



**HAL**  
open science

## Source, transfert et devenir des microplastiques (MPs) en mer Méditerranée Nord-Occidentale

Mel Constant

### ► To cite this version:

Mel Constant. Source, transfert et devenir des microplastiques (MPs) en mer Méditerranée Nord-Occidentale. Océan, Atmosphère. Université de Perpignan, 2018. Français. ⟨NNT : 2018PERP0057⟩. ⟨tel-02138186⟩

**HAL Id: tel-02138186**

**<https://theses.hal.science/tel-02138186v1>**

Submitted on 23 May 2019

**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



# THÈSE

Pour obtenir le grade de  
Docteur

Délivré par  
**UNIVERSITE DE PERPIGNAN VIA DOMITIA**

Préparée au sein de l'école doctorale  
Energie et Environnement (ED 305)  
Et de l'unité de recherche CEFREM UMR 5110

Spécialité : **Océanologie**

Présentée par **Mel CONSTANT**



**SOURCE, TRANSFERT ET DEVENIR DES  
MICROPLASTIQUES (MP)  
EN MER MEDITERRANÉE NORD-OCCIDENTALE**



Soutenue le 17 décembre 2018 devant le jury composé de

François GALGANI, Chargé de Rech., IFREMER, Bastia Rapporteur  
Richard SEMPÉRÉ, Dir. de Rech., MIO, Aix Marseille & Rapporteur  
Toulon

Wolfgang LUDWIG, Prof., CEFREM, Perpignan	Examineur
Miquel CANALS, Prof., GRC-GM, Barcelona	Examineur
Alexandra TER HALLE, Chargée de Rech. CNRS, IMRCP, Toulouse	Examineur

Serge HEUSSNER, Dir. De Rech., CEFREM, Perpignan	Directeur de thèse
Philippe KERHERVÉ, MdC, CEFREM, Perpignan	Co-directeur de thèse

UNIVERSITÉ  
PERPIGNAN  
VIA  
DOMITIA







© Jennifer Sola

# SOURCE, TRANSFERT ET DEVENIR DES MICROPLASTIQUES EN MER MÉDITERRANÉE NORD-OCCIDENTALE

---



# Table des matières

**Remerciements ..... iv**

**Abréviations ..... vii**

**Introduction ..... viii**

**Chapitre 1 Les déchets marins ..... 1**

I.	Histoire des recherches scientifiques sur les déchets marins .....	3
II.	Origine, abondance et composition des déchets marins.....	6
II.A.	Origines, transferts et devenirs des déchets marins .....	6
II.B.	Distribution des déchets marins .....	11
II.C.	Composition des déchets dans l'environnement marin.....	12
III.	Impacts des déchets marins .....	15
III.A.	Impacts directs des déchets marins .....	15
III.B.	Impacts indirects des déchets plastiques : émission de polluants .....	22
IV.	Enjeux sociaux-économiques des déchets dans l'environnement marin.....	24
IV.A.	Conséquences sociaux-économiques des déchets marins .....	24
IV.B.	Mesures d'atténuation des risques .....	24
V.	Généralités sur les plastiques .....	29
V.A.	Définition d'un plastique .....	29
V.B.	Types et propriétés des plastiques.....	30
V.C.	Composition et toxicité des plastiques.....	30
V.D.	Principaux secteurs producteurs de déchets plastiques.....	35
VI.	Persistance des déchets plastiques: les processus de dégradation et de fragmentation en microplastiques.....	39
VI.A.	Diversité et chronologie des processus de dégradation .....	39
VI.B.	Les méthodes d'étude de la dégradation des plastiques.....	41

**Chapitre 2 Les microplastiques (MP)..... 45**

I.	Définition .....	47
II.	Sources et origines .....	48
II.A.	MP primaires.....	48
II.B.	MP secondaires .....	49
III.	Risques .....	50
IV.	Matériels et Méthodes d'étude des MP .....	53
IV.A.	Méthodes d'échantillonnages.....	53
IV.B.	Extractions des MP de leurs matrices .....	60
IV.C.	Identification .....	62
V.	Distribution des MP .....	65
V.A.	Voies d'entrées des MP dans l'environnement.....	65
V.B.	Transferts .....	66
V.C.	Distribution des MP terrestres.....	67
V.D.	Distribution des MP marins .....	70

V.E. Solutions de réduction des MP dans les océans.....	78
VI. Les nanoplastiques .....	79
VI.A. Définition .....	79
VI.B. Formation.....	79
VI.C. Méthodes de détection .....	79
VI.D. Présence .....	80
VI.E. Risques.....	80

### **Chapitre 3 Les MP dans le Golfe du Lion : objectifs, approches et méthodologie ..... 82**

I. Problématique : méthodologie et état de l’art .....	84
II. Objectifs de la thèse .....	86
II.A. Sélectionner des protocoles méthodologiques adaptés au site d’étude.....	87
II.B. Quantifier les stocks de MP dans les différents compartiments du golfe du Lion.	88
II.C. Comprendre le rôle des forçages externes sur les variabilités spatio-temporelles et les échanges entre compartiments. ....	89
III. Matériels et méthodes.....	90
III.A. Les sites d’études .....	90
III.B. Méthodes de prélèvement .....	96
III.C. Méthodes d’extractions des MP dans les échantillons.....	99
III.D. Méthodes d’identification des MP .....	100
III.E. Limitations méthodologiques.....	101

### **Chapitre 4 Les sources atmosphériques et fluviales ..... 106**

I. Compartiments “atmosphère”, “fleuve” et “berge” : les MP flottants.....	108
I.A. Abstract.....	109
I.B. Introduction.....	110
I.C. Materials and Methods.....	112
I.D. Results.....	120
I.E. Discussion and conclusions .....	130

### **Chapitre 5 Le devenir des MP en zone côtière du GdL..... 138**

I. Compartiment “surface” : les MP flottants .....	140
I.A. Introduction.....	142
I.B. Materials and Method .....	143
I.C. Results.....	148
I.D. Discussion.....	156
I.E. Conclusion .....	160
II. Compartiment “plage” : les MP échoués .....	162
II.A. Abstract.....	163
II.B. Introduction.....	163
II.C. Materials and Methods.....	165
II.D. Results.....	171
II.E. Discussion.....	180
II.F. Conclusion .....	185
III. Compartiment “sédiments” et “colonne d’eau” : les MPs enfouis et immergés .....	187
III.A. Introduction.....	189
III.B. Methods.....	191
III.C. Results.....	195

III.D. Discussions .....	197
III.E. Conclusion .....	199
IV. Compartiment “biota” : les MP ingérés .....	201
IV.A. Introduction.....	203
IV.B. Materials and Methods.....	204
IV.C. Results.....	208
IV.D. Discussion.....	210
IV.E. Conclusion .....	214
<b><u>Chapitre 6 Synthèse et conclusion .....</u></b>	<b><u>216</u></b>
I. Qualité des données.....	218
I.A. Surface : méthodes d’échantillonnage .....	219
I.B. Masse : traitement des échantillons, tri et pesée .....	220
I.C. Coefficient plastique : analyse IRTF .....	224
I.D. Conclusion .....	226
II. Stocks et flux de MP entre compartiments du système.....	228
II.A. Stocks de MP .....	228
II.B. Estimation des flux de MP dans le Golfe du Lion .....	232
II.C. Conclusion .....	235
III. Qualité des MP dans les différents compartiments du Golfe du Lion .....	237
III.A. Forme et polymère .....	237
III.B. Taille .....	239
III.C. Couleur.....	242
III.D. Conclusion .....	244
IV. Conclusion générale.....	246
<b><u>Références .....</u></b>	<b><u>256</u></b>

# Remerciements

---

Ce travail n'aurait pas pu aboutir sans toutes les personnes citées ci-dessous. Un grand merci à vous !

Je pense tout d'abord à mes directeurs de thèse, SERGE HEUSSNER et PHILIPPE KERHERVÉ, qui m'ont accordé leur confiance dès le début en acceptant d'encadrer ce travail doctoral et qui ont enrichi cette expérience en contribuant de manière complémentaire à ce travail. SERGE, nos échanges scientifiques ont su me guider tout au long de ce parcours, tu as su me pousser à aller plus loin, à être plus rigoureux. PHILIPPE, un grand merci pour ta disponibilité et tes conseils avisés mais aussi pour toutes les heures que tu as consacrées à diriger cette recherche. J'ai été sensible à tes qualités d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail. J'aimerais également vous remercier tous les deux pour le respect des délais serrés de relecture des documents que je vous ai transmis.

Je souhaite également exprimer ma gratitude à mes collègues barcelonais, MIQUEL CANALS et ANNA SÀNCHEZ-VIDAL pour toute l'aide qu'ils ont su m'apporter en contribuant à la rédaction de mes articles scientifiques. Je vous remercie de votre disponibilité et du temps que vous avez accordé à nos réunions et comité de suivi de thèse. Enfin, merci infiniment pour votre accueil au sein de votre laboratoire, j'ai largement apprécié votre aide pour ces analyses IRTF.

Je remercie l'ensemble des membres du jury : WOLFGANG LUDWIC, RICHARD SEMPÉRE, FRANÇOIS GALGANI, MIQUEL CANALS ET ALEXANDRA TER HALLE pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'évaluer mes travaux. Merci à FRANÇOIS GALGANI et BERNARD BANAIGS pour avoir fait partie de mon CST.

Merci à l'ED 305 et particulièrement aux directeurs DIDIER AUSSEL et NICOLAS INGUIMBERT, ainsi qu'à JOCELYNE PLA et ÉMILIE VEGARA pour votre disponibilité et votre aide dans les nombreuses démarches administratives.

Je remercie chaleureusement l'ensemble des membres du CEFREM pour tous ces moments d'échanges qu'ils soient scientifiques ou humains et qui m'ont grandement apporté au cours de ces 3 années. Tout d'abord WOLFGANG LUDWIC, merci pour l'aide sans faille que tu

m'as apporté chaque fois que je l'ai sollicité, tu as pris de ton temps précieux, notamment dans la dernière ligne droite et pour ça je t'en suis très reconnaissant. Un énorme merci à CHRISTOPHE, BRUNO et JENNIFER, pour toute l'aide apportée dans l'échantillonnage de terrain et le traitement en laboratoire, sans vous ce travail n'aurait jamais pu aboutir. Mention spéciale pour notre cher « père CHARRIERE » qui a mis un point d'honneur à refaire mon éducation musicale via radio nostalgie lors de nombreuses sorties fleuves. BRIGITTE, SOPHIE et VALERIE, je tiens également à vous remercier pour votre aide dans tous les aspects administratifs et je salue votre patience.

Merci aux équipes du Parc Marin du Golfe du Lion, et plus particulièrement à MARC DUMONTIER, pour cette agréable collaboration concernant les MP sur les plages.

J'exprime ma plus grande gratitude envers les stagiaires qui ont fait avancer considérablement mon travail sur le plan de l'échantillonnage et des analyses : MATHIEU qui a fourni un travail très complet sur la partie poisson, MORGAN, LYNE et THOMAS sur les plages, HELOÏSE sur la subsurface, IRENE, DAVID sur les STEP, NINA en SIG, HUGO sur une crue et NICOLAS pour les mesures.

Merci également à toute l'équipe de l'ANR MATUGLI qui m'a permis de me joindre à eux lors de nombreuses campagnes pour échantillonner les embouchures du Rhône et de la Têt. J'adresse mes sincères remerciements à FRANCOIS BOURRIN, c'est par ton intermédiaire que cela a été possible. Je suis également très reconnaissant envers DAVID LEBERRE et AURELIEN, les chefs de missions qui m'ont à chaque fois fournis tous le temps nécessaire à mes manipulations. Merci à LAURENT COPPOLA et au projet MOOSE de m'avoir accepté lors de la mission « MOOSE-GE ».

Je remercie JOEL, DANY et leurs équipages pour leur accueil chaleureux à bord du *Téthys II*, vous avez fait de chacune de ces missions un agréable moment de partage. Merci également à l'équipage de la *NEREÏS* ainsi qu'à JACQUES DENIS d'avoir été à notre écoute pour fournir le meilleur travail possible. Enfin, merci à l'équipage d'*ATALANTE*.

Je salue toutes les personnes qui sont passés par le bureau U29 et plus particulièrement CEDRIC, MARGOT et LISA qui ont partagé mon quotidien dans ce grand bureau en constante restructuration. Pour les blacklistes musicales, les pauses thé-canapé et les parties de ping-pong, pour tous ces moments qui m'ont fait lever la tête du guidon un grand merci.

Pour finir, j'adresse mes plus sincères remerciements à mes parents et plus particulièrement à ma mère pour avoir corrigé les différents chapitres de cette thèse dans des délais de plus en plus courts.

# Abréviations

---

BTP : Bâtiment et travaux publics

DCSMM : Directive Cadre Sur le Milieu Marins

DMS : diméthylsulfure

DMSP : diméthylsulfoniopropionate

EPA : Agence américaine de Protection de l'Environnement

GdL : Golfe du Lion

HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

IRTF/*FTIR* : spectrométrie infrarouge à transformation de Fourier / *Fourier Transform InfraRed spectroscopy*

MES/*TSM* : Matière En Suspension / *Total Suspended Matter*

MP/*MPs* : Microplastiques / *microplastics*

MPSS : *Munich Plastic Sediment Separator*

NP : Nanoplastiques

NOAA : National Oceanic and Atmospheric Administration

OMI : Organisation Maritime Internationale

OSPAR : Convention pour la protection de l'environnement marin en Atlantique Nord-est

PBT : Polluants Persistants Bioaccumulables et Toxiques

PE : Polyéthylène / *polyethylene*

PE-BD : PE à basse densité

PE-MD : PE à moyenne densité

PE-HD : PE à haute densité

PET : Polytéraphthalates d'éthylène / *polyethylene terephthalate*

POP : Polluants Organiques Persistants

PP : Polypropylène / *polypropylene*

PS : Polystyrènes / *polystyrene*

PVC : Polychlorure de vinyle / *polyvinyl chloride*

PUR : Polyuréthane / *polyurethane*

SML : *surface microlayer*

TSS : *Total Suspended Sediments*

# Introduction

---

Les microplastiques (MP) appartiennent à la classe de taille micrométrique et millimétrique (< 5 mm) des déchets plastiques (Arthur et al., 2009). Les océans et les mers sont considérés comme des récepteurs finaux des déchets anthropiques rejetés dans les environnements continentaux, côtiers et marins accidentellement, par négligence ou volontairement (Veiga et al., 2016). Les déchets continentaux se concentrent souvent autour des cours d'eau, sont transportés par le vent, et finissent donc par transiter des plus hauts sommets des bassins versants jusqu'aux océans où ils pourront dériver en surface sur de grandes distances et sédimenter dans les zones abyssales les plus profondes et les plus reculées (Bishop and Naumann, 1996 ; Chiba et al., 2018). Leur distribution est donc globale, des lieux les plus urbanisés aux îles les moins peuplées, de la surface au fond et d'un pôle à l'autre (Bergmann et al., 2017 ; Eriksson et al., 2013 ; Gasperi et al., 2014 ; Lavers and Bond, 2017).

En plus de leur impact économique sur le tourisme, ils perturbent l'ensemble des écosystèmes marins jusqu'à entraîner la mort d'individus piégés ou ingérant ces déchets (Kenyon and Kridler, 1969 ; Ballance et al., 2000). Les services écosystémiques des milieux marins sont nombreux et essentiels, entre autres à la régulation du climat, à la pêche et au tourisme (Palumbi et al., 2008). L'Organisation des Nations Unis pour l'alimentation et l'agriculture estime que la pêche et l'aquaculture fournissent plus de 20 % des protéines animales pour plus de 3 milliard de personne (Gilman et al., 2016). Ainsi les conséquences de la pollution du milieu marin par les déchets sont sanitaires et socio-économiques. Les plastiques représentent la grande majorité des déchets retrouvés en milieux marins dont un grand nombre sont des MP qui proviennent de la fragmentation des déchets plastiques ou, directement, de l'émission

de produits plastiques micrométriques manufacturés (UNEP et GRID-Arendal, 2016). Leurs petites tailles couplées à certaines caractéristiques des plastiques entraînent des conséquences spécifiques dont il est nécessaire d'évaluer les risques pour le milieu marin et l'Homme. Par ailleurs, la Directive Cadre sur le Milieu Marin (DCSMM) prise en 2008 par l'Union Européenne et qui vise le bon état écologique des eaux marines européennes, s'appuie sur 11 descripteurs dont les déchets marins (descripteur n°10) quelles que soient leurs tailles (Galgani et al., 2010).

L'estimation d'un risque demande d'abord de connaître les voies et les niveaux d'exposition du polluant étudié. Or peu d'études se sont intéressées aux concentrations des MP dans le milieu marin. De plus, ces études sont souvent ponctuelles et centrées sur un seul compartiment d'un lieu particulier. Il en résulte une méconnaissance des mécanismes d'entrée et de transport des MP dans l'environnement marin (Rochman, 2018).

La mer Méditerranée représente un site d'étude privilégié pour les études liées aux problématiques du réchauffement climatique et des pollutions (Durrieu de Madron et al., 2011). En effet, du fait de sa nature de mer semi-fermée et de la forte anthropisation de son littoral, elle subit fortement l'impact des activités humaines sur l'environnement, notamment par le rejet de déchets plastiques (Cózar et al., 2015 ; Fossi et al., 2018 ; Galgani et al., 1995 ; Galgani et al., 1996 ; Tubau et al., 2015 ; Prevenios et al., 2018). Le golfe du Lion, dans la partie Nord-occidentale de la Méditerranée, est le site d'étude choisi. Les échantillonnages se concentrent sur la partie aval des bassins versants et sur les embouchures de deux fleuves au fonctionnement contrasté : la Têt, petit fleuve côtier méditerranéen et le Rhône, grand fleuve européen.

L'objectif principal de cette étude est d'estimer les niveaux de pollution aux MP le long d'un continuum terre-mer à différentes périodes de l'année afin dans un deuxième temps de

comprendre les interactions entre les différents compartiments marins et les conditions hydrologiques et météorologiques. Pour cela, des échantillonnages ont été réalisés dans six compartiments, regroupés dans :

- les « sources continentales » avec les deux fleuves, les sédiments d'une berge fluviale et les dépôts atmosphériques d'une zone urbaine,
- et le « devenir en mer » avec les sédiments de deux plages pour suivre les MP échoués, la surface et la colonne d'eau pour les MP flottants et les sédiments marins pour les MP sédimentés.

Six chapitres seront nécessaires afin de présenter les problématiques, les résultats et les conclusions :

- Le premier chapitre présente la problématique des déchets marins à travers une synthèse bibliographique des études portant sur leurs compositions, leurs distributions, leurs impacts sur l'environnement et sur l'Homme. Il débute par un bref historique des recherches du domaine, détaille l'omniprésence des déchets dans l'environnement, énonce quelques solutions pour les réduire, et se termine par le cas particulier des plastiques.
- Le second chapitre se concentre plus précisément sur les déchets plastiques inférieurs à 5 mm, communément nommés MP. Il présente leurs caractéristiques, leurs provenances et leurs devenirs, ainsi que leurs risques. Il s'attache à montrer leurs spécificités par rapport aux autres déchets et à justifier les préoccupations scientifiques.
- Le troisième chapitre développe la problématique, les objectifs et les moyens mis en œuvre pour y répondre.

- Le quatrième chapitre présente les résultats pour les compartiments terrestres, considérés comme les voies d'entrées des MP dans le milieu marin.
- Le cinquième chapitre présente les résultats pour les compartiments marins, considérés comme des zones de stockages temporaires ou définitifs des MP.
- Le sixième et dernier chapitre fait la synthèse de tous ces résultats, discute de leurs implications et des limites de l'étude, et finalement propose quelques pistes d'explorations complémentaires.



# **Chapitre 1**

# **Les déchets marins**

---



# **I. Histoire des recherches scientifiques sur les déchets marins**

En 1870, Jules Verne dans vingt mille lieues sous les mers (Verne, 1870) écrivait : “Au-dessus de nous flottaient des corps de toute provenance, entassés au milieu de ces herbes brunâtres, des troncs d’arbres arrachés aux Andes ou aux Montagnes-Rocheuses et flottés par l’Amazone ou le Mississipi, de nombreuses épaves, des restes de quilles ou de carènes, des bordages défoncés et tellement alourdis par les coquilles et les anatifes qu’ils ne pouvaient remonter à la surface de l’Océan.”. Cette phrase représente un des premiers écrits décrivant l’accumulation de déchets anthropiques au centre de l’Atlantique Nord. Mais ce n’est qu’à partir de la fin des années 1960 que les premières inquiétudes vis-à-vis des déchets anthropiques en mer apparaissent dans la littérature scientifique, en particulier à propos de leurs impacts sur la faune marine. Kenyon et Kridler, (1969) furent parmi les premiers à s’interroger sur leurs nuisances, après avoir trouvé des objets plastiques dans 74 sur 100 estomacs de poussins albatros (*Phoebastria immutabilis*) morts sur l’île d’Hawaï. Ce type d’observation fut rapidement généralisé à d’autres espèces d’oiseaux de mer (Parslow et Jefferies, 1972), à des poissons (Anon, 1971), des tortues marines (Cornelius, 1975) et des mammifères marins (Forrester et al., 1975). L’ingestion de plastique fut ensuite décrite pour différentes espèces de poissons, d’oiseaux marins, de tortues marines et de mammifères marins. Peu après, les filets de pêche abandonnés accidentellement ou non et pouvant atteindre plusieurs kilomètres de long, sont décrits comme particulièrement préoccupants du fait des nombreuses captures réalisées des semaines après leur abandon (Bourne, 1977 ; Chap.1.III.A.1). Concomitamment, les premières descriptions de plastiques en mer sous la forme de récipients (Heyerdahl, 1971), de fibres synthétiques (Buchanan, 1971), de fragments et de granules plastiques (Carpenter et al., 1972 ; Carpenter et Smith, 1972) apparaissent. Ces derniers auteurs observent également l’apparition d’épibiontes à la surface de ces objets plastiques. Ils concluent sur trois effets néfastes potentiels pour l’écosystème marin de ces petites particules : l’étouffement par ingestion, le relargage de composés toxiques et le transport d’épibiontes. La présence de déchets

plastiques est également documentée pour les plages (Écosse ; Scott, 1972) et le fond des océans (Suède ; Holmström, 1975). Une première prise de conscience internationale sur l'ampleur de la pollution amène les Nations Unies et particulièrement l'Organisation Maritime Internationale (OMI) à promulguer deux conventions. La première est la convention sur la prévention de la pollution des mers résultant de l'immersion de déchets et autres matières (*London Dumping Convention*) promulguée en 1972 afin de bannir les dépôts d'ordures terrestres en mer. La seconde, dédiée aux déchets générés par les navires, est représentée par l'Annexe V de la convention internationale pour la prévention de la pollution marine par les navires (*the International Convention for the Prevention of Pollution from Ships – MARPOL*), promulguée en 1973. En Méditerranée, la convention de Barcelone visant à protéger et à promouvoir le développement durable de l'environnement marin et côtier méditerranéen est adoptée en 1976. La production scientifique sur cette thématique augmente considérablement durant les années 70 et 80, et en 1984 a lieu à Honolulu (États-Unis) la première conférence internationale “*Workshop on the Fate and Impact of Marine Debris*” présentant les travaux de groupes de chercheurs sur l'impact et le devenir des débris marins. En France, les premières études concernant la pollution en mer datent des années 1990 avec une série d'articles de François Galgani sur les déchets dans le fond des océans (Galgani et al., 1995a et b, 1996, 2000) et l'un d'eux décrit la distribution et l'ampleur de la pollution sur les fonds du golfe du Lion (Galgani et al., 1995b). Si le sujet fut en perte de vitesse dans les années 1990, le début des années 2000 est marqué par deux études scientifiques qui vont alerter l'opinion publique et susciter des vocations parmi la communauté scientifique. La première, réalisée par Moore et al. (2001) au centre du gyre Pacifique Nord, estime que la masse de plastiques présents y est six fois supérieure à celle du plancton. Elle suggère que les gyres tendent à concentrer en leur centre les déchets marins émis par l'homme depuis des décennies. Elle est reprise par de nombreux médias sous le terme galvaudé de continent de déchets ou « *great garbage patch* » en anglais. Néanmoins, ce terme frappe les esprits et participe à une prise de conscience du grand public (Ryan, 2015). La seconde étude réalisée par (Thompson et al., 2004) s'intéresse aux concentrations en MP dans des échantillons d'un

enregistreur continu de plancton (*Continuous Plankton Recorder*), dans les sédiments de la Tamise et surtout, à leur ingestion par plusieurs invertébrés benthiques. Elle démontre l'ubiquité des MP, suppose que les concentrations dans l'océan augmentent depuis les années 1960 et prouve que les invertébrés marins ne sélectionnent pas les MP des autres particules naturelles. Même si la 1<sup>ère</sup> mention du mot « MP » apparaît bien plus tôt (Ryan, 1990), cette étude de (Thompson *et al.*, 2004) participe fortement à l'éveil des consciences et à l'essor de cette thématique. En effet, depuis 2004 le nombre d'études sur les MP augmente exponentiellement (Fig. 1.1), en touchant de nombreuses spécialités comme l'écotoxicologie (impacts) et la biologie (ingestions, microbiome), mais également l'observation in situ (décomptes dans les différents compartiments marins), la physique des matériaux (dégradations des polymères plastiques et additifs), le droit de l'environnement et la gestion des déchets.

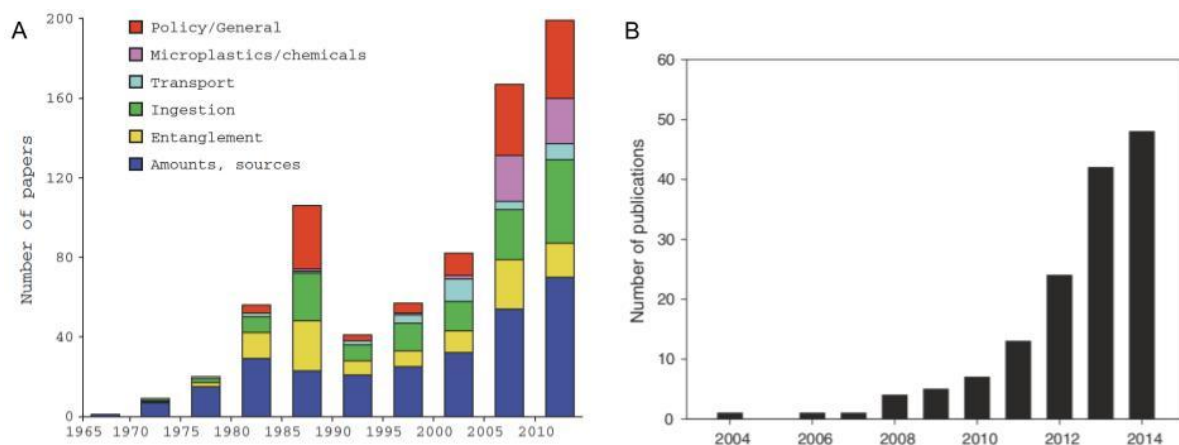


Figure 1.1. Evolution du nombre d'articles scientifiques sur les déchets dans l'environnement marin. A) Par domaine scientifique (Ryan, 2015). B) Spécifiquement centré sur les microplastiques (Thompson, 2015).

## **II. Origine, abondance et composition des déchets marins**

### II.A. Origines, transferts et devenir des déchets marins

#### II.A.1. Voies d'entrées des déchets dans le milieu marin

##### II.A.1.a. La gestion des déchets : scénarios théoriques et idéaux sans rejet de déchet dans l'environnement

Quasiment tous les secteurs d'activités humaines génèrent des déchets. Ils sont définis comme des matériaux, objets ou résidus, n'ayant plus d'utilités ou de valeurs immédiates (définition CNRTL-CNRS). Dans le meilleur des cas, leurs devenir sont la transformation, le stockage ou la destruction. La transformation des déchets afin de les recycler est possible avec la plupart des matériaux (plastiques, verres, aluminiums, cartons, papiers, etc.). Le recyclage permet de réintégrer des matériaux au début du cycle de production d'objet et ainsi d'éviter l'utilisation de matière première. Le stockage des déchets se fait au mieux dans des centres d'enfouissements imperméabilisés et surveillés afin d'éviter les rejets de lixivias et de vapeurs toxiques dans l'environnement. La destruction des déchets se fait majoritairement par incinération, parfois accompagnée d'une récupération d'énergie via la chaleur générée. En Europe, d'après les statistiques recueillies par PlasticEurope (2017), l'incinération était en 2016 le processus le plus fréquemment employé (42%), suivi par le recyclage (31%) et l'enfouissement (27%). Si le taux de recyclage est plutôt stable entre les pays européens (20-40%), les politiques d'enfouissement ou d'incinération sont très variables entre les pays, les pays du Nord privilégiant largement l'incinération (>60%) et délaissant l'enfouissement (<10%) au contraire des pays de l'est (incinération : <20 % ; enfouissement : >50%). Quant aux pays du Sud et de l'Ouest de l'Europe, ils enfouissent autant qu'ils incinèrent.

##### II.A.1.b. Rejets volontaires et accidentels de déchet dans l'environnement : scénario réaliste et imparfait du devenir des déchets

Les déchets se retrouvent dans l'environnement suite à des rejets volontaires et accidentels. Le rejet intentionnel et conscient par dépôt inapproprié est lié à un manque d'éducation environnementale

ou à des questions économiques, lorsque les coûts de traitement sont trop élevés. Le rejet accidentel peut résulter soit de perte au cours des phases de production, distribution et d'utilisation d'un objet ou de la gestion inadéquate des objets en fin de vie (déchets). Les déchets marins proviennent soit des activités terrestres ou maritimes (Fig. 1.2). Plusieurs estimations s'accordent sur le fait que 80-90% des déchets en mer sont d'origine terrestre (OSPAR, 2010; UNEP et GRID-Arendal, 2016). Néanmoins, ces proportions varient selon de nombreux facteurs tant sociaux-économiques qu'hydrodynamique. (Sheavly et Register, 2007) attribuent l'origine des déchets de 175 sites américains suivis sur cinq années à 49 % aux activités terrestres et à 18 % aux activités maritimes (les 33 % restants provenant de sources non identifiées) avec de larges variations spatiales. Sur le littoral continental la majorité des déchets provenait des activités terrestres (52 % contre 14 % d'origine maritime) alors qu'à Hawaï la majorité des déchets provenait des activités maritimes (43 % contre 22 % d'origine terrestre). En mer Méditerranée, les quelques données disponibles semblent indiquer que l'apport des activités terrestres est plus important que dans l'océan Atlantique (69 % contre 26 % d'origine maritime), probablement du fait d'une faible activité de pêche (Ioakeimidis et al., 2015 ; Koutsodendris et al., 2008).

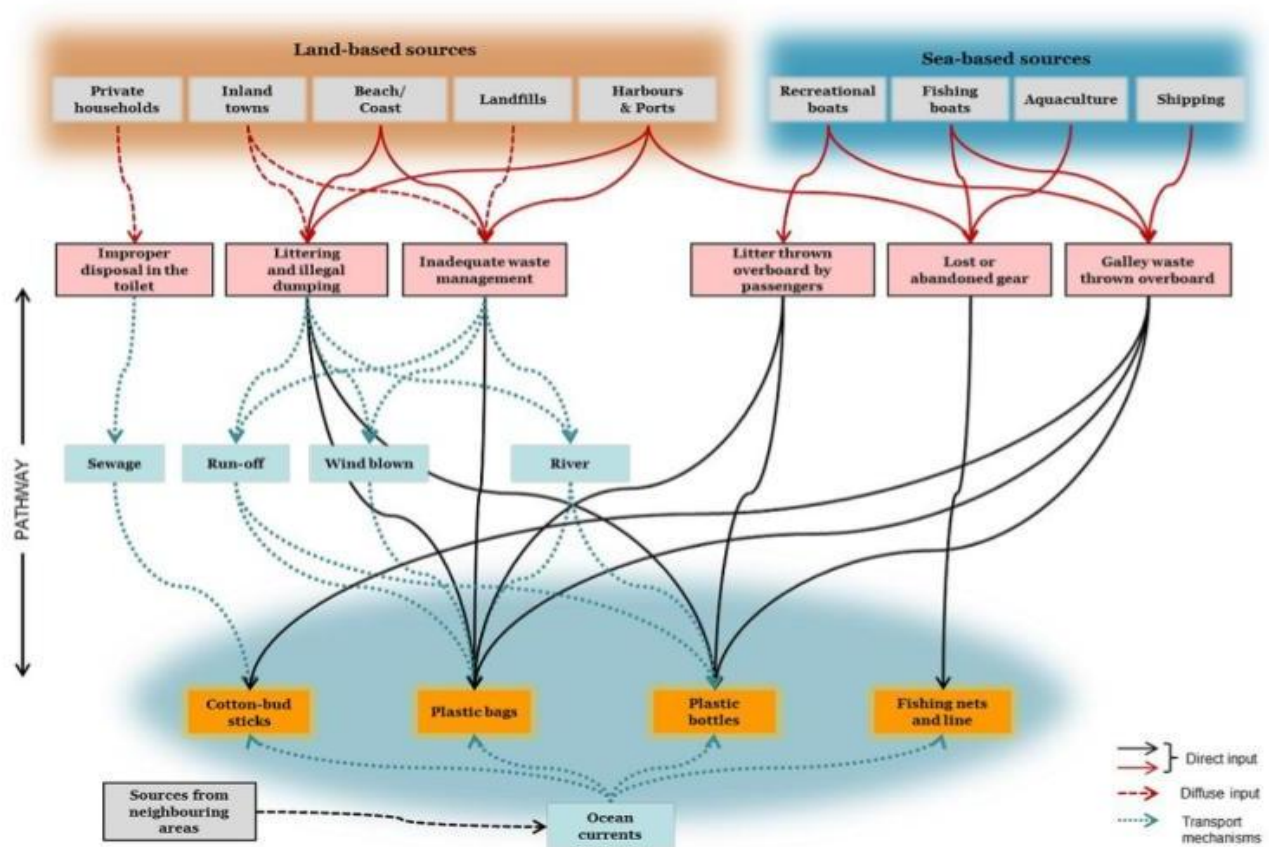


Figure 1.2. Principales voies d'entrée et de transfert des déchets vers les environnements marins (Veiga *et al.*, 2016).

## II.A.2. Transferts des déchets vers l'environnement marin

### II.A.2.a. Des environnements terrestres vers les environnements marins

Les déchets d'origines terrestres se retrouvent dans les environnements marins par transport via les cours d'eau, les eaux usées et le vent ou par dépôt direct sur les plages, volontairement ou non. Ses voies d'entrées sont plus ou moins importantes selon, entre autres, le taux d'urbanisation du littoral, le tourisme, la gestion des déchets, les régimes hydriques et les vents. Les cours d'eau collectent des déchets déposés sur l'ensemble de leurs bassins versants par le lessivage des sols dû aux pluies ou par les vents pour les plus légers d'en eux. En zone urbaine, les eaux de pluie sont soit rejetées directement dans un cours d'eau (système séparatif) ou traitées avec les eaux usées issues des usages domestiques. Les stations d'épuration ne sont pas spécifiquement pensées pour éliminer les déchets mais leur rétention par dégrillage semble malgré tout efficace. Néanmoins, lors d'événements pluvieux, les eaux usées plus ou moins mélangées aux eaux urbaines de ruissellement

peuvent être rejetées directement dans une rivière, un fleuve ou en mer sans aucun traitement. Par conséquent, ces événements, même s'ils sont rares dans l'année, sont potentiellement responsables d'apports importants de déchets transférés directement en mer ou dans un cours d'eau. De plus, une partie des boues solides de station d'épuration sera épandue sur des surfaces agricoles, contaminant ainsi en déchets de petites tailles les sols puis, par lessivages, les systèmes aquatiques. Il est admis que le vent draine moins de déchets que les fleuves mais peu d'études se sont intéressées aux sujets (UNEP et GRID-Arendal, 2016). Néanmoins, son rôle dans les zones arides, semi-arides et littorales pourrait être considérable, notamment lorsque les décharges et les zones urbaines sont proches des côtes, ou lors d'événement extrêmes tel que les ouragans et les tornades. Par exemple, sur le littoral roussillonnais soumis à d'intenses épisodes de tramontane (vent continental), les déchets légers de polystyrène expansé représentent jusqu'à 40% des déchets bloqués dans la végétation dunaire d'arrière plage (com.pers. CITECO66). De plus, il a récemment été prouvé que le vent pouvait également transporter d'importantes quantités de microfibres voir de fragments (Dris et al. 2016). Le dépôt de déchets sur les plages participe également à l'accumulation de déchets dans l'environnement marins, en polluant les littoraux et les océans s'ils sont entraînés vers eux par les vagues ou la marée. En Méditerranée, Arcadis et EUCC (2014) considèrent que 40% des déchets sur les plages proviennent des activités de loisirs et de tourisme. Le nombre de déchets sur une plage peut ainsi augmenter de 40 % durant la période touristique (Galgani et al., 2015). En effet, en période estivale, la densité de population peu augmenter par 10, 20, voir plus dans les stations balnéaires (Poitou et al., 2003).

#### **II.A.2.b. Des activités maritimes vers les environnements marins**

Le transfert des déchets issus des activités maritimes dans l'environnement marin est direct. Le rejet intentionnel est interdit par l'annexe V de convention MARPOL (Chap.1-I), mais aucune information n'est disponible quant à l'efficacité de ces interdictions. Les rejets accidentels, notamment dans le transport de containers, pourraient être aussi importants que les rejets issus de la mauvaise gestion des déchets à bord des navires. En effet, entre 2008 et 2013, 1700 containers ont

été perdu par an en moyenne (UNEP et GRID-Arendal, 2016). La mauvaise utilisation des filets, des cages, des bouées et autres accessoires de pêche et d'aquaculture sont probablement la principale voie d'entrée de déchets issus des activités maritimes. Le transport maritime (30% du transport maritime mondial passe par la Méditerranée) de marchandise, les ferries, les navires de pêche, de loisir et militaires constituent également une source non négligeable de déchets d'origine marine, tout comme les installations off-shore de pétrole et de gaz et les sites aquacoles (UNEP et GRID-Arendal, 2016).

### II.A.2.c. Devenirs des déchets marins

Une fois entrés dans l'environnement marin, les déchets peuvent s'arrêter près du point d'entrée, parcourir de courtes distances ou des milliers de kilomètres. Leurs déplacements verticaux et horizontaux dépendent de leurs densités, qui peuvent être modifiées au cours du temps par différents processus tels que la colonisation biologique, la fragmentation ou le relargage de composés. Tant que leurs densités sont supérieures ou égales à la densité de l'eau de mer, ils sont dispersés horizontalement, mais pas verticalement. Dans le cas contraire ils se dispersent également sur une composante verticale. Cette dispersion peut être stoppée, au moins temporairement, en cas d'échouage sur le littoral. De part ces processus, des déchets sont retrouvés dans tous les compartiments marins, de la côte au large, de la surface au fond, d'un pôle à l'autre (Fig. 1.3).

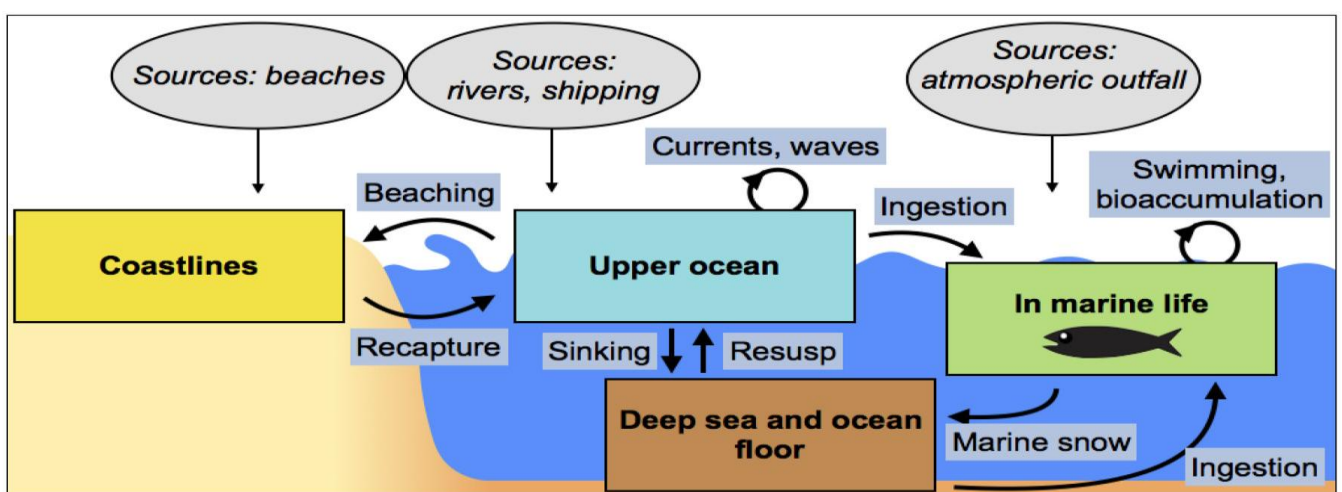
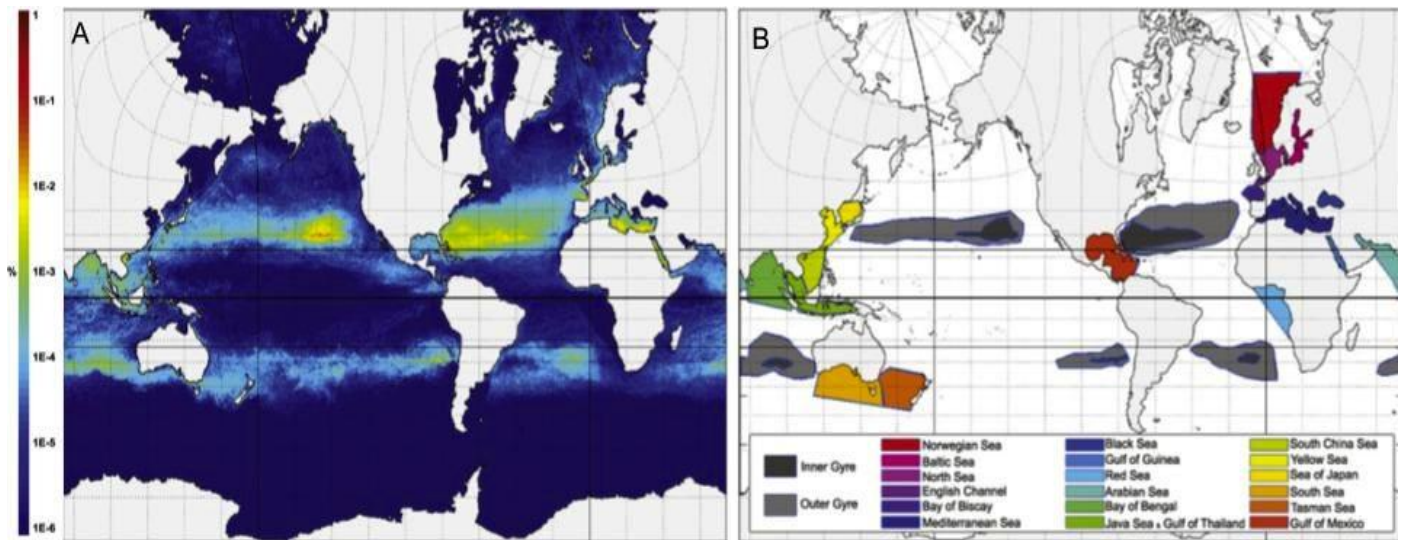


Figure 1.3. Devenirs des déchets dans les environnements marins (Hardesty *et al.*, 2017).

## II.B. Distribution des déchets marins

En surface, les déchets sont concentrés dans les régions côtières, les mers semi-fermées et les gyres océaniques. La circulation océanique de surface est dominée par cinq grands courants circulaires, appelés gyres océaniques, présents dans les deux hémisphères des océans Atlantiques et Pacifiques, et dans l'océan Indien. La dispersion à grande échelle des déchets est due à ces gyres, qui tendent à les concentrer en leurs centres où la vitesse des courants est plus faible (Barnes *et al.*, 2009 ; Fig. 1.4). Les océans Arctique et Austral sont également contaminés (Eriksson *et al.*, 2013 ; Lusher *et al.*, 2015b ; Bergmann *et al.*, 2016, 2017 ; Buhl-Mortensen et Buhl-Mortensen, 2017 ; Waller *et al.*, 2017) et la formation d'une sixième zone d'accumulation en Arctique est probable (van Sebille *et al.*, 2012). Les régions côtières et les mers semi-fermées, de part leur proximité avec les points d'entrées des déchets, sont également des zones d'accumulation, dont les plus touchés semblent être la mer Méditerranée, la baie du Bengale, et les mers du Sud-est asiatique (Eriksen *et al.*, 2014 ; Cózar *et al.*, 2015 ; van der Hal *et al.*, 2017 ; Cai *et al.*, 2018 ; Zhao *et al.*, 2018). Dans la colonne d'eau et sur le fond des océans, les données manquent pour identifier de telles structures d'accumulation. D'autant plus que les courants de fonds et leurs probables zones de convergence sont très mal connus (Galgani, 2015). Pourtant, les premiers budgets globaux estiment que les déchets retrouvés en surface ne sont qu'une petite fraction des déchets entrant en mer et que le fond des océans est probablement la destination finale de la majorité d'entre eux (UNEP et GRID-Arendal, 2016).



## II.C.Composition des déchets dans l'environnement marin

Les déchets anthropiques marins sont généralement définis comme tout objet fabriqué ou transformé par l'homme et rejeté, disposé ou abandonné dans l'environnement marin et côtier et dont la dégradation lente favorise sa persistance (Galgani *et al.*, 2010). Les déchets anthropiques les plus communs sont classés en 7 grandes catégories : les papiers/cartons, les bois travaillés/usinés, les vêtements/textiles, les métaux, les verres/céramiques, les caoutchoucs et les matériaux polymères synthétiques ou plastiques (UNEP, 2005). Ces derniers sont considérés comme les plus abondants, mais aussi les plus persistants et donc les plus problématiques (GESAMP, 2015). En effet, les déchets plastiques représentent entre 60 et 90 %, et parfois 100 %, des déchets s'accumulant sur les plages, à la surface ou au fond des océans (UNEP et GRID-Arendal, 2016 ; Fig. 1.5).



Figure 1.5. Composition des objets collectés lors de 37 études différentes (UNEP et GRID-Arendal, 2016).

Sur les plages, cinq catégories représentent généralement à elles seules 80 % des objets trouvés : les mégots de cigarette, les sacs plastiques, les équipements de pêche et les contenants alimentaires et de boissons (Thiel *et al.*, 2013 ; Topçu *et al.*, 2013). La surveillance des plages s'appuie sur plusieurs protocoles incluant de 100 à 200 objets regroupés en catégories (voir ci-dessus) : le protocole DCSMM en Europe (Galgani *et al.*, 2013), OSPAR en Atlantique Nord-est (OSPAR, 2010) et celui de la NOAA aux États-Unis (Lippiatt et Arthur, 2013). Ces protocoles visent à standardiser les observations à l'échelle nationale et internationale et ainsi, à permettre des suivis temporels et des comparaisons inter-sites. Peu de données aussi précises sont disponibles pour les déchets en mer comparativement aux plages. En effet, de tels protocoles sont difficilement applicables en mer puisque la plupart des études se basent sur des observations visuelles depuis un navire ou des prises par filets. Les observations visuelles, variables selon la taille du navire, ne permettent pas de récupérer et donc de distinguer précisément la nature et l'origine des déchets. Quant aux filets, ils sont principalement utilisés pour capturer de petits objets très difficilement identifiables. Néanmoins, les quelques études disponibles reportent des résultats comparables aux résultats sur les plages, avec 60 à 95 % de plastiques parmi les objets anthropiques flottants (Galgani, 2015). Suaria et Aliani (2014), lors d'une étude à l'échelle de la Méditerranée occidentale basée sur des observations depuis un navire, ont recensé 78 % d'objet d'origine anthropique dont

96 % de plastique parmi les objets flottants, principalement des fragments, des bouteilles, des contenants alimentaires, des emballages, des sacs en plastique et des polystyrènes expansés. Des objets en bois, aluminium, verre, caoutchouc, papier et carton ont également été observés mais ils ne représentaient que 4% des objets anthropiques. Le fond des océans est encore plus difficile à observer et ainsi bien moins étudié que les plages ou la surface, surtout les grands fonds qui pourtant occupent plus de la moitié de la surface terrestre. Deux types d'approches existent et permettent généralement d'identifier la nature des objets, le chalutage et les observations à l'aide d'engins submersibles (Galgani et al., 2000 ; Tubau et al., 2015) La composition des déchets est une information très importante car elle permet d'estimer leurs origines, et de définir par exemple la part des sources terrestres ou maritimes, des plastiques, des activités de pêche, etc. (Sheavly et Register, 2007). Ces données sont ensuite très importantes pour les collectivités locales et les pouvoirs exécutif et législatif car elles aideront à mettre en place des mesures de gestion, de réduction et d'interdiction (GESAMP, 2015).

### **III. Impacts des déchets marins**

Comme pour toutes particules potentiellement néfastes, l'estimation du risque lié aux déchets marins nécessite la connaissance de l'ensemble des voies d'expositions, des niveaux (concentration, quantité, ou intensité), des durées et fréquences d'expositions, et de leurs effets. Ce facteur « risque » estime une probabilité d'un effet délétère ou sa fréquence d'apparition, donnée nécessaire afin de prendre des mesures efficaces de réduction des risques. Ces dangers, qui peuvent être une propriété, un composant ou un processus qui cause un effet néfaste, dépendent de la taille des particules et de celles de leurs cibles. Les effets physiques dépendent aussi de la forme des particules, alors que les effets chimiques dépendront plus de la surface, de la réactivité et de la toxicité des particules. L'estimation du risque sera donc différente selon l'échelle d'étude choisie (écosystème, population, organisme, organe, cellule, ou tissu), puisque les sources et les effets seront différents. Les déchets marins peuvent impacter la flore et surtout la faune marine par leurs caractéristiques physiques mais aussi par les polluants qui les composent ou qui sont adsorbés à leurs surfaces (uniquement les polluants associés aux matériaux plastiques seront abordés ci-dessous).

