine environment.

Thus, an elutriation system prototype has been built and an adapted protocol developed to efficiently extract microplastics from sand. The measurements made show that it is possible to extract more than 90% of the microplastics and less than 10% of the sand. As a result of this first step, a density separation using sodium iodide is necessary to refine the extraction. This step being very expensive, a recycling process and a storage protocol were developed allowing thereby to drastically reducing the extraction cost.

In order to determine the optimal elutriation flow velocities, a simple numerical model based on hydrodynamic equations has been developed. This numerical model has been validated by comparing theoretical and experimental results. However, these results also demonstrate that process optimization was required: based on different constraints, for example the time needed to achieve the elutriation or the size of the column, new data on the design have been acquired. These results will help to build an elutriation system more efficient than the prototype developed during the thesis.

The evolution of the surface state and the toxicity of 3 types of plastic (PVC, PET and PBAT) immersed in the marine environment during 550 days was studied on Kernevel harbor (Guidel-Plage, France). The results of the plastics ageing show very different behaviors. PBAT ages faster than PVC whereas PET does not exhibit large modifications. The aging of PVC is accompanied by a loss of compounders characterized by an estrogenic activity and by the adsorption of heavy metals. In the marine environment, the degradation of the PBAT surface forms cavities in which clay particles can be trapped. Moreover, in a more punctual manner than PVC, this material exhibit strong estrogenic activities. On the other hand, human cytotoxicity tests have shown no toxicity (cell viability) associated with the aging of plastic samples in seawater.

Keywords: Microplastics, Extraction technics, Elutriation system, Sodium iodide, Plastics ageing, Toxicity, Endocrine disruptors.

RÉSUMÉ

Les plastiques, dont l'essor a débuté vers le milieu du XX^{ème} siècle, sont des matériaux techniques nécessaires au fonctionnement des sociétés industrialisées. Cependant, au début des années 2000, des particules de plastique de l'ordre de la dizaine de microns sont observées dans des échantillons d'eau de mer. Ce sont des « microplastiques ». Leur présence dans la plupart des milieux a progressivement été mise en lumière au point d'en faire un marqueur de l'Anthropocène. Par ailleurs, ces particules interagissent avec leur environnement et peuvent être vectrices d'additifs toxiques ou de micropolluants. Face aux risques que représentent ces particules, il est important de pouvoir évaluer leur dangerosité pour l'homme et les écosystèmes. Cependant, des verrous scientifiques et techniques doivent être levés car ils limitent notre capacité à réaliser correctement cette évaluation. Dans ce contexte, les objectifs de ce travail de thèse sont (1) de déterminer les conditions d'extraction des microplastiques présents dans le sable les plus efficaces et les moins coûteuses et (2) de traduire en termes de toxicité les interactions entre micropolluants et plastiques vieillis dans le milieu marin.

Pour cela, un prototype de système d'élutriation a été construit et un protocole adapté a été mis en place pour permettre d'extraire les microplastiques du sable. Les mesures effectuées montrent qu'il est ainsi possible d'extraire plus de 90 % des microplastiques et moins de 10 % du sable. À la suite de cette première étape, une seconde phase de séparation par densité est nécessaire. Celle-ci implique l'utilisation d'une solution dense d'iodure de sodium. Le coût très élevé de cette opération a pu être très fortement réduit grâce à la mise au point d'un protocole de recyclage et de stockage de l'iodure de sodium.

Afin de faciliter la détermination des vitesses de flux optimales pour permettre une élutriation efficace, un modèle numérique simple reposant sur des équations d'hydrodynamique a été développé. La confrontation des résultats théoriques et expérimentaux a ensuite permis de le valider. Ces résultats ont également permis de mettre en évidence que des ajustements du dimensionnement du système d'élutriation ainsi qu'un protocole d'extraction mieux adapté étaient nécessaires. En se basant sur différentes contraintes, par exemple sur le temps nécessaire pour réaliser l'élutriation ou encore sur la taille de la colonne, de nouvelles données de dimensionnement ont été acquises. Celles-ci permettront la conception et la construction d'un système d'élutriation plus efficace et plus performant que le prototype élaboré au cours de la thèse.

Le vieillissement de 3 types de plastique (PVC, PET et PBAT) dans le port de Kernevel (Guidel-Plage) a été étudié en suivant l'évolution de l'état de surface et la toxicité de ces matériaux durant 502 jours d'immersion. Cette étude a montré des comportements très différents de ces trois plastiques au cours du temps. Ainsi, le PBAT vieillit plus vite que le PVC alors que le PET évolue peu. Le vieillissement du PVC s'accompagne d'une perte de ses composés à activité œstrogénique et d'une adsorption de métaux lourds. En milieu marin, en se dégradant la surface du PBAT forme des cavités dans lesquelles se piègent des argiles ; de plus en vieillissant ce matériau peut présenter une forte activité œstrogénique ponctuelle. Les tests de cytotoxicité sur cellules humaines, quant à eux, n'ont pas permis de mettre en évidence de toxicité associée au vieillissement des échantillons de plastique en eau de mer.

Mots clés : Microplastiques, Méthodes d'extractions, Système d'élutriation, Iodure de Sodium, Vieillissement, Toxicité, Perturbateurs endocriniens.