#### **III.A. Impacts directs des déchets marins**

Les voies d'expositions des organismes marins aux déchets peuvent être externes ou internes. Les déchets peuvent s'accumuler à la surface des organismes, provoquant des recouvrements, des étranglements, des obstructions. Ils peuvent aussi s'accumuler à l'intérieur des organismes après ingestion. Gall et Thompson (2015) ont répertorié 292 publications (avant 2015) indiquant des incidents d'ingestion ou d'étranglement entre les débris anthropiques et les organismes marins. Ces incidents concernaient 44 006 individus de 395 espèces. L'étranglement entraînait la mort dans 79% des cas contre seulement 4% par ingestion. Kühn et al. (2015) ont répertorié l'ingestion de déchets pour toutes les espèces de tortues marines (7 espèces), 25 espèces de baleines sur 80, 22 espèces de phoques sur 33 et 103 espèces d'oiseaux sur 406 examinés. Bien sûr, ces chiffres antérieurs à 2015 ne peuvent qu'augmenter par la suite. Les contacts entre les déchets et les organismes marins ont

été observé pour tous les niveaux trophiques et toutes les grandes familles faunistiques : oiseaux, mammifères, poissons et même les invertébrés (vers, amphipodes, moules, huîtres, échinodermes, zooplancton, etc.). Cette pollution est ubiquiste car elle sévit dans toutes les régions océaniques et touche tous les compartiments marins. Les déchets marins peuvent également impacter indirectement les écosystèmes marins en transportant des espèces exotiques ou pathogènes.

### **III.A.1. Recouvrement et colonisations des déchets marins**

Le recouvrement d'un organisme par un déchet peut l'empêcher de capter ou d'échanger de l'énergie ou des composés (nutriments, oxygène, etc.) avec son milieu (Fig. 1.6 A). Ses effets dépendent de la surface en contact et du type d'organismes. Chez un producteur primaire, il peut bloquer la photosynthèse, en le privant de l'énergie lumineuse. Chez un filtreur, il peut empêcher la filtration des particules et donc suspendre la nutrition. Sur le fond des océans, il peut limiter les échanges d'oxygène entre le sédiment et l'eau, rendre le sédiment anoxique et bouleverser ainsi la structure des communautés benthiques. Il peut également perturber les communautés de la colonne d'eau en diminuant la lumière. Le contact physique avec un déchet peut entraîner des dégradations structurelles chez certaines formes encroûtantes complexes et fragiles, comme les éponges, les coraux ou les gorgones, les rendant plus sensibles aux infections.

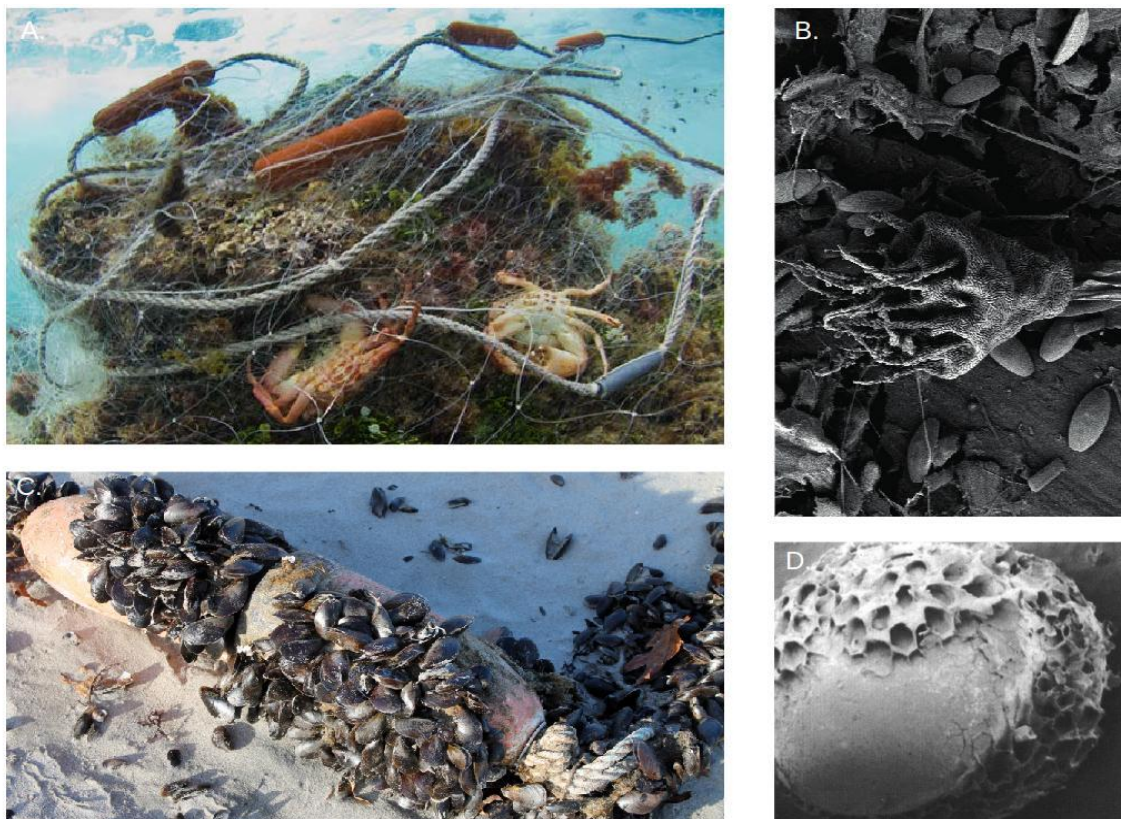


Figure 1.6. Conséquences du recouvrement à partir de déchets marins. A) Recouvrement de substrat benthique (Gilman *et al.*, 2016). B) Micro-organismes colonisant un déchet (GESAMP, 2016). C) Moules colonisant un déchet (Sheavly et Register, 2007). D) Encroûtement d'un bryozoaire (Gregory, 2009).

Par ailleurs tous ces impacts peuvent également entraîner des stress, notamment oxydants. Ainsi, le contact du plastique entraîne des nécroses chez certains coraux. Une étude à large échelle (Lamb *et al.*, 2018), sur plusieurs récifs coraliens du pacifique (un au Myanmar, un en Thaïlande, 3 en Indonésie et 3 en Australie), a montré que le risque de maladie était bien supérieur (Fig. 1.7) en présence de plastique (augmentation de 4 à 89%).

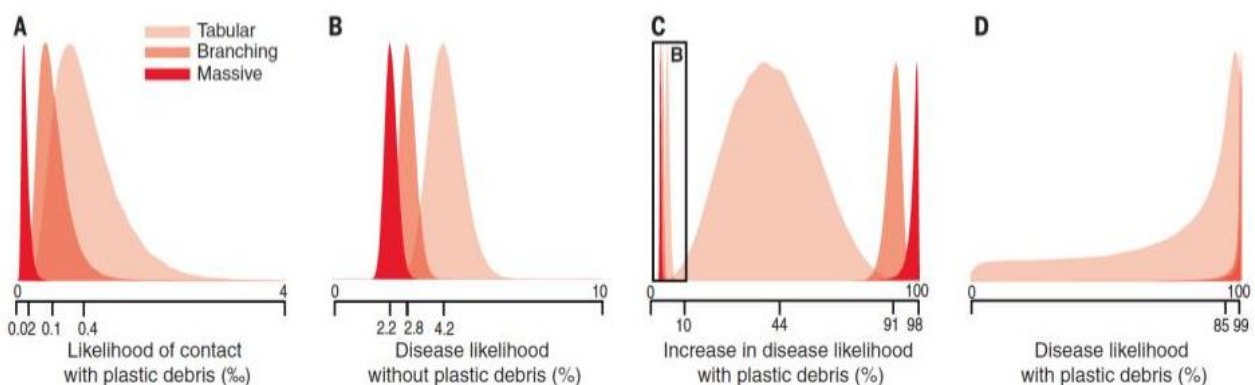


Figure 1.7. Impact potentiel du plastique sur trois types de coraux (tubulaire, branchus, massifs). A) Probabilité de contact. B) Probabilité de maladie en absence de plastique. C) Augmentation de la probabilité de maladie en présence de plastique. D) Probabilité de maladie en présence de plastique (Lamb *et al.*, 2018).

À l'inverse les débris peuvent être eux-mêmes recouverts et colonisés en servant de substrat (Fig. 1.6 B-D). Au fond des océans, ils peuvent ainsi servir de support à de nombreux organismes filtreurs, tels que les coraux profonds. Ces déchets benthiques pourraient être assimilés à des « récifs artificiels » et constituer des passerelles facilitant les échanges entre certaines populations. L'enlèvement de ces déchets-substrat est donc parfois remis en question, comme par exemple certains filets fantômes colonisés et non pêchants qui sont laissés par des structures gestionnaires (exemple : le parc marin du golfe du Lion) car jugés plus bénéfiques que néfastes. De nombreux cas de colonisation ont été retrouvés dans les canyons profonds de la marge catalane (Tubau *et al.*, 2015). Kiessling *et al.* (2015) reportent que 387 taxa, incluant des micro-organismes (bactéries, protistes et algues), des macro-algues, et des invertébrés, ont été décrits dans 82 publications sur des déchets flottants. Ces organismes peuvent trouver sur les déchets un habitat ou un support pour leurs œufs Goldstein *et al.* (2012). Ces transports ne diversifient pas les voies de dispersion car les déchets flottants se comportent comme les matériaux naturels, dérivant au gré du vent et des courants. Néanmoins, leurs persistances, leurs ubiquités et leurs quantités offrent plus d'opportunités de dispersion (Lewis *et al.*, 2005). De plus, contrairement à d'autres matrices de dispersion, ils sont présents toute l'année (Kiessling *et al.*, 2015). Barnes (2002) et Lewis *et al.* (2005) estiment que les déchets marins peuvent respectivement doubler et tripler les flux de dispersion des organismes marins. Le transport d'espèces envahissantes et pathogènes est la principale menace associée à la colonisation des déchets. Choong et Calder (2013) observèrent plus de 100 espèces exotiques sur un fragment de barges flottantes de 188 tonnes échouée sur la côte Ouest américaine après le tsunami de 2011 au Japon. Masó *et al.* (2003) décrivent la présence de dinoflagellés responsables d'efflorescences algales nocives sur des déchets flottants proches des côtes espagnoles et Zettler *et al.* (2013) reportèrent la présence de pathogènes humains du genre *Vibrio* sur des déchets flottants dans l'océan Atlantique Nord.

### III.A.2. Étranglement lié aux déchets marins

Les étranglements peuvent entraîner la mort directement par strangulation ou blessure grave, et indirectement par perte de mobilité (Laist, 1997 ; Fig. 1.8 A). L'immobilisme ou la mobilité partielle peut empêcher un individu de se nourrir (Fig. 1.8 B) ou d'éviter ses prédateurs (Fig. 1.8 C). En mer, les filets fantômes sont une source importante d'étranglement. Au début, leur efficacité est démultipliée car une fois qu'un animal est pris il peut attirer des prédateurs qui peuvent se faire prendre à leur tour (Stevens, 2000 ; Hébert *et al.*, 2001 ; Mason *et al.*, 2016). Ils peuvent continuer à pêcher un à plusieurs mois et jusqu'à un an et demi selon Matsuoka *et al.* (2005). Leurs colonisations vont progressivement diminuer leurs efficacités en altérant la flottabilité, la taille des mailles et leurs "invisibilités" (Erzini *et al.*, 1997; Humborstad *et al.*, 2003 ; Sancho *et al.*, 2003). Les pièges de fond peuvent également capturer des crabes, des poulpes, des poissons, est une grande variété d'organismes benthiques qui s'en échappent difficilement. Les effets sont rarement suivis au niveau des populations de la faune marine. Cependant, Knowlton *et al.* (2012) indiquent sur la base de plus de 600 photos de baleines prises dans le golf du Maine (États-Unis) que plus de 80 % des baleines « droites » et 50 % des baleines « humpback » ont subi un étranglement. Sur les plages, les déchets échoués peuvent gêner les tortues pour pondre ou entraver le retour à la mer de leurs nouveaux-nés. Chez les oiseaux, ils peuvent diminuer leurs mouvements, les empêchant de voler, de se poser ou de pêcher. Certains, les utilisent comme matériaux de construction de leurs nids, amplifiant ainsi l'exposition et donc le risque d'effet délétère.

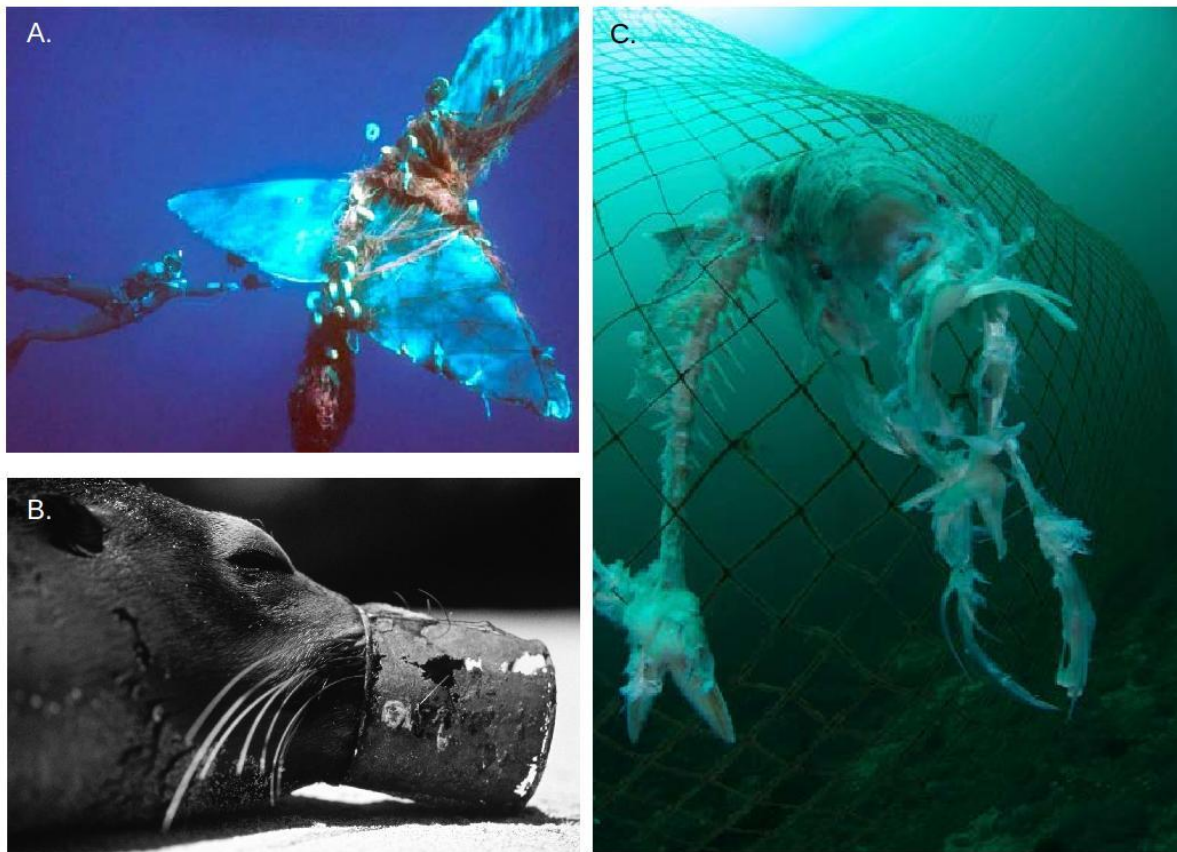


Figure 1.8. Types de conséquences des étranglements par les déchets sur les organismes marins. A) Perte de mobilité (Gilman *et al.*, 2016). B) Gène dans l'alimentation (UNEP, 2005). C) Attraction des prédateurs (Gilman *et al.*, 2016).

### III.A.3. Ingestion de déchets marins

Malgré le large pourcentage d'animaux en contact avec des débris, leurs ingestions sont rarement la cause principale des décès. Les cas de mortalité sont probablement trop rares pour affecter la pérennité des populations. Néanmoins l'ingestion de déchets peut entraîner des problèmes de santé majeurs et fragiliser l'organisme qui, par exemple, ne pourra plus disposer efficacement de ses capacités immunitaires. L'ingestion peut créer des obstructions partielles et/ou des dommages dans le système digestif (Fig. 1.9). La présence de déchets dans l'estomac peut entraîner des sensations de satiété conduisant à une réduction de la recherche de nourriture et donc, à une mauvaise nutrition (Kühn *et al.*, 2015). L'exposition des organismes aux déchets dans les milieux aquatiques dépend de leurs modes d'alimentation. Les filtreurs absorbent plus de particules par ingestion (nourriture) que les non filtreurs, qui inhalent des très petites particules ( $< 40 \mu\text{m}$ ) par les branchies (eau) par

ventilation ou respiration. Wright et al. (2013) identifient quatre facteurs influençant la disponibilité des particules :

- la taille, qui doit être suffisamment petite pour permettre l'ingestion ou l'inhalation par les branchies,
- la densité, qui définit la flottabilité et donc la dispersion horizontale et verticale des particules,
- l'abondance, qui influence les chances de contact entre les particules et l'organisme,
- et la couleur, qui joue sur l'attractivité des particules selon leurs ressemblances avec des proies ou autres nourritures.

Cette attractivité pourrait aussi être impactée par l'odeur des particules. Savoca et al. (2016) ont montré que le diméthylsulfure (DMS) et le diméthylsulfoniopropionate (DMSP) émis par certains organismes colonisant les plastiques par biofouling facilitaient l'ingestion de ces déchets plastiques par les oiseaux de mer du groupe des Procelariiformes (albatros, pétrels, puffins, océanites, etc.) Une autre étude (Savoca et al., 2017) a également démontré en laboratoire que le biofouling sur les plastiques émettait une odeur induisant un comportement de recherche de nourriture chez les anchois (*Engraulis mordax*) contrairement aux plastiques sans cette odeur. Néanmoins, ces résultats sont contestés par d'autres chercheurs qui considèrent que d'autres paramètres plus probants n'ont pas été testés (Dell'Araccia et al., 2017).



Figure 1.9. Ingestion de déchet par le fulmar *Fulmarus glacialis* (Kühn et al., 2015).

### III.B.Impacts indirects des déchets plastiques : émission de polluants

Les polluants sont présents dans et à la surface de nombreux déchets, mais seuls les effets associés aux plastiques sont reportés ci-dessous. Les plastiques sont composés de polymères et d'additifs parfois toxiques (Chap1.V.C ; Fig. 1.10) qui selon les facteurs environnementaux, l'état de dégradation du plastique, du type de composé et de leurs hydrophobies, peuvent être relargués dans le milieu marin. Les plastiques possèdent également la capacité d'adsorber à leur surface des métaux (plomb, cuivre, cadmium, etc.) et des composés hydrophobiques (Fig. 1.10), incluant des polluants organiques persistants (POP), tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et d'autres polluants persistants bioaccumulables et toxiques (PBT) tels que les pesticides et les composés halogénés (Rochman, 2015). Selon Rochman et al. (2013a) 78 % des substances chimiques classés comme polluants prioritaires par l'Agence américaine de Protection de l'Environnement (EPA) sont retrouvés associés aux déchets plastiques marins. Leurs faibles solubilités dans l'eau les contraignent à s'attacher à d'autres matrices hydrophobes (sédiment, matière organique, plastique, etc ; Rochman, 2015). La vitesse de dissolution dépend de la taille des particules, du type de polymère et de l'hydrophobicité des contaminants. Cette dynamique est lente pour les POP, et dépend de l'épaisseur du plastique. Les déchets peuvent donc traverser de longues distances avant de libérer des POP vers le milieu marin. La digestion peut également faciliter la diffusion des polluants des déchets plastiques vers les tissus de l'organisme (Engler, 2012 ; Tanaka et al., 2013). Ces polluants peuvent ainsi être bioaccumulés dans les organismes marins et biomagnifiés à travers la chaîne alimentaire. Dans ce dernier cas, la biodisponibilité des polluants augmente de la proie au prédateur.

La biodisponibilité des polluants à travers les déchets plastiques a été mise en évidence dans les milieux naturels pour les baleines (Fossi et al., 2012, 2014) et les oiseaux marins (Teuten et al., 2007 ; Tanaka et al., 2013), et en conditions contrôlées pour les amphipodes marins (Chua et al., 2014), les vers marins (Besseling et al., 2012 ; Browne et al., 2013) et les poissons (Rochman et al.,

2013b). Néanmoins, la bioaccumulation de polluant par ingestion des plastiques semble négligeable en comparaisons des autres voies de transferts. Si les concentrations de POP adsorbés à la surface des déchets plastiques peuvent être supérieures au milieu ambiant de plusieurs ordres de magnitude (x 100 par rapport aux sédiments et aux particules en suspension, x 6 par rapport à l'eau), la quantité totale adsorbée sur les plastiques est négligeable par rapport à celles stockées dans les autres matrices (Gouin *et al.*, 2011). Pour conclure, les déchets plastiques sont associés à un « cocktail » de polluants dont la diversité, la quantité et les transferts dépendent de nombreux facteurs environnementaux, propres aux plastiques, et évoluent dans le temps, rendant l'estimation du risque très complexe.

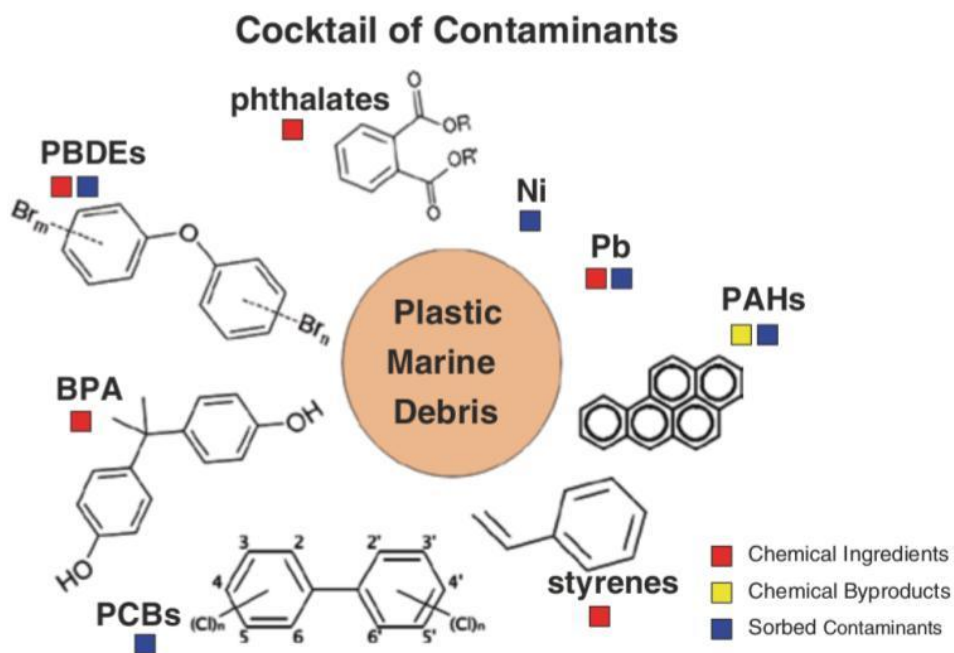


Figure 1.10. Cocktail de polluants associés aux déchets plastiques marins. Carrés rouges : polluants entrant dans la composition des plastiques. Carrés jaunes : polluants dérivés de la fabrication des plastiques. Carrés bleus : polluants adsorbés à la surface des plastiques (Rochman, 2015).

## **IV. Enjeux sociaux-économiques des déchets dans l'environnement marin**

### **IV.A. Conséquences sociaux-économiques des déchets marins**

La problématique des déchets marins touche l'ensemble des acteurs du milieu marin, notamment par la perte de services écosystémiques. La diminution des stocks de poissons, d'invertébrés et de la biodiversité en générale (Chap.1.III) touchent directement les secteurs de la pêche professionnelle. Toutefois, la pêche récréative et la plongée sous-marine, souvent associées au tourisme, souffrent de la diminution de l'abondance et de la richesse spécifique du milieu marin. De plus, sur les littoraux, l'abondance de déchets diminue également l'attractivité des plages et des eaux côtières et impacte tous les secteurs liés aux loisirs et au tourisme. Les collectivités doivent déboursier entre 50 et 200 euros par kilomètre et par passage pour un nettoyage manuel et au moins la même somme pour un nettoyage mécanique (Conservatoire du Littoral, 2010). En mer, le contact entre les déchets et les navires peut entraîner des dommages liés à la collision ou aux blocages des systèmes de navigation (pompes, ancres, gouvernails, hélices). Les frais engendrés vont d'une simple réparation à l'intervention d'équipe de secours, et engendrent indirectement des pertes de production. Outre ces préjudices, le secteur de la pêche doit également faire face à la prise accidentelle de déchets dans les filets, occasionnant des frais de nettoyage et de réparation. L'aquaculture est également importunée par le nettoyage des parcs en mer. Finalement, le programme des nations unies pour l'environnement (UNEP, 2014) estime à 8 milliards de dollars le coût annuel lié à la pollution en mer par les déchets, dont les deux tiers seraient liés aux secteurs alimentaires, des boissons et de la vente aux détails, alors que quelques mesures simples réduiraient significativement ce montant.

### **IV.B. Mesures d'atténuation des risques**

La réduction du nombre de déchets est certainement la solution la plus simple et la plus efficace pour diminuer la pollution par les déchets dans le milieu marin. Cela passe par l'élimination des déchets inutiles, notamment les emballages individuels, la réutilisation et l'allongement de la durée

d'utilisation des produits. Il est nécessaire d'éradiquer l'obsolescence programmée des objets et les produits à usage unique. Les déchets restant doivent être gérés de façon à limiter leurs rejets intentionnels, par négligence ou par accident. À l'échelle des collectivités, la gestion des déchets peut être améliorée en limitant les possibilités de fuite lors de leurs collectes et transports, ainsi qu'en instaurant des systèmes de stockage fiable et hermétique, à l'opposé des décharges à ciel ouvert. À l'échelle des individus, plusieurs mesures préventives, incitatives ou coercitives peuvent être prises. Enfin, le ramassage des déchets entrés dans l'environnement est fastidieux, coûteux et sans fin, mais nécessaire.

#### **IV.B.1. Mesures préventives**

La réduction des déchets passe par une prise de conscience de la problématique des déchets à travers l'éducation et la sensibilisation des citoyens. Pour être efficace, l'ensemble de la problématique doit être abordée, de la production des produits aux conséquences des déchets en mer, ainsi que les solutions de réduction du risque. Outre la théorie, le ramassage des déchets dans les environnements naturels permet de réaliser l'ampleur d'un problème parfois considéré comme anecdotique, accidentel ou restreint aux pays peu développés. De nombreux acteurs, notamment les associations nationales du réseau international Zero Waste, proposent des solutions simples à l'échelle individuelle et collective pour réduire notre production de déchets. Ils mettent à disposition des guides, fiches pratiques et dossiers d'enquêtes, mettent en place des opérations de réparations et d'autres formations, des conférences, des festivals.

#### **IV.B.2. Mesures incitatives**

Pour être efficaces, les mesures préventives doivent s'accompagner de dispositifs facilitant la transition vers une société sans déchets, telle que la vente en vrac, le reconditionnement et la réparation, la mutualisation, l'échange et la location. Ces alternatives sont parfois plus coûteuses que les achats conventionnels, et des incitations monétaires pourraient les rendre plus abordables. Parmi les incitations monétaires, la consigne des produits afin d'inciter les acheteurs à les ramener en état est plus efficace et moins coûteuse en énergie que le recyclage. Les taxes peuvent également

dissuader l'achat et la mise au rebus, tout en créant des fonds de soutien aux solutions alternatives. En France, il existe une taxe générale sur les activités polluantes imputables à chaque tonne de déchets envoyée en décharge ou en incinération. Autres mesures incitatives, l'augmentation du coût de prise en charge des déchets est nécessaire à la fois pour dissuader et pour compenser le coût environnemental des déchets.

### **IV.B.3. Mesures coercitives**

La production de déchets peut également être limitée par les réglementations. Ainsi, la France, tout comme de nombreux pays européens a interdit la production de quelques objets à usage unique : sac plastique à usage unique en caisse en 2016, les cotons tiges en 2018, les gobelets, verres et assiettes jetables en 2020. Enfin, en dernier recours, le rejet des déchets dans l'environnement doit être pénalisé. En France, le décret n° 2015-337 du 25 mars 2015 relatif à l'abandon d'ordures et autres objets prévoit une amende de 80 euros pour le rejet de détritrus sur la voie publique. Plusieurs conventions internationales ont pour objectif de prévenir et de réduire la pollution en mer par les déchets, notamment MARPOL au niveau mondial et la convention de Barcelone en Méditerranée (Chap 1.I). En France, des efforts à l'échelle locale sur l'application de ces décrets doivent encore être menés.

#### **IV.B.3.a. Collecte des déchets dans l'espace naturel l'environnement**

La solution la plus efficace serait de ramasser les déchets au plus tôt, dès leurs entrées dans l'espace naturel, afin de limiter leurs impacts et leurs transformation en petites particules beaucoup plus difficiles à extraire (Chap 2.I.D). Ces ramassages aux niveaux des sources terrestres seraient bien moins fastidieux et coûteux qu'en pleine mer. Ainsi, les collectes dans les cours d'eau, par lesquels transitent les déchets lessivés sur les bassins versants, limiteraient efficacement l'entrée des déchets en mer. Ces mesures sont difficiles à mettre en place sur les fleuves, qui ont une grande importance écologique et peuvent être soumis à de trop fortes turbulences lors des crues. Les fossés et les

canaux, artificialisés, chenalés et facilement accessibles par les services techniques, semblent plus propices à l'accueil de dispositif de collecte à l'échelle du bassin versant.

Finalement, le ramassage dans l'environnement marin, bien que beaucoup plus coûteux, peut s'avérer nécessaire mais sur des lieux de déposition et de concentration bien précis comme les plages (UNEP et GRID-Arendal, 2016). Andrady (2017) estime que le ramassage des plastiques sur les plages limite l'introduction de microplastiques en mer, car les conditions d'échouage sont plus favorables à la dégradation. De nombreux programmes et associations réalisent des ramassages sur les plages, et le programme « World CleanUp Day », ayant pour but de fédérer toutes ses initiatives autour d'un ramassage annuel simultané aurait rassemblé environ 5 % de la population mondiale en 2014. À la surface des océans, un programme « The Ocean Cleanup » se distingue par son ambition à nettoyer des déchets les gyres océaniques (Fig. 1.11). Le prototype mis en place en 2018 agit comme un barrage flottant concentrant les particules, qui doivent ensuite être récupérées par bateau. Ce type de structure fait polémique (Stokstad, 2017), car il pourrait également piéger des organismes marins accidentellement. Il a néanmoins déjà contribué à l'accroissement des connaissances sur les déchets marins par le biais de 7 publications scientifiques internationales.

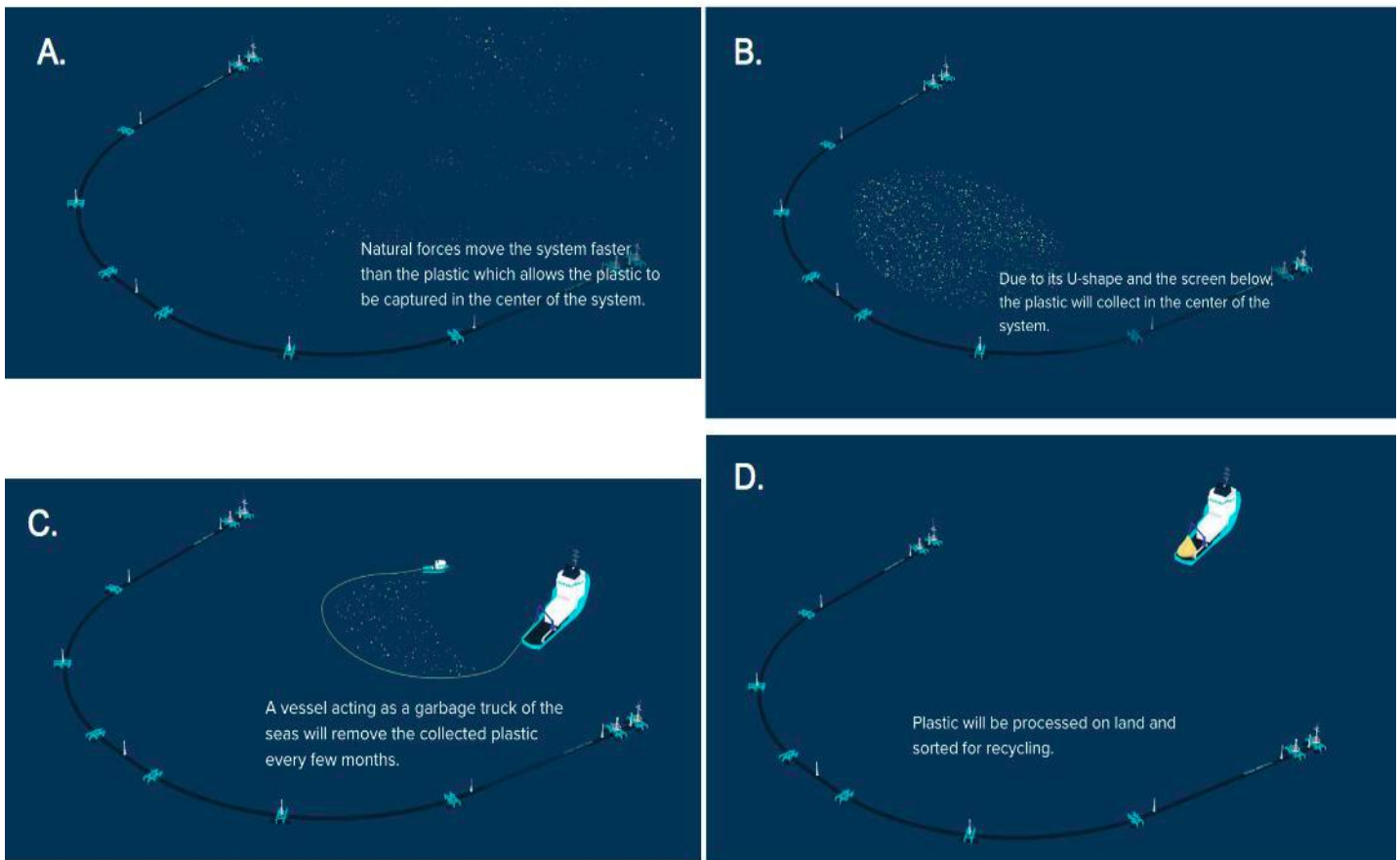


Figure 1.11. Prototype de collecte des déchets flottants du projet The ocean clean up (<https://www.theoceancleanup.com/>). A) Les courants déplacent le système plus vite que les déchets qui sont capturés au centre du système. B) Sa forme en U et son écran sous la surface regroupent le plastique au centre du système. C) Un bateau vient collecter les déchets. D) Les plastiques sont triés sur le continent.

## V. Généralités sur les plastiques

### V.A. Définition d'un plastique

La définition du mot plastique est complexe tant la diversité des matériaux englobée est grande. Les généralités développées dans ce sous-chapitre sont extraites, entre autres, du livre *Organic polymer chemistry* de Saunders (1988) et de *Plastics Materials* de Brydson (1999). Il désigne en langage courant « toute matière synthétique basée sur l'emploi des macromolécules et transformables par moulage, formage, coulage, habituellement avec emploi de la chaleur et d'une pression » (définition CNRTL-CNRS). D'un point de vue structurel, les plastiques sont des macromolécules formées par l'assemblage de petites unités monomère en polymères. Cet assemblage ne leur est pas propre puisqu'il existe des polymères naturels issus du règne végétal ou animal (cellulose, amidon, protéines, caoutchouc naturel, etc.). Parmi les polymères plastiques, on peut distinguer les polymères artificiels, obtenus par modification chimique de polymères naturels (viscose, cellophane, celluloid, etc.) et les polymères synthétiques, obtenus par polymérisation de molécules monomères issues de ressources fossiles (pétrole, gaz ou charbon), mais aussi renouvelables (polymères issus de biomasse d'origine végétale généralement à base d'amidon ; Fig. 1.12 A).

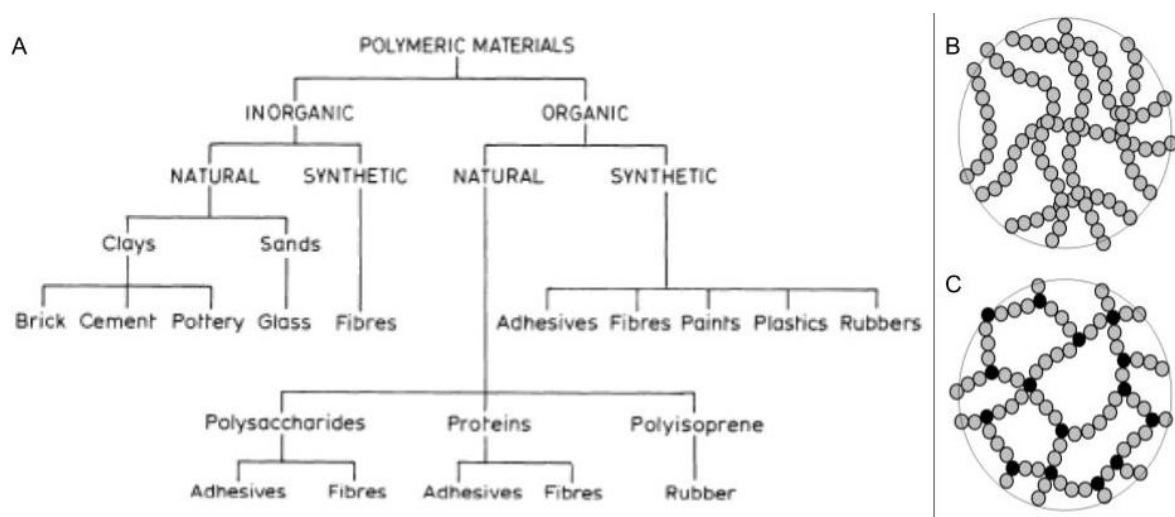


Figure 1.12. Polymères (Saunders, 1988). A) Arborescence des différents types de polymères. B) Chaînes linéaires de polymères. C) Chaînes de polymères réticulées.

## V.B.Types et propriétés des plastiques

Trois types de plastiques peuvent être distingués suivant leurs structures et donc leurs résistances thermiques : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères. Les thermoplastiques sont composés de polymères à chaîne linéaire ou ramifiée alors que les thermodurcissables sont réticulés (Fig. 1.12 B et C). Les premiers sont en principe fusibles, se déformant sous l'effet de la chaleur et durcissant en refroidissant. Ce phénomène réversible permet leur recyclage, contrairement aux thermodurcissables qui une fois créés ne peuvent être fondus, transformés et donc recyclés. Leurs structures réticulées leur confèrent une plus grande solidité, une plus grande résistance aux températures et une plus grande stabilité. Les élastomères sont des polymères réticulés mais supportant une très grande déformation sans modification structurelle. Ils sont utilisés notamment dans la composition de pneus (souvent associés à du caoutchouc naturel), de joints, ou encore d'isolants, pour leurs propriétés élastiques et d'étanchéités.

## V.C.Composition et toxicité des plastiques

Les plastiques industriels sont issus de l'addition d'un polymère et d'additifs permettant de modifier la propriété des polymères ou de baisser leurs coûts de production. Les additifs peuvent être séparés en trois catégories : les additifs fonctionnels englobant entre autre les plastifiants et les retardateurs de flamme, les charges et les pigments.

### V.C.1. Polymères plastiques

La quantité de plastique produit en 2016 dépasse les 335 millions de tonnes (fibres exclues ; Fig. 1.13) dont 19 % en Europe (PlasticEurope, 2017). Malgré une très grande variété de matériaux plastiques, 7 polymères cumulent 81 % de la production européenne (fibres exclues) : les polyéthylènes (PE), les polypropylènes (PP), les polychlorures de vinyle (PVC), les polyuréthanes (PUR), les polytéréphtalates d'éthylène (PET) et les polystyrènes (PS ; Tableau 1.1).

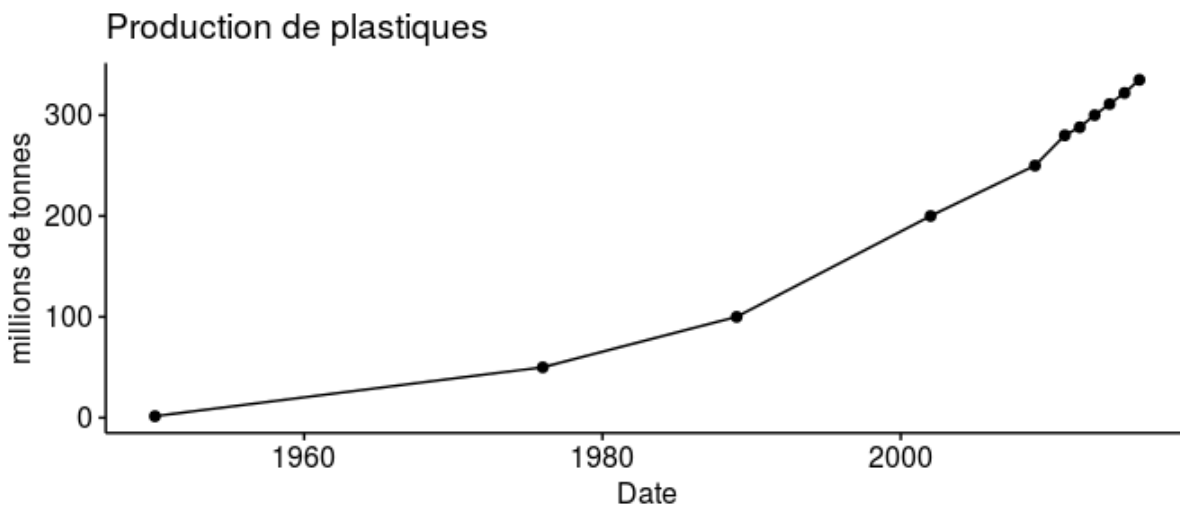


Figure 1.13. Production de plastiques dans le monde (millions de tonnes ; [PlasticEurope, 2017](#)).

Le **PP** résulte de la polymérisation du propylène ou propène ( $C_3H_6$ ), un alcène produit à base d'éthylène. Sa densité est la plus faible des 7 principaux polymères. Le PP est le polymère le plus produit en Europe (19 %) et son utilisation se concentre principalement dans l'emballage alimentaire sous la forme de films ou de plastique dur mais également dans le textile comme fibres, ou même en tant que mousse synthétique dans certains secteurs.

Le **PE** est polymérisé à partir d'éthylène ou éthène ( $C_2H_4$ ), la structure la plus simple parmi les alcènes. Sa densité est faible et inférieure à celle de l'eau. Il existe sous différentes formes, qui dépendent de la longueur de ses ramifications et donc, de sa densité. Cette diversité des PE peut se réduire à trois catégories : les PE à basse densité (PE-BD), à moyenne densité (PE-MD) et à haute densité (PE-HD). Toutes ses formes cumulent 30 % de la production européenne. Les PE sont utilisés principalement dans l'emballage alimentaire sous la forme de films pour les basses densités et plus sous la forme de plastique dur pour les hautes densités. Il existe également des fibres et des mousses en PE.

Le **PVC** est un polymère du chlorure de vinyle ou chloroéthène ( $C_2H_3Cl$ ), fabriqué à partir d'éthylène et de chlore. Sa densité est la plus élevée des 7 principaux polymères. Il est rigide mais peut-être assoupli par l'ajout de plastifiant. Il représente 10 % de la production européenne et est

utilisé principalement dans la construction, par exemple en tant que tuyau de canalisation sous sa forme rigide ou en tant que câble d'isolation sur sa forme souple.

Le **PUR** provient de la polymérisation d'uréthanes, une famille de composés organiques, issus de la réaction entre des isocyanates et des alcools. Il est le seul polymère majoritairement thermodurcissable des 7 principaux polymères. Sa densité est plus élevée que celle de l'eau de mer. Sa production est inférieure à 10 % de la production européenne et il est principalement utilisé en tant que mousse dans le secteur de la construction.

Le **PET** est un polyester particulier, dont les monomères contiennent la fonction ester (R-COOR), différent du polyéthylène et ne contiennent pas de phtalate. Sa densité est également supérieure à l'eau de mer. Sa production est inférieure à 10 % de la production européenne et il est principalement utilisé en tant que contenant alimentaire et de boissons, mais aussi sous la forme de fibre dans les textiles.

Le **PS** est polymérisé à partir de styrène (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>), composé organique aromatique. Sa densité est également inférieure à celle de l'eau. Le polystyrène existe également sous plusieurs formes dont la plus courante est la forme expansée, souvent composée de billes millimétriques agglomérées. Sa production est inférieure à 10 % de la production européenne et il est principalement utilisé en tant qu'emballage mais également dans la construction sous la forme de plastique dur ou de mousse.

Lithner et al. (2011) ont analysé 55 plastiques parmi les plus produits afin de les classer selon leurs toxicités potentielles. 31 d'entre eux comportent des monomères dangereux pour la santé et l'environnement. Leurs résultats sont résumés dans le Tableau 1.1 pour les 7 polymères listés précédemment. Seuls le PVC et le PUR contiennent des monomères d'un danger sévère (IV et V, en gras dans le tableau) nécessitant leurs remplacements dès que possible.

Tableau 1.1. Principaux polymères et toxicité des monomères associés. Danger classé I (peu sévère) à V (très sévère). Données de production et usages : [PlasticEurope, \(2017\)](#) ; Toxicité des monomères : [Lithner et al., \(2011\)](#) ; Densité et formule chimique : [Saunders, \(1988\)](#).

Polymères	Formule	Production	Densité	Utilisation	Monomère (masse)	Danger
PP	$(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-)_n$	19%	0.9–0.91	Emballage	Propylène (100 %)	Inflammable (I)
PE-BD	$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$	18%	0.91–0.93	Emballage	Ethylène (100 %)	Toxique (II)
PE-MD	$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$	12%	0.92–0.94	Emballage	Ethylène glycol (39 %)	Toxicité oral aiguë (II)
PVC	$(-\text{CH}_2-\text{CHCl})_n$	10%	1.16–1.58	Construction	Vinyl chloride (100%)	<b>Cancérogène (V)</b>
PUR	$(-\text{O}-\text{NH}-\text{R}_1-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{R}_2-\text{O})_n$	8%	1.2	Autres	Propylène oxide (58 %)	<b>Cancérogène (V)</b> <b>Mutagène (V)</b>
					Ethylène oxide (7 %)	<b>Cancérogène (V)</b> <b>Mutagène (V)</b>
					Toluène-diisocyanate (TDI) (29 %)	<b>Toxicité aiguë (IV)</b> <b>Sensibilité respiratoires (IV)</b>
PET	$(-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CO}-\text{pPh}-\text{CO})_n$	7%	1.37–1.45	Emballage	4,4'- methylenediphenyl Diisocyanate (MDI) (52 %)	<b>Sensibilité respiratoires (IV)</b> <b>Dermique (IV)</b>
					Ethylène glycol (39 %)	Toxicité aiguë (II)
PS	$(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Ph}))_n$	7%	0.9	Emballage, Construction	Styrène (93 %)	Toxicité aiguë (II) Irritant (II)

## V.C.2. Additifs fonctionnels : Plastifiants

Les plastifiants sont une catégorie d'additif permettant d'augmenter la souplesse et la flexibilité des plastiques. Ils sont potentiellement toxiques pour l'homme et l'environnement principalement en tant que perturbateur endocrinien ([Wang et al., 2016](#)). Parmi les plastifiants, les phtalates sont les plus communs, présents dans une grande variété de plastique et représentant 70 % de la production mondiale de plastifiants ([CEH, 2015](#)). Six d'entre eux sont classés comme polluants prioritaires par l'Union Européenne ([CEC, 2007](#)). Les principaux effets sur l'homme sont les perturbations endocriniennes (différenciation des organes sexuels) et dans le développement des nouveaux-nés, ainsi que l'apparition de cancers ([Wang et al., 2016](#)). L'exposition principale à ces polluants provient des emballages plastiques contaminant la nourriture et les boissons ([Fasano et al., 2012](#)).

Les phtalates sont également présents dans les environnements marins et terrestres, l'air, l'eau, les sédiments et la faune (Clara et al., 2010 ; Fossi et al., 2012 ; Paluselli et al., 2018 ; Zhang et al., 2014). Leurs diffusions dans l'eau de mer depuis les matériaux plastiques dépendent du type de polymère, de leurs dégradations et des conditions environnementales. La température, la lumière et l'activité bactérienne favorisent la diffusion de phtalates, mais cette diffusion est également possible, notamment avec les matériaux plastiques fins comme les sacs plastiques, de nuit, en milieu abiotique et avec des températures basses (Paluselli, 2018).

### **V.C.3. Autres additifs fonctionnels**

Il existe une grande diversité de fonctions pouvant être ajoutées aux plastiques afin d'améliorer leurs performances et de les adapter à tous types d'usages. Les principaux additifs fonctionnels utilisés sont :

- les antioxydants, qui s'opposent aux réactions oxydantes et allongent ainsi la durée d'utilisation des plastiques,
- les retardateurs de flammes, qui rendent plus difficiles l'inflammation du plastique,
- les biocides, qui empêchent le développement microbien, afin d'éviter une contamination pathogène et la bio-dégradation des plastiques,
- les stabilisants solaires, qui diminuent les dégradations dues en particulier aux rayons ultraviolets,
- les stabilisants thermiques, permettant une utilisation à plus haute température sans dégradation ou perte de propriétés,
- les lubrifiants, réduisant l'adhésion ou les frictions à l'extérieur et à l'intérieur du plastique,
- les promoteurs d'adhésion, qui à l'inverse, facilitent l'adhésion d'autres structures,

- les agents antistatiques, qui réduisent l'accumulation de charges électriques dont les plastiques ont tendance à se charger,
- les agents gonflants, afin d'obtenir des mousses ou de diminuer la densité.

Les retardateurs de flammes sont parfois composés de molécules bromées les rendant toxiques. Ces molécules sont persistantes, bioaccumulables et toxiques pour l'homme et l'environnement. Leur utilisation dans l'Union Européenne est interdite ou limitée. Le bisphénol A est également très médiatisé en raison de sa toxicité (Rubin, 2011). Il est à la fois un monomère entrant dans la composition du polycarbonate et un additif antioxydant. Il est classé comme « substance extrêmement préoccupante » par l'union européenne, en tant que perturbateur endocrinien (CEC, 2007) et tend à être banni de nombreux produits du quotidien.

#### **V.C.4. Charges et pigments**

Les charges sont des substances solides non miscibles dont les objectifs sont de diminuer le coût de production des plastiques, d'améliorer leurs propriétés ou de modifier leurs densités. Ils peuvent représenter plus de 50 % de la masse des plastiques. Les pigments sont utilisés afin de colorer les plastiques. Ses deux types d'additifs peuvent contenir des polluants notamment des métaux lourds.

#### **V.D.Principaux secteurs producteurs de déchets plastiques**

L'industrie du plastique, en tant que producteur primaire est chronologiquement la première source de plastiques aux écosystèmes. Les objets plastiques sont formés à partir de granulés de préproductions de plastique. Ces granulés sont fabriqués en raffinerie à partir de pétrole puis transportés vers des usines de conversions où ils sont fondus, extrudés ou moulés et transformés en objets. Des pertes sont possibles lors du transport, mais aussi lors de la production et de la conversion, notamment par nettoyage. Les étapes de finitions, telles que la découpe et l'extrusion, peuvent créer des fragments de toutes tailles.

Le principal secteur utilisateur de plastique et probablement générateur de déchets plastiques est l'emballage, dont la production représente environ 40 % de la production européenne de plastique

(fibres exclues). Ces emballages sont utilisés principalement dans l'emballage alimentaire et les boissons, notamment dans les secteurs de la restauration rapide, de la grande distribution et de l'embouteillage. Ces types de plastique ont une durée d'utilisation très courte et sont des déchets très communs. Ainsi, parmi les 10 objets les plus trouvés lors de l'initiative internationale pour le nettoyage des côtes de 2017 ([Ocean conservancy, 2018](#)), 6 furent des emballages et contenants pour la nourriture et les boissons. Lors des ramassages annuels (2015, 2017 et 2018) sur la plage « La crouste » en contact avec l'embouchure de la Têt (Pyrénées-Orientales, Golfe du Lion, France), environ 80% des déchets collectés et identifiés (norme DCSMM) sont des plastiques d'emballage (données [CITECO66](#)).

Le second secteur le plus consommateur de plastique est le secteur du Bâtiment Travaux Publics (BTP). Le plastique y est utilisé notamment pour l'isolation, les canalisations, le décapage, la peinture ou encore la protection des matériaux. Les matériaux isolants, de canalisations et les peintures sont faits pour durer mais des pertes peuvent avoir lieu lors du stockage pour les éléments les plus légers, de la mise en place, des découpes (création de fragments) ou lors de démolition (fragments et gros blocs). Si, les parties les plus grosses ont une chance d'être au mieux recyclées, les fragments eux peuvent être soit incorporés au sol sur place ou emportés par le vent et la pluie. Le décapage ou enlèvement de peinture se fait à l'aide d'abrasif parfois constitué de plastique. Si aucune mesure n'est prise pour les récupérer, ils finiront dans l'environnement. Enfin, l'emballage des matériaux, même s'ils peuvent être recyclés, sont une source potentielle de fragments, compte tenu des conditions favorables à leurs dégradations (vent, soleil, pluie) lors de leurs stockages en extérieur. Malgré toutes ces sources potentielles, aucun bilan n'existe sur la contribution du BTP aux pollutions plastiques.

Le secteur automobile est le 3ème secteur producteur/utilisateur de plastique. Le plastique permet d'alléger la masse des véhicules et ainsi d'économiser du carburant. La majorité des constituants utilisés est potentiellement recyclable, mais comme précédemment, la fabrication peut générer des fragments. C'est surtout l'utilisation des véhicules qui crée des fragments, notamment par l'abrasion

des pneus sur l'asphalte. Ce mécanisme pourrait même être une source majeure de plastique rejeté dans l'environnement. Sur la base des kilomètres parcourus par véhicule ou de la consommation de pneu, Essel et al. (2015) estiment de 60 à 100 mille tonnes par ans le rejet de plastiques issus du transport automobile en Allemagne. Lassen et al. (2015) proposent un chiffre de 2 mille tonnes pour le Danemark et Sundt et al. (2014) de 4,5 mille tonnes pour la Norvège. Dans ces trois études, l'abrasion des pneus est la source la plus importante de plastique rejeté dans l'environnement, parmi les sources étudiées (cosmétiques, textiles, granulés, etc.).

Enfin, dernière source sectorielle importante en Europe, l'agriculture. Les plastiques y sont utilisés dans les films pour les tunnels et les serres, l'ensilage, les filets contre les oiseaux, les insectes et la grêle ou encore l'enrobage des balles de foin est en plastique. De plus, leur utilisation se fait dans des conditions très favorables à leur dégradation (au soleil, avec des actions mécaniques, incluant le labour) et à la création des fragments incorporés au sol ou transportés aux hydrosystèmes par les lessivages (Fig. 1.14). Bien que potentiellement recyclable, la vaste majorité des déchets générés ne l'est pas. À noter que leur utilisation dans l'agriculture mondiale est en expansion, notamment du fait de la Chine, qui représente 90 % des zones couvertes et qui a doublé sa couverture entre 2005 et 2010, avec 1,6 millions de tonnes de plastiques, contre 2-3 millions de tonnes au niveau mondial. Une autre source de plastiques est les engrais chimiques à diffusion lente ou retardée (*controlled-release fertilizers* en anglais). Ces nutriments (azote, phosphate, potassium) sont encapsulés dans une cellule plastique afin de les libérer plus progressivement et d'en utiliser moins. Malheureusement la cellule ne se dégrade pas, et peut entrer dans les écosystèmes aquatiques via le lessivage des sols.



Figure 1.14. Résidus de films plastiques dans un champ en Chine (Liu et al., 2014).

L'industrie textile n'est pas positionnée dans les statistiques de PlasticEurope mais sa production mondiale, en augmentation constante, était proche de 70 millions de tonnes en 2010 dont 70% en matière plastique. Cela représentait environ 15 % de la production mondiale de plastique soit 50 millions de tonnes de fibres. Hormis la génération de rebuts, plus ou moins recyclés, le textile est une source importante de fibres lors des lessives (Napper et Thompson, 2016).

Bien que les secteurs maritimes ne soient pas référencés parmi les plus gros utilisateurs de plastique, leurs utilisations y sont vastes et variées dans les domaines, incluant le transport maritime, la navigation, la pêche et l'aquaculture. Les déchets de ce secteur peuvent représenter jusqu'à 95 % des déchets retrouvés dans les estomacs de Fulmar boréal (*Fulmarus glacialis*) dans la mer du Nord (Franeker et al., 2011). La navigation, la pêche et l'aquaculture utilisent pour des raisons économiques, techniques et pratiques du plastique dans la structure des bateaux, les peintures, les filets, les cordages, etc.

## **VI. Persistance des déchets plastiques: les processus de dégradation et de fragmentation en microplastiques**

### VI.A. Diversité et chronologie des processus de dégradation

Le processus de dégradation des plastiques inclut de nombreux processus thermiques, mécaniques, biologiques, chimiques et physiques (Gregory et Andrady, 2003; Cooper et Corcoran, 2010). Il nécessite de l'énergie (thermique, lumineuse, mécanique), des réactifs (oxygène, ozone), ou des organismes adaptés. La dégradation peut être initiée par la perte d'un atome d'hydrogène soit par l'énergie thermique soit par l'énergie lumineuse. Cette perte crée un radical libre qui en présence d'oxygène peut former un radical peroxyde qui réagit avec la chaîne de polymère et induit la perte d'un autre atome d'hydrogène. Cette réaction d'oxydation devient alors autocatalytique, se propageant jusqu'à la disparition des radicaux. Elle induit une perte de masse molaire et des changements dans la structure des polymères qu'elle fragilise ou casse. Selon que l'énergie soit thermique ou lumineuse, la dégradation sera une thermo-oxydation ou une photo-oxydation. Cette dernière est d'autant plus rapide que les rayonnements sont énergétiques et que la température est élevée. Ainsi le rayonnement de faible longueur d'onde tel que les ultra-violetts (UV) facilite la dégradation des plastiques. D'autres réactions chimiques telles que l'hydrolyse ou l'ozonolyse sont possibles. Elles conduisent respectivement à la rupture de liaison covalente et double.

Après ces premières réactions, la masse molaire diminue, la surface du plastique est transformée et des groupes réactifs deviennent disponibles pour la dégradation biologique. La morphologie des particules doit permettre la mise en place d'un biofilm composé d'organismes capables de dépolymériser et de minéraliser les monomères. Ceci dépend de la structure superficielle des plastiques, de son hydrophobie, de sa cristallinité, du degré de polymérisation et de ramification du polymère et des additifs présents (biocide, anti-adhésif, etc.) mais également des facteurs environnementaux, tels que la température, le pH, l'humidité, et la salinité, qui influent sur la présence et l'activité de ces micro-organismes. Les micro-organismes fragmentent les polymères en

unités plus petites, grâce à des enzymes extra-cellulaires, afin de rendre possibles leurs assimilations à travers les membranes cellulaires. Généralement, l'hydrolyse se fait d'abord sur des liaisons amines, des esters ou des uréthanes. La plupart des plastiques ne sont donc pas dégradables par les micro-organismes sans changement de structure chimique préalable. Par exemple, la structure alkyle des PE et PP (principaux polymères plastiques cumulant plus de 50 % de la production européenne) n'est pas sensible à l'hydrolyse, et doit d'abord être oxydée. La dégradation peut aussi être mécanique par cisaillement entraînant une rupture physique des chaînes de polymères. Elle est facilitée si le plastique est d'abord fragilisé. Elle conduit à une réduction de la taille et à une augmentation de la surface de contact et donc du taux de dégradation chimique ou biologique. Ainsi, tous ces phénomènes agissent souvent en synergie. La dégradation des plastiques n'est pas uniforme notamment parce que la structure superficielle est hétérogène. Elle se fait par cassure, lorsque les fissures se propagent suffisamment en profondeur, ou par ablation de la surface ([Andrady, 2017](#)). Cette dernière crée un nombre beaucoup plus important de très petits fragments qu'une simple segmentation en deux parties ([Fig. 1.15](#)). La dégradation continue jusqu'à la séparation des polymères en de plus petites unités, les monomères. La minéralisation est complète lorsque les monomères sont transformés en petites molécules, telles qu'en dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), en eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ), en diazote ( $\text{N}_2$ ), en dihydrogène ( $\text{H}_2$ ), en méthane ( $\text{CH}_4$ ), et en sels, minéraux, ou en biomasse.

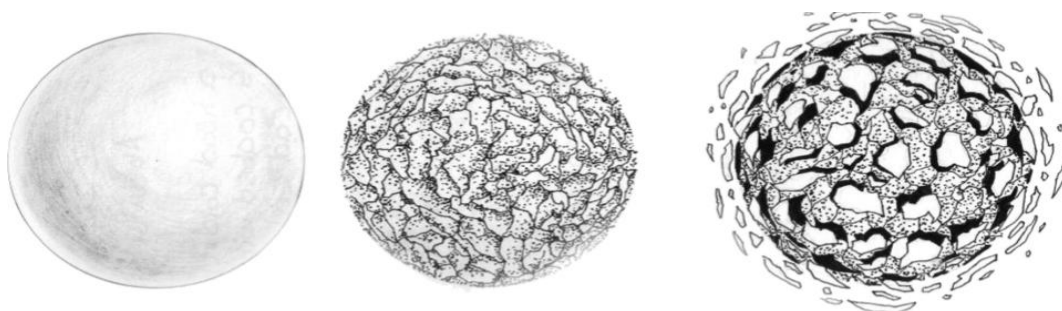


Figure 1.15. Interprétation artistique du processus de fragmentation par ablation d'une microsphère de plastique. Gauche : Bille récemment produite. Milieu : Bille érodée avec de larges craquelures. Droite : Bille avec une surface partiellement fragmentée ([Andrady, 2011](#)).

## VI.B. Les méthodes d'étude de la dégradation des plastiques

Des méthodes permettent de quantifier le niveau de dégradation des particules collectées sur le terrain mais pas de connaître la dynamique de cette dégradation (vitesse et processus). De plus, la variabilité des taux de dégradation est fonction des conditions environnementales, des polymères et de leurs additifs associés ce qui rend très complexe ces rétro-calculs et l'établissement de scénarios à posteriori. Globalement, la dégradation des matériaux plastiques peut être étudiée par plusieurs approches :

- la mesure de la masse moléculaire par chromatographie, la masse diminuant avec la dégradation,
- la mesure des propriétés physiques (élasticité, compression, etc.) qui diminuent également avec la dégradation,
- l'inspection de la surface, sa décoloration, la présence de craquelures,
- l'observation de caractéristiques moléculaires, mesurable par spectroscopie (exemple : l'absorption de carbonyles indique une dégradation oxydative des PE et PP).

### VI.B.1. Cas de la dégradation des plastiques dans le milieu marin

Dans l'environnement marin, la dégradation des plastiques est initiée par les radiations solaires (Andrady, 1996). Avec les UV et la chaleur, les plastiques se décolorent, changent de structure superficielle, deviennent faibles et cassants. Ces plastiques, sous les actions mécaniques du vent, des vagues, des frottements entre particules, ainsi que des activités biologiques, peuvent ensuite facilement se fragmenter (Galgani, 2015). Les déchets plastiques devraient donc fragmenter plus vite lorsqu'ils sont échoués sur les plages et stockés dans les milieux terrestres ouverts que dans les environnements aquatiques, du fait d'une plus longue stabilité de position et donc d'une plus grande exposition aux UV, aux vents, à la chaleur et à l'abrasion mécanique (Corcoran et al., 2009 ;

Tableau 1.2). Le ramassage des déchets plastiques entiers dans les bassins versants et sur les plages permettrait par conséquent de limiter le nombre de fragments plastiques en mer. À la surface des milieux aquatiques, les plastiques sont exposés aux UV mais pas en dessous de la couche photique (maximum 100 m). La colonisation microbienne entraîne à la fois une diminution de l'exposition aux UV et une augmentation de la densité qui peut faire chuter la particule et l'entraîner sous la couche photique limitant d'autant plus son exposition aux UV. Les fonds marins sont froids et peu oxygénés, limitant les processus de dégradation. Alors que la biodégradation est possible en mer, elle trop faible et trop lente pour dégrader significativement les polymères (Andrady, 2011).

Tableau 1.2. Résumé qualitatif des facteurs favorisant la dégradation dans différents milieux marins. D'après Andrady (2011).

Zone	Radiation UV solaire	Température	Disponibilité en oxygène	Couverture biologique
Plage	Forte	Très forte	Très forte	Non
Surface	Forte	Basse	Haute	Oui
Milieu-Fond	Non	Basse	Basse	Non
Sédiment	Non	Très basse	Très basse	Oui

## **VI.B.2. Le dilemme des matériaux plastiques : faut-il des plastiques résistants ou dégradables ?**

La dégradation de déchets plastiques et sa vitesse dans les environnements marins sont des mécanismes clés, qui influencent le nombre de plastiques et leurs tailles, et qui doivent donc être intégrés dans les modèles de distribution océanique des plastiques afin de les contraindre plus précisément. Si les premières étapes de dégradation des plastiques furent et sont toujours très étudiées, peu d'informations existent sur les stades plus avancés de leurs dégradations. Pour des raisons économiques, les fabricants se contentent de limiter la dégradation visible jusqu'à la fin estimée de l'utilisation des produits. Ainsi, les produits plastiques contiennent généralement des additifs permettant de retarder la dégradation, tels que les anti-UV, anti-oxydants et les stabilisants thermiques (Chap 1.V.A.3.c). La vitesse de dégradation des plastiques dans l'environnement marin, et les mécanismes sous-jacents, sont quasiment inconnus. Ils varient en fonction de paramètres physico-chimiques et biologiques, tels que la salinité, la température, la pression, les polluants et les

micro-organismes (Fig. 1.16). En plus de ces facteurs environnementaux (ou forçages externes), le type de polymère et d'additifs associés doivent être pris en compte afin de déterminer quelle quantité de MP et de polluant dérive des macroplastiques, à quelle vitesse les MP se forment et quels sont leurs devenir.

En termes d'impact environnemental, le taux de dégradation des plastiques présente un paradoxe. La grande résistance des plastiques permet d'augmenter leurs durées d'utilisation et ainsi de ralentir leurs mises aux rebus. Dans l'environnement cette grande résistance augmente leur persistance, et donc le risque d'effet néfaste. Mais elle augmente aussi leurs probabilités de récolte, puisque seuls les macroplastiques sont ramassés.

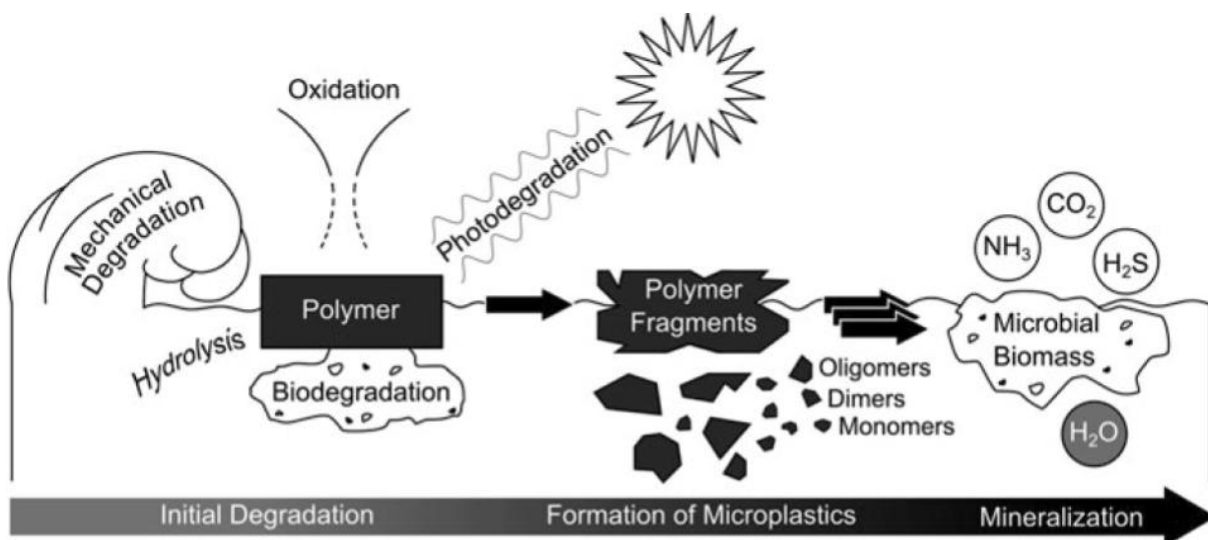


Figure 1.16. Schéma des voies de dégradation des polymères plastiques dans l'environnement aquatique avec les processus impliqués et les étapes intermédiaires avant une minéralisation complète (Klein *et al.*, 2018).



# **Chapitre 2**

# **Les**

# **microplastiques**

# **(MP)**

---



# I. Définition

Les microplastiques sont définis de façon informelle comme des plastiques de petites tailles, millimétriques et submillimétriques, facilement identifiables à l'aide d'un microscope (GESAMP, 2015). Ce terme est communément utilisé pour désigner des particules de polymères synthétiques d'une large gamme de taille, de forme et de couleur, se démarquant des particules naturelles (Thompson, 2015). La limite de taille supérieure majoritairement adoptée est 5 mm, mais quelques études, parmi les premières sur les MPs, utilisent aussi 1 mm (*e.g.* Browne *et al.*, 2011). Cette taille a été définie pour englober une large gamme de particules qui peut facilement être ingérée par la faune marine (Fig. 2.1) et engendrer d'autres impacts que les plus gros déchets plastiques (Arthur *et al.*, 2009). La limite de taille inférieure théorique est 1µm mais certains rapports incluent les nanoplastiques dans cette gamme (>1nm ; GESAMP, 2015). De plus, cette limite de taille est fortement contrainte par les méthodes de prélèvement, notamment la maille des filets. Ainsi, la plupart des études réalisées à la surface des océans utilise un filet manta avec une maille entre 300 et 330µm, et sous-échantillonnent donc largement la fraction inférieure (Hidalgo-Ruz *et al.*, 2012).



Figure 2.1. A) Comparaison de la gamme de taille des MP avec celle d'organismes vivants (GESAMP, 2015). B) MP sur une plage italienne (Porto Flavia, Sardaigne, 39.333433 N, 8.419452 E ; Sola ©). Les rectangles indiquent les agrandissements C et D. C-D) Agrandissement d'une zone de dépôt.

## II. Sources et origines

Les microplastiques sont séparés en deux catégories en fonction de leurs origines : les primaires et les secondaires (GESAMP, 2015). Cette distinction permet d'identifier différentes sources et de mettre en place des mesures de gestion en conséquence.

### II.A.MP primaires

Les microplastiques primaires sont des particules produites directement à l'échelle micrométrique (GESAMP, 2015). Les granulés de pré-production de plastique en font partie. Ils sont pratiques pour l'industrie plastique, car facilement transportables, stockables, manipulables, et transformables. Ils sont fondus, extrudés ou moulés pour former tout type d'objet thermoplastique (UNEP et GRID-Arendal, 2016). Certaines industries utilisent également des poudres très fines ou des paillettes issues du recyclage des déchets plastiques comme base avant moulage. Leurs quantités dans les milieux naturels peuvent être importantes, notamment après un accident (Redford et al., 1997), près des sources de productions (Ryan et al., 2018) mais également loin de toutes activités humaines (Herrera et al., 2018). Ainsi, lors du typhon Vincente en 2012, un cargo a perdu 7 containers en mer de Chine méridionale dont 6 contenant des granulés plastiques (ACFEH, 2012). Les jours suivant ils se sont accumulés sur les plages de Hong-Kong et 30 tonnes ont ensuite pu être récupéré lors des nettoyages (Fig. 2.2). Leur présence a été étudiée notamment pour leurs capacités à adsorber des polluants en mer (Endo et al., 2005), ce qui a abouti à la création du programme de surveillance International Pellet Watch.

Les microbilles sont un autre type de microplastiques primaire. Elles sont utilisées notamment comme exfoliant dans les cosmétiques, les shampoings et les dentifrices. Leurs appellations « billes » vient de particules généralement plus grosses et de couleurs facilement identifiables, mais leurs formes générales sont en fait assez chaotiques et leurs tailles peuvent s'avérer très petites (Lei et al., 2017). Ces composés, qui représentent notamment entre 10 et 20 % de la masse des gels douches exfoliants (com.pers. P.Kerhervé), peuvent se déverser par centaine de milliers en un seul

rinçage (Napper *et al.*, 2015) vers les usines de traitement des eaux usées (Kalčíková *et al.*, 2017) et se retrouver finalement en mer (Cheung et Fok, 2016). Après des campagnes pour un retrait de ces particules, étayées par de nombreux rapports scientifiques préoccupants (Rochman *et al.*, 2015a), un certain nombre de pays ont fini par les bannir (États-Unis, Canada, France ; beat the microbead). Des microbilles sont également utilisées pour nettoyer diverses surfaces ou en médecine, comme capsule de transport (UNEP et GRID-Arendal, 2016).



Figure 2.2. Granulés plastiques échoués sur les plages de Hong-Kong après la perte de containers par un navire lors du passage du Typhon Vicente en 2012 (Plastic Bag Ban Report).

## II.B.MP secondaires

Les microplastiques secondaires sont issus de la fragmentation de plus gros plastiques (GESAMP, 2015). Cela peut se produire lors de leurs fabrications, de leurs utilisations ou de leurs dégradations une fois devenus des déchets. Les textiles, qui en 2010 étaient à plus de 61 % composés de fibres en polymère plastiques (Shui et Plastina, 2013), sont facilement dégradés en petits fragments notamment lors des lessives (Napper et Thompson, 2016). Bon nombre d'études excluent les fibres de leurs comptages (par exemple : Suaria et Aliani, 2014 ; Cózar *et al.*, 2015 ; Panti *et al.*, 2015 ; Schmidt *et al.*, 2018) car leurs quantifications sont complexes et ce, malgré leur importance parmi les microplastiques en mer (Barrows *et al.*, 2018). D'autres études incluent à la fois les fibres synthétiques et les fibres artificielles (Dris *et al.*, 2015) et la plupart considèrent toutes les petites fibres sans exclure celles supérieures à 5 mm (Napper et Thompson, 2016).

### III. Risques

Les microplastiques possèdent les mêmes caractéristiques toxiques que les plastiques de plus grande taille, mais en raison de leurs petites tailles, les voies et les niveaux d'expositions sont différentes et touchent un plus grand nombre d'espèces (Arthur et al., 2009). Comme pour les macroplastiques, le danger provient de l'ingestion de microplastiques et des polluants associés. A priori, l'étranglement semble peu probable ou alors sur de rares micro-organismes.

L'ingestion des microplastiques est possible par deux voies : directement par filtration, respiration ou prédation, ou indirectement via les transferts trophiques (Watts et al., 2017). L'ingestion directe peut être réalisée par les plus petits individus (Fig. 2.3) et a été observée en laboratoire et sur le terrain pour de nombreuses espèces (Fossi et al., 2018). L'ingestion indirecte n'a été observée qu'en laboratoire (Farrell et Nelson, 2013 ; Setälä et al., 2014). De plus, elle est peu probable en milieu naturel car les MP sont excrétés rapidement, en quelques heures (Cole et al., 2013). Les microplastiques sont donc théoriquement disponibles pour l'ensemble du réseau trophique (Fig. 2.4). De plus, une fois à l'intérieur, les plus petites particules (<1µm) peuvent être transférées à travers les tissus (Browne et al., 2008 ; von Moos et al., 2012). Les MPs peuvent également obstruer les organes de digestion (Cole et al., 2013).

Les polluants qui composent les plastiques (polymères et additifs) et ceux adsorbés à leurs surfaces sont potentiellement les mêmes pour les MP et les macroplastiques (toxicité), mais peuvent être adsorbés ou relargués en plus grande quantité du fait d'un rapport surface sur volume plus grand (GESAMP, 2015). Finalement, Galgani et al. (2010) suspectent que les MPs peuvent :

- Perturber la production de certains composés essentiels (enzymes, hormones),
- Diminuer l'appétit et supprimer la nutrition,
- Réduire le taux de croissance,
- Supprimer l'ovulation et entraver la reproduction,

- Adsorber des toxines.

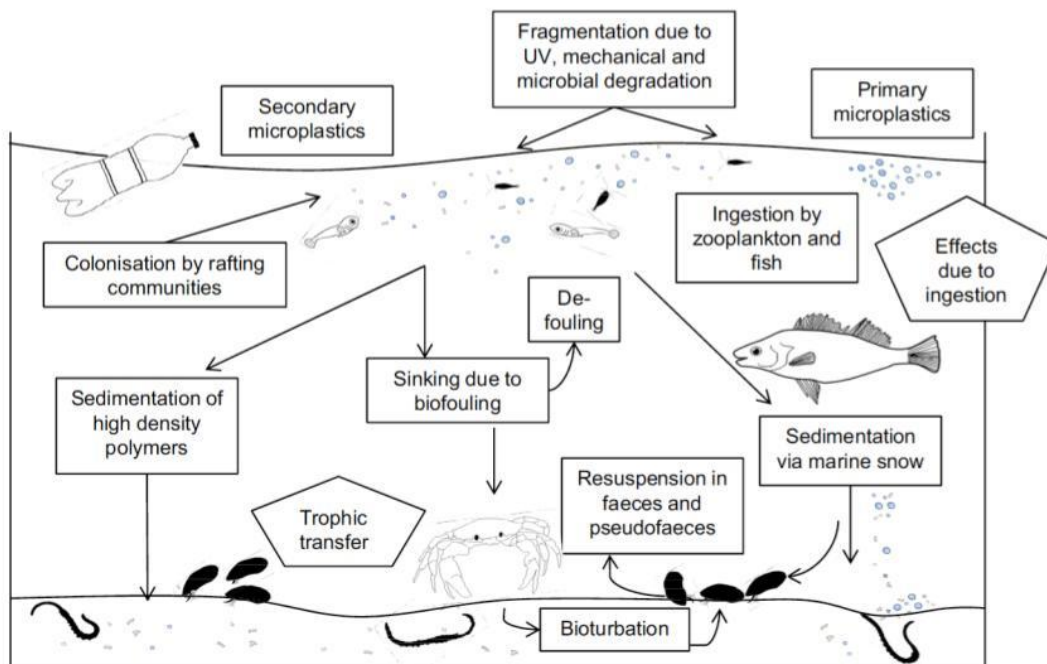


Figure 2.3. Intéraction entre MP et les organismes marins (Wright *et al.*, 2013).

Des effets dûs à l'ingestion de MP ont déjà été observés, à toutes les échelles, de l'ADN à l'organisme. Avio *et al.* (2015b) observèrent une fragmentation de l'ADN après avoir exposé des moules à de la poudre de PE et de PS. Ils soupçonnèrent un stress oxydatif, par production de radicaux libres, mais les réponses des biomarqueurs utilisés ne permettaient pas de confirmer cette hypothèse. Ce résultat met néanmoins l'accent sur le potentiel génotoxique des MPs. Cette même étude a détecté une diminution du rapport granulocytes/hyalinocytes (hémocytes cruciales pour le maintien des défenses immunitaires chez les bivalves) indiquant une réponse immunitaire, mais pas de changement dans l'activité phagocytaire, tout comme Browne *et al.* (2008) sur une autre espèce de moule. Avio *et al.* (2015b) ont également observé une réduction de la stabilité membranaire des lysosomes tout comme Von Moos *et al.* (2012) suggérant une production de radicaux libres, mais les deux marqueurs de dommage par stress oxydant testés (lipodosis et lipofiscinosis) n'ont pas été retrouvés. Au niveau neurologique, l'activité de l'acétylcholinestérase, une enzyme impliquée dans la neurotransmission de processus physiologiques fondamentaux, semble se réduire tout comme chez des poissons (Oliveira *et al.*, 2013). Rochman *et al.* (2013b) ont observé une réduction du

glycogène, une vacuolisation des graisses et la formation de liaison au niveau tissulaire après avoir nourri un poisson (*Oryzias latipes*) avec des microbilles de PE. Von Moos et al. (2012) ont rapporté la formation de granulocytomes suggérant une inflammation des tissus. Rodriguez-Seijo et al. (2017) ont constaté des atrophies et des décollements de la paroi épithéliale chez des vers de terre *Eisenia andrei* exposés à très grandes concentrations de MP ( $> 125 \text{ mg kg}^{-1}$  ; PE de 0,25 à 1 mm). Cette même étude a également observé d'autres dommages physiques, des inflammations parfois menant au développement de fibrose ou de congestion, mais aussi une réponse du système immunitaire, avec une augmentation des protéines, lipides et des polysaccharides mais pas d'effet sur la reproduction, la survie et la masse des individus. Rodriguez-Seijo et al. (2017) ont observé le développement de nécrose et des blanchiments après avoir exposés différentes espèces de coraux à 4000 microparticules  $\text{L}^{-1}$  (PE de 37–163  $\mu\text{m}$ ). Ils constatent que le contact peut être interne (par ingestion) ou externe, qu'il peut engendrer des réponses protectrices, comme l'augmentation de la production de mucus, et que les effets sont différents selon les espèces (Fig. 2.4). Jusqu'à maintenant aucun signe d'autophagie, d'apoptose, de néoplasme, ou de tumeur n'a été trouvé ou étudié. Au niveau de l'organisme, Von Moos et al. (2012) n'a pas rapporté d'effet sur les capacités physiques, Browne et al. (2008) n'ont pas observé d'impact sur la capacité de nourriture. Van Cauwenberghe et al. (2015) ont eux trouvé une incidence des MPs sur l'allocation de l'énergie cellulaire.

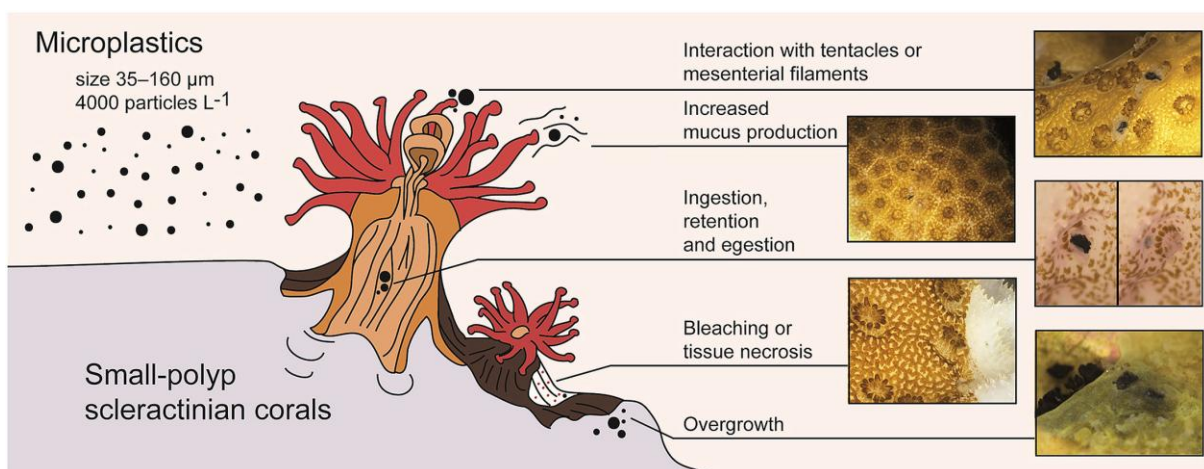


Figure 2.4. Exemples d'interactions (contact et ingestion) des MP avec des organismes marins, ici des coraux (Reichert et al. 2018).

## **IV. Matériels et Méthodes d'étude des MP**

Les méthodes utilisées pour quantifier les MP dépendent du compartiment et de la gamme de taille étudiée. En théorie, la fragmentation des plastiques implique que les petites particules sont plus nombreuses que les grandes. Ainsi, la probabilité de capture de grosses particules diminue concomitamment avec le volume, et il est impossible d'échantillonner de très grands volumes sans passer par une étape de filtration (filet) ou de tamisage. Il est donc impossible d'étudier l'intégralité de la gamme de taille des plastiques (des monomères aux très gros plastiques) avec une seule méthode. Les méthodes actuelles sont multiples et dépendantes de la gamme de taille étudiée. S'il est possible de compter des plastiques de grosse taille de manière visuelle *in situ*, la petite taille des MP nécessite, pour le moment, le prélèvement d'échantillons, qui seront ensuite traités en laboratoire afin de faciliter leur quantification et leur identification.

L'échantillonnage et le traitement des échantillons diffèrent également selon les matrices ou compartiments : eau, sédiment, biota et air. Le compartiment aquatique comprend la surface et la colonne d'eau des mers, océans, lacs, rivières et autres cours d'eau. La matrice sédimentaire englobe les berges des rivières, les plages et le fond des milieux aquatiques, alors que le compartiment aérien renferme toutes les particules atmosphériques. Enfin, le biota concerne tous les organismes vivants possédant comme habitat un de ces compartiments.

### **IV.A.Méthodes d'échantillonnages**

#### **IV.A.1. Atmosphère**

Peu d'études se sont penchées sur les microplastiques dans l'atmosphère ou les dépôts atmosphériques (Dris *et al.*, 2016, 2017 ; Cai *et al.*, 2017 ; Dehghani *et al.*, 2017 ; Fig. 2.5 A-B). En théorie, rien ne s'oppose à l'utilisation de méthodes classiques d'échantillonnages de particules atmosphériques, telles que les pompes à air, comme celle utilisée par Dris *et al.* (2017) pour quantifier les MP dans des environnements d'intérieurs et d'extérieurs à Paris. Pour les dépôts, des échantillonneurs standardisés et semi-automatisés, tels que les échantillonneurs humides et secs

(MTX® ; Fig. 2.5 C) pourraient être employés. Dris et al. (2016) et Cai et al. (2017) utilisent également de simples récipients en verre surmontés d'entonnoirs, pour échantillonner les dépôts atmosphériques à Paris et à Dongguan (Chine). Dehghani et al. (2017) se sont intéressés aux MP présents dans les poussières des rues de Téhéran (Iran), simplement en balayant 60 m<sup>2</sup> de trottoir à l'aide d'une pelle et d'une balayette.



Figure 2.5. Collecteurs de dépôt atmosphérique. A-B) système avec un récipient en verre surmonté d'un entonnoir, utilisé sur un toit de Paris (Dris et al., 2016). C) échantillonneur humide et sec (MTX®). D-E) collecteur simple, utilisé sur le toit du laboratoire CEFREM à Perpignan (Chap. 4 ; Constant ©).

#### IV.A.2. Surface et colonne d'eau

Les MP de la matrice aquatique sont prélevés à l'aide de filet, de pompe ou de bouteille Niskin®. La principale différence entre les systèmes est le volume d'eau échantillonné. Plus il sera important, plus le risque de colmatage est grand et plus le système doit être perméable ou poreux. Cela a pour conséquence de restreindre la gamme de taille. Un faible volume d'eau permettant d'étudier uniquement les MP de très petites tailles.

Dris et al. (2015) ont échantillonné la surface de la Seine à partir de deux types de filet : un filet manta (Fig. 2.7 C) d'une maille de 300 µm et un filet à plancton d'une maille de 80 µm. Les volumes filtrés avec le filet à plancton furent inférieurs à 2 m<sup>3</sup>, contre 200 m<sup>3</sup> avec le filet manta. Les concentrations en MP étaient 10 à 300 fois supérieures avec le filet à plancton, qui n'a collecté que des fibres contrairement au filet manta qui a capturé une plus grande diversité de forme. La taille des particules collectées diffère également entre les filets : le filet à plancton collecte une majorité de particules inférieures à 1 mm et pas de plastiques >5 mm tandis que le filet manta ne collecte pas de particules inférieures à 0,5 mm mais quelques plastiques >5 mm. Kang et al. (2015)

a également testé deux tailles de mailles (50 et 333  $\mu\text{m}$ ) pour échantillonner la surface des côtes de Corée du Sud dans l'océan Pacifique. Le volume filtré par le filet à main (50  $\mu\text{m}$  ; Fig. 2.6 D) était de seulement 100 L contre plusieurs mètres cubes avec le filet manta (333  $\mu\text{m}$  ; volume exact non précisé). Les concentrations observées sont considérablement plus faibles avec le filet manta avec 0,62 à 860 MP  $\text{m}^{-3}$  contre 210 à 15 560 MP  $\text{m}^{-3}$  avec le filet à main. Song et al. (2014) ont utilisé quatre techniques de prélèvements différents, un tamis (2 mm), un collecteur (pas de maille), un filet à main (50  $\mu\text{m}$ ) et un filet manta (333  $\mu\text{m}$ ) pour collecter des échantillons dans la même zone de l'océan Pacifique. Le tamis fut utilisé pour échantillonner la micro-couche de surface (*surface microlayer* : SML) en le déposant délicatement à la surface une centaine de fois dans l'eau et en récoltant l'eau coincée entre les mailles (Fig. 2.7 A et B). Cette technique permet d'échantillonner une surface de 3  $\text{m}^2$  et un volume de 2-3 L. Les résultats de cette étude et de plusieurs autres sont présentés dans la figure 2.6. Elle montre que suivant la méthode utilisée les concentrations varient de plusieurs ordres de grandeur pour un même site. Comme précédemment, le filet avec la plus petite maille a de plus grandes concentrations. Le filet à main obtient également de plus grandes concentrations que le collecteur pour un même volume (100 L) alors que le second retient toutes les particules. La figure 2.6 semble montrer que les différences sont plus grandes entre les systèmes d'échantillonnages qu'entre les sites d'études utilisant une même méthode, à l'exception de Thompson et al., (2004). Ainsi, les études sur les MP ne peuvent être comparées que si elles utilisent la même méthode d'échantillonnage.

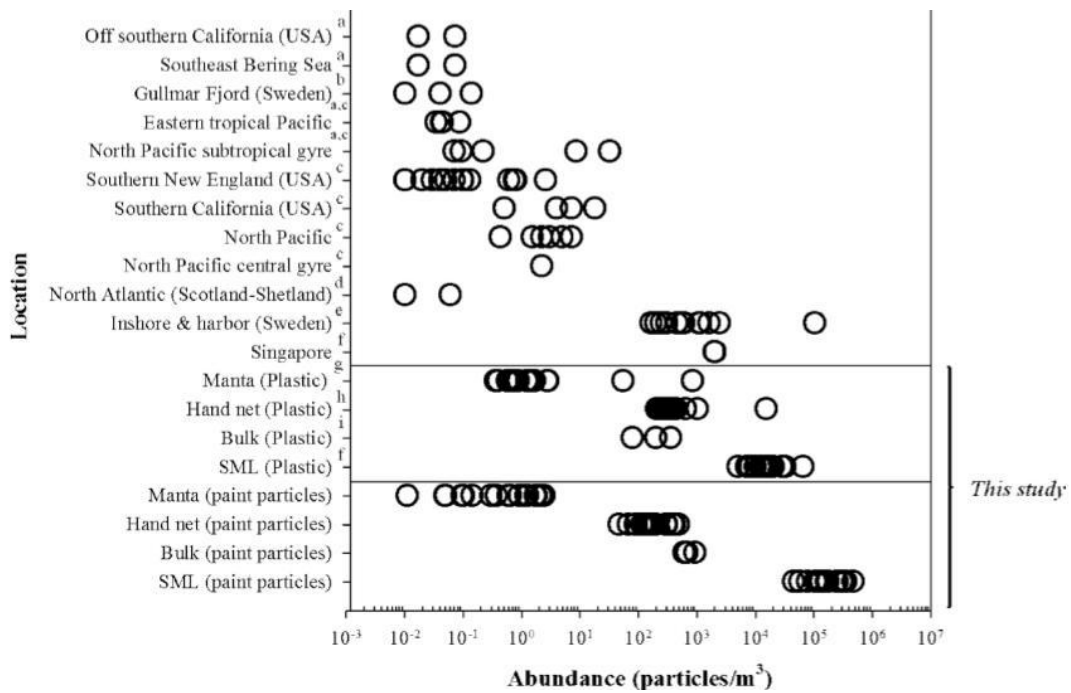


Figure 2.6. Comparaison des concentrations en MP flottant tirées de différentes études (Song *et al.* 2014). Les lettres indiquent la maille des filets : a=505  $\mu\text{m}$ , b=450  $\mu\text{m}$ , c=333  $\mu\text{m}$ , d=280  $\mu\text{m}$ , e=80  $\mu\text{m}$ , f=SML  $\mu\text{m}$ , g=330  $\mu\text{m}$ , h=50  $\mu\text{m}$  et i=bulk surface water. Off southern California (États-Unis) et Southeast Bering Sea : Doyle *et al.* (2011) ; Gullmar Fjord : Norén (2007) ; Eastern tropical Pacific et North Pacific subtropical gyre : Goldstein *et al.* (2012) ; Southern New England (États-Unis) : Carpenter *et al.* (1972) ; Southern California (États-Unis) : Lattin *et al.* (2004) et Moore *et al.* (2002) ; North Pacific : Moore *et al.* (2005) ; North Pacific central gyre : Moore *et al.* (2001) ; North Atlantic (Scotland – Shetland) : Thompson *et al.* (2004) ; Inshore & harbor : Norén (2007) ; Singapore : Ng et Obbard (2006).

La surface des océans a principalement été échantillonnée à l'aide d'un filet manta et ceci, dès les premières études en 1972 (Carpenter *et al.*, 1972 ; Carpenter et Smith, 1972 ; Hidalgo-Ruz *et al.*, 2012). Son ouverture est rectangulaire, comprise entre 15 et 50 cm de hauteur et de 50 cm à 1 m de largeur. Il possède des flotteurs lui permettant de rester en surface. Son filet peut atteindre 4,5 m et sa maille est généralement de 330  $\mu\text{m}$ , mais peut varier entre 50  $\mu\text{m}$  et 3 mm (Hidalgo-Ruz *et al.*, 2012 ; Löder et Gerdt, 2015). Des filets à plancton ou neuston sont souvent adaptés pour échantillonner la surface (par exemple : Dris *et al.*, 2015). Leurs ouvertures peuvent être rectangulaires ou circulaires. D'autres systèmes ont été utilisés plus sporadiquement pour échantillonner la surface des milieux aquatiques, comme un tamis posé sur la micro-couche de surface (Song *et al.*, 2014, 2015). Ng et Obbard (2006) ont collecté les MP de la micro-couche de surface proche des côtes de Singapour à l'aide d'un échantillonneur à tambour (*rotating drum sampler* ; Fig. 2.7 J).



Figure 2.7. Systèmes de prélèvements de MP dans le compartiment aquatique. A-B) Tamis (Song *et al.*, 2014). C) Filet Manta (Song *et al.*, 2014). D) Filet à main (Song *et al.*, 2014). E) Enregistreur de plancton. F) Enregistrement obtenu par l'enregistreur de plancton. G) Rosette de bouteille Niskin (Constant ©). H) Filet Bongo. I) Filets verticalement alignés (Liedermann *et al.*, 2018). J) rotating drum sampler (Harvey, 1966). K) Système de pompage (Lenz et Labrenz, 2018).

Concernant la colonne d'eau, d'autres types de filet ont également été utilisés, notamment les filets à plancton, les filets bongos (Fig. 2.7 H) et plus rarement les luges épibenthiques (*epibenthic sled* ; Lattin *et al.*, 2004 ; Doyle *et al.*, 2011 ; de Lucia *et al.*, 2018). Mais afin d'étudier cette colonne d'eau par couches verticales, des systèmes ingénieux ont été déployés. Reisser *et al.* (2015) et Kooi *et al.* (2016) ont ainsi utilisé dans le gyre Nord Atlantique un système filet multi-niveaux pour échantillonner de la surface à 5 m sous la surface et ce, tous les 50 cm, à l'aide de 11 filets superposés verticalement (Fig. 2.8 A et B). Thompson *et al.* (2004) ont utilisé les archives d'enregistreur de plancton (Fig. 2.7 E et F) pour estimer l'augmentation de la concentration en MP dans le Nord de l'Atlantique. Liedermann *et al.* (2018) proposent, sur la même idée, d'attacher des filets à différentes profondeurs sur un câble, afin d'échantillonner simultanément la surface, la colonne d'eau et le fond (Fig. 2.7 I). Ce système, permettant d'ajuster la profondeur des filets (un de

fond, deux au milieu et deux en surface), a été utilisé avec succès pour collecter des MP sur le Danube. D'autres systèmes de prélèvements peuvent être employés, tels que les pompes à eau sub-surface à bord des navires, qui permettent d'échantillonner en continu sans abaisser la vitesse du navire et donc sur de grandes distances, contrairement aux filets manta. Desforges et al. (2014), Lusher et al. (2014) et Lusher et al. (2015b) ont tamisé (à 63  $\mu\text{m}$ ) l'eau de sub-surface (3-6 m) pompée par ce système dans Nord-est du Pacifique, le Nord de l'Atlantique et les eaux Arctiques. Le principal inconvénient tient aux faibles volumes prélevés (2 000 L pour Lusher et al. 2014). Sur la même idée, Rodrigues et al. (2018) ont utilisé une pompe pour collecter des MP dans deux rivières du Portugal. Lenz et Labrenz (2018) proposent un système mobile de filtration fermé afin d'échantillonner de très petits MP (10  $\mu\text{m}$ ) avec la possibilité de changer les tamis (Fig. 2.7 K). Cette technique prélève également de faibles volumes (env. 1  $\text{m}^3$ ) mais elle permet de récolter que les MP les plus denses, contrairement à la centrifugeuse continue utilisée par Leslie et al. (2016) dans la Meuse et le Rhin. En océanographie, les bouteilles Niskins® (Fig. 2.7 G) ont aussi été converties à la collecte de MP (Bagaev et al., 2018 ; Dai et al., 2018 ; Tamminga et al., 2018). Tout comme les pompes *in situ*, et contrairement aux filets, ces bouteilles permettent de prélever à une profondeur exacte, mais les faibles volumes (< 12 L) obligent les scientifiques à se focaliser uniquement sur les très petites particules.

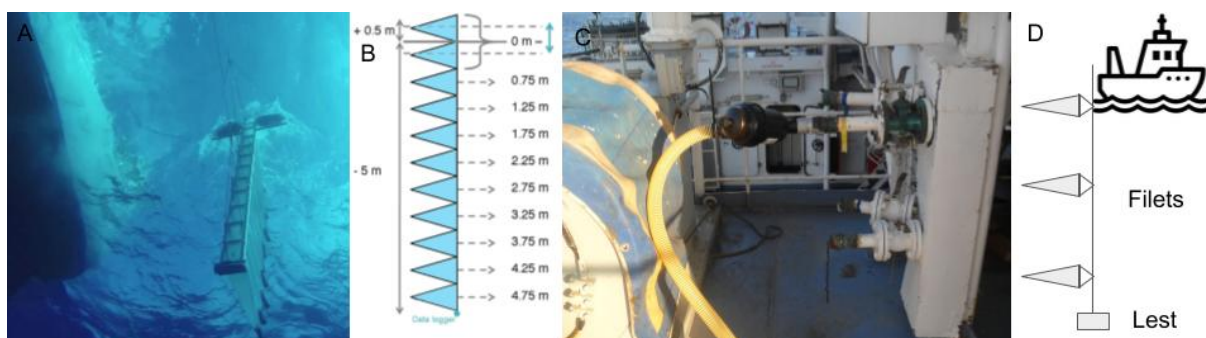


Figure 2.8. Systèmes de prélèvements de MP dans la colonne d'eau. A-B) Filet multi-niveaux (Kooi et al., 2016). C) Système de filtration encapsulé relié à la pompe *in-situ* sous la surface du navire (Constant ©). D) Montage utilisé pour les collecter les MP dans la colonne d'eau (Chap. 5.III).

### IV.A.3. Sédiments

Les sédiments de surface des berges et des plages peuvent être prélevés à l'aide d'outils simples, tel que des truelles, et ensuite transférés dans des contenants divers avant l'analyse en laboratoire (Hidalgo-Ruz *et al.*, 2012 ; Fig. 2.9). Les surfaces de prélèvement sont généralement délimitées par des quadras de différentes tailles de 0,09 m<sup>2</sup> (Faure *et al.*, 2015a) à plus de 1 m<sup>2</sup> (Mohamed Nor et Obbard, 2014).

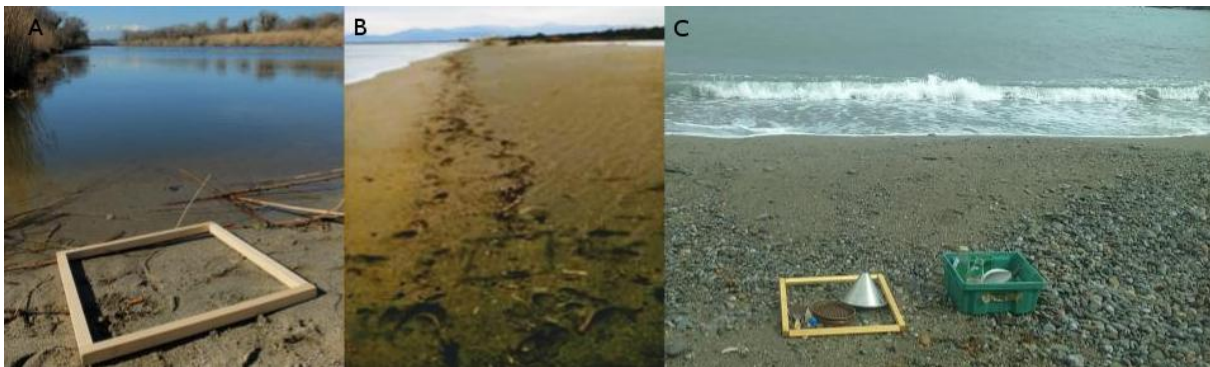


Figure 2.9. Systèmes de prélèvements de MP dans les terrestres (Constant ©). A) Quadrat sur les berges de la Têt. B) Quadrat sur la plage de La Crouste. C) Quadrat et matériels de prélèvement sur la plage du Fourrat.

Les sédiments aquatiques des milieux plus profonds (>30 m) sont généralement prélevés par carottage ou bennes à sédiments (Zobkov et Esiukova, 2016 ; Fig. 2.10 A et B). Le carottage peut être réalisé à l'aide de plongeur, de sous-marins ou de carottiers déployés d'un navire. Il permet de conserver quasiment intacte la structure du sédiment, voir l'interface eau-sédiment en limitant les perturbations. Par contre, la surface de prélèvement est faible, autour de 10 cm de diamètre. Les bennes à sédiment de type « Van Veen » permettent de prélever de plus gros volumes, mais elles perturbent la structure du sédiment et créent une forte re-suspension à l'interface. Les bennes de type « boxcorer » semblent être un bon compromis avec des surfaces de prélèvement plus importantes que les carottes tout en conservant une relative structure du sédiment (Fischer *et al.*, 2015 ; Fig. 2.10 C). Enfin, des chaluts de fond sont utilisés pour collecter des macrodéchets et une adaptation de la maille du filet pourrait permettre de collecter des microplastiques, ce qui augmenterait considérablement les volumes échantillonnés (Löder et Gerds, 2015).



Figure 2.10. Systèmes de prélèvements de MP dans les sédiments marins. A) Carottier multi-tube. B) Benne de type Van Veen. C) Carottier boîte (Brandt et al., 2016).

## IV.B.Extractions des MP de leurs matrices

Une fois collectés, les échantillons peuvent subir un ou plusieurs traitements afin de séparer les MP de leurs matrices et faciliter leur identification (Hidalgo-Ruz et al., 2012). Parfois les échantillons sont directement observés sans traitement ou après une simple filtration. C'est le cas des quelques études sur les plastiques atmosphériques. Les prélèvements de surface et dans la colonne d'eau contiennent de nombreuses particules organiques (organismes vivants ou inertes et débris biologiques) et parfois une fraction minérale, tandis que les sédiments sont généralement dominés par la fraction minérale. Une fois ces matières non plastiques éliminées ou séparées, totalement ou en partie, l'échantillon peut être filtré ou tamisé.

### IV.B.1. Élimination de la matière organique

La matière organique peut être éliminée par digestion chimique ou enzymatique (Fig. 2.11). Le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) est couramment utilisé pour son action oxydante, son faible coût et son efficacité (Hamm et al., 2018). Il est chauffé à moins de  $50^{\circ}C$  (afin de ne pas dégrader les plastiques), parfois en présence de fer, afin de catalyser les réactions oxydatives. D'autres oxydants, tels que l'hypochlorite de sodium ( $NaClO$ ) ont également été utilisés (Collard et al., 2015). Des agents chimiques alcalins peuvent aussi digérer la matière organique, comme la potasse caustique (hydroxyde de potassium :  $KOH$  ; Foekema et al., 2013 ; Karami et al., 2017) ou la soude (hydroxyde de sodium,  $NaOH$  ; Claessens et al., 2013 ; Dehaut et al., 2016). Certains auteurs ont également utilisé des acides, tel que le Chlorure d'hydrogène ( $HCl$  ; Cole et al., 2014 ; Nuelle et al.,

2014), l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$  ; [Claessens et al., 2013](#) ; [Van Cauwenberghe et al., 2015](#)) ou l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  ; [Klein et al., 2015](#)). Il existe cependant un risque de dégrader ou de dénaturer les plastiques avec des agents trop réactifs et/ou des températures élevées ([Fig. 2.11](#) ; [Dehaut et al., 2016](#) ; [Munno et al., 2018](#)). Pour l'éviter, certaines études ont utilisé des enzymes, telles que les protéases (dégradant les protéines et les polypeptides), les cellulases (dégradant la cellulose) et les chitinases (dégradant la chitine ; [Cole et al., 2014](#)). Leur efficacité est plus faible et leur coût est très supérieur aux peroxydes d'hydrogène ([Hamm et al., 2018](#)).

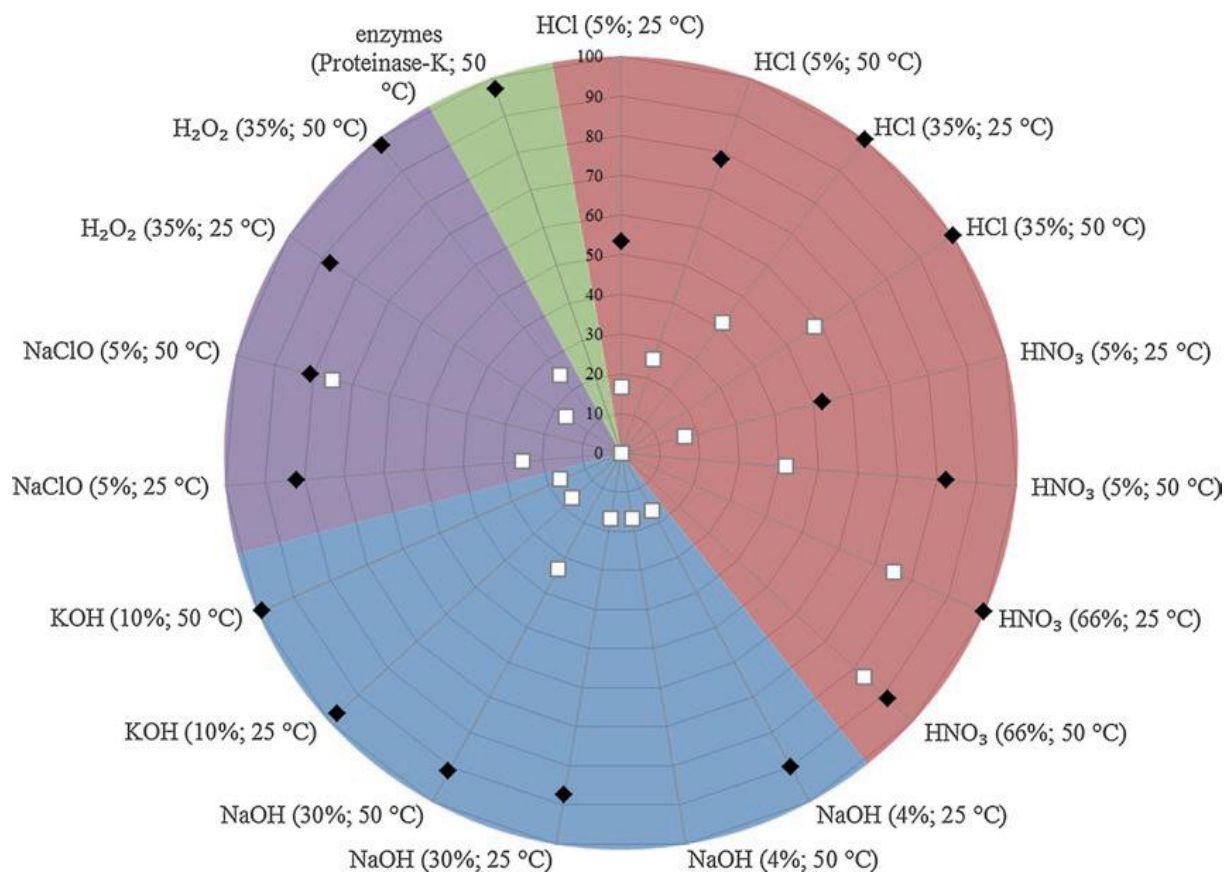


Figure 2.11. Efficacité de différents traitements chimiques (symbole noir, en %) pour éliminer la fraction organique des échantillons et pourcentage maximum de MP affecté négativement par le traitement (symbole blanc, basé sur 12 polymères). Les couleurs des sections correspondent aux différents types de traitements. Rouge : acide ; Bleu : alcaline ; violet = oxydatif, vert : enzymatique ([Hamm et al., 2018](#)).

#### IV.B.2. Séparation des sédiments

La très grande majorité des plastiques ayant une densité plus faible que les sédiments, ces derniers peuvent être séparés des MP par simple gradient de densité. Les solutions utilisées consistent souvent en des sels dissous caractérisés par des densités qui varient de 1,0 à 1,8. La majorité des

études utilise des solution hyper-salines de NaCl d'une densité de 1,2 du fait de son faible coût et de l'absence de toxicité (Hidalgo-Ruz et al., 2012). Cette méthode a le désavantage de limiter l'extraction aux polymères de faible densité représentant environ 50 % de la production (donnée de 2014 ; Kedzierski et al., 2017). Pour extraire un plus grand nombre de polymères, il est possible d'utiliser de l'iodure de sodium (NaI) pour atteindre une densité de 1,8 supérieure à plus de 90 % des polymères de synthèse produits. Cependant le NaI est plus dispendieux et toxique. D'autres sels ont également été utilisés comme le chlorure de zinc ( $ZnCl_2$ , densité : 1.7 ; Imhof et al., 2012). Le mélange entre ses solutions et les sédiments peut se faire mécaniquement par agitation manuelle, mais il existe également des systèmes plus complexes basés sur des techniques d'éluatriation par ingestion d'un fluide (Kedzierski et al., 2016) ou par aération comme le *Munich Plastic Sediment Separator* (MPSS ; Imhof et al., 2012), et de centrifugation (Lots et al., 2017). Ce mélange est suivi d'une période plus ou moins longue de décantation (sauf pour l'éluatriation). Dans tous les cas, les MP sont ensuite récupérés dans la solution surnageante.

## IV.C. Identification

### IV.C.1. Visuelle

Une fois traités, les échantillons peuvent être observés sur filtres, tamis ou contenants divers. Si les plus gros MP (> 1 mm) peuvent être distingués à l'œil nu, l'aide d'une loupe binoculaire est très couramment requise pour observer les MP supérieurs à une centaine de microns, et parfois jusqu'à 50  $\mu m$  (Hidalgo-Ruz et al., 2012). Les particules plus petites demandent de plus fort grossissements. L'identification des MP dépend fortement de la capacité de l'observateur (Löder et Gerds, 2015). Afin de limiter les erreurs, Norén (2007) propose des critères de sélection morphologique :

- pas de structure organique telle que les cellules,
- les fibres doivent avoir un diamètre homogène et pouvoir se plier,
- les particules doivent être nettes et colorées de manière homogène,

- les particules transparentes ou blanches doivent être examinées à plus fort grossissement ou avec l'aide de microscope fluorescent.

Les caractéristiques morphologiques décrites visuellement pour chaque MP sont la forme, la couleur et parfois le stade de dégradation (Hidalgo-Ruz et al., 2012).

#### **IV.C.2. Structurelle**

Les MP peuvent être également différenciés des autres particules par leurs caractéristiques physiques ou chimiques, soit en complément de l'observation visuelle afin de vérifier la nature plastique des particules (estimation des faux « positifs »), soit en remplacement de cette dernière afin d'identifier de plus petites particules et/ou d'automatiser l'analyse tout en diminuant les taux d'erreurs dus aux facteurs humains.

Parmi toutes les méthodes de spectroscopie existante, les plus utilisées pour la détection des MP sont les spectroscopies infrarouge et Raman, et dans une moindre mesure la spectrométrie de masse. Les informations sur ces trois méthodes données ci-dessous proviennent du chapitre de synthèse analytique de Löder et Gerdtz (2015). Les deux premières ont l'avantage de ne pas détruire les MP contrairement la dernière. La spectroscopie infrarouge consiste à envoyer une certaine gamme de longueur d'onde infrarouge sur une particule et de mesurer la transmission ou la réflectance pour en déduire l'absorption ou l'émission de la particule. Le signal est ensuite traité informatiquement, généralement par une transformation de Fourier (spectrométrie infrarouge à transformation de Fourier ou IRTF), pour obtenir un spectre d'absorption ou d'émission en fonction des longueurs d'ondes. Contrairement à la spectroscopie infrarouge qui envoie des faisceaux polychromatiques, la spectroscopie Raman, elle se base sur un laser monochromatique, généralement dans le visible entre 500 et 800 nm, et ne caractérise que la surface des échantillons. La lumière polychromatique diffusée, qui dépend des atomes de la particule, est ensuite analysée sous la forme de spectre. Ces deux techniques sont complémentaires car certaines propriétés structurelles ne peuvent se révéler que par l'une ou l'autre des méthodes. Toutes deux peuvent être couplées à des microscopes, afin de

diminuer la taille de détection minimale jusqu'à quelques micromètres. Enfin, une automatisation des analyses spectroscopiques peut permettre d'obtenir une cartographie des polymères présents sur l'ensemble d'un filtre.

La spectrométrie de masse a également été utilisée pour caractériser des particules plastiques. Cette méthode est cependant destructive car couplée une chromatographie en phase gazeuse par pyrolyse. De plus, elle nécessite de placer chaque échantillon un par un, ce qui en plus d'être long limite la taille des particules analysables. Par contre, cette technique est plus sensible et précise. Elle permet de connaître tous les composés de la particule, les polymères mais également les additifs et les autres molécules présentes.

## V. Distribution des MP

Les voies d'entrées et les schémas de transferts et de distribution des MP dans l'environnement au niveau mondial semblent proches de ceux des macro-déchets plastiques de toutes tailles. Ainsi, ce sous-chapitre se concentrera sur les MP et leurs premières observations dans le bassin méditerranéen.

### V.A. Voies d'entrées des MP dans l'environnement

Tout comme l'ensemble des déchets plastiques, les MP peuvent entrer dans l'environnement intentionnellement, par négligence ou accidentellement (GESAMP, 2015). Il existe peu d'études globales de la contribution de chaque voie d'entrée et toutes les existantes sont des rapports d'agences nationales ou internationales qui se basent sur des estimations d'émissions et non sur des observations de terrain (Sundt et al., 2014 ; Essel et al., 2015 ; Lassen et al., 2015 ; Magnusson et al., 2016 ; Boucher et Friot, 2017). Boucher et Friot (2017) estiment que 98 % des MP proviennent des milieux terrestres, mais excluent les MP générés par fragmentation. Les stations d'épuration (STEP) semblent être une voie d'entrée importante des MP contrairement aux macroplastiques. Des dégrilleurs sont généralement placés au début du système d'épuration des eaux afin de piéger les matières volumineuses. Ainsi seuls les plastiques de petite taille entrent dans les STEP. Une grande partie d'entre eux, entre 72 et 99,9 % suivant les équipements utilisés, vont être extraits (Tableau 2.1), lors de l'opération de déshuilage pour les moins denses et par sédimentation pour les plus denses (Carr et al., 2016 ; Leslie et al., 2016 ; Michielssen et al., 2016 ; Murphy et al., 2016 ; Talvitie et al., 2017 ; Lares et al., 2018 ; Simon et al., 2018). Néanmoins, nous pouvons estimer que les quantités de MP sont si élevées en entrée de STEP que les quantités de MP sortantes dans le milieu naturel (cours d'eau, lac, mer) restent significatives (Tableau 2.1). Ainsi, plusieurs études sur les cours d'eau américains (Estahbanati et Fahrenfeld, 2016; McCormick et al., 2014) reportent une augmentation des concentrations de MP en aval de STEP comparativement à l'amont. De plus, les MP extraits peuvent également être transférés dans l'environnement via les boues d'épuration (Zubris et Richards, 2005 ; Leslie et al., 2016 ; Mahon et al., 2017 ; Talvitie et al., 2017 ; Lares et

*al.*, 2018 ; *Li et al.*, 2018b). *Talvitie et al.* (2017) estiment que 79% des MPs entrant dans une STEP finlandaise finissent dans les boues. Avec plus de 5 millions de tonnes produites en Europe (Eurostat), et des concentrations de 370 à 56 000 MP kg<sup>-1</sup> (*Leslie et al.*, 2016 ; *Mahon et al.*, 2017 ; *Li et al.*, 2018b), l'épandage de boue de STEP sur les terres agricoles pourrait être une voie d'entrée majeure des MP dans l'environnement. Parmi ces MP relargués se trouvent notamment des MP primaires provenant des cosmétiques et des MP secondaires provenant des machines à laver (*Kalčíková et al.*, 2017 ; *Zubris et Richards*, 2005). L'autre voie d'entrée propre aux MP est la dégradation de plus gros plastiques. Dans le milieu naturel, ce phénomène est peu connu et sa contribution globale à l'introduction de MP dans l'environnement est difficile à estimer. *Andrady* (2015) fait l'hypothèse que la dégradation des plastiques ne se déroulent que dans les compartiments terrestres (berge, plage), facilitée par la chaleur et l'ensoleillement (rayonnement UV ; Chap.1.V).

Tableau 2.1. Synthèse d'études portant sur l'élimination des microplastiques par les stations d'épuration (STEP).

Pays	Élimination (%)	Concentration en sortie de STEP (MPL <sup>-1</sup> )	Références
États Unis	>99	<0,1	<i>Carr et al.</i> , 2016
Les Pays-Bas	72	9 - 91,1	<i>Leslie et al.</i> , 2016
États Unis	95-99	0,5 - 5,9	<i>Michielssen et al.</i> , 2016
Écosse	98	0,3	<i>Murphy et al.</i> , 2016
Finlande	99	0,005 - 0,3	<i>Talvitie et al.</i> , 2017
Finlande	98	1,1	<i>Lares et al.</i> , 2018
Danemark	99	54,1	<i>Simon et al.</i> , 2018

## V.B. Transferts

À l'instar des macroplastiques (Chap.1.II.B.1), les MP peuvent être lessivés et transportés par l'eau et le vent dans les milieux terrestres (*Horton et al.*, 2017 ; Fig. 2.12). Les précipitations peuvent entraîner un lessivage des sols, des zones urbaines ou encore des routes, transférant les particules vers des cours d'eau artificiels, chenalés ou naturels (*Horton et al.*, 2017).

Aucune étude ne s'est intéressée aux transferts des MP sous l'action du vent (*UNEP et GRID-Arendal*, 2016). Seules les retombés atmosphériques ont été étudiées (*Dris et al.*, 2016 ; *Cai et al.*,

2017). Ces études n'ont observé que des fragments et surtout des fibres de petites tailles (< 5 mm) dans les dépôts de Paris et de Dongguan (Chine) en zone urbaine.

Dans l'environnement marin, la dispersion horizontale et verticale des plastiques dépend de leur densité, de leur rapport surface/volume, du vent et des courants. Tout comme les sédimentologues, Chubarenko et al. (2016) supputent une dispersion océanique plus grande pour les petits microplastiques. Néanmoins, aucune étude ne rapporte une différence de dispersion entre les MP et les macroplastiques à l'échelle globale, qui ont tous une distribution ubiquiste malgré de fortes variabilités locales.

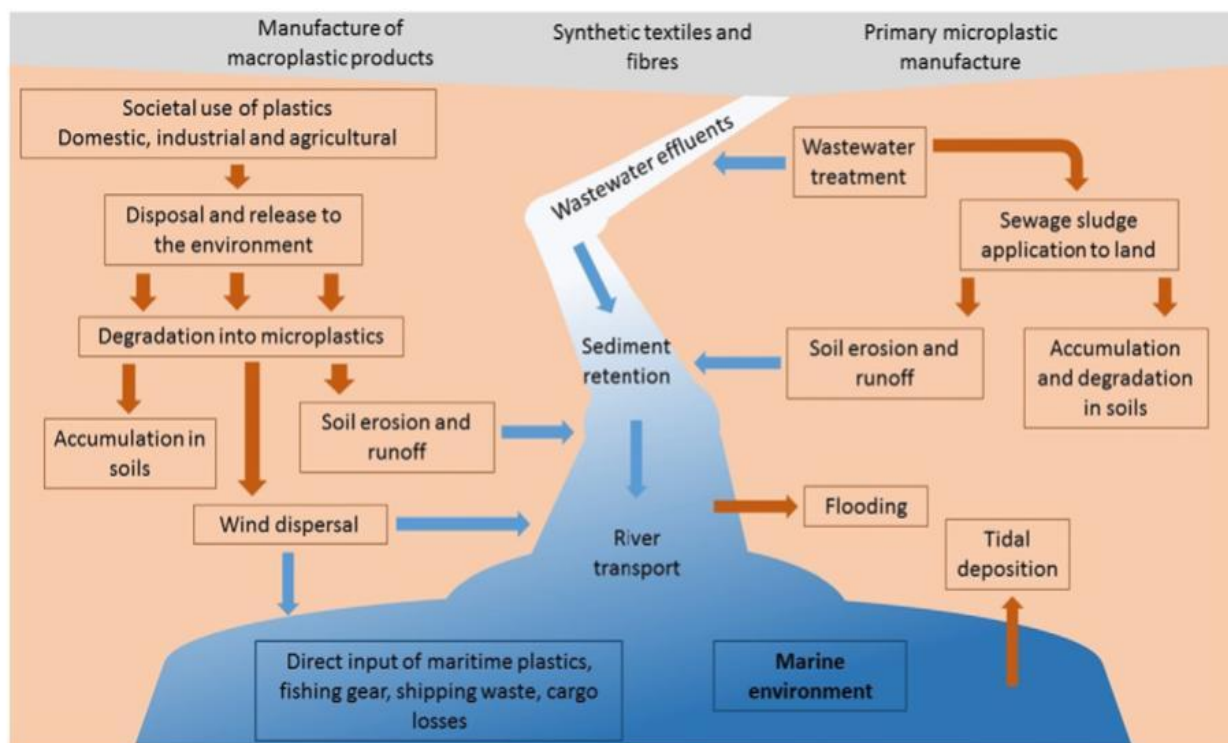


Figure 2.12. Voie d'entrée et transfert des MP le long d'un continuum terre-mer (Horton et al., 2017).

## V.C. Distribution des MP terrestres

Les environnements terrestres sont les premiers receveurs des déchets, de toutes natures et de toutes tailles, d'origines urbaines, industrielles et agricoles. La présence de MP dans les poussières, les eaux potables ou encore les surfaces agricoles est soupçonnée d'impacter la santé humaine et les organismes vivants (Steinmetz et al., 2016 ; Dehghani et al., 2017 ; Dris et al., 2017 ; Pivokonsky et al., 2018 ; Mintenig et al., 2019). Les recherches sur les MP se sont d'abord concentrées sur les

milieux marins, mais elles semblent remonter progressivement vers les sources terrestres (Rochman, 2018).

### V.C.1. Milieux urbains

Les milieux urbains produisent de nombreux MP et se retrouvent donc à la fois pollués et pollueurs par transfert vers d'autres milieux. Les MP ont été observés dans les poussières, les retombées atmosphériques, l'atmosphère et les points d'eau des milieux urbains (Dris *et al.*, 2016, 2017 ; Cai *et al.*, 2017 ; Dehghani *et al.*, 2017 ; Wang *et al.*, 2017). Dans l'agglomération parisienne, les retombées atmosphériques dans la zone la plus peuplée (7 900 hab km<sup>-2</sup>) se sont révélées plus concentrées en MP avec une moyenne de 110 MP m<sup>-2</sup> jr<sup>-1</sup> contre 53 MP m<sup>-2</sup> jr<sup>-1</sup> dans la deuxième zone (3 300 hab km<sup>-2</sup>; Dris *et al.*, 2016). Toujours dans l'agglomération parisienne, Dris *et al.* (2017) ont analysé l'air à l'intérieur et à l'extérieur de bâtiments. Ils ont observé plus de fibres (incluant des MP) à l'intérieur (de 1 à 60 fibres m<sup>-3</sup>) qu'à l'extérieur (de 0,3 à 1,5 fibres m<sup>-3</sup>). Wang *et al.* (2017) ont inspecté la surface de 20 lacs de la zone urbaine de Wuhan en Chine à travers 107 échantillons de 20 L. Ils ont mesuré entre 2000 et 8000 MP m<sup>-3</sup> avec une corrélation significative entre la concentration en MP et la distance depuis le centre-ville.

### V.C.2. Milieux naturels

Les données de terrains sont très rares mais suffisent à confirmer l'arrivée de MP sur les sols (Horton *et al.*, 2017). Les surfaces agricoles ne sont pas épargnées par la pollution des MP, notamment à travers l'épandage des boues de stations d'épuration et la multiplication de l'usage des plastiques dans ce secteur, sous la forme de films plastiques au sol, de bâches, de tuteurs, etc. (Steinmetz *et al.*, 2016 ; Mahon *et al.*, 2017). Zubris et Richards (2005) ont observé significativement plus de fibres synthétiques dans les sols où étaient épandues des boues de STEP que dans ceux sans épandage. Cette pollution pourrait même persister plus de 15 ans après le dernier épandage (Zubris et Richards, 2005). Ces résultats suggèrent une accumulation possible des MP par épandages successifs (Horton *et al.*, 2017). Les réglementations relatives aux boues de STEP n'incluent pas les MP. Nizzetto *et al.* (2016) estiment ainsi qu'entre 0,1 et 0,7 million de

tonnes de MP sont épanchées annuellement en Europe et en Amérique du Nord soit au moins autant que la masse de plastique flottant à la surface des océans (Eriksen et al., 2014).

### V.C.3. Milieux aquatiques

Tous les hydrosystèmes terrestres semblent impactés par la pollution plastique, des MP ayant été observés sur les berges, à la surface, dans la colonne d'eau et sur le fond des fleuves, rivières et lacs (Imhof et al., 2013, 2016, 2018 ; Klein et al., 2015 ; Fischer et al., 2016 ; Liedermann et al., 2018 ; Rodrigues et al., 2018 ; Schmidt et al., 2018 ; Sighicelli et al., 2018). Parmi les 21 études reportant des MP dans les fleuves, deux recherches donnent des concentrations pour le bassin méditerranéen (Faure et al., 2015b ; Schmidt et al., 2018). Faure et al. (2015b) et Schmidt et al. (2018) ont réalisé des échantillonnages sur le Rhône à l'aide d'un filet manta. Leurs valeurs sont comprises entre ... et ... MP m<sup>-3</sup> pour Faure et al. (2015b) (moyenne : ... MP m<sup>-3</sup>) et entre 7 000 et 69 000 MP km<sup>-2</sup> pour Schmidt et al. (2018) (moyenne : 34 000 MP km<sup>-2</sup>). Faure et al. (2015b) estiment à, au minimum, ... à ... milliards le nombre de MP entrant en Méditerranée par le Rhône, soit une masse de ... à ... tonnes, pour Schmidt et al. (2018) ce nombre varient de 4 à 100 milliards pour 0,18 à 86 tonnes. Liedermann et al. (2018) ont échantillonné le Danube avec 2 filets en surface (mailles : 500 et 250 µm), 3 filets au milieu de la colonne d'eau (mailles : 500, 250 et 41 µm) et 1 filet de fond (mailles : 500 µm) sur 2 transects transversaux de 7 points (Fig.2.7 I). Leurs résultats montrent que les MP sont distribués de manière hétérogène sur l'ensemble de la colonne d'eau et d'une berge à l'autre, avec une tendance vers plus de MP près des berges, au milieu de la colonne d'eau et moins de MP près du fond. Cette étude montre que l'emplacement horizontal et vertical de l'échantillonnage peut générer une variabilité jusqu'à un facteur 30.

Klein et al. (2015) sont pour l'instant les seuls à avoir étudiés les MP des berges au niveau mondial. Ils ont étudié 8 sites le long du Rhin et deux le long de son affluent le Main. Ils ont trouvé des concentrations de 228 à 3763 MP m<sup>-2</sup> non corrélées avec la densité de population. Concernant les lacs, les 5 études localisées dans les pays bordant la Méditerranée sont toutes situées en Italie (Imhof et al., 2013, 2016, 2018 ; Fischer et al., 2016 ; Sighicelli et al., 2018). Fischer et al. (2016),

Imhof et al. (2013, 2018) se sont intéressés aux berges de 3 lacs italiens (Tableau 2.2). Les concentrations mesurées sont comprises entre 108 et 3 508 MP m<sup>-2</sup>. Fischer et al. (2016) ont également mesuré des concentrations en MP de 0,82 à 4,42 MP m<sup>-3</sup> à la surface de deux lacs, et Sighicelli et al. (2018) de 4 000 à 57 000 MP km<sup>-2</sup> à la surface de trois lacs.

Tableau 2.2. Concentrations en MP mesurées dans les lacs (surface, bord et fond) du bassin méditerranéen.

Lacs	Compartiments (matrice)	Concentrations	Références
Garda	Plage (sédiment)	108 – 1 108 MP m <sup>-2</sup>	(Imhof et al., 2013)
Chiusi	Surface (eau)	2,8 – 3,36 MP m <sup>-3</sup>	(Fischer et al., 2016)
	Plage (sédiment)	Moyenne : 2117 MP m <sup>-2</sup>	
Bolsena	Surface (eau)	0,82 – 4,42 MP m <sup>-3</sup>	
	Plage (sédiment)	Moyenne : 1922 MP m <sup>-2</sup>	
Garda	Plage (sédiment)	Moyenne : 3 508 MP m <sup>-2</sup>	(Imhof et al., 2018)
Garda	Surface (eau)	4 000 – 55 000 MP km <sup>-2</sup>	(Sighicelli et al., 2018)
Maggiore	Surface (eau)	29 000 – 45 000 MP km <sup>-2</sup>	
Iseo	Surface (eau)	15 000 – 57 000 MP km <sup>-2</sup>	

## V.D. Distribution des MP marins

### V.D.1. Surface

Au niveau global, la distribution des MPs en surface semble comparable à celle des macroplastiques, avec l'existence de cinq zones d'accumulation océanique, mais avec des concentrations supérieures (Eriksen et al., 2014 ; Fig. 2.13). Ces cartes sont basées sur la compilation des données de terrain, principalement obtenues à l'aide de filet, puis interpolées spatialement par différentes techniques (Eriksen et al., 2014 ; Van Sebille et al., 2015). Eriksen et al. (2014) estiment à plus de 5 milliards le nombre de particules plastiques (>333 µm) flottantes à la surface des océans, principalement des MP (<5 mm). Van Sebille et al. (2015) proposent trois estimations supérieures basées sur trois modèles numériques différents : 15 à 51 milliards de particules en utilisant leur propre modèle, 31 milliards de particules en utilisant celui de Lebreton et al. (2012), et 15 milliard avec celui de Maximenko et al. (2012). 50 % de ces particules seraient situées dans des zones de faibles concentrations.

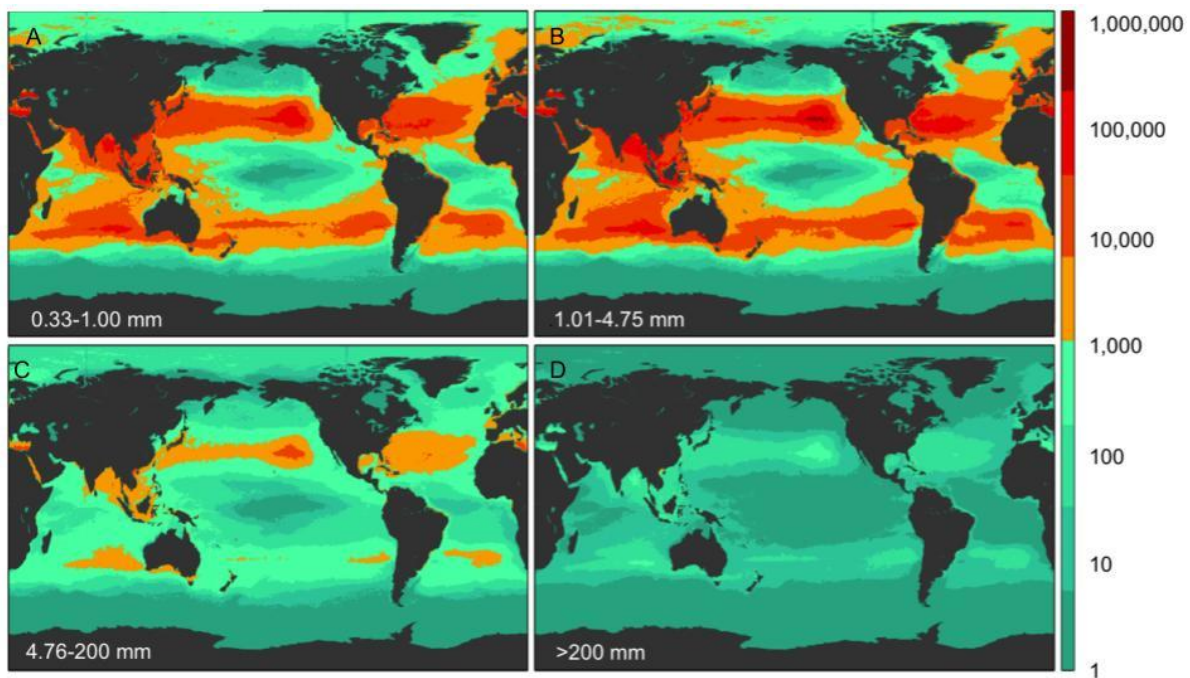


Figure 2.13. Estimation des concentrations de déchets plastiques (particules  $\text{km}^{-2}$ ) pour 4 classes de taille. En haut, les MP (0,33-4,75 mm) et en bas, les macroplastiques ( $> 4,75$  mm ; [Eriksen \*et al.\* \(2014\)](#)).

Ces mêmes études divergent plus largement pour les estimations du nombre de déchets plastiques en Méditerranée. [Eriksen \*et al.\* \(2014\)](#) estiment ce chiffre à 0,2 milliards, soit 4 % du total des déchets plastiques pour l'ensemble des océans. [Van Sebille \*et al.\* \(2015\)](#) l'estiment à 3 milliards avec leur propre modèle, 16 milliards en utilisant celui de [Lebreton \*et al.\* \(2012\)](#), et 15 milliards avec celui de [Maximenko \*et al.\* \(2012\)](#), soit, respectivement, 21 %, 51 % et 54 % des estimations pour l'ensemble des océans. Ces estimations extrapolées sont contraintes par de nombreuses limitations, comme le grand nombre d'observateurs impliqués et la très faible superficie des surfaces échantillonnées. Elles ont cependant le mérite de donner les premières estimations sur l'ampleur de la situation dans les océans et plus particulièrement en mer Méditerranée.

Contrairement aux cinq océans, aucune zone d'accumulation n'a été pour le moment identifiée en Méditerranée. [Mansui \*et al.\* \(2015\)](#) ont simulé la dispersion sur plusieurs années des déchets flottants à l'échelle de la Méditerranée. Ils concluent que les sous-bassins du Nord-Ouest, de la mer Tyrrhénienne et du golfe de Syrte pourraient être des zones de rétention, en raison des courants pour les deux premiers et d'un faible hydrodynamisme pour le dernier. Néanmoins, aucune zone pérenne d'accumulation ne semble pouvoir se former dans ces sous-bassins du fait de la forte variabilité de

la circulation de surface et de la proximité des côtes (risque élevé d'échouage). Jusqu'ici les campagnes d'échantillonnages se sont limitées au Nord de la Méditerranée, principalement au centre et à l'Ouest (Fig. 2.14). Quelques études récentes se sont intéressées aux MPs au Nord-est et à l'est (Gündoğdu, 2017 ; Gündoğdu et Çevik, 2017 ; Güven *et al.*, 2017 ; Van der Hal *et al.*, 2017 ; Gündoğdu *et al.*, 2018). Pour l'instant, aucune donnée n'est disponible sur les concentrations en MP le long des côtes Sud de la méditerranée (Sud du sous bassin Alboran, la quasi-totalité du sous bassins central et l'Ouest du bassin Sud-levantin).

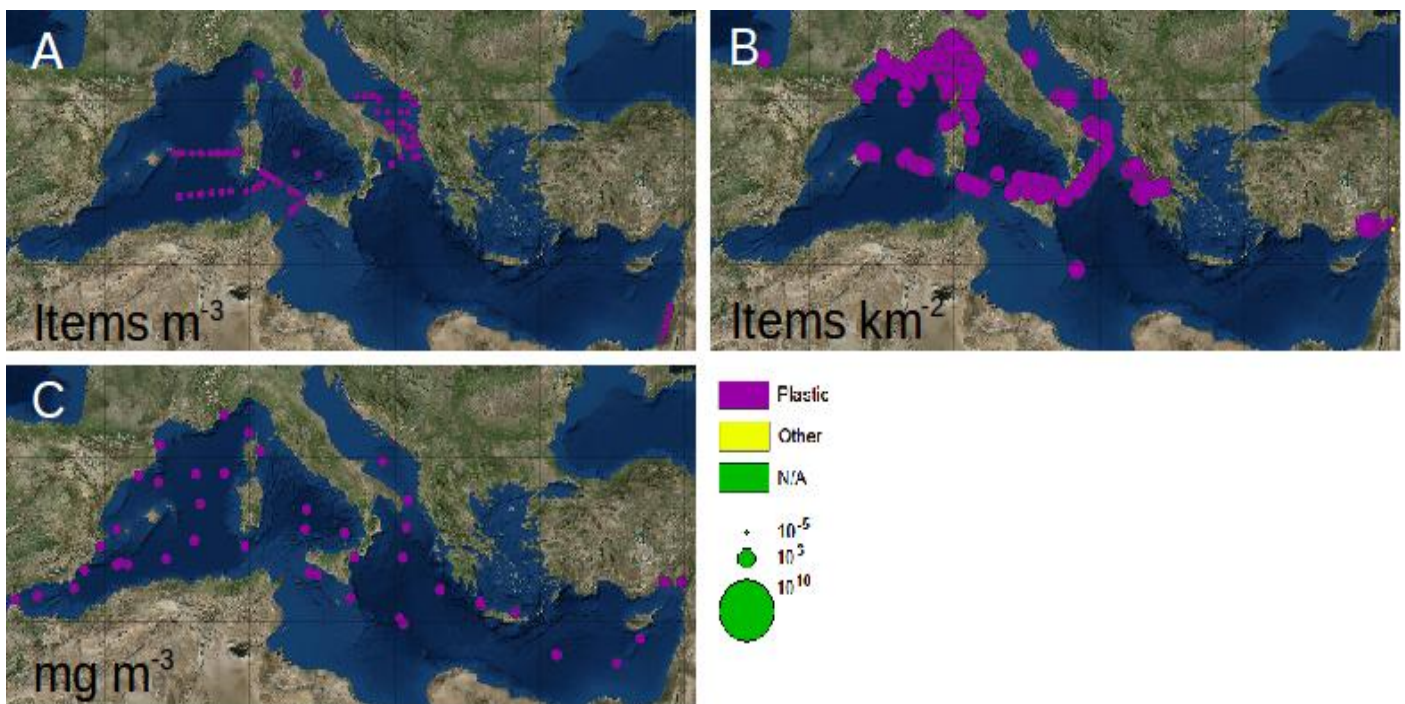


Figure 2.14. Concentration des MP en surface de la mer Méditerranée (depuis le site [LITTERBASE](#) consulté le 10 octobre 2018). A) Nombre de MP par mètre cube (items m<sup>-3</sup>). B) Nombre de MP par kilomètre carré (items km<sup>-2</sup>). C) Masse de MP par mètre cube (mg m<sup>-3</sup>).

Les concentrations en MP dans les zones méditerranéennes étudiées varient globalement entre 0 et 65 000 000 MP km<sup>-2</sup>, avec de nettes différences entre les sous-bassins :

- sous bassin Nord-Ouest : entre 0 et 3 000 000 MP km<sup>-2</sup> (Collignon *et al.*, 2012, 2014 ; de Lucia *et al.*, 2014 ; Faure *et al.*, 2015a ; Pedrotti *et al.*, 2016 ; Fossi *et al.*, 2017 ; Schmidt *et al.*, 2018) et entre 0 et 9,7 MP m<sup>-3</sup> (Fossi *et al.*, 2012, 2016 ; Panti *et al.*, 2015),

- Sud du sous-bassin Sud-Ouest : entre 9 000 et 300 000 MP km<sup>-2</sup> (Suaria et Aliani, 2014 ; Ruiz-Orejón *et al.*, 2016) et entre 50 g km<sup>-2</sup> et 5 000 g km<sup>-2</sup> (Suaria et Aliani, 2014 ; Cózar *et al.*, 2015 ; Ruiz-Orejón *et al.*, 2016),
- mer Tyrrhénienne : entre 3 000 et 600 000 MP km<sup>-2</sup> (Fossi *et al.*, 2016 ; Ruiz-Orejón *et al.*, 2016 ; Baini *et al.*, 2018) et entre 0,2 et 5 MP m<sup>-3</sup> (de Lucia *et al.*, 2014 ; Suaria et Aliani, 2014),
- mer Adriatique : entre 10 000 et en 3 000 000 MP km<sup>-2</sup> (Gajšt *et al.*, 2016 ; Ruiz-Orejón *et al.*, 2016) ou 0,03 et 10,4 MP m<sup>-3</sup> (Suaria et Aliani, 2014 ; Vianello *et al.*, 2018),
- mer Ionienne : entre 10 000 et 1 000 000 MP km<sup>-2</sup> (Ruiz-Orejón *et al.*, 2016) et entre 0,3 et 11,3 MP m<sup>-3</sup> (Suaria et Aliani, 2014),
- mer Egée : entre 70 et 400 g km<sup>-2</sup> (Cózar *et al.*, 2015),
- sous-bassin Nord-levantin : entre 16 000 et 20 000 000 MP km<sup>-2</sup> (Gündoğdu, 2017 ; Gündoğdu et Çevik, 2017 ; Güven *et al.*, 2017 ; Gündoğdu *et al.*, 2018)
- Est du sous-bassin Sud-levantin : entre 68 000 et 65 000 000 MP km<sup>-2</sup> (Van der Hal *et al.*, 2017).

## V.D.2. Colonne d'eau

Peu d'études se sont intéressées à la distribution des MP dans la colonne d'eau. On peut cependant distinguer celles s'intéressant au début de la colonne d'eau ou subsurface, et celles s'intéressant à l'ensemble de la colonne d'eau. Reisser *et al.* (2015) et Kooi *et al.* (2016) ont observé la concentration en MP de la subsurface (0-5 m de profondeur) de la zone d'accumulation du gyre Nord Atlantique. Les deux études observent une décroissance exponentielle de la concentration en MP avec la profondeur. Cette décroissance est moins marquée avec l'augmentation de la vitesse du vent et de la houle qui tendent à brasser et homogénéiser les eaux de surface. Elle dépend également de la taille et de la forme des particules. Les plus petites particules et les moins larges sont plus

sensibles au transport vertical (Reisser et al., 2015). La concentration massique décroît plus fortement que la concentration numérique. Ces résultats suggèrent que les filets manta sous estiment les concentrations des particules flottantes jusqu'à un facteur 30 et que différents coefficients de corrections devraient être appliqués pour chaque type de forme et classe de taille (Kooi et al., 2016).

Desforges et al. (2014), Lusher et al. (2014, 2015b) ont utilisé les pompes de différents navires pour obtenir de l'eau de mer à 3-6 m en dessous de la surface (Chap.2.IV.A.2). Desforges et al. (2014) observent dans Nord-est du Pacifique des concentrations de 8 à 9 200 MP m<sup>-3</sup>, diminuant avec la distance à la côte, et principalement des fibres. Lusher et al. (2014) reportent une concentration moyenne de  $2,46 \pm 2,43$  MP m<sup>-3</sup> dans le Nord de l'Atlantique. Lusher et al. (2015b) mesurent des concentrations de 0 à 11,5 MP m<sup>-3</sup> dans les eaux Arctiques.

Bagaev et al. (2017, 2018), Dai et al. (2018) et Tamminga et al. (2018) ont utilisé des bouteilles Niskin® (Chap.2.IV.A.2) pour étudier les MP dans la colonne d'eau. Bagaev et al. (2017) et Bagaev et al. (2018) ont trouvé dans les eaux peu profondes (6 – 217 m) de la mer Baltique des concentrations plus importantes en surface et au fond qu'aux profondeurs intermédiaires. Bagaev et al. (2017) reportent des concentrations de 0,08 à 0,49 fibres L<sup>-1</sup> et Bagaev et al. (2018) en moyenne  $0,40 \pm 0,58$  particules anthropiques L<sup>-1</sup>. Dai et al. (2018) trouvent dans la colonne d'eau (0-30m) de la mer de Bohai des concentrations entre 0,2 et 23 MP L<sup>-1</sup> avec les plus fortes teneurs entre 5 et 15 m sous la surface. Tamminga et al. (2018) ont mesuré des concentrations moyennes de  $1,03 \pm 0,80$  MP L<sup>-1</sup> à trois niveaux (0,5, 2 et 5 m) sous la surface de la mer Baltique.

### V.D.3. Plages

Les MP ont été retrouvés sur les plages de tous les continents (En Océanie : Browne et al., 2011 ; En Asie : Eo et al., 2018 ; En Amérique du Sud : Fisner et al., 2017 ; e.g. en Europe : Lots et al., 2017 ; En Afrique : Nel et Froneman, 2015 ; En Amérique du Nord : Yu et al., 2018) sauf en Antarctique, où seuls des débris plastiques ont été observés sans précision de taille (Convey et al.,

2002). Ils ont également été observés sur de nombreuses plages éloignées des continents comme par exemple à Hawaï (McDermid et McMullen, 2004) et sur les îles canaries (Herrera *et al.*, 2018). Contrairement aux MP flottants en surface, aucune zone de forte accumulation n'a été décrite sur les littoraux au niveau global pour le moment. Les concentrations semblent surtout dépendre de la proximité des voies d'entrée comme les rivières (Munari *et al.*, 2017) et/ou les activités maritimes et les courants (Nel et Froneman, 2015 ; Eo *et al.*, 2018 ; Herrera *et al.*, 2018). En Méditerranée, cinq études se sont intéressées à la question à ce jour, dont quatre sur la côte Nord (Kaberi *et al.*, 2013 ; Laglbauer *et al.*, 2014 ; Lots *et al.*, 2017 ; Munari *et al.*, 2017 ; Fig. 2.15) et une seule sur la côte Sud (Abidli *et al.*, 2018). Kaberi *et al.*, (2013) et Munari *et al.* (2017) ont trouvé les plus faibles concentrations avec respectivement de 1,8 à 30,7 et 12 MP Kg<sup>-1</sup> de sable. Ces études se démarquent également par les faibles pourcentages de fibres (<10 %) parmi les MP comparativement aux autres études (>70%), ce qui peut en partie expliquer leurs faibles valeurs. De plus, Munari *et al.* (2017) se sont focalisés sur une classe de taille réduite (1 – 4 mm). Lots *et al.* (2017) reportèrent la plus grande valeur avec 1 512 MP Kg<sup>-1</sup> en Italie. Les autres valeurs moyennes sont comprises entre 100 et 400 MP Kg<sup>-1</sup>. Ces concentrations sont très loin des 250 000 MP Kg<sup>-1</sup> observés à Hong-Kong (Fok et Cheung, 2015) et des 24 000 MP Kg<sup>-1</sup> à Hawaï (McDermid et McMullen, 2004).

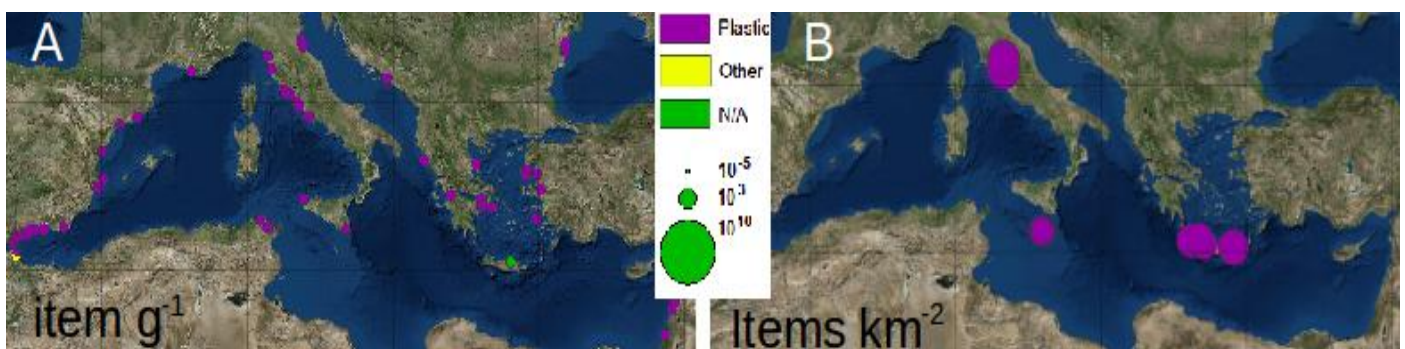


Figure 2.15. Sites d'échantillonnage des MP sur les plages de la mer Méditerranée (depuis le site LITTERBASE; consulté le 10 octobre 2018). A) Nombre de MP par gramme de sédiment (items g<sup>-1</sup>). B) Nombre de MP par kilomètre carré (items km<sup>-2</sup>).

#### V.D.4. Fond

Peu d'études se sont intéressées au MP dans le fond des océans et elles se sont surtout concentrées sur les zones côtières. Ils ont néanmoins été retrouvés dans tous les océans : sur les côtes européennes (Frias et al., 2016 ; Van Cauwenberghe et al., 2013 ; Woodall et al., 2014) et africaines (Van Cauwenberghe et al., 2013) de l'Atlantique, sur les côtes japonaises (Fischer et al., 2015), chinoises (Qiu et al., 2015) et australiennes (Ling et al., 2017) du Pacifique, sur les côtes d'Afrique du Sud (Woodall et al., 2014) de l'océan indien, dans l'océan austral (Van Cauwenberghe et al., 2013) et dans l'océan Arctique (Woodall et al., 2014). Néanmoins, aucune zone d'accumulation ou de tendance globale n'ont été observées ni même modélisées. Le fond des océans est pourtant l'un des derniers finaux des MP et plus de données sont nécessaires pour comprendre leurs distributions (Galgani, 2015). Pour la méditerranée, les études se sont concentrées dans le Nord-Ouest et plus particulièrement en Adriatique, et restent très côtières avec des échantillonnages à petites échelles spatiales (Fig. 2.16). Les concentrations varient entre 0 et 1037 MP kg<sup>-1</sup> avec de grandes différences entre les études. Alomar et al. (2016) reportent des valeurs comprises entre 100 et 900 pour 3 sites peu profonds (8 – 10 m) des côtes des îles baléares. Woodall et al., (2014) ont observé entre 10 et 35 MP 50ml<sup>-1</sup> pour 4 sites de 300 à 3500 de profondeur, deux situés dans les canyons catalans, un au Nord de l'Espagne et un dernier proche des côtes de la Crète. En mer Tyrrhénienne, Fastelli et al. (2016) se sont intéressés à 8 sites à faible fond (<30 m) proche des côtes Italiennes et ont trouvé des concentrations comprises entre 0 et 1037 MP kg<sup>-1</sup>. En Adriatique, les concentrations sont comprises entre 0 et 703 MP kg<sup>-1</sup> et 0 et 57 MP m<sup>-2</sup> selon quatre études sur 41 sites côtiers du Nord, du centre est et Ouest, en milieu peu profond (< 120 m). Van Cauwenberghe et al. (2013) est la seule étude à reporter la présence de MP pour la partie Nord de la méditerranée. Ils ont trouvé un fragment plastique dans le 1er cm de deux carottes de sédiments de 25 cm<sup>2</sup> prises à 1000 m de fond, proches de l'embouchure du Nil. Van Cauwenberghe et al., (2013) et Woodall et al., (2014) sont les seules études sur des sédiments profonds (>200 m) de méditerranée.

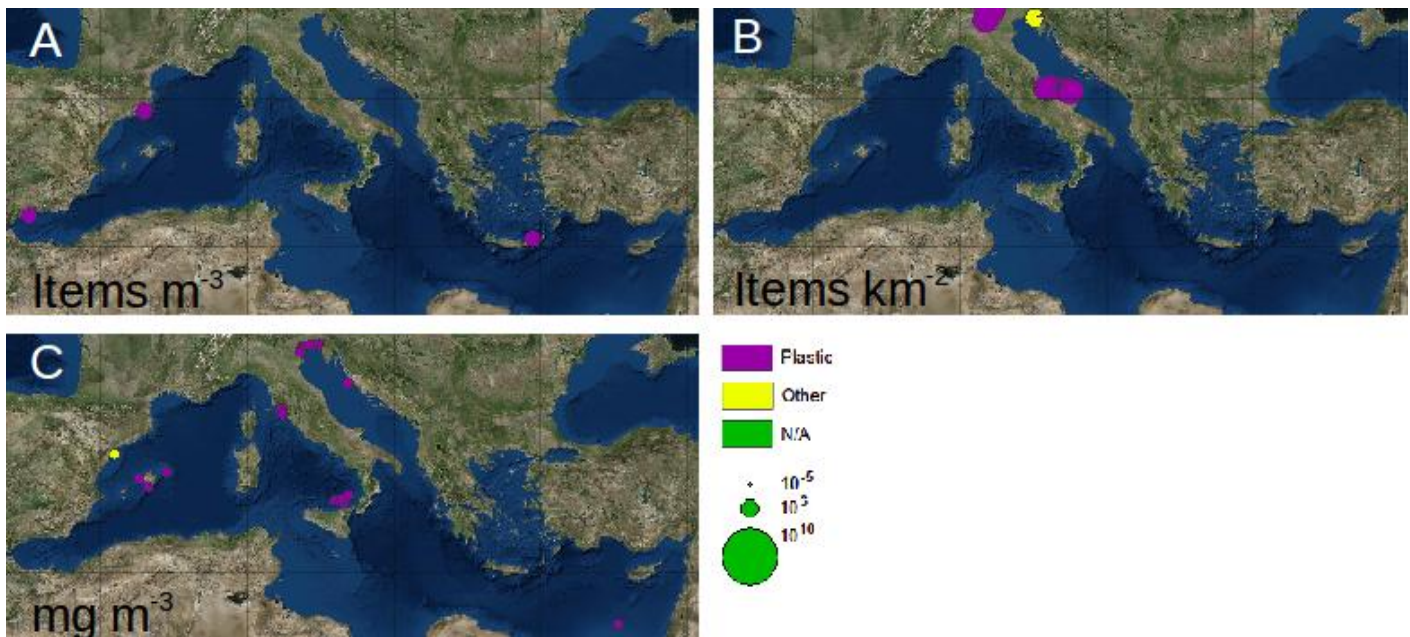


Figure 2.16. Sites d'échantillonnage des MP sur le fond de la mer méditerranée (depuis le site [LITTERBASE](#) consulté le 10 octobre 2018). A) Nombre de MP par mètre cube (items  $m^{-3}$ ). B) Nombre de MP par kilomètre carré (items  $km^{-2}$ ). C) Masse de MP par mètre cube ( $mg m^{-3}$ ).

### V.D.5. Biota

Des MP ont été retrouvés dans de nombreux organismes de tous niveaux trophiques dans le milieu naturel ([Carbery \*et al.\*, 2018](#)). Leurs présences ont été observées à l'intérieur de filtreurs, principalement ceux qui sont commercialisés, comme les moules ([Rochman \*et al.\*, 2015b](#) ; [Catarino \*et al.\*, 2018](#) ; [Li \*et al.\*, 2018a](#)). Ils ont également été identifiés dans du zooplancton, dont les copépodes et les crevettes ([Carreras-Colom \*et al.\*, 2018](#) ; [Frias \*et al.\*, 2014](#) ; [Sun \*et al.\*, 2018](#)) et du zoobenthos ([Van Cauwenberghe \*et al.\*, 2015](#) ; [Taylor \*et al.\*, 2016](#)). Il n'a pas encore été déterminé si ces MP sont transférés vers les prédateurs dans le milieu naturel, mais le transfert a été démontré en laboratoire ([Farrell et Nelson, 2013](#)) et des MPs ont été retrouvés dans plusieurs espèces de poissons et crustacés ([Welden et Cowie, 2016](#) ; [Alomar et Deudero, 2017](#) ; [Güven \*et al.\*, 2017](#)). 94 espèces d'organismes marins méditerranéens ont été étudiées et la présence de MP est confirmée pour 0 à 100 % des organismes capturés selon les espèces ([Fossi \*et al.\*, 2018](#)). Concernant les poissons, seule catégorie d'organisme étudiée dans cette thèse, le nombre de plastiques retrouvé varie généralement entre 1 et 2 MP par individu, chiffre pouvant atteindre un nombre maximal de 10 MP. Ces résultats sont proches des concentrations en MP relevés sur les filtres contrôlant les contaminations issues des manipulations en laboratoire.

## V.E.Solutions de réduction des MP dans les océans

Il paraît techniquement très difficile, voir impossible de collecter spécifiquement les MP dans les fleuves, la colonne d'eau marine, les plages et les fonds marins. Il est donc crucial de se focaliser sur des réponses « en amont », avant leur formation et leur introduction dans les milieux aquatiques. Ses réponses ne peuvent donc passer que par une réduction des objets plastiques « jetables » couplée avec une meilleure gestion de ces déchets (Chap.1.IV.B). Les sources de MP primaires peuvent cependant être spécifiquement visées par des réglementations. Ainsi, de nombreux pays ont interdit les microbilles dans les cosmétiques (États-Unis, Canada et Union Européenne). En dernier recours, la collecte des macro-déchets plastiques pourrait significativement restreindre l'expansion de la pollution par les MP.

## **VI. Les nanoplastiques**

### **VI.A. Définition**

Aucune définition de taille n'a été conventionnellement approuvée pour les nanoplastiques (NP). Les plastiques nanométriques sont parfois incorporés aux microplastiques (GESAMP, 2015). Certains biologistes utilisent la même classification que pour les organismes marins et proposent, comme pour le nanophytoplancton, une taille limite supérieure à 20  $\mu\text{m}$  (Wagner et al., 2014). En se basant sur le système international d'unités, la limite supérieure serait de 1  $\mu\text{m}$ . Koelmans et al. (2015) propose de suivre la définition utilisée pour les nanomatériaux, c'est à dire qu'au moins une dimension sur la particule soit inférieure à 100 nm. Leurs comportements dans l'eau de mer et donc leurs distributions verticales et horizontales pourraient être différentes des MP du fait d'un changement des propriétés de flottaison.

### **VI.B. Formation**

Tout comme les microplastiques, les NP peuvent être primaires ou secondaires. Les NP primaires proviennent, entre autres, des peintures à l'eau, des adhésifs, des produits médicaux (capsules, test, etc.), des produits électroniques et magnétiques (Koelmans et al., 2015). Les NP secondaires proviennent de la fragmentation de plus gros plastiques. Leurs formations par découpe thermique de plastiques ou lors de l'utilisation d'imprimantes 3-D ont été observées (Stephens et al., 2013 ; Zhang et al., 2012). Les exfoliants des cosmétiques auraient une taille supérieure au micromètre (Fendall et Sewell, 2009) et donc seraient exclus des NP, mais Hernandez et al. (2017) ont observé des particules de 24 à 52 nm dans 3 cosmétiques.

### **VI.C. Méthodes de détection**

Les NP sont caractérisés, entre autres, à l'aide de spectromètres (Bhattacharya et al., 2010 ; analyse spectrale électromagnétique ou de masse ; Hernandez et al., 2017 ; Ter Halle et al., 2017), de microscopie électronique (Bhattacharya et al., 2010 ; image haute résolution ; Hernandez et al., 2017), de fractionnement par couplage flux-force (séparation par taille ; Gigault et al., 2017 ; Kools

*et al.*, 2014) et de diffusion dynamique de la lumière (estimation des tailles ; Ter Halle *et al.*, 2017).

Ces techniques sont généralement utilisées en synergie (Koelmans *et al.*, 2015).

## VI.D.Présence

Dans l'environnement marin, seul Ter Halle *et al.* (2017) reportent la présence de NP dans le gyre atlantique Nord. Après avoir réalisé une ultrafiltration, ils ont observé des nanoparticules dans la fraction colloïdale de l'eau de mer par diffusion dynamique de la lumière. La nature plastique des particules a été confirmée par pyrolyse couplée à la spectrométrie de masse et correspond à une combinaison de PVC, PET, PS et PE. Ter Halle *et al.* (2017) pointent deux questions fondamentales sur la distribution des NP : est ce que les NP s'accumulent dans les mêmes zones que les MP ? Et quelle est leur distribution verticale ? Le comportement des NP est complexe car ils ont la capacité de former des agrégats entre eux et avec les matières en suspension, et ainsi de modifier leurs caractéristiques dont leurs densités. Ce phénomène est particulièrement important à l'échelle nanométrique comparativement à l'échelle micrométrique. En effet, Besseling *et al.* (2017), estiment à partir d'un modèle d'écoulement hydrologique d'un bassin versant que la sédimentation est stimulée par l'agrégation.

## VI.E.Risques

Les concentrations des NP dans le milieu naturel étant quasiment inconnues, l'estimation des risques qu'ils représentent est très approximative pour le moment. Le risque est probablement plus important que pour les microplastiques, leurs tailles leur permettant d'entrer dans les cellules (Salvati *et al.*, 2011) et leurs surfaces de contact étant plus grandes. Néanmoins les processus d'agrégation complexifient cette simple théorie. Les principales études écotoxicologiques sur les NP ont utilisé des concentrations très élevées qui nuisent à une extrapolation crédible dans les environnements aquatiques. Bhattacharya *et al.* (2010) a ainsi observé une diminution de la photosynthèse chez une algue après ajout d'une très forte concentration de NP en PS (1,8 – 6,5 mg L<sup>-1</sup>), probablement par adsorption de NP à sa surface entraînant un recouvrement et une diminution de la disponibilité de la lumière. D'autres effets ont été observés tels que la réduction d'activité de

filtration et de la croissance, des problèmes de développement, des modifications du métabolisme et du comportement et enfin des mortalités, à des concentrations supérieures à  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  (Koelmans *et al.*, 2015). À noter que les nanoplastiques utilisés pour les études écotoxicologiques sont généralement des NP primaires manufacturés qui ont une forme plus lisse et sphérique, de celle des NP trouvés dans l'environnement (Fig. 2.17).

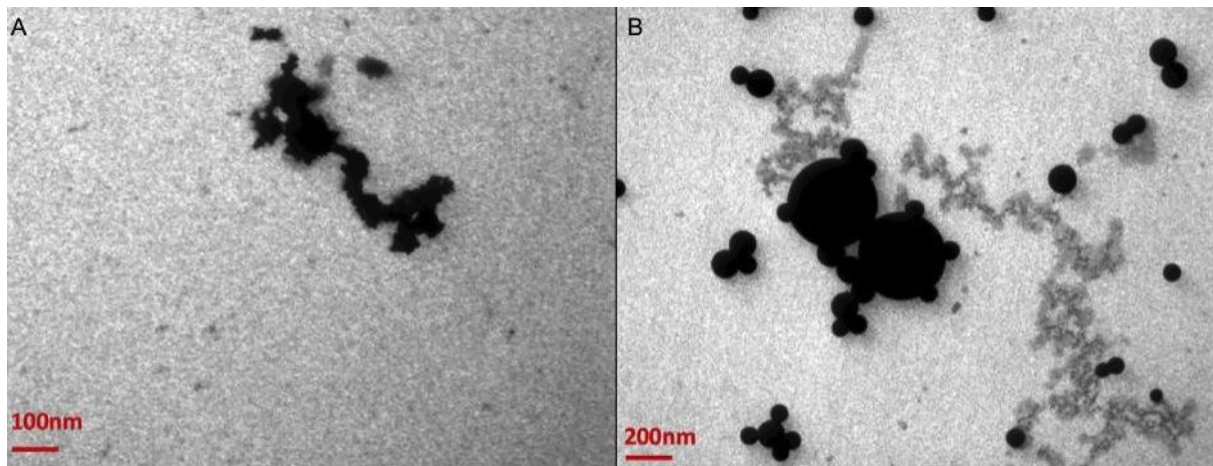


Figure 2.17: a) Nanoplastiques observés après dégradation en laboratoire de plastiques collectés en mer et b) nanoplastiques vendus dans le commerce (Gigault *et al.*, 2017).

# **Chapitre 3**

# **Les MP dans le Golfe du Lion : objectifs, approches et méthodologie**

---



## **I. Problématique : méthodologie et état de l'art**

Même si les MP ont été observés dès les années 70, ce n'est qu'à partir des années 2000 que la problématique des MP devient un champ de recherche à part entière. Ce domaine récent est en évolution constante, de nouveaux questionnements, de nouveaux acteurs ou de nouveaux instruments de mesure émergeant régulièrement. Les consensus théoriques et méthodologiques sont rares et plusieurs sujets font débat, comme la définition de la taille des MP, l'échantillonnage, l'extraction des MP, les tests spectroscopiques de validation. De nombreux domaines scientifiques s'y intéressent, faisant de ce sujet un champ de recherche pluridisciplinaire : la biologie, l'écologie et l'écotoxicologie pour l'impact des MP sur les organismes, la microbiologie pour les microorganismes associés, la physique des matériaux pour la dégradation des plastiques et le devenir des MP, et l'océanographie et l'hydrologie pour leur distribution et leur transfert dans les environnements aquatiques. Parmi les nombreux sujets de discussion sur les MP, seuls les problèmes liés à leur quantification seront détaillés ci-après.

À l'heure actuelle, la quantification des MP s'effectue à l'issue de longues et fastidieuses phases d'échantillonnage, de traitement des échantillons et d'identification physico-chimique des particules. En effet, à l'instar des mesures physico-chimiques classiques (température, salinité, densité, etc), les méthodes de quantification in-situ et continue, à partir de l'analyse et du traitement d'images, sont en cours de développement et pas encore appliquées en routine. Les méthodes de prélèvement et de traitement des échantillons sont variées et non standardisées, rendant complexe voir impossible la comparaison des résultats d'une étude à une autre. Par exemple, l'identification visuelle ou l'extraction de particules supposées être des MP est très dépendante de règles subjectives fixées par l'observateur et de ses capacités. De plus, cette phase extrêmement chronophage limite le nombre d'échantillons et donc la résolution spatiale et temporelle du suivi. Dans un premier temps, l'application d'une standardisation des matériels et des méthodes s'avère indispensable à une quantification plus précise et rigoureuse à une échelle globale. Elle nécessiterait l'adoption de protocoles communs et de comparaisons inter-laboratoires. Dans un second temps,

l'automatisation de ces procédures permettra d'augmenter à la fois la précision quantitative et qualitative, et d'accroître la résolution d'échantillonnage. Comme pour la majorité des polluants, il n'existe aucune étude quantitative sur la distribution horizontale des MP quadrillant la globalité des océans et des littoraux. Quelques études à des échelles très larges ont été entreprises sur plusieurs gyres océaniques (e.g. Eriksen et al., 2014) ou en mer Méditerranée (Cózar et al., 2015), mais ces études ne couvrent jamais l'intégralité de ces zones et se focalisent sur des espaces réduits, comme une plage, la surface ou le fond d'un golfe. La distribution verticale des MP, qui se heurte à une méthodologie plus complexe, reste très peu étudiée comparativement à la distribution en surface. L'étude des différentes voies d'entrée des MP dans l'environnement marin se limite à une vingtaine de fleuves et seules trois études se sont intéressées aux MP dans les dépôts atmosphériques et les poussières. Dans la quasi-totalité de ces études, la quantification des MP se cantonnait à un unique compartiment (fleuve ou atmosphère urbaine). Si la variabilité spatiale a été étudiée à différentes échelles, la variabilité temporelle est encore moins explorée alors que plusieurs études ont montré qu'à petites échelles, la variabilité temporelle pouvait être au moins aussi importante que la variabilité spatiale. En effet, une meilleure description de cette variabilité s'avère indispensable pour comprendre l'influence des forçages externes tels que les forçages météorologiques (vent, pluie, etc), repérer une évolution temporelle saisonnière ou inter-annuelle ou encore, mesurer l'efficacité des mesures ciblées de réduction des déchets. Nous voyons donc que, malgré la très forte augmentation des études scientifiques sur cette problématique des MP en mer (d'une dizaine avant 2008 à une cinquantaine en 2014 ; Thompson et al., 2015 ; Fig. 1.1 B), de nombreux freins à la compréhension perdurent.

## **II. Objectifs de la thèse**

Même si la majorité des études sur les MP visent leurs impacts sur la faune marine, il est primordial de définir au mieux leurs distributions et leurs concentrations dans l'environnement. Cependant, cette volonté se heurte à de nombreuses contraintes méthodologiques et stratégiques qui réduisent notre compréhension des variabilités spatiales et temporelles des concentrations des MP, ainsi que des voies et des processus de transferts impliqués. Ainsi, l'ensemble du cycle des MP, de leurs entrées dans l'environnement à leur devenir final demeure quasi inconnu. L'amélioration de nos connaissances sur ce sujet nous permettra ensuite de mieux cerner les types de MP, leurs sources et leurs voies de transfert de ces MP, mais également de réaliser des expérimentations en écotoxicologie plus en adéquation avec la réalité du terrain. Ces connaissances permettraient également d'adopter des premières mesures de gestion efficaces. Cette thèse, qui vise à augmenter les connaissances sur la distribution des MP, porte justement sur les sources, les transferts et les devenirs des MP, le long d'un continuum terre-mer situé dans le golfe du Lion au Nord-Ouest de la mer Méditerranée (Fig. 3.1). Trois objectifs ont été identifiés afin de répondre à ces attentes :

- Sélectionner les protocoles d'échantillonnages et de traitement des échantillons les plus adaptés pour chaque compartiment.
- Quantifier les MP dans chacun de ces compartiments.
- Comprendre les transferts d'un compartiment à un autre.

Les compartiments sélectionnés sont centrés sur l'environnement marin, mais afin de définir un véritable continuum terre-mer, des compartiments « sources » seront ainsi identifiés au plus près du point d'entrée des MP en mer. Ces compartiments « sources » sont de trois natures : les fleuves, les berges fluviales et les dépôts atmosphériques (Fig. 3.1). Par ailleurs, les compartiments marins ou « devenir » des MP échantillonnés se définissent par : la surface marine, la colonne d'eau, les sédiments marins, la plage et le biota (Fig. 3.1).

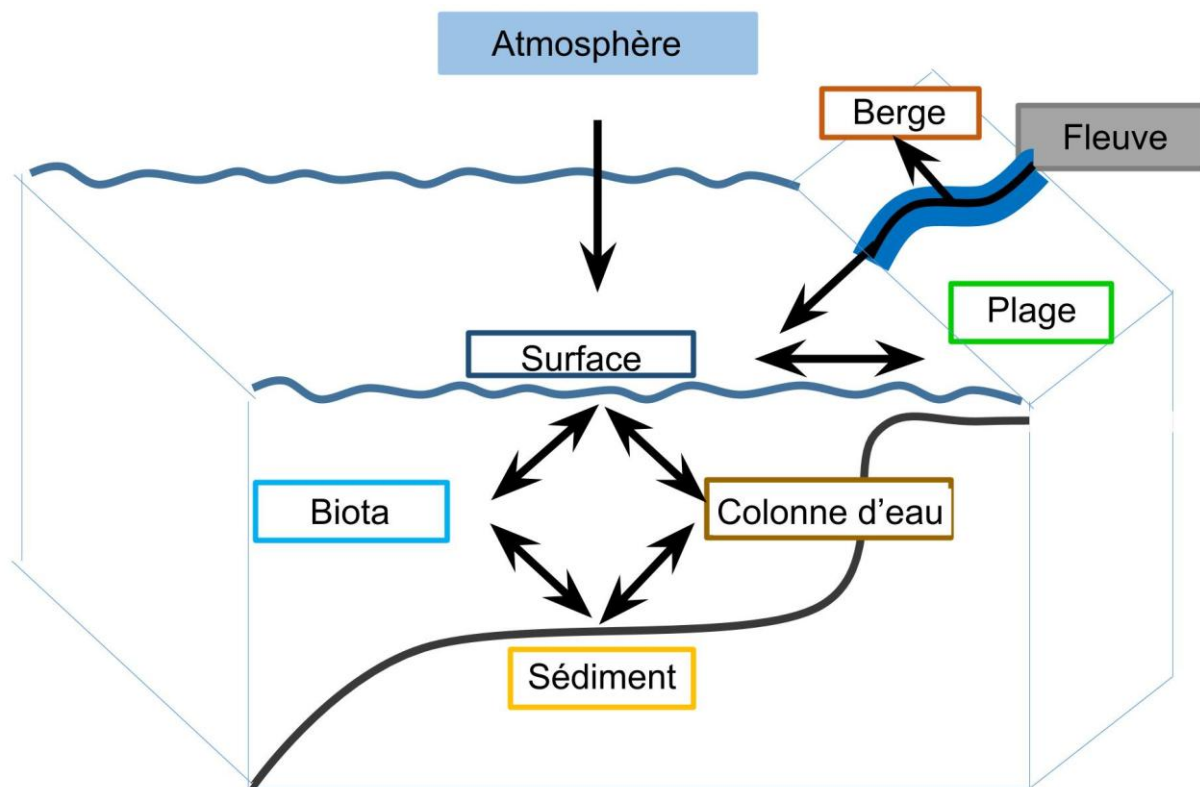


Figure 3.1. Compartiments étudiés. Rectangles pleins : compartiments sources. Rectangles vides : compartiments devenirs.

## II.A.Sélectionner des protocoles méthodologiques adaptés au site d'étude

Plusieurs choix stratégiques ont dû être réalisés pour mener à bien ce premier objectif. Concernant le choix des méthodes d'échantillonnages et de traitements des échantillons, deux options s'offraient : 1) développer de nouvelles techniques spécifiquement adaptées à notre site d'étude et à nos contraintes, mais qui nécessitent des études complexes et chronophages ou 2) sélectionner les techniques les plus adaptées à ces mêmes contraintes parmi toutes celles existantes (Chap.2.II). Afin de garantir la réalisation des autres objectifs dans le temps imparti (3 ans), la 2<sup>ème</sup> option a été sélectionnée, à savoir choisir, voir adapter, une technique déjà existante. Cette option offre l'opportunité de contribuer à une certaine standardisation, seul garant des comparaisons entre études. Ce choix a également permis de réaliser un échantillonnage important permettant, autant que possible, d'intégrer la variabilité temporelle des concentrations en MP. Les méthodes de traitement se devaient d'extraire le plus de MP sans les dégrader et avec un coût financier et « temps d'analyse » qui soit compatible avec une analyse routinière. Elles se devaient également

d'être relativement simples à mettre en place, ce qui avait également pour mérite d'être plus réactif lors de suivis sur des événements particuliers et de répondre à toutes les opportunités logistiques qui pouvaient s'offrir.

## **II.B. Quantifier les stocks de MP dans les différents compartiments du golfe du Lion**

Le second objectif vise à caractériser les stocks de MP dans les différents compartiments. Cette approche est à la fois quantitative et qualitative. Les MP ont tout d'abord été énumérés et pesés, afin d'estimer des concentrations numériques et massiques, qui apportent des informations complémentaires. Le nombre de MP est utile notamment pour estimer les niveaux de contamination et donc d'expositions des organismes. La masse de MP permet de calculer des flux massiques, très utile dans les études sur les transferts particuliers, mais également d'effectuer des comparaisons avec d'autres mesures massiques, tels que les matières en suspension.

À ces données quantitatives, s'ajoutent des informations qualitatives obtenues pendant la phase d'identification ou lors d'analyses micrométriques complémentaires. Ces informations sont intéressantes pour cerner des caractéristiques spécifiques à certains compartiments et, par comparaison entre compartiments, pour révéler l'existence de tri granulométrique ou de processus de fragmentation lors des phases de transfert. Elles permettent aussi d'ébaucher des premières hypothèses concernant leurs sources et leurs devenir. En effet, la forme des particules peut changer en fonction des sources et être modifiée par dégradation. Elle influence la surface des particules, qui détermine leur comportement dans la colonne d'eau et l'ampleur de la colonisation biologique. Le type de polymère dépend également de l'origine des MP. Chaque particule plastique est caractérisée par une densité propre, qui dépend des polymères et des additifs qui la compose, qui impact sa flottabilité et donc sur son devenir. La couleur des particules peut indiquer des phénomènes de dégradation. Elle induirait également une sélection préférentielle chez certains les animaux. Toutes ces données qualitatives contribuent à affiner la caractérisation des MP présents dans chacun des compartiments.

## **II.C. Comprendre le rôle des forçages externes sur les variabilités spatio-temporelles et les échanges entre compartiments.**

Le dernier objectif de cette thèse est de confronter ces données avec des données environnementales, hydrologiques et météorologiques, afin de comprendre la distribution des microplastiques à l'intérieur et entre les compartiments, et leurs variabilités temporelles, et d'identifier les principaux facteurs impliqués. Les événements ponctuels et intenses sont ciblés, en particulier, car leurs importances ne sont pour le moment pas quantifiées, mais pourraient être majeures. L'objectif de cette thèse n'est pas de quantifier l'ensemble des sources continentales et marines, mais d'essayer d'estimer l'importance des rivières et de l'atmosphère comme voies de transfert des MP vers le milieu marin. De même, l'ensemble des compartiments marins ne peuvent être étudiés de manière exhaustive, et les efforts se sont concentrés sur les compartiments côtiers.

### III. Matériels et méthodes

#### III.A. Les sites d'études

Les sites d'études de cette thèse se situent tous dans le golfe du Lion, en Méditerranée Nord-Occidentale. Cette mer semi-ouverte de  $2,5 \cdot 10^6$  km<sup>2</sup> ne représente que 0,65% de la superficie de l'ensemble des océans mais ces caractéristiques écologiques, hydrologiques et géographiques en font une mer très étudiée.

##### III.A.1. La mer Méditerranée

Du fait de sa taille et de son volume, ces masses d'eau possèdent un temps de résidence court (environ 70 ans) comparativement aux autres océans (200-1000 ans ; Durrieu de Madron *et al.*, 2011). Le bilan hydrique de cette mer est négatif : les apports fluviaux ne compensant pas les pertes par évaporation, le déficit est compensé par des entrées d'eau en surface de l'océan Atlantique (Fig. 3.2).

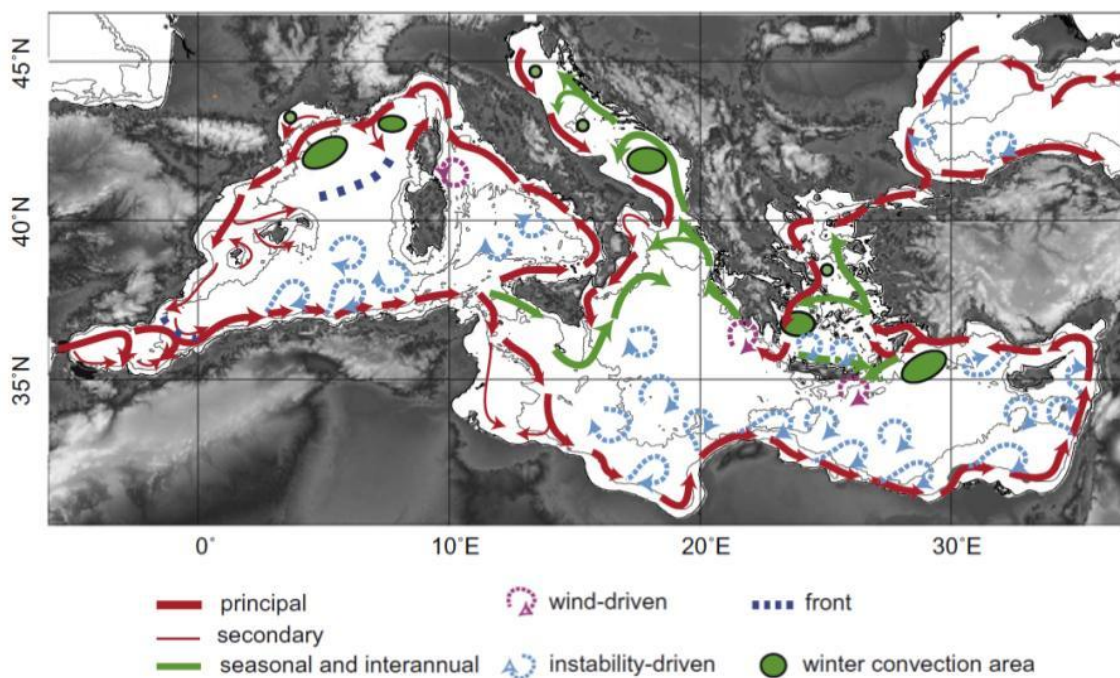


Figure 3.2. Circulation des masses d'eaux de surface en mer Méditerranée (Durrieu de Madron *et al.*, 2011).

Son régime micro-tidal et ses faibles apports fluviaux font de la Méditerranée une mer oligotrophique qui accueille cependant 4 à 18 % de la biodiversité marine, selon les phylums considérés (Bianchi et Morri, 2000). Les pays bordant la Méditerranée totalisent 450 millions

d'habitants dont 136 millions qui habitent le long de ces 26000 km de côtes, ce qui représente une densité de population très élevée (96 habitants km<sup>2</sup>). De plus, ces côtes sont la première destination mondiale touristique avec plus de 200 millions de visiteurs par an (UNEP/PAM, 2015). La mer Méditerranée est donc un environnement unique endurent d'importantes pressions anthropiques et climatiques (Durrieu de Madron *et al.*, 2011). Elle est devenue ainsi un site d'étude privilégié en terme de modification rapide de ses propriétés physiques et chimiques et de réponse de ses écosystèmes au réchauffement climatique et à l'augmentation de la pression anthropique (Durrieu de Madron *et al.*, 2011). En terme de pollution plastique, la mer Méditerranée est particulièrement impactée du fait des fortes densités de population le long de ses côtes et de sa circulation hydrologique (entrée en surface et sortie en profondeur) qui tend à conserver et accumuler les déchets flottants à l'intérieur du bassin (Chap.2.V). Les concentrations en plastiques y sont similaires aux concentrations retrouvées dans le centre des gyres océaniques, avec une grande hétérogénéité spatiale, et quelques zones très localisées et très impactées observées dans l'Est du bassin (Gündoğdu, 2017 ; Van der Hal *et al.*, 2017). Néanmoins, aucune structure d'accumulation de même type que les gyres n'a été encore observée et peu de données existent sur les concentrations dans les parties Sud et l'Est de la mer Méditerranée, où les modèles de distribution soupçonnent de fortes accumulations (Mansui *et al.*, 2015).

### III.A.2. Le Golfe du Lion

Le Golfe du Lion est une marge passive couvrant 11 000 km<sup>2</sup> du cap Croisette dans le Nord-Est du cap Creus au Sud-Ouest (Fig. 3.3). Cette marge continentale passive est caractérisée par son régime microtidal et ses apports importants d'eau douce, de sédiments, de nutriments et de contaminants (Durrieu De Madron *et al.*, 2000, 2009 ; Ludwig *et al.*, 2009 ; Bouloubassi *et al.*, 2012). Le Rhône est le fleuve le plus important du golfe et de Méditerranée avec un débit moyen de 1 700 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> et des crues annuelles à 5 000 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> (Maillet *et al.*, 2006 ; Ludwig *et al.*, 2009). Avec un bassin versant d'environ 100 000 km<sup>2</sup>, il occupe 80 % de la surface des bassins versants du golfe du Lion. Ses apports en matière particulaire représentent 80 à 95 % des apports fluviaux totaux dans golfe

(Sadaoui *et al.*, 2016). Les matières en suspension sont principalement transportées par le courant Liguro-Provençal (vers l'Ouest) puis vers le Sud-Sud-Ouest jusqu'à la sortie du golfe à son extrémité Sud-Ouest (Arnau *et al.*, 2004).

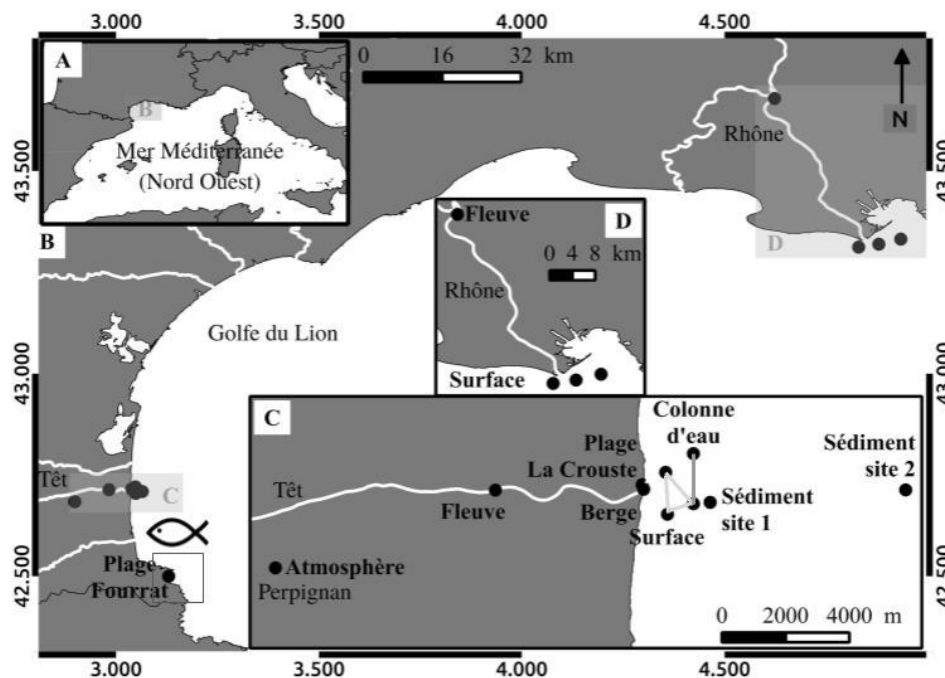


Figure 3.3. Carte de la zone d'étude et des lieux de prélèvements. A) Mer Méditerranée Nord occidentale. B) Golfe du Lion. C) Embouchure de la Têt. D) Embouchure du Rhône. Les points indiquent les lieux de prélèvements. Les lignes indiquent les transects de surface et dans la colonne d'eau. Le rectangle et le poisson indique la zone de pêche des poissons (compartiment 'biota').

Plusieurs petits fleuves côtiers, comme la Têt, apportent également de l'eau douce, des sédiments et des contaminants au golfe du Lion (Sadaoui *et al.*, 2016) mais avec une plus faible contribution que le Rhône. Ces fleuves sont caractérisés par de petits bassins versants ( $< 5\,000\text{ km}^2$  ; Fig. 3.4) et des régimes hydriques de faibles débits, ponctués par des crues « éclaires » très intenses. En effet, leurs contributions aux apports sédimentaires fluviaux pour le golfe du Lion ne représentent en moyenne et sur le long terme que 5 % des quantités totales de sédiments fluviaux. Cependant, certaines années marquées par des crues localisées dans ses petits bassins versants peuvent induire jusqu'à 90 % et 27 % des apports de sédiments mensuels et annuels, respectivement.

Le fleuve Têt, long de 116 km et typique des petits fleuves côtiers méditerranéens, prend sa source dans les montagnes pyrénéennes et s'écoule jusqu'en mer avec une pente moyenne de  $12,1^\circ$ . Avec une moyenne annuelle sur le long-terme de  $10\text{ m}^3\text{ s}^{-1}$ , ce fleuve connaît de longues périodes d'étiage

(<  $3 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) interrompues par des crues annuelles intenses (>  $100 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , max.  $1\,800 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  en 1940) mais courtes (« crue éclair » ; Serrat *et al.*, 2001). La partie aval du fleuve serpente à travers une plaine alluviale agricole de  $600 \text{ km}^2$ . Perpignan et son agglomération est la principale zone urbaine du bassin versant, avec 150 000 habitants. Les activités agricoles en amont et la station de traitement des eaux de Perpignan ont un effet direct sur la chimie du fleuve en augmentant principalement les nutriments, les souches microbiennes pathogènes et les pesticides (Garcia-Esteves *et al.*, 2007 ; Reoyo-Prats *et al.*, 2017).

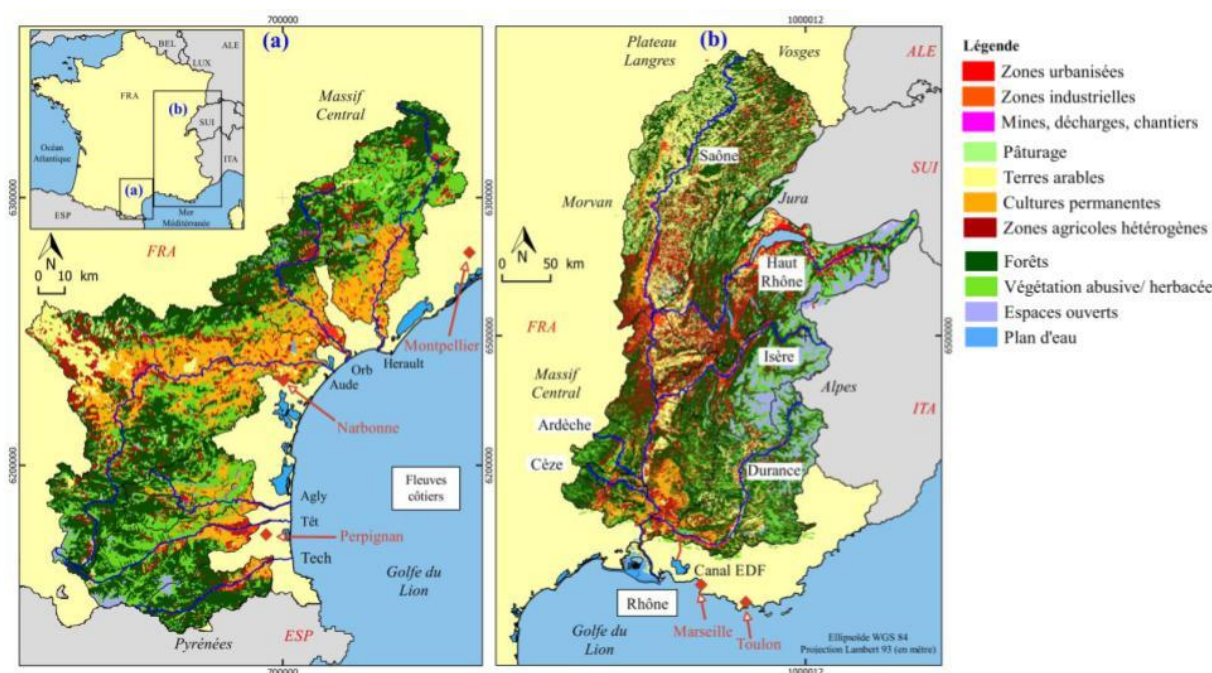


Figure 3.4. Carte d'occupation des sols selon la nomenclature définie dans Corine Land Cover 2006 des bassins versants se déversant dans le golfe du Lion : (a) la partie Ouest et les bassins versants des petits fleuves côtiers. (b) la partie Est : le Rhône et ses principaux affluents. Les grandes villes sont indiquées par un losange rouge (Sadaoui, 2016).

### III.A.3. Stratégies d'échantillonnage

Comme indiqué au préalable, la stratégie d'échantillonnage s'est effectuée selon une approche « *source-to-sink* », des compartiments « sources » (fleuves et atmosphère) vers les compartiments « devenir ».

### **III.A.3.a. Stratégie d'échantillonnage des compartiments sources**

#### **Les dépôts atmosphériques**

Les dépôts atmosphériques sont abondants en Méditerranée avec deux origines distinctes : les apports du Nord, des zones industrialisées de l'Europe, et ceux du Sud, des zones désertiques du Sahara et du Sahel. Cependant très peu d'études se sont focalisées sur la caractérisation et l'estimation de ces flux. A notre connaissance, aucune étude en Méditerranée n'a tenté de savoir si cette source atmosphérique transportait des microplastiques. Ne pouvant collecter ce matériel directement en mer, les sites de prélèvements sont généralement situés en zone côtière. Durant cette thèse, les dépôts atmosphériques furent collectés sur le toit du laboratoire CEFREM, situé à 11 km de la côte (Fig. 3.3)

#### **Les deux fleuves sélectionnés : Le Rhône et la Têt**

Les efforts ont été concentrés sur deux fleuves qui puissent justement représenter au mieux les fonctionnements de ces 6 fleuves, à savoir le Rhône et la Têt. Les échantillons de surface des fleuves furent collectés près des embouchures du Rhône (48 km) et de la Têt (10 km ; Fig. 3.3) Ces deux fleuves aux fonctionnements contrastés sont étudiés au CEFREM depuis plus d'une décennie, notamment dans le cadre du programme Mediterranean Ocean Observing System for the Environment (MOOSE). La Têt, choisi parmi tous les petits fleuves côtiers du fait de sa proximité avec le laboratoire, de la bonne expertise de son fonctionnement au sein du CEFREM et de la facilité logistique pour l'échantillonnage et le suivi temporel. Le Rhône, le plus grand des fleuves du golfe du Lion et de Méditerranée, est 7 fois plus long que la Têt et la surface de son bassin-versant, 70 fois plus importante (Sadaoui et al., 2016). Le nombre d'habitants du bassin rhodanien est 50 fois plus important, mais il est important de retenir que la densité humaine dans le bassin versant de la Têt est 1,5 fois plus importante. Il existe également une grande différence dans le degré d'anthropisation entre ces deux fleuves, notamment en termes de densité de barrages (66 pour le Rhône contre 2 pour la Têt) et d'industries plastiques à proximité (aucune pour la Têt). Les deux

bassins versants sont cependant principalement composés de forêts et de végétation et ensuite de terres agricoles.

### III.A.3.b. Stratégie d'échantillonnage des compartiments devenirs

#### Les plages

Deux plages très différentes, distantes de 25 (linéaire) et 35 km (le long de la côte), ont été sélectionnées sur le littoral du département (Fig. 3.3). Elles se nomment « la Crouste » au Nord et « le Fourrat » au Sud. La plage de la Crouste (commune de Canet-en-Roussillon) se trouve au milieu d'un long segment de 40 km de littoral sableux rectiligne orienté vers l'Est. Cette plage d'environ 800 mètres de long est délimitée par l'embouchure de la Têt au Sud et une jetée au Nord, correspondant à l'entrée du port de Sainte-Marie. Une végétation dunaire borde à l'Ouest l'arrière de la plage. Cette plage a été sélectionnée pour sa proximité avec le plus grand fleuve du département, la Têt. La dérive littorale est du Sud au Nord (Brunel *et al.*, 2014). La plage du Fourrat (commune de Port-Vendres) se situe dans un littoral rocheux. La plage est délimitée par un mur et des rochers sur trois de ses faces et elle s'ouvre à la mer au Nord-Est. Cette plage a été sélectionnée du fait de son éloignement des embouchures des fleuves. Elle représente donc les plages moins soumises à une influence continentale directe. Son taux d'occupation estivale reste important. Comme la plage de la Crouste, ces deux plages ne sont pas nettoyées régulièrement pour satisfaire aux exigences du tourisme balnéaire. Seul un grand nettoyage de printemps, mécanique pour la Crouste et manuel pour le Fourrat, est effectué au printemps par les services municipaux. À l'opposé de la plage de la Crouste, la dérive littorale est du Nord au Sud pour cette plage (Brunel *et al.*, 2014). Les sédiments tendent donc à s'accumuler au Sud de cette plage.

#### La mer et les sédiments

Afin de pouvoir mieux suivre le devenir des MP transportés par les fleuves, les échantillons marins de surface furent collectés devant l'embouchure du Rhône et de la Têt (Fig. 3.3). Devant le Rhône, deux transects ont été répétés 7 fois : l'un dans le panache du fleuve et l'autre à l'extérieur. Devant la

Têt, trois transects en forme de triangle ont été répétés 19 fois : le premier parallèle à la côte et coupant en son milieu l'embouchure du fleuve, le second coupant perpendiculairement le courant principale (Nord-Sud) et le dernier joignant les deux autres pour former un triangle rectangle, coupant la dérive littorale éventuelle. Les échantillons de la colonne d'eau ont été prélevés également devant l'embouchure de la Têt, sur le même transect parallèle à la côte, utilisé pour collecter les MP flottants de surface. Les sédiments ont été prélevés à deux stations, aux caractéristiques granulométriques distinctes reflétant des conditions de dépôt de sédiment, et potentiellement de MP, différentes. Ces deux stations sont également situées devant l'embouchure de la Têt : à proximité de la bouée POEM, sur des fonds sableux (25-50% d'argiles) de 30 m et 4 km plus au large sur des fonds sablo-vaseux (50-75%) de 60 m (Bourrin et al., 2007).

### **Le biota**

L'étude sur le devenir des MP ingérés par le biota résulte d'une opportunité d'étudier les estomacs et tubes digestifs de poissons d'un autre laboratoire de l'Université de Perpignan, le CRIOBE (URS 3278). Ces poissons ont été achetés à des pêcheurs locaux, durant l'été 2015, pour effectuer une étude sur les otolithes de poissons côtiers de notre littoral (équipe de Joaquim Claudet). Tous ces poissons côtiers proviennent du littoral de notre département, et plus particulièrement de la côte rocheuse située entre Argelès-sur-mer et Banyuls-sur-mer (Fig. 3.3). Il faut avouer que cette opportunité n'aurait pas pu se réaliser sans la participation active de Mathieu Raynaud, qui a réalisé son stage de DUT sur ces otolithes puis son stage de Licence 3 sur les microplastiques. Sans ses connaissances sur les poissons, nous n'aurions pas pu publier les résultats sur ce compartiment.

## **III.B.Méthodes de prélèvement**

### **III.B.1. Prélèvements des dépôts atmosphériques**

Les dépôts atmosphériques ont été échantillonnés sur le toit plat du CEFREM à l'aide d'une cuve cylindrique métallique de 24 cm de diamètre et d'une hauteur de 24 cm (Fig. 2.5 D et E ;

Chap.2.IV.A.1). Cette cuve était placée dans une plus grande cuve métallique de 90 cm afin de limiter les mouvements d'airs et les phénomènes de re-suspension.

### **III.B.2. Prélèvements de la surface et colonne d'eau des milieux aquatiques**

La surface des rivières et de la mer furent échantillonnées à l'aide d'un filet manta (Fig. 2.7 C ; Chap.2.IV.A.2) avec une maille de 330  $\mu\text{m}$ , une ouverture rectangulaire de 60 cm de largeur et de 25 cm de hauteur, une longueur de 3 m et d'une envergure de 1,8 m (flotteurs compris), pour une masse de 25 kg (flotteurs compris). Pour les rivières, le filet était attaché depuis un pont, alors qu'il était tracté sur l'arrière d'un bateau en mer, à plus de 60 m pour éviter les remous créés par l'hélice. La surface du Rhône fut également échantillonnée à l'aide de deux petits filets coniques sans flotteur, avec une maille de 300  $\mu\text{m}$ , une ouverture circulaire de 20 cm de diamètre, une longueur de 1,5 m, pour une masse de moins de 5 kg. Ils ont également servi à échantillonner la colonne d'eau de la mer devant l'embouchure de la Têt, attachés au treuil arrière du bateau, lestés afin d'être parallèles à la surface (Fig 2.8 D). Trois profondeurs ont ainsi pu être échantillonnées : la surface, 10 et 20 m sous la surface.

### **III.B.3. Prélèvements des surfaces sédimentaires terrestres : berges des fleuves et plages**

La surface de la berge de la Têt à son embouchure et des plages de la Crouste et du Fourat ont été échantillonnées à l'intérieur d'un quadra en bois de 50 x 50 cm (Fig. 2.9 ; Chap.2.IV.A.3). À l'intérieur de ce quadra, le premier centimètre de sédiment a été prélevé à l'aide d'une truelle métallique et placé dans des bouteilles en verre grâce à un entonnoir métallique surmonté d'un tamis de 8 mm. Ce tamis permet d'éviter l'obstruction de l'entonnoir par les graviers et les gros débris biologiques.

Sur la berge, quatre quadras ont été disposés à 30 m d'intervalle sur la ligne fraîche de dépôts des limons, à cheval entre les sédiments secs et humides. Sur les plages, 12 quadras ont été disposés aux croisements de 3 lignes de dépôt parallèle à la mer et de 4 transects perpendiculaires à la mer. La

mer Méditerranée ayant un régime micro-tidal, il n'a pas été possible de prélever sur la dernière laisse de mer déposée lors de la dernière marée haute, comme le stipulent les protocoles créés sur les côtes Atlantique. Trois lignes distinctes de dépôts ont été retrouvées sur nos plages méditerranéennes :

- la ligne de dépôt la plus proche de la mer : une ligne de dépôt fraîche, partiellement humide et renouvelée rapidement,
- la ligne intermédiaire, souvent situées à mi-plage,
- et la ligne haute située sur le haut de plage. Ces deux dernières lignes renferment des dépôts apportés par le vent et la houle notamment lors d'événements de sur-côtes. Ce matériel peut rester plusieurs mois sur ces lignes hautes.

#### **III.B.4. Prélèvements des surfaces sédimentaires marines**

Les fonds marins devant l'embouchure de la Têt ont été échantillonnés à l'aide de deux appareils. Une benne à sédiment de type Van Veen fut d'abord utilisée ([Fig. 2.10 B](#) ; [Chap.2.IV.A.3](#)). Elle permet d'échantillonner une surface d'environ  $0,1 \text{ m}^2$  pour un volume compris entre  $0,005$  et  $0,015 \text{ m}^3$ . Trois prélèvements furent réalisés par site d'étude, devant l'embouchure de la Têt. Ce type de prélèvement permet de collecter une large surface sédimentaire mais les volumes récoltés sont très hétérogènes.

Lors d'une seconde campagne de prélèvement, un carottier multitube, qui permet une bonne conservation des couches sédimentaires, au détriment de la surface collectée, a été utilisé ([Fig. 2.10 A](#)). Ce carottier multitube dispose de 4 carottes de  $7 \text{ cm}$  de diamètre (surface totale :  $0,015 \text{ m}^2$ ). Le dispositif fut descendu 4 fois par site d'étude, conduisant à 16 carottes par site d'étude.

### III.C.Méthodes d'extractions des MP dans les échantillons

#### III.C.1. Extractions dans la matrice atmosphérique

Les quantités de dépôts atmosphériques récoltés sont suffisamment faibles pour pouvoir être observées sans traitement particulier. Les particules sont récupérées par rinçage du collecteur. L'eau de rinçage est simplement filtrée. Si elle est très concentrée, plusieurs filtres sont utilisés.

#### III.C.2. Extractions dans les matrices aquatiques

Les échantillons récupérés à l'aide de filets (surface et colonne d'eau des milieux aquatiques) sont d'abord transférés depuis les collecteurs dans des béciers en verre. Étant très concentrés en débris organiques, les échantillons doivent subir une étape de digestion afin de les éliminer au maximum et ainsi, de faciliter l'identification et l'extraction des particules plastiques ([Chap.2.IV.B.1](#)). Pour ce faire, du peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 40%) est ajouté régulièrement et par petite dose (2 mL) à l'échantillon chauffé à faible température (environ 50°C) afin d'accélérer la réaction d'oxydation. Une fois la digestion terminée, les échantillons sont filtrés sur un ou plusieurs filtres.

#### III.C.3. Extractions dans les matrices sédimentaires

Pour faciliter l'identification des MP des échantillons récoltés sur la berge et les plages, les particules plastiques doivent être séparées des sédiments. Pour ce faire, la méthode de séparation par gravité à l'aide d'une solution saturée en chlorure de sodium (NaCl ; 1,2 mg mL<sup>-1</sup>) a été sélectionnée. Le NaCl est économique et moins dangereux que la plupart des autres sels (ex : NaI) de haute densité ([Chap.2.IV.B.2](#)) utilisés pour augmenter la densité d'un liquide. Sa densité à 1,2 est suffisamment grande pour faire remonter les plastiques flottants à la surface de la solution et laisser la matrice minérale au fond. Cette solution de NaCl (550 mL) est mélangée à 500 mL de sédiments dans un ballon en verre de 1L qui est ensuite agité manuellement et vigoureusement pendant deux minutes. Après l'agitation, l'échantillon est laissé à décanter pendant 30 min pour les plages et 4h pour les berges. Cette différence dans les temps de décantation s'explique car les plages ont été traitées en premier en suivant la méthode utilisée par [Thompson \*et al.\* \(2004\)](#) avec une période de décantation de 30 minutes. Le temps de décantation a été ensuite augmenté pour les berges, dont les

échantillons ont été traités plus tardivement, en suivant la recommandation de Besley et al. (2017) d'allonger cette durée à plus de quatre heures. Besley et al. (2017), après avoir testé différents temps de décantation, observent en effet une extraction optimale après 4h de repos. Enfin, une fois ce délai écoulé, le surnageant sensé contenir les MP des échantillons est filtré sur un ou plusieurs filtres. Cette opération (agitation, décantation et filtration) est répétée jusqu'à l'absence de particules dans le surnageant, soit au minimum trois fois.

### III.D.Méthodes d'identification des MP

#### III.D.1. Identification visuelle des MP

Les particules répondant aux critères de Norén (2007 ; Chap.2.IV) ont été dénombrées sous une loupe binoculaire (Wild Heerbrugg, Leica®) aux grossissements x6, x12, x25 ou x50. Ces particules ont été classées en 5 catégories :

- les fibres : incluant les filaments et les fragments de ligne de pêche,
- les fragments : objets avec une forme en trois dimensions,
- les films : objets plats avec une forme en deux dimensions,
- les mousses : fragments ou billes avec une structure spongieuse,
- et les billes : formes sphériques solides.

Toutes les particules, exceptées les fibres, ont été extraites des filtres et placées dans une boîte de Petri afin d'être ultérieurement pesées. Seules les fibres regroupées en amas ont été pesées afin de déterminer leurs nombres à partir de leur masse, leur volume et leur densité. Une partie des particules a été également mesurée à l'aide d'une caméra associée à une loupe binoculaire (Leica®). L'analyse des images a été effectuée à l'aide du logiciel fourni avec la caméra (Leica®). En plus de la taille, la couleur a également été reportée pour ces particules.

### III.D.2. Identification spectrales des polymères

Afin de valider la nature plastique des particules sélectionnées et donc « suspectées » être de nature plastique, un sous-échantillon de particules provenant de chaque compartiment étudié a été analysé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (spectroscopie IRTF ou *FTIR* en anglais) à la Plate-forme analytique de l'Université de Barcelone. Les fibres, de par leur faible diamètre, ont été analysées à l'aide d'un microscope infrarouge (Plan Spectra Tech) couplé à un spectromètre IRTF (Bomem® ABB FTLA). Les autres formes ont été identifiées à l'aide d'un spectromètre IRTF (Perkin Elmer® Frontier). Les spectres obtenus ont été comparés à une base de données créée à partir de fragments de polymères connus, incluant : polyéthylène (PE), polypropylène (PP), polyamide (PA), polychlorure de vinyle (PVC), polystyrène (PS), poly(éthylène-vinyle acétate) (PEVA), poly(éthylène téréphthalate) (PET), polyester (PES), polyuréthane (PUT), acrylique (A) et des matériaux non-plastiques comme le coton, la laine, le papier, le bois, le carbonate de calcium, le talque et des fibres organiques. Seuls les spectres ayant une similitude de plus de 70 % avec un spectre de référence ont été acceptés, comme le préconise (Thompson *et al.*, 2004). Les spectres rejetés ont été classés dans la catégorie non identifiés.

## III.E. Limitations méthodologiques

### III.E.1. Limitations des méthodes de prélèvements

Filella (2015) a démontré que le nombre d'échantillons, la sélection des lieux et la période d'échantillonnage pouvaient influencer fortement les concentrations en MP observés. D'autres paramètres interférant lors des prélèvements peuvent également contraindre les résultats :

#### **La maille et la dimension des filets**

La maille des filets limite les études sur les MP en surface à une certaine gamme de taille. La taille des MP est définie par sa longueur et non par sa largeur. Or avec la pression, une particule ayant une largeur suffisamment faible peut passer à travers les mailles, et ceci indépendamment de sa longueur. Cela induit une sous-estimation des MP fins comparativement aux MP de même taille

mais plus larges. La dimension de l'ouverture du filet limite la surface filtrée et ainsi la probabilité de capture des particules les moins représentées, les plus grosses notamment. Sa hauteur limite les études aux particules flottantes. Or, il a été montré que des forçages externes pouvaient entraîner une dispersion des particules de faible densité sur plusieurs mètres sous la surface.

### **Re-suspension des sédiments collectés par benne à sédiment**

Les bennes à sédiment, et dans une moindre mesure les carottiers multitubes, peuvent remettre en suspension et évacuer les particules et donc les plastiques au moment de leur impact sur le fond.

### **Surface des carottes**

La surface de sédiments collectés à l'aide d'un carottier est très faible ( $< 0,004 \text{ m}^2$ ). Il faut plus de 6 descentes de carottier multitubes (4 carottes) pour couvrir la même surface qu'une benne, soit seulement  $0,1 \text{ m}^2$ .

## **III.E.2. Limitations des méthodes de traitements**

Le traitement des échantillons en laboratoire peut également entraîner une surestimation des concentrations en MP par contamination des échantillons, et une sous-estimation par perte, dégradation ou non extraction des MP à partir de leurs matrices. Ces limitations issues du traitement des échantillons peuvent donc provenir lors de :

### **L'élimination de la matière organique**

Le traitement des échantillons aux peroxydes d'hydrogène pourrait entraîner une dégradation des plastiques à haute température (Munno et al., 2018). Munno et al. (2018), en compilant les données d'autres études et leurs observations, estiment que le PP, le PA et deux autres polymères moins répandus sont dégradés de manière significative en présence de peroxyde d'hydrogène (35%) chauffé à  $50^\circ\text{C}$  (Fig. 2.11 ; Chap.2.IV.B.1).

### **La séparation par gradient de densité**

L'efficacité de l'extraction des MP par gradient de densité dépend de la solution utilisée, de la méthode d'agitation, et du temps d'agitation et de décantation. Les solutions saturées en NaCl plafonnent à une densité de  $1,2 \text{ mg ml}^{-1}$ , qui ne permettraient d'extraire que 54 % des plastiques produits (données 2014, excluant les fibres ; Kedzierski *et al.*, 2017). Les différentes méthodes de mélange entre des sédiments et des solutions à haute densité ont des rendements différents. Aucune étude ne reporte de taux d'extraction par agitation manuelle, mais il est probable que ce taux soit plus faible que par centrifugation ou élutrition. Besley *et al.* (2017) ont observé une augmentation du rendement d'extraction avec l'augmentation du nombre de mélanges et une décantation complète après 5h (basée sur la clarté du mélange sédiment et solution).

### III.E.3. Limitation des méthodes d'identification

Cette phase d'extraction visuelle et d'identification spectrométrique des MP comportent également des limitations.

#### L'extraction sous la loupe binoculaire

Même en suivant les règles très précises comme les recommandations de Norén (2007) l'identification visuelle est très dépendante de l'observateur, de la qualité et du grossissement de la loupe binoculaire, ainsi que de la matrice étudiée (Löder et Gerdts, 2015). Deux types d'erreurs peuvent survenir : confondre une particule non plastique avec un MP (faux positif) et l'inverse, ne pas compter un MP (faux négatif). La première conduit à une surestimation des concentrations en MP, quand la seconde les sous-estime. Il est ainsi recommandé de combiner l'approche visuelle avec une analyse physique ou chimique des particules suspectes pour estimer ces taux d'erreurs et d'effectuer des tests de reconnaissances avec des concentrations connues (Filella, 2015). Peu d'études reportent leurs taux d'erreurs, et généralement ils ne correspondent qu'aux faux positifs qui varient entre 20 % (Eriksen *et al.*, 2013) et 70 % (Hidalgo-Ruz *et al.*, 2012) et ces taux augmentent avec la diminution de la taille de particules (Löder et Gerdts, 2015).

#### L'identification spectrales des MP

L'identification des particules par IRTF dépend principalement de la base de données utilisée. Ainsi, dans le cadre de cette étude, l'identification des MP s'est limitée aux principaux polymères synthétiques. La méthode IRTF a également ses propres limites. Ainsi, les particules noires sont plus difficilement analysables car elles absorbent fortement les IR. De même, les particules irrégulières peuvent aussi engendrer des spectres non-interprétables en faussant la réfraction (Löder et Gerds, 2015). Enfin, la qualité du résultat dépend grandement des étapes d'extractions précédentes et de la pureté de la particule (effet de la couche organique issue de la colonisation biologique).



# **Chapitre 4**

# **Les sources atmosphériques et fluviales**

---



# **I. Compartiments “atmosphère”, “fleuve” et “berge” : les MP flottants**

## ***Contributeurs***

- *Terrain : Mel Constant, Jennifer Sola, Bruno Charrière, Héloïse Gendre (stage M1), Irène Godéré (stage L3).*
- *Laboratoire : Mel Constant, Jennifer Sola, Héloïse Gendre.*
- *Analyse IRTF : Mel Constant, Anna Sànchez Vidal, Miquel Canals.*
- *Rédaction : Mel Constant, Philippe Kerhervé, Serge Heussner, Wolfgang Ludwig.*

## ***Préambule***

*Ce chapitre présente et discute les résultats pour les compartiments terrestres (“dépôt atmosphérique”, “fleuve” et “berge”), considérés comme les voies d’entrées des MP dans le milieu marin. Il est rédigé sous la forme d’un article scientifique, et devrait être soumis rapidement à une revue scientifique, sous le titre : “Temporal variability of fluxes and deposits of microplastics in the Têt and the Rhône rivers, two contrasting river systems in the Gulf of Lion (NW Mediterranean Sea)”.*

*N.B. : Une fois publié l’article pourra être téléchargé via ce lien : [https://www.researchgate.net/profile/Mel\\_Constant/research](https://www.researchgate.net/profile/Mel_Constant/research)*

## I.A.Abstract

This paper aims at quantifying the present-day riverine export fluxes of micro-plastics (MP) in Mediterranean rivers. Two contrasting river systems (*i.e.* a large versus a small coastal river) have been monitored during at least one hydrological cycle for this purpose. These are the Rhône and the Têt rivers which are discharging to the Gulf of Lions in the NW part of the Mediterranean Sea. Temporal and spatial variability of MP can be important and no clear relationships between these concentrations and the hydro-climatic conditions in both rivers. However, in the case of the Rhône River, a clear dilution pattern of MP in total suspended matter (TSM) during flood conditions could be observed, which has never been reported before in rivers. Although dilution is important, these flood samples exert a dominant control on the average MP fluxes. When discarding flood and post-flood samples, we calculate an average specific MP flux of  $61 \text{ g km}^{-2} \text{ y}^{-1}$  for this river during the year 2016 (which had an average water discharge close to the long-term value). When including all samples, this value increases to  $224 \text{ g km}^{-2} \text{ y}^{-1}$ . Average MP concentrations were throughout greater and more variable in shape and polymer compositions in the Têt River compared to the Rhône River. But since the study year was exceptionally dry, the average specific MP flux of  $76 \text{ g km}^{-2} \text{ y}^{-1}$  is only slightly greater than the non-flooding value of the Rhône. For this river, we further monitored MP concentrations in shoreline sediments at its river mouth in order to test whether these sediments can represent MP transport in the river. Besides fibers, which are probably easily washed out and transported offshore, MP concentrations and compositions are in good agreement with the river MP loads from upstream. We finally also examined the potential role of atmospheric deposits as a source of MP to the river. During more than two years, MP deposition rates were measured at a single point in the city of Perpignan, where  $\frac{3}{4}$  of the drainage basin population is concentrated. The average MP mass deposition rate of  $5.95 \text{ kg km}^{-2} \text{ y}^{-1}$  exceeds by far the riverine export rates. Moreover, all MP in atmospheric deposits were fibers which, in terms of mass fluxes, are of minor importance in the river bulk fluxes. Atmospheric MP deposits may either have been overestimated, occur very heterogeneously in space and/or may be removed from surface waters by efficient

removal processes (such as waste water treatment plants). Our results generally suggest that reliable quantification of MP fluxes in rivers has focus on sampling strategies and methods which are designed to catch major hydrological events such as flooding. River shoreline sediments can be good indicators for riverine MP from upstream, at least in terms of their qualitative compositions. Atmospheric MP deposits are probably not a major source of MPs in rivers but the atmospheric transport pathway can be efficient for the direct transport of fiber MP to the Sea.

## I.B.Introduction

Terrestrial environments are exposed to a wide variety of pollutants including anthropogenic litter. Among them, plastics are omnipresent and have been reported worldwide within soil, rivers and lakes (*e.g.* [Gang Xu \*et al.\*, 2006](#); [Faure \*et al.\*, 2015a](#) ; [Gasperi \*et al.\*, 2014](#)). Plastics are resistant, malleable, and have slow biodegradation rates. They are nowadays widely used in many industrial processes ([Barnes \*et al.\*, 2009](#)) and their production and subsequent release in the form of litter have steadily increased since the last middle century ([Geyer \*et al.\*, 2017](#)). Their accumulation within terrestrial environments often results from human negligences, such as inadequate management of waste disposals, urban runoff, releases from wastewater treatment plants or accidental spills ([GESAMP, 2015](#)). Plastics can be separate into different size classes, with macroplastics being larger than 2.5 cm, mesoplastics ranging between 2.5 cm and 5 mm, microplastics (MPs) ranging between 5 mm and 1  $\mu\text{m}$  and nanoplastics being smaller than 1  $\mu\text{m}$ . If the upper size limit for MPs is widely respected in most studies, the lower limit is more variable as it depends on the sampling method which has been applied (*e.g.*, Manta trawls have a mesh size around 300  $\mu\text{m}$ ; [Hidalgo-Ruz \*et al.\*, 2012](#)). Small plastics come either from the degradation of larger parts or are directly manufactured in micrometric sizes (*e.g.* micro-bead or pellets; [Barnes \*et al.\*, 2009](#)). Especially small plastics are a matter of concern because they can be ingested by a large diversity of organisms ([GESAMP, 2015](#)) and the accumulation of MPs via the trophic web could have been demonstrated under laboratory condition ([Farrell and Nelson, 2013](#)). Thus, also humans are concerned ([Rochman \*et al.\*, 2015b](#)). MP compounds, monomers and additives, can have deleterious effects on organisms

(Lithner et al., 2011; Rochman et al., 2013b) also because they can absorb organic pollutants and heavy metals at their surface (Hirai et al., 2011; Turner and Holmes, 2015) MP have consequently been proposed as one of ten emerging issues in UNEP Year Book 2014 and pose a potential threat to human health and activities (Eerkes-Medrano et al., 2015). Compared to marine environments, knowledge on the distribution and toxicity of MPs in terrestrial environments is poor (Lambert and Wagner, 2018). The few investigations which exist reported the presence of MP at various locations from urban sites to remote inland areas (Free et al., 2014; Dris et al., 2015) and monitoring MP concentrations within these environments becomes critical. This is particularly true for freshwater systems which receive various matters from distant areas and which are closely linked to human activities (Eerkes-Medrano et al., 2015). Some of them, like reservoirs and lakes, act as a sink and accumulate MPs on their shores, surface waters and bottom sediments (Faure et al., 2015a; Ballent et al., 2016). Others, such as rivers, transport MPs from their headwaters to the coastal zone (Moore et al., 2011). Rivers are suspected to be a major source of MPs in marine environments (Lebreton et al., 2017). Together with dust emissions and depositions, they represent the major pathways for the transfer of MPs between the atmosphere, land surfaces, and aquatic environments (Dris et al., 2016; Cai et al., 2017; Dehghani et al., 2017). The Mediterranean area is particularly interesting for the study of MP dynamics between these different compartments. The Mediterranean Sea receives freshwaters from European, Asian and African watersheds. Many of them host high population densities and the Mediterranean coastline appeals as one of the most popular tourist destinations in the world (UNEP/PAM, 2015). These high anthropogenic pressures combined with an overall poor waste management capacity lead to high amount of litter releases (Schmidt et al., 2017). Its semi-enclosed nature favors litter recirculation and limits its further transfer to other ocean areas. As a consequence, the Mediterranean Sea is highly exposed to marine litter pollution (Galgani et al., 1995b, 1996, Cózar et al., 2015; Deudero and Alomar, 2015; Tubau et al., 2015; Fossi et al., 2018; Prevenios et al., 2018). Especially, MP concentrations at the surface are comparable to the ones which have been found in the accumulation zones of the large oceanic gyres (Cózar et al., 2015).

Only a few studies investigated the transfer of MPs within watershed discharging to the Mediterranean Sea (Faure *et al.*, 2015a; Schmidt *et al.*, 2018). The purpose of our study was therefore to fill this data gap. We established a seasonal monitoring of the MP transfer in two contrasting river systems of the Gulf of Lion area which are the Rhône and the Têt rivers. Both rivers are part of the French monitoring observatory MOOSE and are consequently well documented in terms of their peculiarities for the transfer of water, sediments and pollutants (*e.g.*, Dumas *et al.*, 2015; Sadaoui *et al.*, 2016). Our main objective was to better understand the variabilities of concentrations, densities and qualities (shape and polymeric composition) of MPs in both rivers in relation with their potential forcing (precipitation, flow rate, wind regimes and specific events) in order to foster further modeling of the river transfer of MPs to the Mediterranean Sea. In the case of the Têt River, we also combined our approach with a concomitant point monitoring of MPs in atmospheric deposits and in the sandy deposits along the river shore line close to its mouth, which allows at least an order of magnitude comparison of the river fluxes with the potential sources and sinks of MPs in the drainage basin (Constant *et al.*, 2017). In the case of the Rhône River, we succeeded sampling of the river during a major flood event, which is crucial for the establishment of reliable budget calculations for particulate matter transfers in rivers in general.

## I.C. Materials and Methods

### I.C.1. Sampling sites

Sample areas were situated in two contrasting watersheds discharging into the Gulf of Lion: the Rhône and the Têt watersheds. The Rhône River is 7 times longer than the Têt River, its watershed covers a surface 70 times bigger and hosts 50 times more inhabitants. Its basin composes 80% of the 125,000 km<sup>2</sup> terrestrial drainage basin of the Gulf of Lion (Sadaoui *et al.*, 2016). However, the Têt watershed is 1.5 times more densely populated and 75% of its population is concentrated in urban areas (city of Perpignan) close to the river mouth (Garcia-Esteves *et al.*, 2007). Both watersheds are mainly occupied by forest and vegetation followed by agricultural land. The Rhône

watershed is strongly antropized, with 130 hydroelectric dams on the main river course and its tributaries (Sadaoui *et al.*, 2018), and hosts an important part of the French petrochemical industry. Its river is nowadays the highest freshwater input to the Mediterranean Sea (Ludwig *et al.*, 2009) and because of elevated sediment yields in its hinterlands (Sadaoui *et al.*, 2016), it is also one of the major contributors of suspended sediments to the Mediterranean Sea. The Têt watershed has two dams and no major industrial area along its catchment. Its River is a typical Mediterranean coastal river with a long-term annual average of  $10 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  characterized by winter and summer drought ( $<3 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) interrupted by occasional flash-flood events ( $>100 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ; yearly frequency). This river was previously used as a model to study the transfer of suspended matter, associated nutrients, and pollutants from coastal rivers to the Mediterranean Sea (Durrieu de Madron *et al.*, 2000, 2009; Ludwig *et al.*, 2009; Bouloubassi *et al.*, 2012).

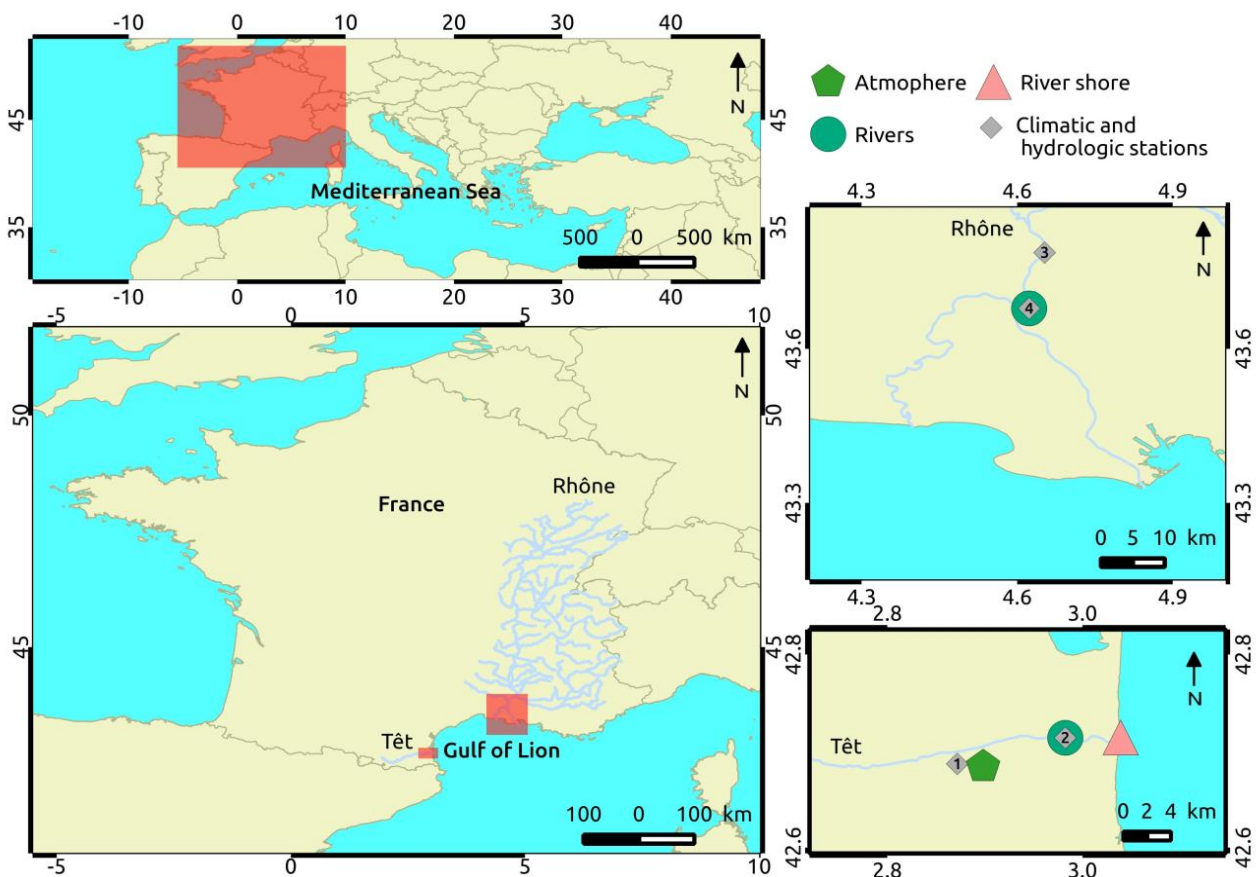


Figure 4.1. Location maps and main features of the study area. Top-left) General map of the Mediterranean Sea showing the location of the Gulf of Lion (shaded area). Bottom-left) General map of the Northwestern Mediterranean Sea showing the location of the study area on the Rhône River and the Têt River (shaded area). Top-right) Location of the water sampling area along the Rhône River. Bottom-right) Location of the water, sediment and atmospheric fallout sampling area along the Têt River. Grey numbered diamonds represent the weather station of Perpignan (1), the gauging stations of Perpignan (2) and Beaucaire (3) (Têt and the Rhône rivers, respectively) and the TSM sampling site (4) along the Rhône River.

Surface rivers were sampled in the downstream part of the Rhône River (48 km from the river mouth; 43.678973N, 4.623029E) and the Têt River (10 km from the river mouth; 42.7136938N, 2.9827452E; [Table 4.1](#) and [Fig. 4.1](#)). Sediments from river shore were taken at the Têt River mouth (42.713048 N, 3.038715 E). Atmospheric fallouts were collected at Perpignan (42.683934 N, 2.898160 E) on the roof of the laboratory in a urban area. Perpignan is the main city of the Pyrénées-Orientales department with 150,000 inhabitants. Sites in the watershed of the Têt River are affected by a NNW wind, the “Tramontane” and Arles is affected by a N wind, the “Mistral”, both prevailing and strong winds characterized by frequent  $>100 \text{ km.h}^{-1}$  gusts.

The study period was characterized by discharge conditions which are close to the average conditions in the case of the Rhône River, but not in the case of the Têt River, for which they were clearly dryer than on average. Taking the mean water discharge of the year 2016 as reference (see [Table 4.1](#)), the Rhône had an average water discharge close to its long-term mean of about  $1700 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  ([Ludwig \*et al.\*, 2009](#)), but the water discharge of the Têt was less than 40% of its long-term mean ( $10.2 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ; [Ludwig \*et al.\*, 2004](#)). This also had strong impact on the transport of total suspended sediments (TSS) in this river. On the basis of the rating curves published by [Sadaoui \*et al.\*, \(2016\)](#), it can be calculated that the average TSS flux in 2016 was probably only about 10% of the long term average in the Têt River, but about 85% of the long term average in the Rhône River.

Table 4.1. Main features of the two sampled watershed of the Gulf of Lion (NW Mediterranean Sea). \* based on daily data recorded in 2016.

<b>Watershed characteristics</b>	<b>Rhône</b>	<b>Têt</b>
Watershed area (km <sup>2</sup> )		1373
Length (km)		116
Population density (inhabitants km <sup>-2</sup> )		165
Urban and other artificial land use (%)		5,1
Agricultural land use (%)		19,3
Forest (%)		36,6
Scrub and/ or herbaceous vegetation (%)		32,8
No vegetation (%)		6,1
Wetlands (%)		0,1
<b>Water and TSM discharge*</b>	<b>Rhône</b>	<b>Têt</b>
Long-term water discharge (m s <sup>-1</sup> )		9,5
Long-term average TSM (mg L <sup>-1</sup> )		159
<b>Water and TSM discharge during sampling</b>	<b>Rhône</b>	<b>Têt</b>
Mean discharge (m s <sup>-1</sup> )		4,0
Min – max discharge (m s <sup>-1</sup> )		1 – 54
Mean TSM (mg L <sup>-1</sup> )		8
Min – max TSM (mg L <sup>-1</sup> )		2 – 70

### I.C.2. Surface water, sediment and atmospheric fallout sampling

River samples were collected using a Manta trawl (60 x 25 cm opening; 333 µm mesh) placed at the top 20 cm of the river surface for periods from 15 to 60 min. The trawl was attached to the central part of a bridge downstream. Sampled water volumes were recorded with a mechanical flowmeter (Hydro-bios; model 438 110) and vary from 32 to 500 m<sup>3</sup> (mean: 191 ± 144 m<sup>3</sup>).

Three consecutive samples were collected every month on the Têt River from December 2015 to October 2016, except during summer months (June, July and August) where only one sample was taken weekly. In total, 35 trawls were performed on the surface of the Têt River. Sampling occurred once every month on the Rhône River from October 2015 to October 2016, resulting in 13 samples. 15 additional river samples were obtained with two conical plankton nets (10 cm opening radius; 300 µm mesh) at the surface of the Rhône River. The three first samples were collected during a flood event (at 5,446 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>, 22<sup>th</sup> November 2016), due to the impossibility to use the Manta trawl in

such hydrodynamical context. The net was attached to the right side of the river and three consecutive samples were taken during 5 min. Then, once a month from February to July 2017, two conical plankton nets were simultaneously deployed at the central and the right part of the bridge during 15 min. These campaigns were performed to test small conical plankton nets for MPs sampling and spatial differences within a large river as the Rhône. Sampled water volumes filtered were smaller and vary from 5 to 18 m<sup>3</sup> (mean: 12 ± 4 m<sup>3</sup>). Back to the laboratory, trawl and nets were rinsed with a high-pressure hose to recover the particles stuck in the net.

Shore sediments of the Têt River were collected at its mouth along the first deposit line at four location spaced 30 m apart. The sampling area was delimited using a 0.5 x 0.5 m wood quadrat placed across the deposit line, which marks the dry and wet sediment, at the limit of the water line. The top first centimeter of sand was sampled with a steel trowel and sieved through a 8 mm steel sieve placed on top of a metallic funnel to avoid obstruction of the funnel by plant residues and/or large gravels. The <8 mm fraction was funneled into cleaned glass bottles. Plastics and stones retained on the sieve were kept and accounted for the >5mm fraction. This sampling strategy was repeated 8 times, from October 2015 to February 2017, at various frequencies from 16 to 139 days (mean: 71 ± 42 days), with the purpose to sample different hydrological contexts, before and after rainfall events.

Atmospheric fallouts were sampled using a vertical cylindrical container (height: 50 cm; internal diameter: 30 cm; surface: 0.71 m<sup>2</sup>) with similar dimensions to MTX containers (atmospheric sampler). The container was placed on the flat roof of the laboratory, inside a higher metallic container of 90 cm height in order to limit air movement and resuspension. The samples were collected at various frequencies, from 5 to 115 days (mean: 27 ± 25 days), before and after rainfall events. Monitoring period covered two years from October 2015 to February 2018, with one interruption between December 2015 and March 2016, leading to 28 samples.

### I.C.3. Sample treatment

Three different treatments were required on the three different vectors for MPs we analyzed (water, sediment and atmospheric fallout). Back to the laboratory, sand and organic matter were eliminated in river samples (surface water and shore sediments), while atmospheric fallout were simply filtered following the methods of Dris *et al.* (2016). Surface water samples were sieved and oxidized following the methods of Faure *et al.* (2015b). Sediment samples were sieved and plastics were separated by gravity following the widely used method of Thompson *et al.* (2004). Contamination of the samples was minimized by wearing laboratory cotton coats and using equipments made of glass or steel. Every step with an air exposure was performed under a laminar flow cabinet and beakers were covered by an aluminum foil.

River samples were transferred from the cod-end trawl collector over a stacked series of 10 mm, 5mm, 1mm and 200  $\mu\text{m}$  metal sieves. Large pieces retained by the 10mm and 5mm sieves were rinsed and plastics were placed in petri dishes whereas others materials were discarded. The contents of the sieve were emptied into glass bottles and sieves were carefully rinsed with tap water to recover most of the particles. To remove the remaining biological debris, hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) was used (modified from Faure *et al.*, 2015b). Two mL of  $\text{H}_2\text{O}_2$  (40%) were added repeatedly until most of the organic matter was digested. During the entire digestion process, beakers were heated at 50°C on a heating plate. The resulting solutions were filtered on paper Whatman filters (47mm diameter; 2  $\mu\text{m}$  porosity).

Sediment samples were dried at 50°C during one week and weighed. Samples were sieved through a column of sieves (5, 2.5, 1 mm; 500, 315, 63  $\mu\text{m}$ ) placed in a mechanical shaker. Parts <63  $\mu\text{m}$  were discarded as our equipment does not allow accurate measurements of such small particles. The protocol for MP density-based extraction from sediments provided by Thompson *et al.* (2004) was adapted to our samples: 550 mL of concentrated saline solution (density 1.2  $\text{g.mL}^{-1}$ ) were added to 500 g of sorted sand in a boiling flask and hand-stirred for two minutes. After 30 minutes the supernatant was filtered on paper Whatman filter. This extraction procedure (stirring and

decantation) was repeated until all floating particles were recovered. At least three repetitions were performed, and four repetitions were generally sufficient to reach full extraction.

Atmospheric fallouts were firstly transferred from the collector to a glass beaker. The collector was rinsed with MilliQ® water until all visible particles were recovered and then three times with 1L MilliQ® water (Dris *et al.*, 2016). The beaker content was then filtered on paper Whatman filters.

Filters were dried at 50°C overnight and then examined under a Wild Heerbrugg dissecting stereomicroscope (6 x, 12 x, 25 x and 50 x magnification). Several unused filters were treated similarly as blanks to verify that no MP was added during sample treatments. River controls were performed after the sieving step, with tap water and the concentrated saline solution for water surface and sediment shore, respectively. Atmospheric controls were carried out by rinsing the collector once more. All Controls underwent then the exact same treatment steps than samples.

Particles discriminated into 5 shape categories: fibers (including filaments and fishing line fragments), fragments (items with a three-dimensional shape), micro-beads (solid spheres), films (items with a two-dimensional shape), and foams (pieces or spheres with a spongy, soft structure). All sorted particles of each sample were finally weighted to the nearest 0.01 mg

#### **I.C.4. Analysis**

A total of 370 items was randomly selected and analyzed to determine the polymeric composition (Löder and Gerdts, 2015). 120 fibers (40 fibers per compartment) were analyzed with a FTIR microscope (FTLA2000 FTIR spectrometer ABB®). 130 fragments, 64 films, 44 foams and 12 beads from surface and river shore samples (80-85 items per sites, *i.e.* Rhône River and Têt River surface and shore sediments) were analyzed with a Frontier FTIR spectrometer (PerkinElmer®). Following background scans, a classical series of 100 scans per particle was performed. For each particle, scans were performed in wavelengths of the mid-IR, between 4000 cm<sup>-1</sup> and 700 cm<sup>-1</sup>. Essential FTIR trial version software was used for the output spectra and identification of polymers was performed by comparison with a self-collected spectrum database including: polyethylene (PE),

polypropylene (PP), polyamide (PA), polyvinyl chloride (PVC), polystyrene (PS), poly(ethylene-vinyl acetate) (PEVA), poly(ethylene terephthalate) (PET), polyester (PES), polyurethane (PUT), acrylic (A) and some non plastic materials such as cotton, wool, wood, paper, calcium carbonate, talcum powder and plant fibers (figure label: “non plastic”). Only polymers matching reference spectra for more than 70% were accepted, according to the suggestion of Thompson *et al.* (2004). The rejected items were counted as an unidentified category (figure label: “unidentified”).

### I.C.5. Data

FTIR analysis was used to correct the initial sorting and to accurately determine the true number and mass of MPs in our samples. For each shape category, an identified plastic ratio was accordingly applied. This ratio was calculated by dividing the number of true particles, with a “plastic spectra”, by the total number of sorted items and visually described as “potential plastics”. All MP contents and relative contents of shapes given in the following text, figures and tables are based on identified MPs. Mean values are provided  $\pm 1$  standard error.

Fibers in river samples were mostly found gathered to lints composed of an innumerable amount of fibers. These lints were weighed in order to estimate their number of fibers using the equations of Napper and Thompson (2016). Briefly, the mass of lints were divided by the theoretical mass of one fiber. The parameters used in this study to calculate the mass of one fiber were length (1.6 mm), diameter (22  $\mu\text{m}$ ) and density (1.16  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). Both length (mean: 1.6 mm; SD: 0.9) and diameter (mean: 22  $\mu\text{m}$ , SD: 6) were based on 60 measures using a stereo-microscope equipped with a camera (Leica®) and an image treatment software (Leica®). Density were calculated based FITR results and mean weighted density of PES (1.24  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 70%), A (1.02  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 20%), PP (0.9  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 10%). Concentrations of MPs were estimated by dividing the corrected numbers of identified plastic items and the corrected mass of identified plastic by the volume of filtered water (items and  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ; surface river), the surface (items and  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$ ; sediment shore), the weight of the dry sampled sand (items and  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; sediment shore) or the surface and the sampling interval/time/duration (items per  $\text{m}^{-2}$  per day; atmospheric fallout).

Statistical analyses were performed using R software (R Core Team, 2018, caption package “captioner”: Alathea, 2015; manuscript package “rmarkdown”: Allaire et al., 2018; graphical packages “ggpubr”: Kassambara, 2017, “scales”: Wickham, 2017, “ggsci” Xiao, 2017, and “ggrepel”: Slowikowski, 2018). As the normality of distributions was never observed (Shapiro-Wilk test), three non-parametric tests were used: the Wilcoxon-Man-Whitney test was performed to compare means of two groups, the Kruskal-Wallis test to compare means of multiple groups and the post hoc Dunn’s test to compare differences of all possible pairs and pinpoint which specific means are significantly different from the others.

## I.D.Results

### I.D.1. Rivers surface water

#### I.D.1.a. Variability of MP concentrations

Samples taken at the surface of the Rhône River with Manta trawls and conical nets did not show significant differences in MP number concentrations (Wilcoxon test, p.value = 0.24; Table 4.2 and Fig. 4.2). However, mass concentrations were significantly higher with conical nets than Manta trawls (Wilcoxon test, p.value = 0.03; Fig. 4.2). Number concentrations were significantly higher in the Têt River than in the Rhône River for samples taken with Manta trawls (Wilcoxon test, p.value = 0.05; Fig. 4.2). This was also the case for mass concentrations (Wilcoxon test, p.value <0.01; Fig. 4.2). Number and mass concentrations were not significantly different according to their position on the bridge (paired Wilcoxon test, p.value = 0.44 and p.value = 0.44 respectively).

Table 4.2. Means and ranges of MP concentrations in the surface waters of the Rhône and the Têt rivers (items m<sup>-3</sup> and mg m<sup>-3</sup> ±1 SD), on the Têt shore (items kg<sup>-1</sup> and mg kg<sup>-1</sup> ±1 SD) and in atmosphere fallout (items m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> ±1 SD).

	<b>Rhône net</b>	<b>Rhône manta</b>	<b>Têt manta</b>		
Mean	19 ± 28	12 ± 18	42 ± 18		(Items m <sup>-3</sup> )
	0.5 ± 1.0	0.1 ± 0.2	0.8 ± 0.8		(mg m <sup>-3</sup> )
Min	2.4	0.3	0.8		(Items m <sup>-3</sup> )
	0.01	0.01	0.02		(mg m <sup>-3</sup> )
Max	88	59	618		(Items m <sup>-3</sup> )
	3.9	0.6	3.4		(mg m <sup>-3</sup> )
Fiber	3,584	44,448	143,654		(Items)
Other shapes	259	853	11,151		(Items)

Number concentrations of MP range in the Rhône River from 0.3 to 58.9 with a mean of  $11.6 \pm 17.7$  items m<sup>-3</sup> when using the Manta trawl (Table 4.2 and Fig. 4.2). Mass concentration range from 0.01 to 0.3 mg m<sup>-3</sup> with a mean  $0.1 \pm 0.2$  mg m<sup>-3</sup>. With the conical plankton net, number concentrations of MP range from 2 to 88 items m<sup>-3</sup> with a mean of  $19 \pm 28$  items m<sup>-3</sup> and mass concentration vary from 0.01 to 3.9 mg m<sup>-3</sup> with a mean of  $0.5 \pm 1.0$  mg m<sup>-3</sup>.

Three consecutive replicate samplings were performed on the Têt River with a Manta trawl at nine sampling dates. Number concentrations vary within two orders of magnitude between the consecutive replicates and four orders of magnitude over the year from 0.8 to 618.5 items m<sup>-3</sup> with a mean of  $42.3 \pm 107.3$  items m<sup>-3</sup> (Table 4.2). Mass concentrations show less variability and were within the same of order of magnitude between the consecutive replicates and over the year, with values ranging from 0.02 to 3.4 mg m<sup>-3</sup> with a mean of  $0.8 \pm 0.2$  mg m<sup>-3</sup>.

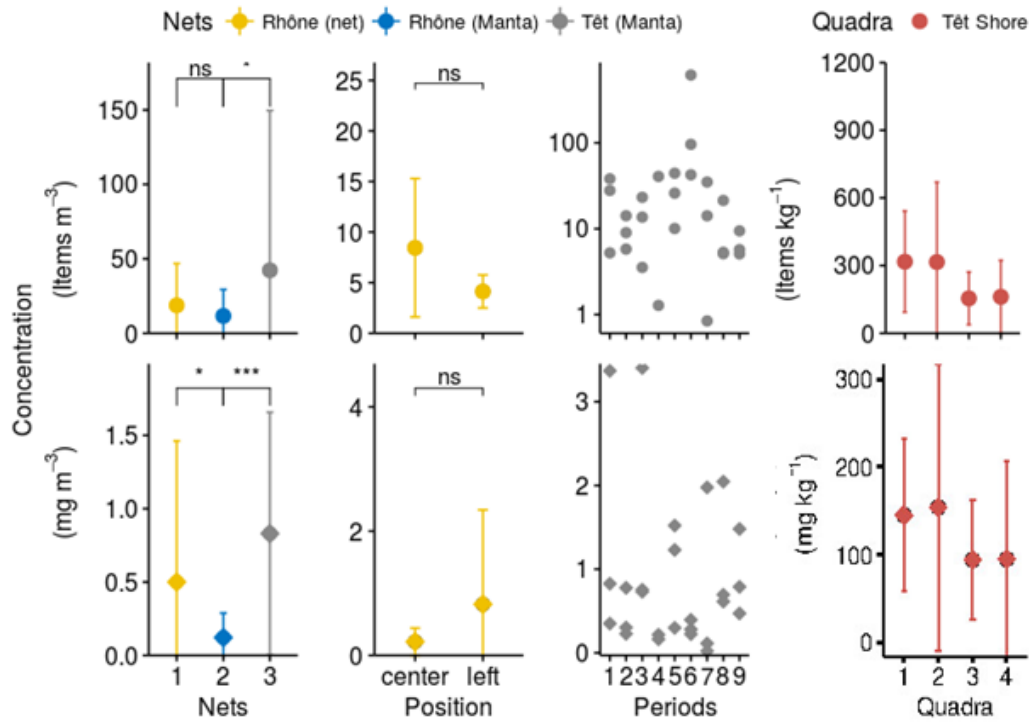


Figure 4.2. MP concentrations and mean MP concentration  $\pm 1$  SD per cubic meter of surface water (items  $m^{-3}$  and  $mg m^{-3}$ ), mean MP concentration  $\pm 1$  SD per per kg of dry shore sand (items  $kg^{-1}$  and  $mg kg^{-1}$ ) and statistical significance of differences. Left) Concentrations in the Rhône and the Têt rivers. 2<sup>nd</sup> left) Concentrations at two river position using conical nets. 3<sup>rd</sup> left) Concentrations at the Têt surface water during triplicate sampling. right) Concentrations at the four quadra along Têt River shore. ns: non significant difference (p-value  $>0.05$ ). \*: significant (p-value  $<0.05$ ). \*\*: Highly significant (p-value  $<0.01$ ). \*\*\*: very highly significant (p-value  $<0.001$ ).

### I.D.1.b. Seasonal variability and external forcings in the Rhône River

During the sampling period, daily precipitations were higher in February-March and September-October 2016 with a maximum of 41 mm at the end of February (Fig. 4.3). Flow rate did not covariate with precipitations. Lowest values around  $1,000 m^3 s^{-1}$  occurred between October 2015 and January 2016, and between July and November 2016. Between February and June 2016, the flow rate was more fluctuating from 1,500 to  $4,000 m^3 s^{-1}$  with a maximum of  $4,170 m^3 s^{-1}$  in June. Number and mass concentration did not show the same pattern along the year. Highest number concentrations occurred between the end of February and the end of May, in a rather wet period with high flow rate. The maximum number concentration was recorded at the end of May when a small rainfall event (4 mm) occurred and the flow rate increased ( $2,000 m^3 s^{-1}$ ). The maximum mass concentration was recorded at the end of October, during a higher rainfall event (16 mm) and a low flow rate ( $936 m^3 s^{-1}$ ). Lowest concentrations occurred during low (October-December 2015 and July-October 2016) and high flow rates (January and June 2016), and during wet (September-

October 2016) and dry (October 2016 - January 2016 and July-August 2016) atmospheric conditions. The minimum number and mass concentrations were measured at the end of July during a dry period with a low flow rate ( $974 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ). Taking the flow rates measured for each sampling day, Manta trawls were performed in a large range of flow rate (from 676 to  $2,526 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) but not during flood conditions. Highest number concentrations coincided with highest flow rates, which is not the case for mass concentration. Sampling occurred mostly during dry conditions and only two sampling occurred during a rainfall event  $> 2 \text{ mm}$ . The first event (4 mm) at the end of May 2016 had the highest number concentration our study period but only a medium mass concentration of the campaign. The second event (16mm) in October had one of the lowest number concentration but the highest mass concentration. In term of TSM, trawls were performed during a large range of value (from 3 to  $92 \text{ mg L}^{-1}$ ) but which remained clearly below the levels which can be observed during floods (see below). No trend is visible.

From November 2016, we switched in our sampling of the Rhône river to the use of conical nets as manta trawls cannot be applied under high discharge conditions. This allowed us to take first samples for the analysis of MP during a flood event, with a medium rainfall event of 15 mm the increase of flow rates up to  $8,260 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  and of TSM concentrations up to  $6,309 \text{ g L}^{-1}$ . Then in 2017, despite other rainfall events (between March and May 2017), flow rates decreased and oscillated between  $1,000$  and  $2,000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ . Number and mass concentration during the two first sampling dates did not show the same patterns than in the rest of our study period. Highest number concentrations occurred during the flood at a flow rate of  $5,509 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , whereas the maximum mass concentration was recorded in the beginning of February, during a dry day with a medium flow rate ( $1,582 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ). The minimum number and mass concentrations were measured in July and June respectively during a dry period and a low flow rate ( $1,077$  and  $1,025 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ). Trawls with conical nets were performed in a large range of flow rates (from 559 to  $5,509 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) but with only low and high and no intermediate values. Highest number concentrations occurred during highest flow rates, which is not the case for mass concentration. In a similar way, trawls were performed during only one rainfall

event, associated with the highest number concentrations but not with the highest mass concentrations.

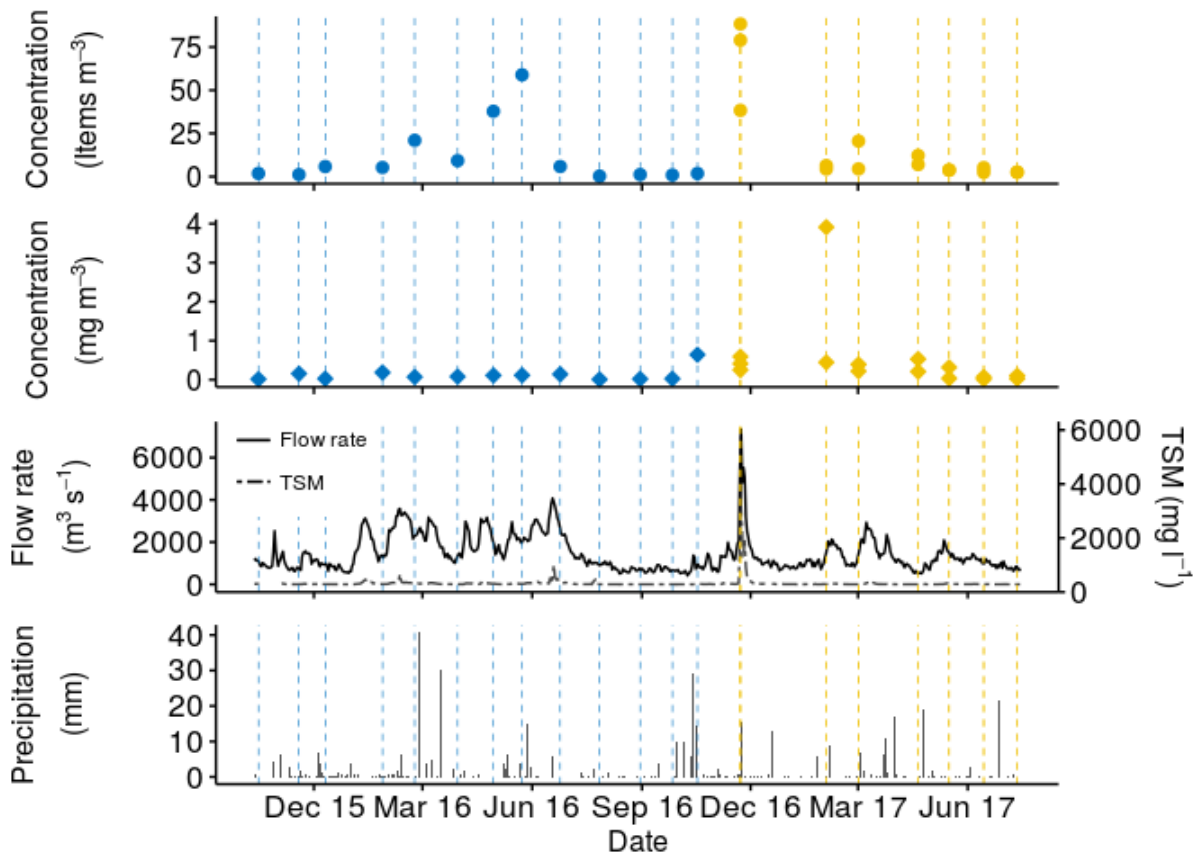


Figure 4.3. MPs concentration at the Rhône River, meteorological and hydrological conditions prevailing before and during the sampling periods within the experimental area. A) MPs number concentration (items  $m^{-3}$ ). B) MPs mass concentration ( $mg m^{-3}$ ). C) Rhône River outflow ( $m^3 s^{-1}$ ; measured at Beaucaire: 43.7877 N, 4.6529 E) data from Hydro (2018) and TSM ( $mg L^{-1}$ ; measured at Arles: 43.679019 N, 4.623012 E). D) Precipitation in mm, measured at Arles (Fig. 4.1), data from Publithèque (2018). Blue points represent Manta trawl samples and yellow points represent conical net samples.

### I.D.1.c. Têt River

The sampling period for the Têt River was characterized by only a few rainfall events upper than 10 mm (Fig. 4.4), mainly during spring and autumn and a rather dry winter and summer. Only one moderate peak flow rate occurred ( $38 m^3 s^{-1}$ ) not associated with a particular rainfall event. The highest number concentration, one order of magnitude higher than for the rest of the samples, happened in May 2016 during a dry period with a low flow rate. This high number of particles did not represent a high mass of plastic. The maximum mass concentration was found in one of the three samples of December and February. Both were sampled after a long period of low water levels without precipitation. They were peculiar since they were also very different from other samples taken the same days. The lowest number and mass concentration was measured during June 2016 during a period without precipitation and a low flow rate. With regard to flow rate measured for each sampling day, trawls were performed in a really narrow range of flow rates (from

1 to 5  $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ; Fig. 4.5). No pattern is visible for both number and mass concentration. Only three sampling dates occurred during a rainfall event upper than 4 mm, and both number and mass concentrations were neither high nor low. In a similar way, both concentrations did not show any relationships with TSM concentrations which showed low fluctuations.

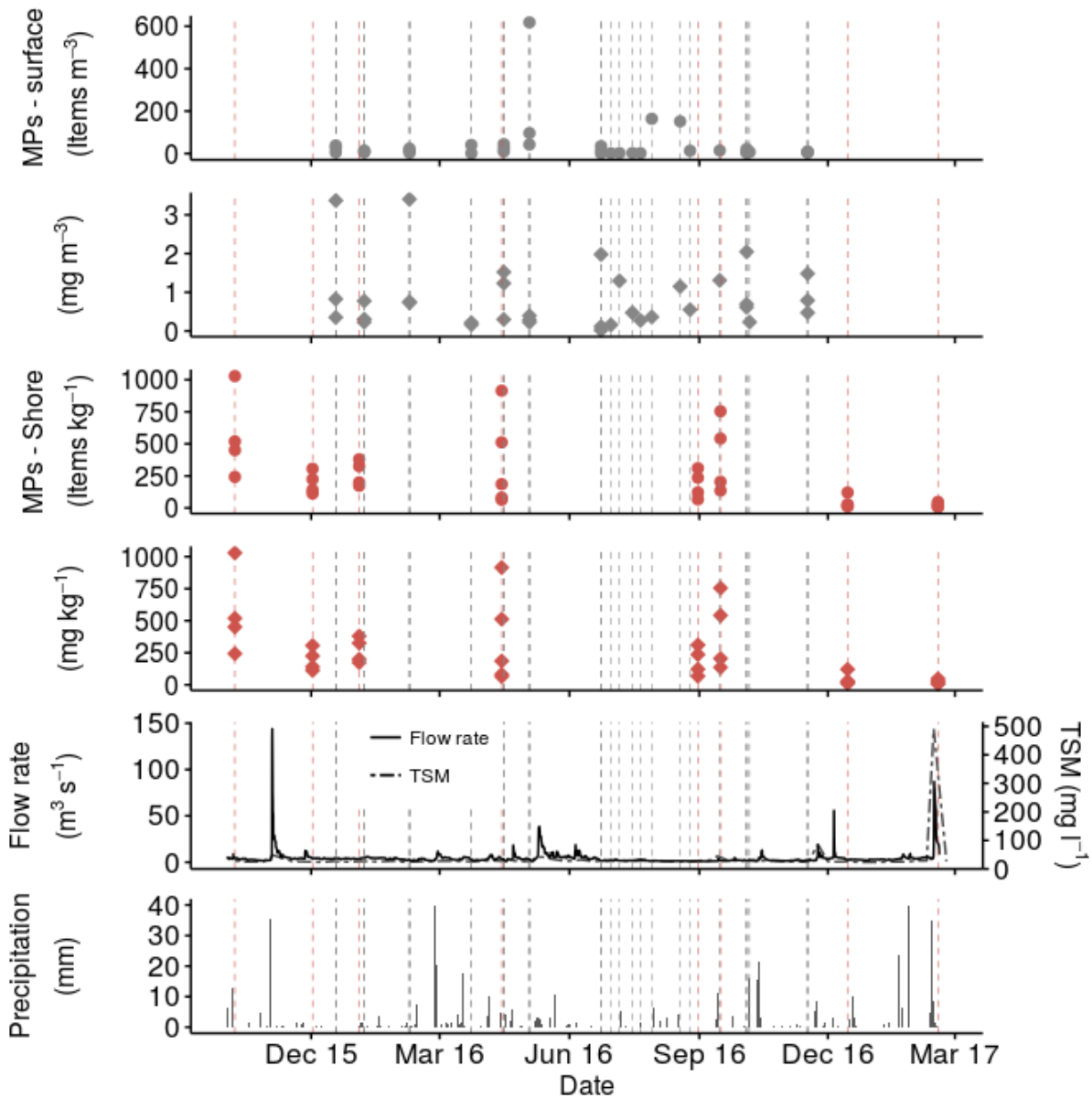


Figure 4.4. MP concentrations in surface and the shore sediments of the Têt River as well as meteorological and hydrological conditions prevailing before and during the sampling periods within the experimental area. A) MPs number concentration on the surface ( $\text{items m}^{-3}$ ). B) MPs mass concentration on the surface ( $\text{mg m}^{-3}$ ). C) MPs number concentration along the shore ( $\text{items kg}^{-1}$ ). D) MPs mass concentration along the shore ( $\text{mg kg}^{-1}$ ). E) Têt River outflow ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ; measured at Perpignan: 42.7034 N, 2.8930 E) data from Hydro (2018) and Total suspended matter ( $\text{mg L}^{-1}$ ; measured at Villongue de la Sallanque: 42.713738 N, 2.982379 E). F) Precipitation in mm, measured at Perpignan (42.6867 N, 2.87167 E), data from Publithèque (2018).

## I.D.2. Têt shore sediment

Contrary to surface waters, number and mass concentrations in the shore sediments vary in a similar way (Fig. 4.4). But spatial heterogeneity can be important and concomitant samples collected 30 m apart from each other during the same day are often highly different. This heterogeneity tends to increase with high concentrations. Concentrations of MP range from 7 to 1,029 items kg<sup>-1</sup> and from 4 to 633 mg kg<sup>-1</sup> with a mean of 258 ± 259 items kg<sup>-1</sup> and 133 ± 136 mg kg<sup>-1</sup> (Table 4.3).

Table 4.3. Means and ranges of MP concentrations in the surface waters of the Rhône and the Têt rivers (items m<sup>-3</sup> and mg m<sup>-3</sup> ± 1 SD), on the Têt shore (items kg<sup>-1</sup> and mg kg<sup>-1</sup> ± 1 SD) and in atmosphere fallout (items m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> ± 1 SD).

	Tet shore		Atmosphere fallout	
Mean	258 ± 259	(Items kg <sup>-1</sup> )	22 ± 14	(Items m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )
	133 ± 125	(mg kg <sup>-1</sup> )		
Min	7.3	(Items kg <sup>-1</sup> )	5	(Items m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )
	3.95	(mg kg <sup>-1</sup> )		
max	1,029	(Items kg <sup>-1</sup> )	65	(Items m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )
	458	(mg kg <sup>-1</sup> )		
Fiber	1,345	(Items)	926	(Items)
Other shapes	7,691	(Items)	0	(Items)

Highest concentrations were found the 8<sup>th</sup> October 2015 (1029 items kg and 633 mg kg<sup>-1</sup>) and the 16<sup>th</sup> September 2016 (755 items kg<sup>-1</sup> and 301 mg kg<sup>-1</sup>; Fig. 4.4). Both were sampled just after a small rain event (13 and 14 mm; respectively) which provoked a weak increase of the flow rate (to 9 and 4 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>). Samples taken the 31<sup>th</sup> August 2016 had lower mean concentrations than samples taken two weeks after, when the highest concentration was measured (31<sup>th</sup> August 2016: 184 ± 110 items kg<sup>-1</sup> and 94 ± 60 mg kg<sup>-1</sup>; 16<sup>th</sup> September 2016: 410 ± 291 items kg<sup>-1</sup> and 163 ± 99 mg kg<sup>-1</sup>, respectively). Samples by the end of August follow a long period of low water stage without precipitation. Lower concentrations were found throughout the study year at the quadra 3 or 4 sampling sites. Lowest mean concentrations were measured the 15<sup>th</sup> December 2016 and the 17<sup>th</sup> February 2017. Both samples were taken less than a week after an important period of rain (7 and 59 mm, respectively) which also provoked peaks in the flow rates (56 and 87 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>, respectively).

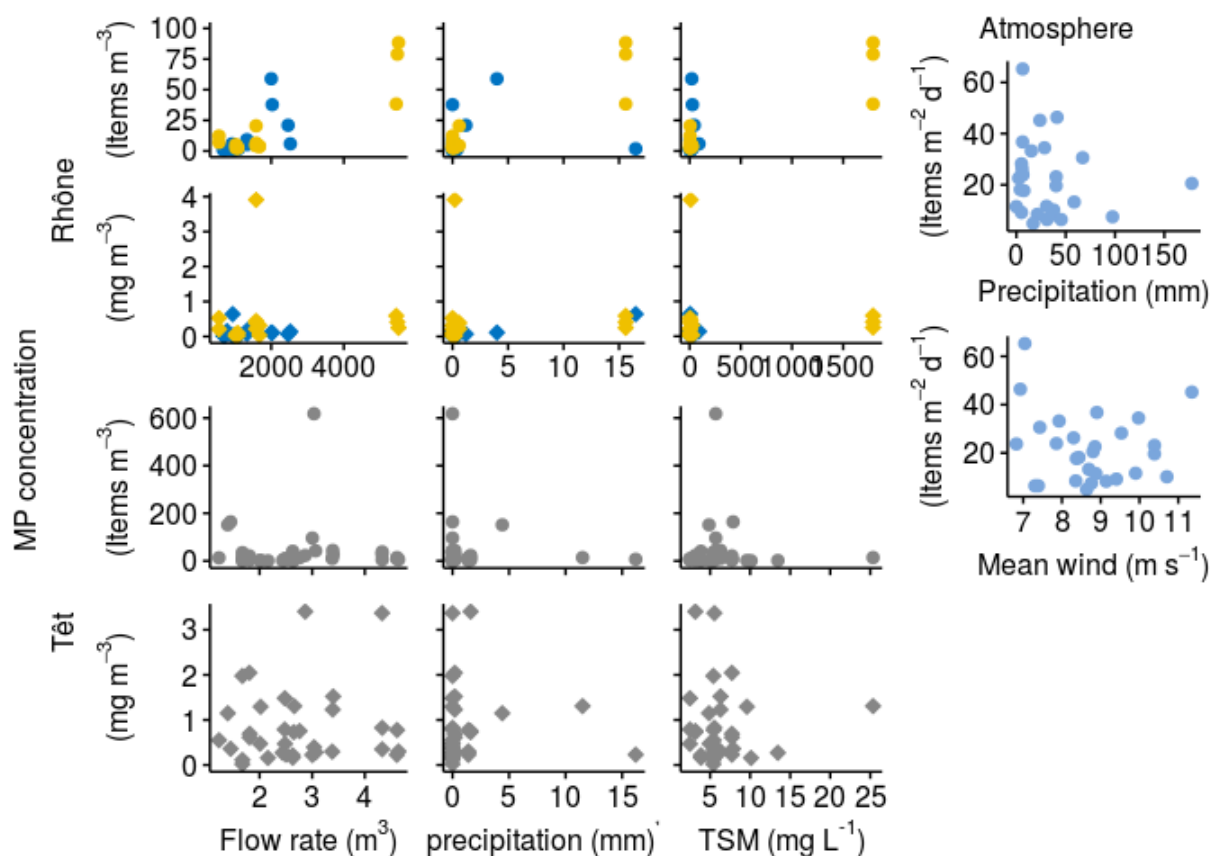


Figure 4.5. MP concentrations at the surface of the Rhône and the Têt Rivers (items  $m^{-3}$  and  $mg m^{-3}$ ) according to daily flow rates ( $m^3 s^{-1}$ ), precipitation (mm) and total suspended matter ( $mg L^{-1}$ ), and MP concentrations within atmospheric fallout (items  $m^{-2} d^{-1}$ ) according to cumulated precipitation (mm) and mean wind ( $m s^{-1}$ ) during each sampling periods.

### I.D.3. Atmospheric fallout

Concentrations of MPs in atmospheric fallout at Perpignan range from 5 to 65 Items  $m^{-2} d^{-1}$  with a mean of  $22 \pm 14$  items  $m^{-2} d^{-1}$  (Fig. 4.6; Table 4.3). During the two years sampling period (790 days), daily precipitations were low with 75% of days without rain and a mean of 4 mm of rain per event. Only 20 precipitations events surpassed 10 mm and the maximum value of 54 mm was recorded at the end of March 2017 (Fig. 4.6). Winds originated half of the time from the NNW, and 20% of the time from E, with a mean wind velocity of  $9 m s^{-1}$ . For 49 days the mean wind velocity was greater than  $15 m s^{-1}$ . MP concentrations fluctuated considerably along the sampling period, and the peak deposits of 65 items  $m^{-2} d^{-1}$  occurred in May just after a small rainfall event of 6 mm. Lowest concentration was found at the end of July 2017 after a small rainfall event of 17 mm. Only one sample could be taken which was not associated with rainfall in Avril 2017 and its concentration was small 11 items  $m^{-2} d^{-1}$ . At the maximum of cumulated rainfall during part of the

sampling period, between December 2016 and February 2017 with 178 mm, concentration was intermediate with 21 items  $m^{-2} d^{-1}$ . No patterns were found between concentrations of MPs in atmospheric fallout and cumulated rainfall, nor with mean wind velocity during the sampling period.

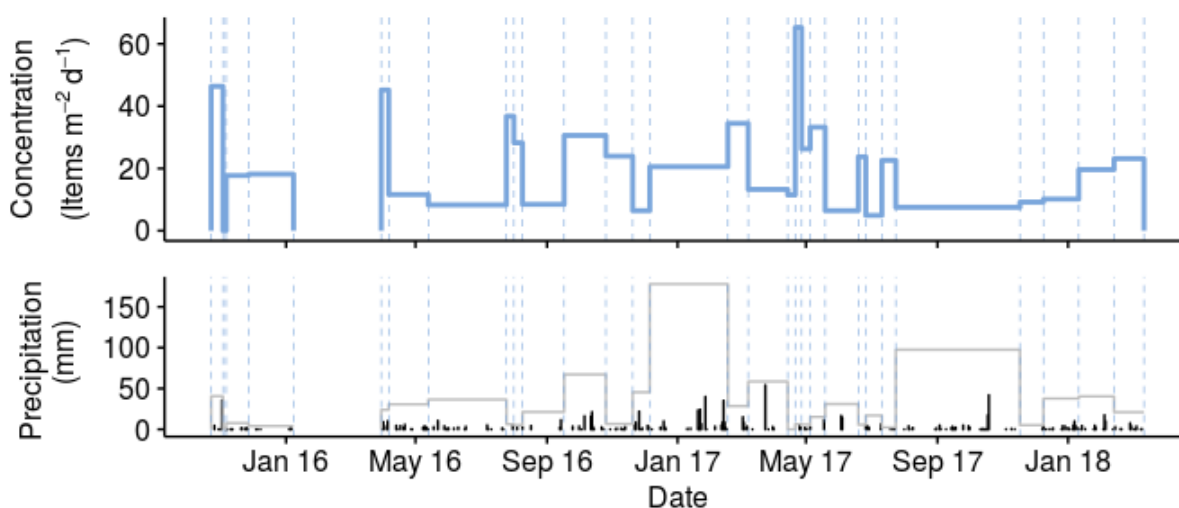


Figure 4.6. MP concentrations at Perpignan and meteorological conditions prevailing during the sampling periods within the experimental area. MP number concentrations (Top) within atmospheric fallout (items  $m^{-2} d^{-1}$ ). Daily precipitation (barplot) and cumulated precipitation at each sampling periods (line) in mm (Down), measured at Perpignan (42.6867 N, 2.87167 E; Fig. 4.1), data from Publithèque (2018).

#### I.D.4. Shape and polymers

MP shapes in surface waters of the Rhône and Têt rivers show a similar distribution pattern, but with different percentages (Fig. 4.7). Fibers were the most abundant shape (Rhône: 98.0%; Têt: 92.5%), Foams (Rhône: 0.3%; Têt: 1.2%) and films (Rhône: 0.3%; Têt: 1.1%) are less represented. Micro-beads are negligible in the Rhône River and the less represented in the Têt River (Rhône: 0.0%; Têt: 0.7%). In the shore sediments of the Têt, fragments were the most abundant (54.8%), followed by fibers (19.5%), foams (13.0%), films (7.0%) and beads (5.7%) had close percentages. Fibers were the only shape found in atmospheric fallout.

Overall, most of binocular-sorted items in surface waters (85%) and shore sediments (79%) were plastic, contrary to atmospheric fallout (40%). Fibers in rivers were mostly made of PES (63%). A, PP, and non plastic item were also found (< 15%). In river shore and atmospheric fallout most of

the fibers were non plastic (40% and 60% respectively). Such a low percentage of plastic likely relates to the difficulty in discriminating plastic fibers from cotton and plant fibers with a binocular or a dissecting stereo-microscope. Among the plastic fibers, PES, PP, PA and A were identified. Fragments and films were mostly made of plastics (fragments: Rhône 71%, Têt surface 92%, Têt shore 82%; films: Rhône 96%, Têt surface 86%, Têt shore 76%) and composed of PE and PP (Rhône - fragments: 42% PE, 16% PP - films: 56% PE, 12% PP; Têt surface - fragments: 39% PE, 33% PP - films: 41% PE, 36% PP, Têt shore - fragments: 45% PE, 23% PP - films 29% PP, 35% PP). Foams were mostly composed PS (Rhône: 73%; Têt surface: 87%; Têt shore: 50%). Sorted beads were only plastic items made of polyethylene (100%).

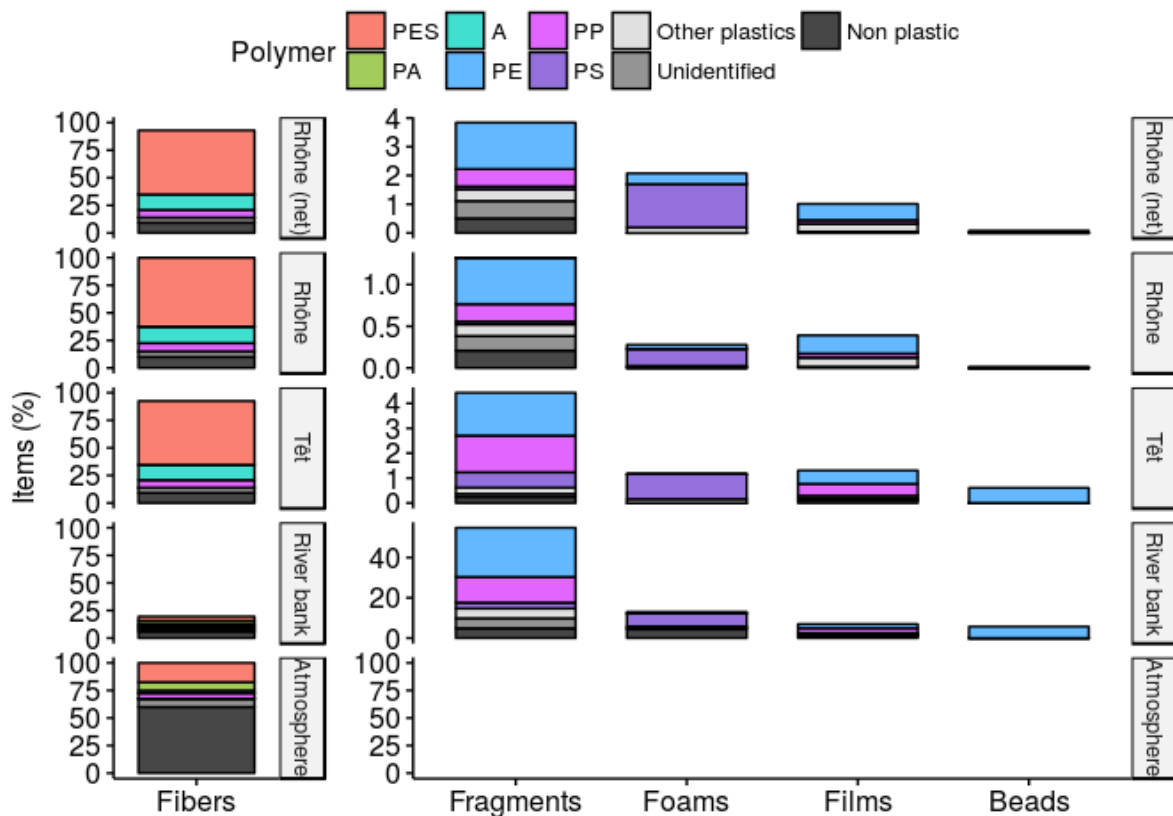


Figure 4.7. Shape distribution of MPs and synthetic organic polymer composition. Shapes: fibers, fragments, foams, films and beads. Polymers: polyethylene (PE), polypropylene (PP), polystyrene (PS), polyester (PES), polyamide (PA), acrylic (A), other plastics (polyvinyl chloride, polyethylene-vinyl acetate, polyethylene terephthalate, polyurethane), unidentified and non plastics determined after FTIR spectroscopy analysis. See details in section 2.4. Notice the difference in % scale for fibers and for beads, films, foams and fragments.

## I.E. Discussion and conclusions

### I.E.1. Average fluxes of MP in the investigated rivers

The establishment of reliable fluxes of MP from river basins to the Sea is one of the major challenges for our understanding of cycling and impacts of plastic litter in the oceans. This is particularly true in the case of the Mediterranean Sea which has been identified as a hot spot region for MP accumulation in surface waters (Cózar *et al.*, 2015) and which is strongly influenced by its surrounding drainage basins (Ludwig *et al.*, 2009). It is only very recently that a few pioneering studies proposed general modeling approaches to quantify these fluxes (Lebreton *et al.*, 2017; Schmidt *et al.*, 2017) but they are based on relatively few field observations and Mediterranean rivers are underrepresented in these studies.

A major problem for the development of general budget extrapolations is the great spatial and temporal variability of MPs concentrations in river samples, which complicates the definition of representative levels based on isolated sampling. Our results clearly confirm this variability. Only long-term monitoring which contributes to the identification of the major controls on MP fluxes in rivers can reduce uncertainties in this respect. Moreover, also methodological problems contribute to the difficulties in the determination of representative fluxes. Manta nets are frequently used for the collection of MPs in rivers, in analogy to most studies which used this method for the sampling of MP in seawater surface samples. However, manta nets cannot be deployed in rivers during flood conditions, which means that most measurements refer to low flow conditions, which are not necessarily representative for particulate material fluxes in rivers.

In our samples both for the Rhône and the Têt rivers, no clear relationships were found between MP concentration and external factors such as precipitation, flow rate, and TSM concentrations (see above). Low number and mass concentrations occur several times during the study period, with no particular patterns regarding seasonality or water discharge. There exist nevertheless a weak but significant trend towards dilution of the MP content within TSM (Fig. 4.8) in both rivers, as this is frequently also found for the riverine transport of many other particulate compounds, such as

particulate organic carbon (Ludwig and Probst, 1996). The dilution is not only visible for the Rhône River, where we could sample a wide spectrum of average TSM concentrations, but also in the Têt River, despite the narrower range of TSM concentrations. Data points for the Têt generally plot above the data points for the Rhône which is consistent with the greater MP concentrations we observed for this river compared to the Rhône.

The comparison of the data points in the figure 4.8 is also interesting as it indicates that beside the large variability of MPs for similar TSM concentrations, there is no fundamental difference between the Rhône samples obtained by manta trawls and those obtained by trawls with conical nets. This means that all data points could be used for rough extrapolations of the average MP fluxes in both rivers during the study period. When only referring to the samples which were collected during trawling with manta nets (n=13 for the Rhône and n=35 for the Têt), we obtain average MP concentrations of  $0.121 \text{ mg m}^3$  in the Rhône River and of  $0.831 \text{ mg m}^3$  in the Têt River. These are arithmetic means, but weighting them with the corresponding TSM concentrations only slightly modifies them to  $0.111 \text{ mg m}^3$  and  $0.828 \text{ mg m}^3$  for the Têt and Rhône rivers, respectively. Multiplying these values with the 2016 average water discharges and dividing them by the corresponding basin areas yields quite similar specific MP fluxes of  $61 \text{ g km}^2$  and of  $76 \text{ g km}^2$  for the Rhône and Têt river basins, respectively. However, when also including the trawls with conical nets in the Rhône in our calculation (increasing the total samples to n= 28) enhances the average TSM weighted MP concentration for the Rhône to  $0.404 \text{ mg m}^3$  and the specific MP for this river increases to  $224 \text{ g km}^2$ , *i.e.* 3-4 times the value calculated before. This clearly demonstrates that, despite the dilution of MPs during flooding, high water and TSM discharge samples cannot be ignored for the calculation of realistic MP fluxes in rivers. Our data consequently indicate that specific MP fluxes from the Rhône river basin could be significantly greater than from the Têt river basin. This might be considered as surprising, as population density is greater in the latter basin and most of this population lives in the vicinity of the coast (see above). Both factors are generally believed to enhance riverine MP transport to the sea (Jambeck, 2015; Lebreton et al., 2017).

Naturally, direct comparison of both rivers has to be done with caution since the Têt could not be sampled under flood conditions and the sampling period was clearly dryer than on average. Unless data points in the [figure 4.8](#) cannot be completed for the Têt in the range of elevated TSM concentrations, calculation of representative MP fluxes for this river remains highly speculative. However, our findings of elevated specific MP fluxes in the Rhône River could also reveal that other than anthropogenic factors could influence the MP transport in rivers too. Especially high mechanical erosion rates in the drainage could be one of the candidates for these factors. Notice that Rhône is one of the rivers with the highest specific TSM fluxes in France ([Sadaoui \*et al.\*, 2016](#)).

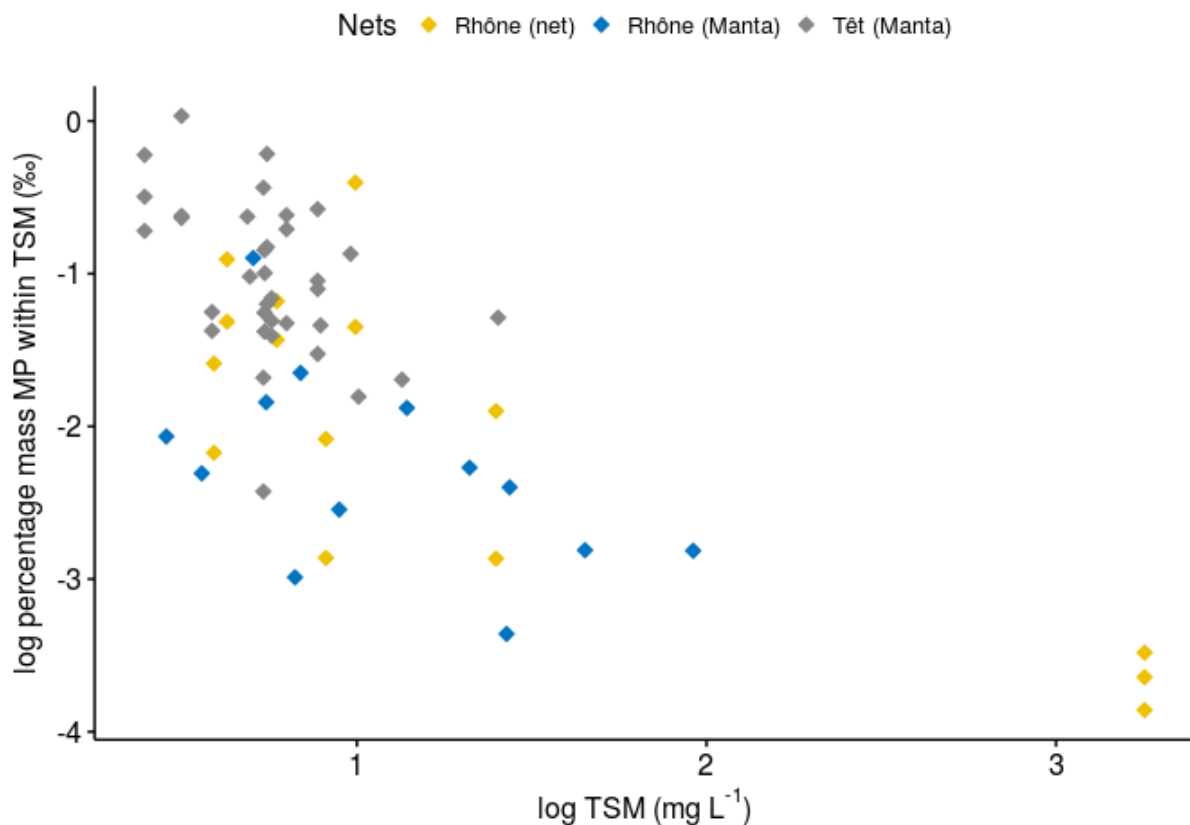


Figure 4.8. Percentages of MPs within total suspended matter (TSM) at the surface of the Rhône and the Têt Rivers (‰) according to TSM concentrations (mg L<sup>-1</sup>). The percentage is calculated by dividing MP mass concentrations (mg m<sup>-3</sup>) by TSM concentrations (mg L<sup>-1</sup>) and correspond to parts per thousand (‰).

### I.E.2. Sources and sinks of MP in the Têt river basin

Since shore sediments have been previously transported by the Têt River before entering the sea, MP levels in these sediments can be compared to the corresponding levels in riverine TSM, although direct comparison of both sediment types should be done with caution, as shore sediments

underwent grain size sorting, and they are not necessarily representative for the riverine transport in general. A rough budget calculation can start from the assumption that the average MP concentration of  $133 \text{ mg kg}^{-1}$  might be representative for the transport of the sand fraction in the riverine TSM in general. During 2016, the Têt transported about 4500 t of TSM which are on average composed by about 20% of sand (Ludwig, pers. com). This would consequently correspond to an overall MP flux of  $120 \text{ kg yr}^{-1}$ , which is close to the MP flux we calculated above on the basis of the average MP concentrations in the river TSM ( $76 \text{ g km}^{-2}$  or  $104 \text{ kg yr}^{-1}$ ). However, since most of the fibers we found in riverine TSM are absent in the shore sediments (*i.e.* have been washed to the sea before sedimentation), the average river transport should be clearly greater than deposition of MPs in the shore sediments. This mismatch can easily be explained by the fact that the study year was very dry whereas the shore sediments should be more representative for the long term transport of MPs in the Têt River. Also the comparison of our results with those from other study sites are interesting in this respect. Only few studies investigated MPs in river shore sediments (Corcoran *et al.*, 2015; Klein *et al.*, 2015). Klein *et al.*, (2015) monitored the Rhine and Main River (a tributary of the Rhine River) shores using a similar protocol to the one we performed in our study (surface samples, NaCl gravity separation, oxidation of natural debris and FTIR verification). They investigated spatial changes at larger scales ( $\sim 40 \text{ km}$ ), whereas we studied changes in a higher spatial resolution ( $90 \text{ m}$ ) at 8 sampling periods over a year. Their mass and number concentrations for MPs varied within the same range than ours (Table 4.4) although Têt watershed is far less populated than both the Rhine and Main watersheds (Rhine and Main watersheds:  $300\text{-}2900 \text{ inhabitant km}^{-2}$ , Klein *et al.*, 2015; Têt watershed:  $165 \text{ inhabitant km}^{-2}$ ; Table 4.1). No mean values were given in Klein *et al.*, (2015) but the Main and Rhine river shores seem to be more contaminated than the Têt shore. Lowest number concentrations were close to our mean and peak concentrations measured on the Têt River shore, respectively. They also found fragments and fibers as dominant compounds. Fibers did not prevail in all shore samples, as in surface waters, which indicates for fibers either a lower accumulation rate or a higher buried rate.

MPs concentration on sediment of the Têt River shore is highly variable along the year. No particular trend was observed regarding seasonality probably because rainfall events occurred independently of seasons. No clear relation is visible between MPs settled on the shore and MPs floating in the river surface. Accumulations on shore and riverine inputs are related to each other, but this link is complex to understand and required high temporal resolution or at least to sample within a large range of flow rate, which are both impossible with standard Manta trawls. Nevertheless, some trends seem to appear. MP concentrations are higher after dry periods and just after rainfall events with no increase of flow rate. A stable height of the river is probably needed for accumulated MPs at the sediment and water interface. Precipitation may increase this accumulation by either leach MPs from upper part of the shore to the lower and/or increase MPs concentration in the river. Conversely, samples following peaks of flow rate have lower concentrations. An increase of flow rate lead to an increase of the river height and may either carry MPs on the upper part of the shore or take them back to the river. This process is complex and dependent of the peaks of precipitations and flow rate frequencies. Thus, small precipitations could be as important as bigger if occurring after a long dry period. At contrario, a big rainfall event (or increase of flow rate) occurring after several consecutive events could have only a few MPs to carry.

Contrary to river shore sediments, which can be considered as a (temporary) sink for MPs, atmospheric fallout represents a potential source of MPs in rivers. MPs from atmospheric fallout in urban areas can enter in the aquatic environment through surface and waste waters during rainfall events or directly by wind transport. In our samples, MP concentrations in atmospheric fallout did not show any relation with neither total precipitation nor mean wind velocity during the sampling periods. MPs concentrations were highly variable along the years with alternations of low and high concentrations and periods of more stable concentration. No seasonality was visible and neither highest nor lowest concentration occurred at specific periods. Dris et al. (2016) also found no correlation with precipitations. The importance of atmospheric fallout as potential source of MPs in rivers is difficult to quantify. Dris et al. (2016) estimated that at the scale of the Parisian

agglomeration (2500 km<sup>2</sup>) between 3 and 10 tons of MPs could originate annually from the atmosphere. Using the same equation and applying the parameters we found in this study (length: 2 mm; diameter: 20 µm; density: 1.2 mg cm<sup>-3</sup>), we can estimate that between 70 and 276 kg of MPs might fall out in the urban area of the Têt watershed (69 km<sup>2</sup>). This is comparable or even greater than MP transport in the river surface waters (see above). However, waste water treatment plants (WWTP) can significantly reduce MPs in wastewaters (up to 98%; Murphy et al., 2016) and only a small fraction of this flux might really reach the river. But it also demonstrates that even if the treated effluent flowing into rivers or seas contain only 2% of MPs which entered the WWTPs, these fluxes are not necessarily negligible. Synthetic fibers have been also found in sewage sludges which were used for agricultural fertilization (Zubris and Richards, 2005). This latter source can consequently release back to the environment MPs from atmospheric origins.

As for river shore, MPs in atmospheric fallouts at other sites were poorly investigated. Dris et al. (2016) studied total atmospheric fallout for urban and a sub-urban sites of the Great Paris. They were among the first authors to point out this compartment as a potential source of MP contamination of continental and marine environments. Cai et al. (2017) investigated atmospheric fallout at three urban sites in China. Concentrations of MPs were similar with 15 and 32 items m<sup>-2</sup> day<sup>-1</sup> in Paris and 31 to 43 items m<sup>-2</sup> day<sup>-1</sup> in Dongguan city. Both studies found fibers as the main particle shape with only around ¼ of them which are made of plastics. This is consistent with our findings. Atmospheric MPs could originate from footwear and textile industry, degradation of bigger plastic and from incineration of waste (Napper and Thompson, 2016; Cai et al. 2017).

### **I.E.3. Comparison with other European watersheds.**

MPs sampling methods, and in particular treatment of samples, vary substantially between the different studies on MPs (Hidalgo-Ruz et al., 2012). For European studies on MPs in river surface waters, samples were generally taken with nets with meshes between 80 and 800 µm, including Manta trawl, stationary conical driftnets and plankton nets, as well as other devices such as glass jars, niskin bottles, continuous centrifugation system and motor water pumps (Lechner et al., 2014;

Dris et al., 2015; Faure et al., 2015b; Mani et al., 2015; Leslie et al., 2016; Rodrigues et al., 2018; Schmidt et al., 2018). All studies sort MPs visually with a stereo-microscope. Results are consequently highly dependent on observer abilities. Accordingly, the comparison between studies is difficult and only studies using a similar sampling device (net with mesh of >300 µm) were discussed in the following. MP concentrations found in the surface waters of our study rivers varied within the range of MP concentrations measured nowadays across Europe (Table 4.4).

Table 4.4. Microplastics concentrations observed at the river surfaces and on the shores of European watersheds, and within atmospheric fallout worldwide. ND: no data.

Sites	Samples	Size range (mm)	Concentration	Reference
			(Items m <sup>-3</sup> )	
<b>Surface</b>				
Danube, Vienna (Austria)	1700		0.31 ± 4.66	[147] Lechner et al. (2014)
Rhine	31	0.3-5	5 ± 4.96	[22] Mani et al. (2015)
Seine, Paris (France)	3	0.3-5	0.35	[0.45] Dris et al (2015)
Rhône, Chancy (switzerland)	5	0.3-5	0.29 ± 0.08	Faure et al. (2015)
Rhône, Arles (France)	8	0.8-5	0.19	[0.46] Schmidt et al. (2018)
Rhône, Arles (France)	15	0.3-5	19 ± 28	[88] This study (net)
Rhône, Arles (France)	13	0.3-5	12 ± 18	[59] This study (manta)
Têt, Villongue de la Sallanque (France)	35	0.3-5	42 ± 107	[618] This study
			(Items kg <sup>-1</sup> )	
<b>Shore</b>				
Rhine	12	0.063-5	ND	[3763] Klein et al (2015)
Main	2	0.063-5	ND	[1368] Klein et al (2015)
Têt, Canet-en-Roussillon (France)	33	0.063-5	258 ± 259	[1,029] This study
			(Item m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	
<b>Atmospheric fallout</b>				
Donggun city (China)	9	>0.1	228 ± 43	[313] Cai et al. (2017)
Paris (France)	24	>0.1	110 ± 96	[355] Dris et al. (2016)
Paris (France)	24	>0.1	53 ± 38	[114] Dris et al. (2016)
Perpignan (France)	28	0.063-5	22 ± 14	[65] This study

However, all studies have lower mean concentrations we found in our study, probably due to fiber inclusions. Fibers account only for 2.5% in the Rhine River (Mani et al., 2015) and for 10% in the Rhône River at Chancy (Faure et al., 2015b). Dris et al. (2015) and Lechner et al. (2014), who studied respectively the Seine and the Danube rivers, did not mention any fiber percentages. Fibers were also excluded by Schmidt et al. (2018) in their study on the Rhône River at Arles. Mean MP concentrations without fibers (Rhône net: 1.4 ± 1.1; Rhône Manta: 0.3 ± 0.2; Têt Manta: 1.8 ± 1.3)

were close to those found in the Danube (Lechner et al., 2014), Seine (Dris et al., 2015) and Rhône rivers (Faure et al., 2015b; Schmidt et al., 2018), but lower than those measured in the Rhine River (Mani et al., 2015). When we exclude fibers, the three studies performed with a Manta trawl on the Rhône River (Faure et al., 2015b; Schmidt et al., 2018; this study) show very close mean concentration. The highest concentration of MPs (147 items m<sup>-3</sup>) was measured by Lechner et al., (2014) in the Danube River. They were in the same order of magnitude as ours (618 items m<sup>-3</sup>). Lechner et al., (2014) related this event to losses at a plastic factory during a heavy rainfall event, whereas no specific factor was identified in this study.

# **Chapitre 5**

# **Le devenir des MP en zone côtière du GdL**

---



# **I. Compartiment “surface” : les MP flottants**

## **Contributeurs**

- *Terrain : Mel Constant, Jennifer Sola, Christophe Menniti, Jacques Denis, François Bourrin, l'équipe du Thétys II.*
- *Laboratoire : Mel Constant, Jennifer Sola.*
- *Analyse IRTF : Mel Constant, Anna Sànchez Vidal, Miquel Canals.*
- *Rédaction : Mel Constant, Philippe Kerhervé, Serge Heussner.*

## **Préambule**

*Cette section du chapitre “compartiment marin” présente et discute les résultats des observations dans le compartiment “surface”. Il est rédigé sous la forme d’un article scientifique, et devrait être soumis rapidement à une revue scientifique sous le titre : “Floating microplastics in front of two rivers discharging into the Northwestern Mediterranean Sea”.*

*N.B. : Une fois publié l'article pourra être téléchargé via ce lien : [https://www.researchgate.net/profile/Mel\\_Constant/research](https://www.researchgate.net/profile/Mel_Constant/research)*

## **Résumé**

*La mer méditerranée est l'une des zones où la contamination par les microplastiques (MP) a été particulièrement étudiée. Cependant, seules quelques études ont été réalisées à des petites échelles spatiales et temporelles en zones côtières. Pour combler ce manque, les MP (< 5 mm) ont été collectés devant l'embouchure de deux fleuves très différents : le Rhône, la plus importante source d'eau douce et de sédiments en méditerranée, et un petit fleuve côtier typique de la méditerranée, la Têt. Plusieurs transects jointifs ont été effectués à l'aide d'un filet manta (>300 µm), à différentes saisons devant le Rhône et tous les mois devant la Têt. Après l'élimination de la matière organique, les MP ont été triés sous une loupe binoculaire. Les résultats montrent de forte variabilité des*

concentrations en MP, même à petite échelle. En effet, les concentrations varient entre 0,02 et 2,77 MP m<sup>-3</sup> devant la Têt et entre 0,07 et 0,37. MP m<sup>-3</sup> devant le Rhône. Les concentrations peuvent changer d'un facteur 10 entre deux jours consécutifs pour un même transect et d'un facteur 4 entre deux filets consécutifs le même jour. Les fibres sont les formes les plus abondantes (>50%), suivies par les fragments (~30 %). Les mousses et les films sont moins représentées (< 10%). Les analyses IRTF indiquent que les fibres sont principalement en polyestère (PES), les fragments et les films sont en polyéthylène (PE) et polypropylène (PP), alors que les mousses sont essentiellement des polystyrènes (PS). La présence occasionnelle d'amas composés de centaines de fibres peut en partie expliquer les fortes différences observées à petite échelle, tout comme les changements de débit des fleuves. Ces multitudes d'observations de MP dans l'environnement côtier du NO de la Méditerranée soulignent la nécessité de réaliser des répliquats pour obtenir une meilleure vision de la distribution spatiale et temporelle de ces polluants.

## I.A.Introduction

Marine litter research began in the late 1960s with observations of plastic ingestion by birds (Kenyon and Kridler, 1969). Over the last few decades their economic, social and environmental issues had been extensively reported (Ryan, 2015). Today, marine litter is ubiquitous within waters and sediments of every oceans (Eriksen et al., 2014; Galgani et al., 2015), contaminating both coastline and open oceans (Moore et al., 2001; Pedrotti et al., 2016), highly populated and pristine areas such as the northernmost and the southernmost part of earth or unoccupied islands (Eriksson et al., 2013; Pedrotti et al., 2016; Bergmann et al., 2017; Cózar et al., 2017; Lavers and Bond, 2017).

Among marine litter, plastics are often the most abundant items (*e.g.*, more than 70% of items for Suaria and Aliani, 2014). They enter in marine ecosystems via terrestrial or marine human activities (Horton et al., 2017). There, they can stay at the surface, stranded on beaches, be ingested by marine fauna, sink through the water column and reach the sea floor (*e.g.* Kenyon and Kridler, 1969; Moore et al., 2001; Hidalgo-Ruz and Thiel, 2013; Reisser et al., 2015; Bergmann et al., 2017). Marine litter threatens marine fauna through their ingestion and strangulation (Kenyon and Kridler, 1969; Laist, 1997). They may also adsorb pollutants and transport invasive species (Teuten et al., 2007; Miralles et al., 2018). Those threats increase with the decrease of particle size due to the increase of the surface area to volume ratio (Andrady, 2017). In addition, remediation is also more difficult with lowest sizes (GESAMP, 2015). These small size particles, called microplastics (MPs; <5 mm), can be ingested by small organisms, extending the problem to a large part of the marine trophic network (Setälä et al., 2014). In addition, possibility of trophic transfer had been demonstrated in laboratory conditions (Farrell and Nelson, 2013).

Quantification of floating MPs had been made with several different sampling and laboratory methods (Hidalgo-Ruz et al., 2012). If results have to be considered with caution, some global patterns arose. At the surface of oceans, MPs accumulate, with marine litter, in five greats accumulation zones within the five ocean gyres, *i.e.*, North and South Pacific, North and South

Atlantic and Indian (Lebreton *et al.*, 2012). Some coastal areas and semi-enclosed sea, with highly populated coastline or weak waste management, are also highly affected (Eriksen *et al.*, 2014). The Mediterranean sea had even been proposed as the sixth great accumulation zone for marine litter (Cózar *et al.*, 2015). Its semi-enclosed nature, with surface inflow, bottom outflow and short water residence time, render the effects of external forces rapidly visible (Durrieu de Madron *et al.*, 2011). This is particularly matter of concern because its rich ecosystems are exposed to high anthropogenic pressures. Indeed, the coast is the world's leading tourist destination and densely populated (132 million people along 26,000 km) with busy shipping routes. This may explain that marine litter accumulate with densities as important as within the great accumulation zones in the oceanic gyres (Cózar *et al.*, 2015).

The Northwestern part of Mediterranean Sea had been sampled for floating MPs several times (Collignon *et al.*, 2012, 2014; Faure *et al.*, 2015; Pedrotti *et al.*, 2016; Schmidt *et al.*, 2018). However, only a few investigations have been conducted at small spatial and temporal scales in coastal areas. To overcome this gap, MPs (<5 mm) were collected off the mouths of two markedly different rivers discharging into the Northwestern Mediterranean Sea: the Rhône River, the largest continental inflow to the Mediterranean Sea, and the Têt River, a small typical Mediterranean river. The first objective of our study was to provide quantitative (density) and qualitative (shape and polymer composition) data about the occurrence and properties of MPs, in the 5 mm - 330 µm size range, floating in the Northwestern Mediterranean Sea. The second objective was to examine the potential patterns related to external forcing such as precipitation, river flow rate and total suspended matter (TSM), surging, wind regimes and specific events on the distribution of floating MPs.

## I.B. Materials and Method

### I.B.1. Study area

The Gulf of Lion, situated in the NW Mediterranean Sea, covers a 11,000 km<sup>2</sup> surface from Cap Croisette in the northeast to Cap Creus in the southwest (Fig. 5.I.1). This crescent-shaped passive

margin is characterized by large supplies of freshwater, sediments, nutrients and contaminants mostly from the Rhône River (Durrieu de Madron *et al.*, 2000, 2009; Ludwig *et al.*, 2009; Bouloubassi *et al.*, 2012). On average, the Rhône River discharge 80 to 95% of the total particulate matter inputs to the gulf (Bourrin and Madron, 2006; Sadaoui *et al.*, 2016). At present, it is also the highest freshwater input to the Mediterranean Sea with a mean annual flow rate of  $1700 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  and yearly floods higher than  $5000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  (Ludwig *et al.*, 2009; Maillet *et al.*, 2006). Suspended sediments at sea are mainly carried by the Northern Current and generally follow a south-southwest direction as far as the southwestern end of the gulf (Arnau *et al.*, 2004) but several along shore drift currents are identified along the gulf, and some are opposed to the main current (*i.e.*, north direction; Brunel *et al.*, 2014). The remaining 5-20% of particulate matter inputs to the gulf originate from several small coastal rivers, as the Têt River. In some particular years with frequent flash-floods, this percentage can increase up to 90% and 27% of the monthly and yearly sediment discharge, respectively. These coastal rivers are characterized by small watersheds ( $< 5,000 \text{ km}^2$ ) and discharge also freshwater, sediments and contaminants along the central and western part of the gulf (Sadaoui *et al.*, 2016). Their discharge regimes are highly variable and governed by episodic flood events. The Têt River is a typical Mediterranean coastal river with a long-term annual average discharge of  $10 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  and long periods of low-water stages ( $< 3 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) interrupted by yearly flash-flood events ( $> 100 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) peaking at  $1,800 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  (Serrat *et al.*, 2001). This river was previously used as a model to study the transfer of suspended matter, associated nutrients, and pollutants to the Mediterranean Sea (Garcia-Esteves *et al.*, 2007; Dumas *et al.*, 2015; Reoyo-Prats *et al.*, 2017).

Sea surface samples were taken close to the mouth of two markedly different rivers, the Rhône and the Têt rivers. With a  $125,000 \text{ km}^2$  basin, representing 80% of the terrestrial drainage basin of the Gulf of Lions, the Rhône River covers a surface 70 times larger than the Têt River (Sadaoui *et al.*, 2016). The first one host also 50 times more inhabitants than the second one but is 1.5 times less densely populated. Both watershed are similarly occupied, with mostly forest and vegetation followed by agricultural land. Urban area represents 4% of both watershed, but the Rhône River

host an important part of the french petrochemical industry. The Rhône River and its tributaries host 130 hydroelectric dams for only two along the Têt River (Sadaoui *et al.*, 2018). The northern “Mistral” and north-Northwestern “Tramontane” wind are affecting the Rhône River and the Têt River, respectively. Both are strong, persistent and dry winds with gusts often exceeding 100 km h<sup>-1</sup>. The Têt River is also affected by eastern sea storms associated to humid winds and precipitations (Sanchez-Vidal *et al.*, 2012).

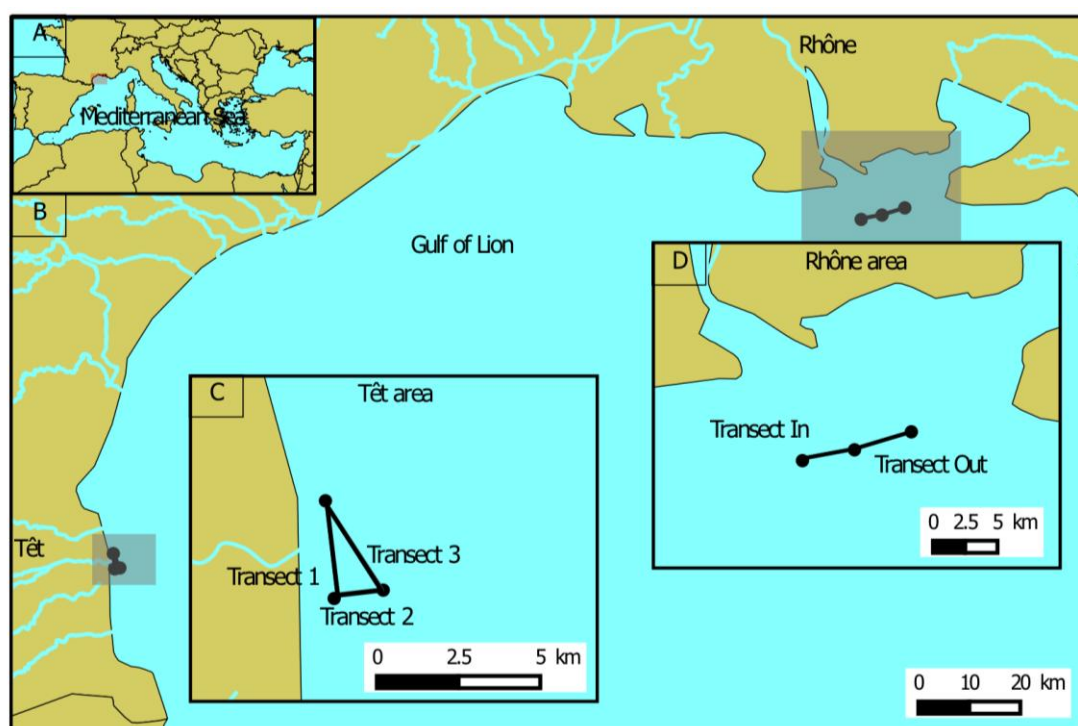


Figure 5.I.1. Map of sampling sites. A: Mediterranean Sea; B: Gulf of Lion; C: Têt area; D: Rhône area. Grey rectangles represent zoom box B, C and D.

### I.B.2. Sampling

Between December 2015 and February 2017, 36 samples were obtained in the Têt area on board of a small school boat. A triangle of 3 transects close to the river mouth was performed on a monthly basis (Fig. 5.I.1). Transect “1” is parallel to the coastline and cross the Têt river plume, transect “3” is perpendicular to the coastline and cross the main current, transect “2” completes the triangle. Additionally, 21 other trawls were carried out on board of the research vessel *Tethys II* in December 2015, January and April 2016. With the same vessel, a total of 14 samples were taken in 2016 at different seasons in the Rhône area. Two transects of the same length were performed at the sea

surface close to the river mouth. Transect “In” was adapted to cross the Rhône river plume, and the transect “Out” was performed just on the east-side out of the plume.

Transects were carried out using a manta trawl (60 x 25 cm opening; 333 µm mesh) towed at the top 20 cm of the sea surface at 2 knots for 30 min-1h. Filtered sea-water volumes were recorded with a mechanical flowmeter (Hydro-bios; model 438 110). Once on board, the trawl was rinsed, the content of the collector was emptied over a 200 µm metal sieve and then transferred to glass bottles.

### I.B.3. Preparation of samples

Contamination of the samples was minimized by wearing laboratory cotton coats and using equipment made of glass or steel. Every step with an air exposure was performed under a laminar flow cabinet and beakers were covered by an aluminum foil. Several contamination control filters were performed following the same process hereinbelow with tap water. Collected materials from the cod end trawl collector were transferred over a stacked series of 10 mm, 5mm, 1mm and 200 µm metal sieves. Large biological debris were removed manually and remaining particles were oxidize using hydrogen peroxide H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (modified from [Avio et al., 2015](#)). Two mL of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 40% were added repeatedly until most of the organic matter was digested. During the entire digestion process, beakers were heated at 50°C on a heating plate. The resulting solutions were filtered on paper filters (Whatman, 47 mm diameter, 2 µm porosity) and dried at 50°C overnight. Filters were examined under a Wild Heerbrugg dissecting stereo-microscope (25 x and 50 x magnification). Particles were separated into 5 shape categories:

- fibers (including filaments and fishing line fragments),
- fragments (items with a three-dimensional shape),
- micro-beads (solid spheres),
- films (items with a two-dimensional shape),
- foams (pieces or spheres with a spongy, soft structure).

The whole sorted particles of each sample was finally weighted to the nearest 0.01 mg.

#### **I.B.4. Polymer identification**

40 fibers (Rhône area: 15; Têt area: 25) as well as 79 suspected MPs (Rhône area: 19; Têt area: 60) of other shape category were randomly selected to determine their plastic nature. Suspected MPs were analyzed with a Perkin Elmer Frontier FTIR spectrometer, and fibers, due to their small volumes, were analyzed with a microscope IR-Plan Spectra Tech coupled to a Bomem ABB FTLA FTIR spectrometer.

The identification of each polymer was performed by comparison with a self-collected spectrum database including polyethylene (PE), polypropylene (PP), polyamide (PA), polyvinyl chloride (PVC), polystyrene (PS), poly(ethylene-vinyl acetate) (PEVA), poly(ethylene terephthalate) (PET), polyester (PES), polyurethane (PUT), acrylic (A) and some non plastic materials such as cotton, wool, wood, paper, calcium carbonate, talcum powder and plant fibers. Only polymers reaching at least 70% of similarity with reference spectra were accepted, according to the suggestion of Thompson et al. (2004). The rejected items were counted in the unidentified category.

#### **I.B.5. Data analysis**

Overestimation due to laboratory contamination was corrected by subtracting amounts of suspected MPs recorded on control filters ( $5 \pm 2$  fibers per control). Then, overestimation due to false-positive, *i.e.* non plastic particles incorrectly sorted as MPs, was removed using FTIR analysis, in order to correct the initial sorting and accurately determine true MPs in our samples. For each shape category, an identified plastic ratio was accordingly applied. This ratio was calculated by dividing the number of true particles, with a “plastic spectra”, by the total number of sorted items and visually described as “potential plastics”. All MP contents and relative contents of shapes given in the following text, figures and tables are based on identified MPs. Mean values are provided  $\pm 1$  standard error. Finally, concentrations of MPs were estimated by dividing the corrected numbers of identified plastic items and their weight by the sampled water volumes (items and mg per  $\text{m}^{-3}$ ) or

the surface (items and mg per km<sup>-2</sup>). Statistical analyses were performed using R software (R Core Team, 2018, caption package “captioner”: Alathea, 2015; manuscript package “rmarkdown”: Allaire et al., 2018; graphical packages “ggpubr”: Kassambara, 2017, “scales”: Wickham, 2017, “ggsci” Xiao, 2017, and “ggrepel”: Slowikowski, 2018). As normality of distributions was never observed (Shapiro-Wilk test), three non-parametric tests were used: the Wilcoxon-Man-Whitney test to compare means of two groups, the Kruskal-Wallis test to compare variances with one factor and the post hoc Dunn’s test to compare differences of all possible pairs and pinpoint which specific means are significantly different from the others.

## I.C.Results

### I.C.1. Distribution

MPs were found within every water surface samples, with a total of 1,634 and 5,806 particles within the 9,354 and 17,337 m<sup>3</sup> of sea water filtered in the Rhône and the Têt area, respectively (Table 5.I.1). After FTIR analysis, it appeared that about 3/4 suspected MPs were really plastics (Rhône area: 70 %; Têt area: 71 %).

Table 5.I.1. Mean and range of MP number concentrations (items m<sup>-3</sup> and items km<sup>-2</sup> ±1 SD) and mass concentrations (mg m<sup>-3</sup> and mg km<sup>-2</sup> ±1 SD) collected within the two sites.

	Rhône		Têt		Unity
Mean	0.16	± 0.09	0.31	± 0.40	(Items m <sup>-3</sup> )
	32,757	± 18,509	61,777	± 80,611	(Items km <sup>-2</sup> )
	0.02	± 0.03	0.05	± 0.10	(mg m <sup>-3</sup> )
	3.76	± 5.62	10.55	± 20.50	(mg km <sup>-2</sup> )
Min	0.07		0.02		(Items m <sup>-3</sup> )
	13,360		4,943		(Items km <sup>-2</sup> )
	0.00033		0.00023		(mg m <sup>-3</sup> )
	0.07		0.05		(mg km <sup>-2</sup> )
Max	0.37		2.77		(Items m <sup>-3</sup> )
	73,778		553,679		(Items km <sup>-2</sup> )
	0.10		0.56		(mg m <sup>-3</sup> )
	19.73		112.97		(mg km <sup>-2</sup> )
Total fiber	583		1,955		(Items)
Total other shapes	563		2,142		(Items)

Adjusted number concentrations ranged from 0.07 to 0.37 items  $m^{-3}$  with a mean of  $0.16 \pm 0.09$  items  $m^{-3}$  for the Rhône area and from 0.02 to 2.77 items  $m^{-3}$  for the Têt area with a mean of  $0.31 \pm 0.40$  items  $m^{-3}$ . These two mean values are not significantly different (Wilcoxon test; p-value = 0.10; [Fig. 5.I.2 A](#) and [Table 5.I.1](#)).

Adjusted mass concentrations ranged from 0.00033 to 0.10  $mg m^{-3}$  with a mean of  $0.02 \pm 0.03$   $mg m^{-3}$  for the Rhône area and from 0.00023 to 0.56  $mg m^{-3}$  for the Têt area with a mean of  $0.05 \pm 0.10$   $mg m^{-3}$ . Again, these mean values were not significantly different (Wilcoxon test; p-value = 0.16; [Fig. 5.I.2 D](#) and [Table 5.I.1](#)).

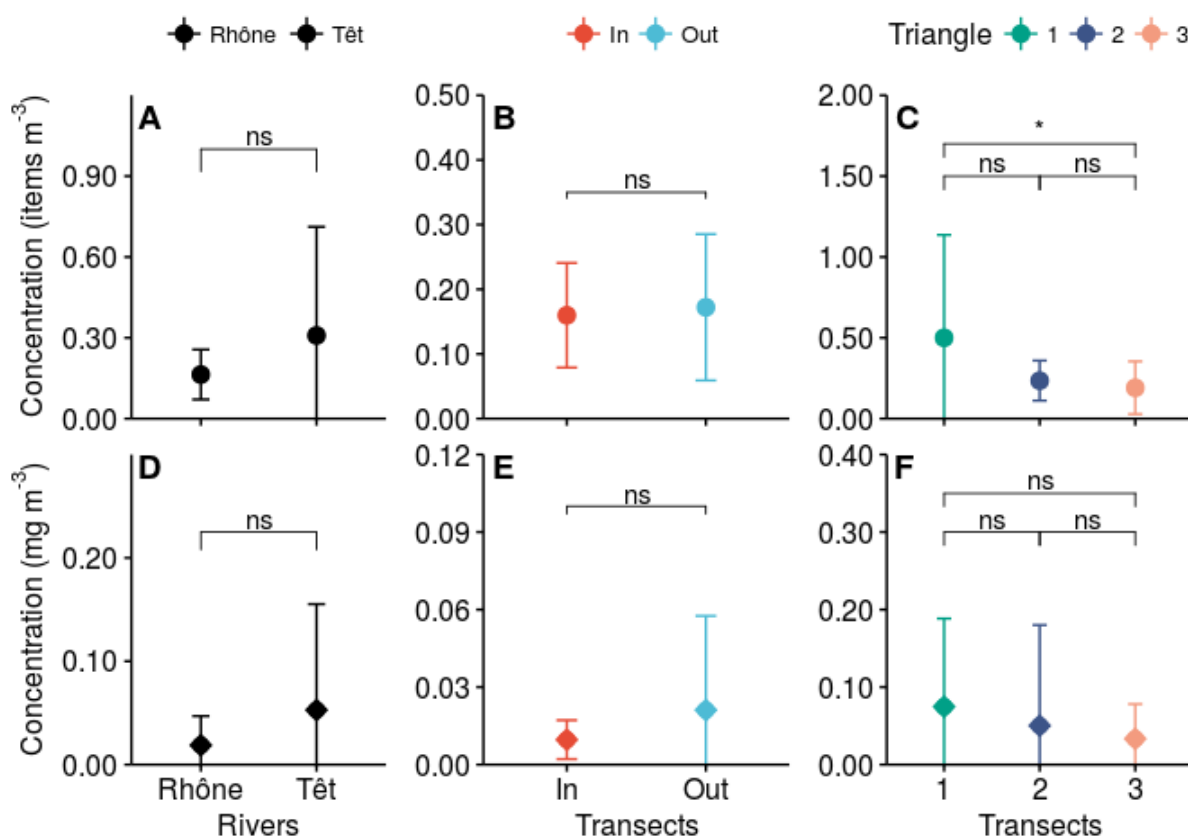


Figure 5.I.2. Mean MP number and mass concentrations  $\pm 1$  SD per  $m^3$  of surface water (items  $m^{-3}$  and  $mg m^{-3}$ ) and statistical significance of differences. A-C) Number concentrations. D-F) Mass concentrations. A,D) Concentrations at the Rhône and Têt area. B,E) Concentrations at the two transects for the Rhône area. C,F) Concentrations at the three transect for the Têt area. See details in Figure 1). Bars represent the standard deviation from the means. ns: non significant difference (p-value  $>0.05$ ). \* : significant (p-value  $<0.05$ ). \*\* : Highly significant (p-value  $<0.01$ ). \*\*\* : very highly significant (p-value  $<0.001$ ).

Number concentrations inside the Rhône area were not significantly different between the two transects (Wilcoxon test; p-value = 0.45; Fig. 5.I.2 B) or between the 3 different sampling periods with 4 or 5 samples (*i.e.* May, August and November 2016; Kruskal-Wallis test; p-value = 0.48).

Mass concentrations inside the Rhône area were not significantly different between the two transects (Wilcoxon test; p-value = 0.45; Fig. 5.I.2 E) but significantly different between the 3 different sampling periods (Kruskal-Wallis test; p-value = 0.04).

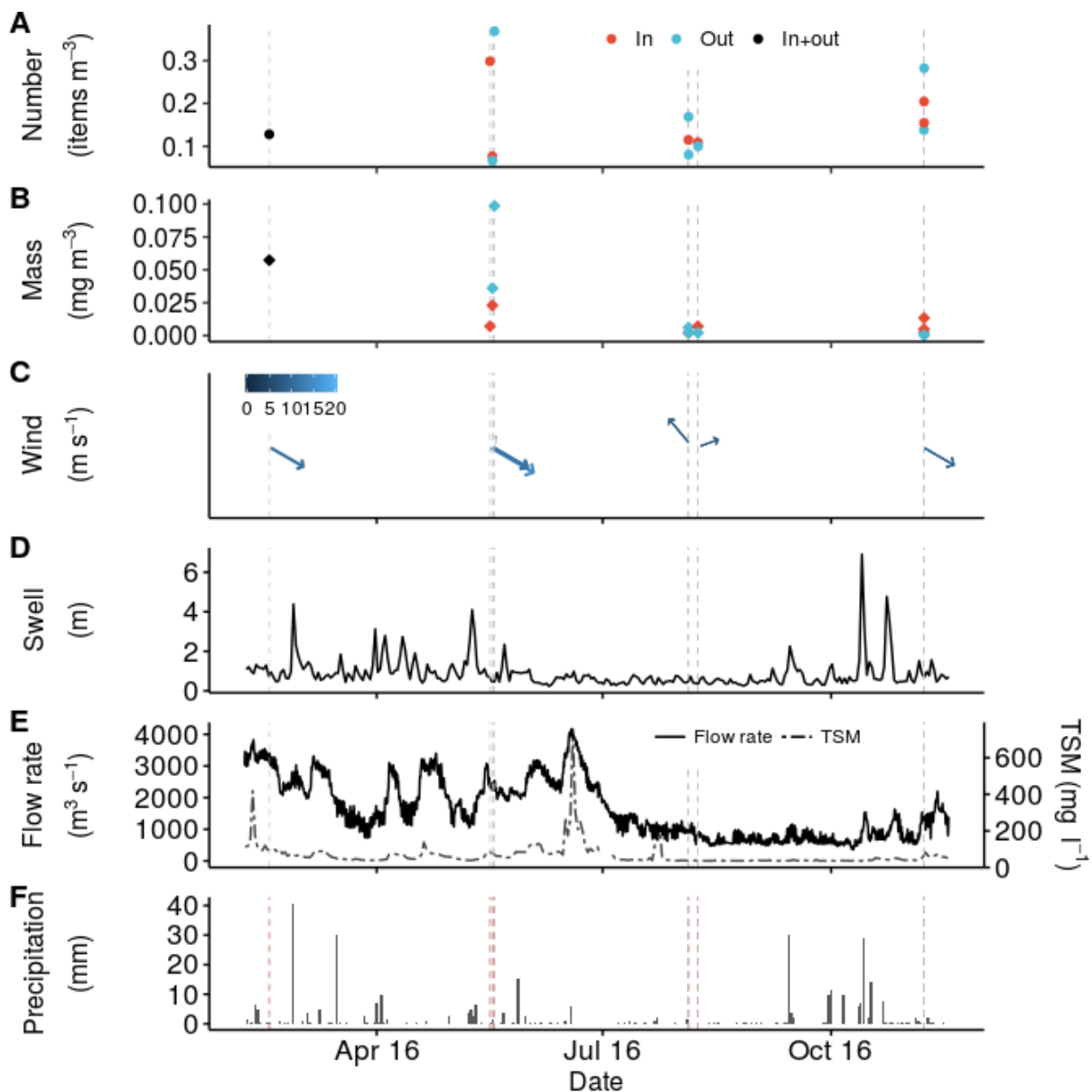


Figure 5.I.3. MP concentration, meteorological and hydrological conditions prevailing before and during the sampling periods within the Rhône area. A) MPs number concentration (items  $m^{-3}$ ; circles) measured at Arles (43.679019N, 4.623012 E). B) MPs mass concentration ( $mg m^{-3}$ ; diamonds) measured at Arles. C) Wind speed ( $m s^{-1}$ ) and direction (North on the top) measured at Cap Courone (43.324989 N, 5.053344 E), data from Publithèque (2017). D) Maximum height of swell (m), measured at Sète (43.371017N, 3.779617 E), data from CANDHIS (2017). E) Rhône river outflow ( $m^3 s^{-1}$ ) measured at Beaucaire (43.7877 N, 4.6529 E) data from Hydro (2017) and total suspended matter (TSM;  $mg L^{-1}$ ) measured at Arles, data from MOOSE (2017). F) Precipitation (mm), measured at at Cap Courone (43.325094 N, 5.051623 E), data from Publithèque (2017).

Number concentrations inside the Têt area were significantly different between the three transects with transect 1 higher than transect 3 (Kruskal-Wallis test; p-value = 0.04; [Fig. 5.I.2 C](#)). Combined number concentrations were relatively stable during the year ( $\sim 10^{-1}$  items  $m^{-3}$ ) and did not significantly differ between sampling periods (Kruskal-Wallis test; p-value = 0.40).

Mass concentration was higher at transect 1 and lower at transect 3, but differences between the 3 transects are not significant (Kruskal-Wallis test; p-value = 0.22). Combined concentrations were significantly different between months, with higher concentrations the 22<sup>nd</sup> April 2016 and lower concentrations the 20<sup>th</sup> and 21<sup>st</sup> January 2016 (Kruskal-Wallis test; p-value = 0.02).

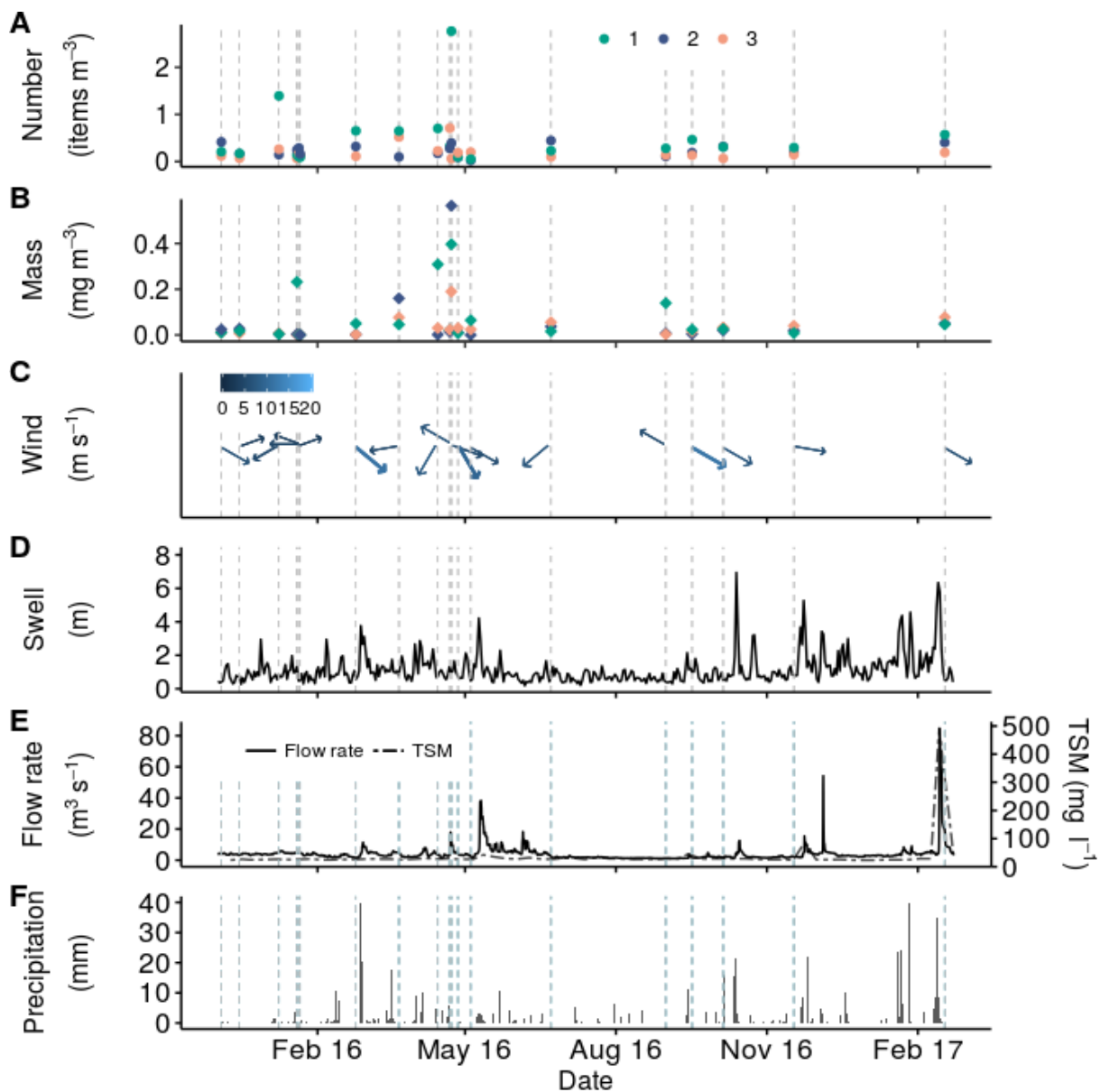


Figure 5.I.4. MP concentrations, meteorological and hydrological conditions prevailing before and during the sampling periods within the Têt area. A) MPs number concentration (items  $m^{-3}$ ; circles) measured at Villelongue-de-la-salanque (42.713696 N, 2.982378 E). B) MPs mass concentration ( $mg m^{-3}$ ; diamonds) measured at Villelongue-de-la-salanque. C) wind speed ( $m s^{-1}$ ) and direction (North on the top) measured at Torreilles (42.3625 N, 2.6997 E), data from Publithèque (2017). D) Maximum height of swell (m) measured at Leucate (2.9939 N, 42.7550 E), data from CANDHIS (2016). E) Têt river outflow ( $m^3 s^{-1}$ ) measured at Perpignan (42.7034 N, 2.8930 E), data from Hydro (2016), and TSM ( $mg L^{-1}$ ) measured at Villelongue-de-la-salanque, data from MOOSE (2017). F) Precipitation (mm), measured at Torreilles (42.3625 N, 2.6997 E), data from Publithèque (2016).

### I.C.2. External forcing

In the Rhône area, sampling occurred during only four different sampling periods. Thus, the number of different conditions is weak and the range of external forcing is narrow. No pattern was detected

for mass and number concentration according to the Rhône river flow rate, rainfall events, swells, winds and currents (Fig. 5.I.5 A-F, Fig. 5.I.6 A,C and Fig. 5.I.7 A,C).

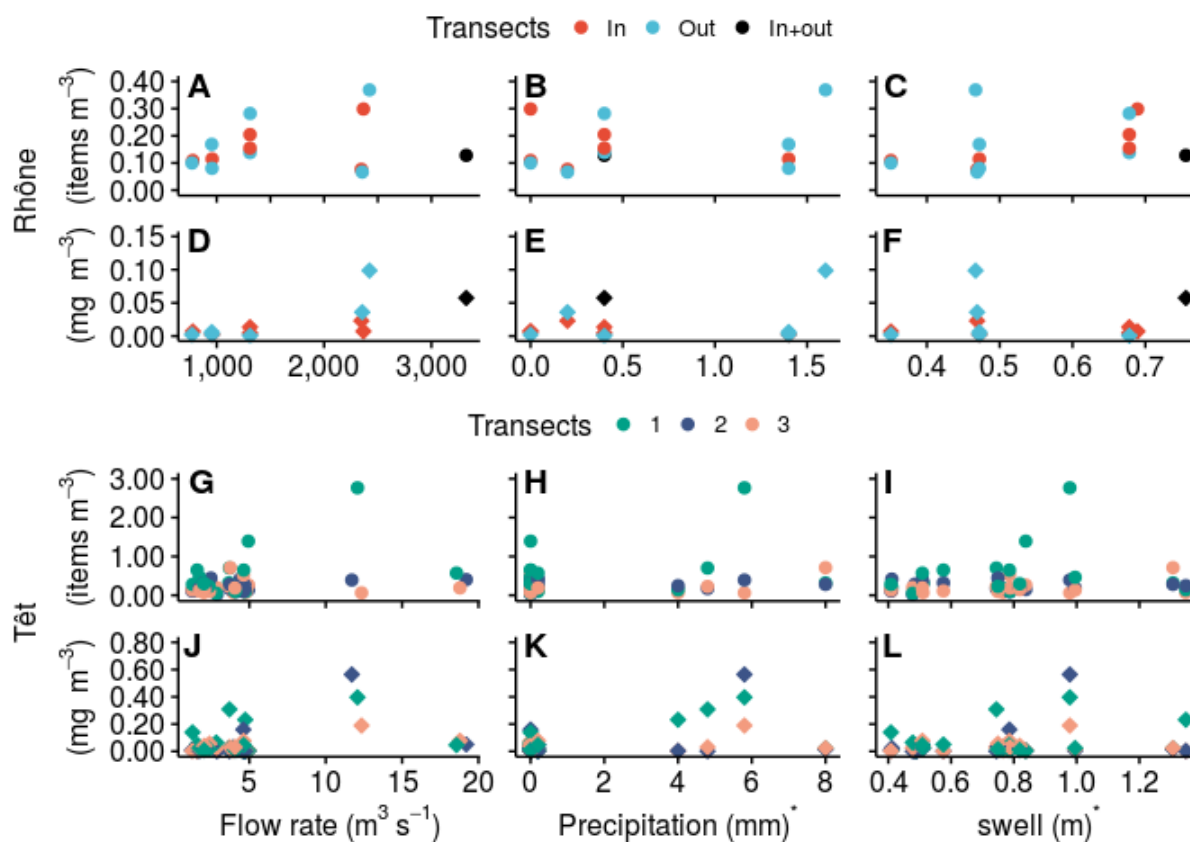


Figure 5.I.5. MP concentrations according to meteorological and hydrological conditions prevailing during the sampling periods within both sites. A-F) Rhône area. G-L) Têt area. A-C,G-I) MP number concentrations ( $\text{items m}^{-3}$ ; circles). D-F,J-L) MP mass concentrations ( $\text{mg m}^{-3}$ ; diamonds). A,D) Rhône river outflow ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ). B,E) Precipitation at Cap courone (mm). C,F) Maximum height of swell at Sète (m). G,J) Têt river outflow ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ). H,K) Precipitation at Toreille (mm). I,L) Maximum height of swell at Leucate, (m).

In the Têt area, sampling occurred during 19 different sampling periods. Thus, the number of different conditions is higher. However, the range of external forcing stays narrow and no pattern was detected for mass and number concentration neither (Fig. 5.I.5 G-L, Fig. 5.I.6 B,D and Fig. 5.I.7 B,D).

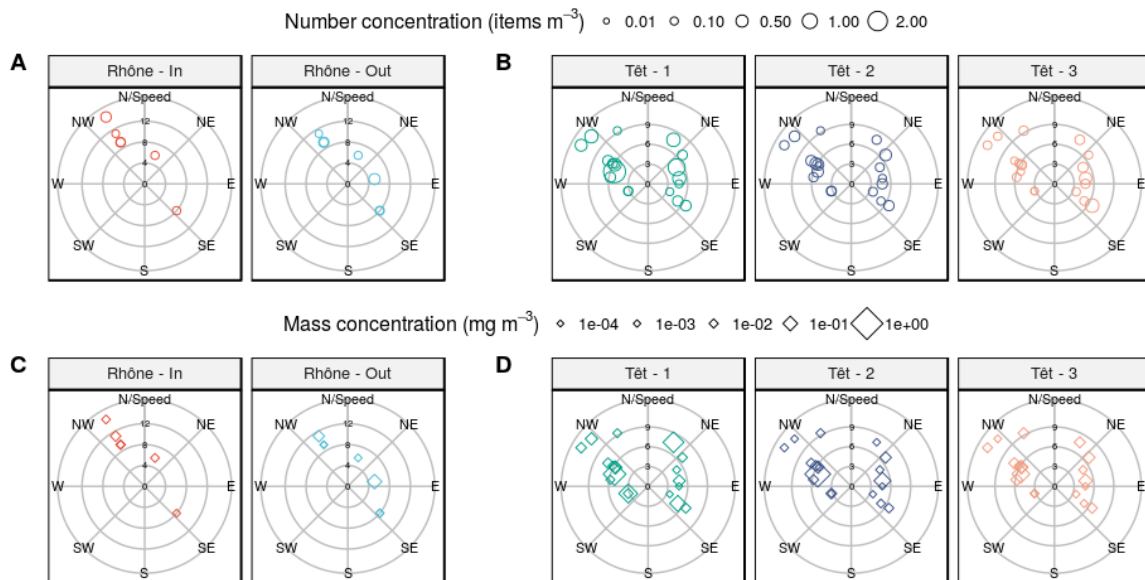


Figure 5.I.6. Scatterplots of winds recorded at each sampling days within the Rhône and the Têt area. Size indicate MPs number concentration (items  $m^{-3}$ ; circles) and mass concentration ( $mg m^{-3}$ ; diamonds). Wind directions: North ('N'), North-East ('NE'), East ('E'), South-East ('SE'), South ('S'), South-West ('SW'), West ('W'), North-West ('NW').

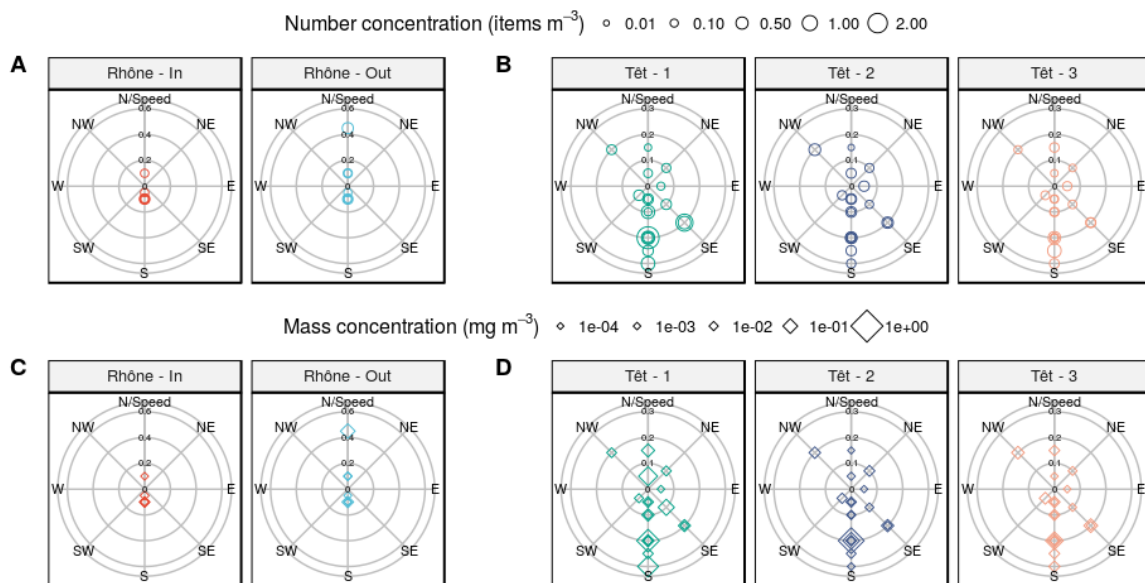


Figure 5.I.7. Scatterplots of surface currents recorded at each sampling days within the Rhône and the Têt area. Size indicate MPs number concentration (items  $m^{-3}$ ; circles) and mass concentration ( $mg m^{-3}$ ; diamonds). North ('N'), North-East ('NE'), East ('E'), South-East ('SE'), South ('S'), South-West ('SW'), West ('W'), North-West ('NW').

### I.C.3. Shape and polymer

Due to the high number of shape categories considered, data from the different samples were pooled within each study site (Fig. 5.I.8). The Rhône and the Têt areas had similar categorical distributions. Fibers were the most abundant shape (Rhône area: 58% ; Têt area: 56%) , followed by fragments (Rhône area: 31% ; Têt area: 30%). Films (Rhône area: 6.1% ; Têt area: 6.3%) and foams (Rhône

area: 4.3% ; Têt area: 4.0%) were less represented. Beads were negligible in the Rhône area and the less represented shape in the Têt area (Rhône area: 0.7% ; Têt area: <0.1%).

A total of 34 particles suspected to be MPs were analyzed for the Rhône area and 85 particles for the Têt area. The figure 5.I.8 shows polymer distributions for both sites, but due to the relatively low number of suspected MP analysed and the relative similarity between the two areas, data from both sites were pooled within each shape categories hereunder. FTIR analysis indicates that fibers were polyester (32%), not plastics (32%), PP (17%), acrylic (17%) and PA (2%). Fragments and films were mostly PE (54%) and PP (17%), while foams were essentially made of PS (67%) and beads of PE (100%).

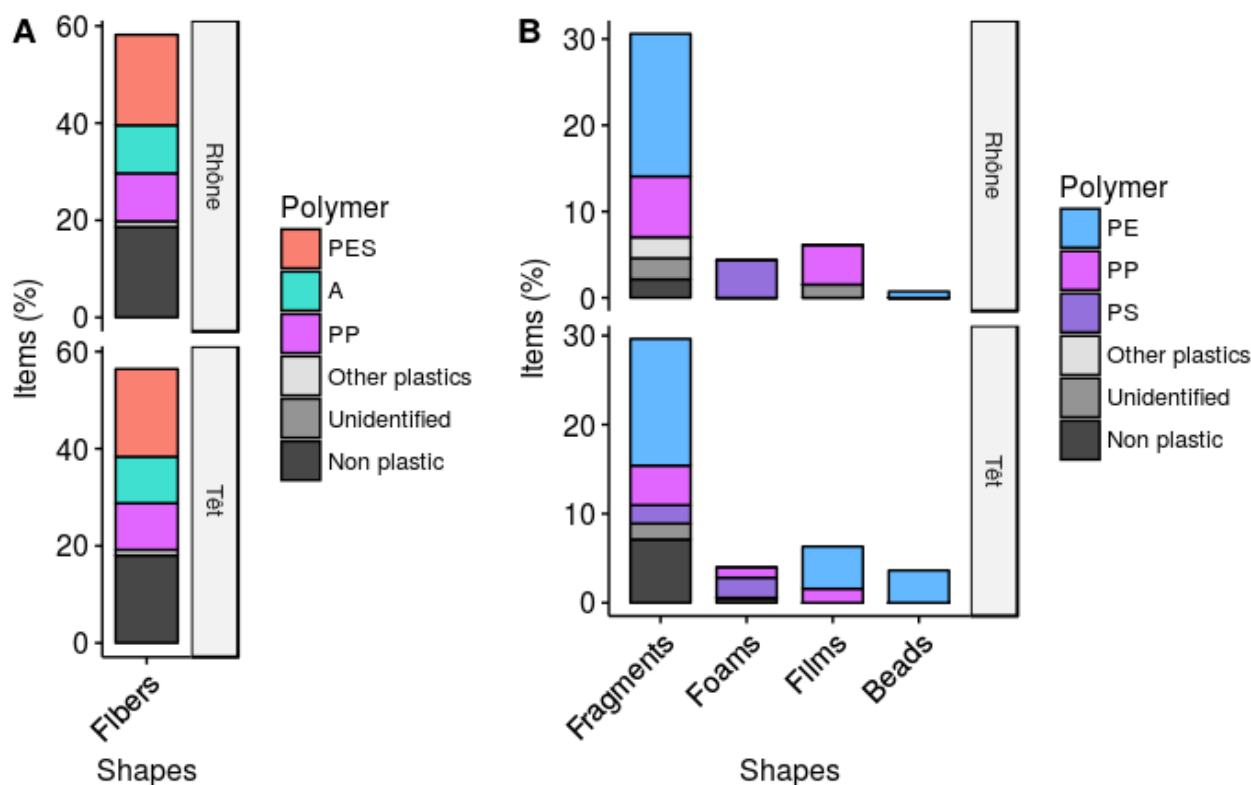


Figure 5.I.8. Shape distribution of MPs found on both sites (Rhône and Têt data are pooled; Fig. 5.I.1) and synthetic organic polymer composition. A) fibers. B) fragments, foams, films and beads. Polymers: polyethylene (PE), polypropylene (PP), polystyrene (PS), polyester (PES), polyamide (PA), acrylic (A), other plastics (polyvinyl chloride, polyethylene-vinyl acetate, polyethylene terephthalate, polyurethane), unidentified and non plastics determined after FTIR spectroscopy analysis. Notice the difference in % scale for fibers and for beads, films, foams and fragments.

## I.D. Discussion

### I.D.1. MPs in the mediterranean sea

MP concentrations found at the surface of the Gulf of Lion, in front of two markedly different rivers, varied within the lower range of MP concentrations measured so far in various locations within the Northwestern Mediterranean Sea (Table 5.I.2). Mean number concentrations were relatively similar to concentrations observed at different stations within the entire Gulf of Lion by Collignon *et al.* (2012) and at one station close to the coast of Corsica in the Gulf of Bastia by Collignon *et al.* (2014) with a lower mesh size (200  $\mu\text{m}$ ). Faure *et al.* (2015) and Collignon *et al.* (2012) found mean concentrations two times higher at several sites across the Northwestern Mediterranean Sea. Schmidt *et al.* (2018) measured higher number concentrations in the Rhône area, in the Bay of Marseille and offshore in the Gulf of Lion, despite their focus on larger MPs ( $> 750 \mu\text{m}$ ) and the exclusion of textile fibers. Collignon *et al.* (2012) and Schmidt *et al.* (2018) observed the highest concentrations ( $\sim 10^6$  items  $\text{km}^{-2}$ ) within the Northwestern Mediterranean sea, in the Eastern part and in the bay of Marseille, respectively. The highest number concentration observed in the Rhône area in this study was several times lower than the highest concentrations reported within the Northwestern Mediterranean Sea, and 5 times lower than Schmidt *et al.* (2018) at the same location. The highest number concentration found in the Têt area was within the range of highest concentrations measured in the Rhône area (Schmidt *et al.*, 2018), in the Gulf of Lion (Collignon *et al.*, 2012), in the Ligurian Sea (Pedrotti *et al.*, 2016) and other part of the Northwestern Mediterranean Sea (Collignon *et al.*, 2014 ; Faure *et al.*, 2015).

Converted into number concentration per area, our values of 553,679 items  $\text{km}^{-2}$  (Têt area; Table 5.I.1) and those obtained by previous studies (Table 5.I.2) suggest that concentrations of floating MPs in the Northwestern part are in the lower range of global concentrations for the entire basin. They are indeed much lower than the highest value reported along the Adriatic coast ( $> 3,000,000$  items  $\text{km}^{-2}$ ; Gajšt *et al.*, 2016) and along the Levantine coast ( $> 19,000,000$  items  $\text{km}^{-2}$ ; Gündoğdu *et al.*, 2018) and much lower than the so far highest Mediterranean record of floating MPs with

concentrations up to 64,000,000 items km<sup>-2</sup> along the Israeli coast (Van der Hal et al., 2017), a value about 120 times higher than the highest MP concentration observed in Rhône and Têt area. In addition, Lebreton et al. (2018) recently updated the MP concentrations in the north pacific gyre and described accumulation area with plastic concentrations exceeding 11,000,000 items km<sup>-2</sup>.

Table 5.I.2. Floating microplastics concentrations observed at the NW Mediterranean sea surface. Concentration values in brackets are maximum values. Decimal values are rounded to the nearest integer. ND: no data.

NW parts	Samples	Mesh (mm)	mean (items km <sup>-2</sup> )		Fibers	References
Gulf of Lion and Ligurian Sea	40	0.333	116,000	(890,000)	ND	(Collignon et al., 2012)
Gulf of Lion	19	0.333	50,000	(500,000)	ND	(Collignon et al., 2012)
Ligurian Sea	21	0.333	164,000	(890,000)	ND	(Collignon et al., 2012)
Corsica - Gulf of Bastia	38	0.2	51,000	(612,500)	ND	(Collignon et al., 2014)
Gulf of Lion and Ligurian Sea	41	0.33	130,000	(>420,000)	2%	(Faure et al., 2015)
Ligurian Sea	33	0.333	ND	(578,000)	ND	(Pedrotti et al., 2016)
Gulf of Lion - All samples	35	0.75; 0.33	112,000	(1,000,000)	Excluded	(Schmidt et al., 2018)
Gulf of Lion - Marseille area	18	0.75; 0.33	96,000	(1,000,000)	Excluded	(Schmidt et al., 2018)
Gulf of Lion - Offshore	9	0.75	212,000	(916,000)	Excluded	(Schmidt et al., 2018)
Gulf of Lion - Rhône area	8	0.75	113,000	(400,000)	Excluded	(Schmidt et al., 2018)
Gulf of Lion - Rhône area	14	0.333	32,757 ± 18,509	(73,778)	51%	This study
Gulf of Lion - Têt area	57	0.333	61,777 ± 80,611	(553,679)	48%	This study

Fibers accounted, on average, for 48% of all MP items collected in our study. Faure et al. (2015) reported a low percentage of lines (2%) and other studies did not report any percentage (Collignon et al., 2012, 2014; Pedrotti et al., 2016) or excluded fibers to prevent overestimation by contamination of samples during laboratory work (Schmidt et al., 2018). Synthetic microfibers, derived in part from textile fiber pilling in laundry washing machines and break down of fishing gears (Claessens et al., 2011; Napper and Thompson, 2016), are often the most numerous shape

found in marine and terrestrial environments (e.g. Dris et al., 2015) for continental environment, (De Lucia et al., 2018) for surface and water column and for the sea floor (Woodall et al., 2014). They also prevail in several seafood product, including mussel, shrimp and fish (Mathalon and Hill, 2014; Desforges et al., 2015; Rocheman et al., 2015). As most of ecotoxicological studies used small spherical calibrated bead, their impacts on living organisms is poorly known (Cole, 2016). Further studies are needed to assess specifically the extend of synthetic microfibers pollution in the Gulf of Lion, especially far from urban areas, and globally their effects on marine biota.

### **I.D.2. Small scale variability of MPs concentrations**

The two coastal sites examined here have markedly different hydrological features as well as levels of anthropisation. The Rhône River is nowadays the largest source of freshwater and sediments into the Mediterranean Sea, with 66 dams modifying the natural flow rate. The Têt River is a typical small Mediterranean coastal river with an average flow rate 200 times lower and only two dams. Faure et al. (2015) estimated the amount of MPs input from the Rhône river to  $570 \text{ kg day}^{-1}$ , one or two orders of magnitude higher than Schmidt et al. (2018) with  $0.2 - 21 \text{ kg day}^{-1}$ . Estimation for the Têt River correspond to the lower range of the second study ( $0.3 \pm 0.3 \text{ items kg day}^{-1}$ ; Constant, unpublished results). Despite these differences, similar concentrations as well as shape and polymer distribution were observed in front of both rivers (Fig. 5.I.2 and Fig. 5.I.8). No temporal pattern in relation to meteorological (precipitation and wind) and hydrological (river flow rate, swell and current) conditions were found. Both areas were probably collected within a too limited range of conditions to identify any trends. Nevertheless, flow rate and rainfall events seems to influence the MP distribution as the highest number and mass concentrations occurred, in the Têt river area, at high flow rate and after small rainfall events. But the relation is not as simple as a linear trend, and concentrations at the highest flow rate or after the more important precipitation were low.

Gündoğdu et al. (2018) reported in front of the Seyhan River, within the Levantine basin, a high change of MP concentrations from  $< 540,000$  to  $> 7,600,000 \text{ items km}^{-2}$  within a 5 month interval. They attributed this strong increase to a massive flood event 1 month after the first sampling period

and 3 months before the second one. In the Têt area, samples taken 3 days after the most important rainfall event of the sampling year, in February 2017, had concentrations within the low range of MP concentrations observed all along the year. The hydrodynamic model used by Gündoğdu et al. (2018) suggested that MPs were not spread out offshore, but circulated along the coastline. Strong spatial heterogeneities of floating MPs have been previously reported at regional scales in the Northwestern Mediterranean Sea, up to a factor of 40 (Faure et al., 2015). Changes at a small spatial scale (*i.e.* within a kilometer) were up to now rarely documented. Pedrotti et al. (2016) reported a large concentration range from 20,000 to over 500,000 items km<sup>-2</sup> along the 30 km coastline separating Cannes and Nice (South France). This range was higher than between all other samples collected across the Ligurian Sea (NW Mediterranean sea). Van der Hal et al. (2017) indicated changes up to a factor of 30 at a 10 km scale and of 300 at a 20 km scale along the Israeli coast. They also compared tow direction (north to south vs. south to north and cross-shore vs. along-shore) 3 times at two sites but found no significant differences in microplastics abundances.

MP concentrations in front of rivers result from a complex interaction between river inputs, hydrological structures and wind. De Lucia et al. (2018) reported higher concentrations in front of the Po and the Tevere rivers than in the vicinity of Italian minor islands. Only one site close to the very urbanized Gulf of Naples had similar concentrations, indicating that urban area may be an important source of MP to marine environments. In addition, Schmidt et al. (2018) observed higher MP concentrations inside the Bay of Marseille than in the Rhône River plume. Several studies found higher concentrations during periods of low wind, but no linear relation has been reported (*e.g.* Collignon et al., 2014; Reisser et al., 2015; Kooi et al., 2016). Such a pattern was not observed in front of the Rhône and Têt rivers, perhaps due to a high number of samples collected during moderate and strong wind ( $> 4 \text{ m s}^{-1}$ ). Strong winds can mix the surface layer and carry MPs under the surface. Kooi et al. (2016) estimated that concentrations of floating MP could be underestimated by a factor of 1.04 to 30 by sampling only the first 20 centimeters of surface layer. If large

hydrological structures, like central oceanic gyres, are known to concentrate MPs, knowledge on meso and small structures, like eddies and fronts, remain limited. Brach *et al.* (2018) observed an accumulation of MPs inside a 200 km by 100 km mesoscale eddy in the North Atlantic Ocean..

Finally, the global range observed (4,943 - 553,679 items km<sup>-2</sup>) are markedly different than concentrations reported in the Eastern Mediterranean Sea (up 10<sup>7</sup> items km<sup>-2</sup>; Van der Hal *et al.*, 2017), suggesting that small spatial change do not overlap change at the Mediterranean basin scale.

## I.E.Conclusion

This study provides additional data on floating MPs at the surface of the Gulf of Lion (Northwestern Mediterranean sea). A number of conclusions may be drawn from this study on two areas unfluenced by two markedly different rivers.

- (1) Synthetic fibers are ubiquitous and the main type of shape found in our samples (58%). Their fates in marine environments and thiers consequences on marine life are nearly unknown.
- (2) Despite two markedly different features, mean MP concentrations were not different in front of a small costal Mediterranean river and the nowadays largest source of freshwater and sediments into the Mediterranean Sea. These results suggest that the influence of rivers on the spatial distribution of MPs rapidly decreases with distance to the river mouths.
- (3) Concentrations were relatively stable along the year but high heterogeneities were observed at small temporal and spatial scales. This underlines the necessity of performing replicate sampling to get a better insight into the spatial and temporal distribution patterns of these worrying pollutants.
- (4) Concentrations did not follow a linear trend with external forcings studied (precipitation, wind, river flow rate, swell and current) but trawls were performed within a narrow range of meteorological and hydrological conditions. Influence of short and intense events is nearly

unknown due to methodological issues, whereas they could have a major influence on the transport of MPs.

## **II. Compartiment “plage” : les MP échoués**

### *Contributeurs*

- *Terrain : Morgan Mino-Vercellio-Verollet (stage M2), Philippe Kerhervé, Marc Dumontier, Mel Constant.*
- *Laboratoire : Morgan Mino-Vercellio-Verollet (stage M2).*
- *Analyse IRTF : Mel Constant, Anna Sàncchez Vidal, Miquel Canals.*
- *Rédaction : Mel Constant, Morgan Mino-Vercellio-Verollet, Philippe Kerhervé, Marc Dumontier, Serge Heussner, Anna Sàncchez Vidal, Miquel Canals.*

### *Préambule*

*Ce chapitre présente et discute les résultats des observations dans le compartiment “plage”. Il est rédigé sous la forme d’un article scientifique et a été soumis au journal “Marine Pollution Bulletin” le 25 Juillet 2018, sous le titre : “Beached microplastics in the Northwestern Mediterranean Sea”. L’article était toujours en révision au 15 octobre 2018.*

*N.B. : L’article a été accepté le 13 mars et peut être téléchargé via ce lien : [https://www.researchgate.net/publication/332267628\\_Beached\\_microplastics\\_in\\_the\\_Northwestern\\_Mediterranean\\_Sea?\\_sg=FuRQJAOXnOS7ShHRRgYgfZx5oNfQ5eSthCkc9B0DC8PR3AjN-R1mqDlXwNib9YjezDrdSfWTVbxd97ud3pejYwd2SrZ6xHD0BDcFKOIm.bRSdOlOvtUANObYOrZ92L3zU8QW49ut2bnwn91BJuFVVhz-xNY678hK-Z7e3Q4Nbg1I2yf4ZqH-Wljex8NjSmw](https://www.researchgate.net/publication/332267628_Beached_microplastics_in_the_Northwestern_Mediterranean_Sea?_sg=FuRQJAOXnOS7ShHRRgYgfZx5oNfQ5eSthCkc9B0DC8PR3AjN-R1mqDlXwNib9YjezDrdSfWTVbxd97ud3pejYwd2SrZ6xHD0BDcFKOIm.bRSdOlOvtUANObYOrZ92L3zU8QW49ut2bnwn91BJuFVVhz-xNY678hK-Z7e3Q4Nbg1I2yf4ZqH-Wljex8NjSmw)*

## II.A.Abstract

Microplastics are small (< 5mm) fragments of plastic debris that are ubiquitous in coastal areas and in Open Ocean. We have investigated the occurrence and composition of microplastics in beach sediments from the micro-tidal Northwestern Mediterranean Sea. Samples were collected on two beaches (northern and southern site) of the western Gulf of Lion showing markedly different characteristics. Sampling was performed along depositional lower, mid and upper beaches and repeated after 1 month. Concentrations of microplastics in the northern and southern site were highly variable, ranging from 33 to 798 and from 12 to 187 microplastics per kg of dry sediment, respectively. Highest concentrations were found at three specific locations: nearby a local river mouth, within an accretionary area and in a depositional upper beach. The spatial and temporal distribution of beached microplastics seems to be directly dependent on external forcing such as wind, swell, precipitation, outflow and river mouth proximity.

## II.B.Introduction

Numerous reports qualify anthropogenic litter as a pervasive and persistent global threat to natural environments. Indeed, it occurs in terrestrial (Zubris and Richards, 2005), freshwater (Gasperi et al., 2014) and marine ecosystems (Moore et al., 2001). Even remote habitats are concerned as shown by the finding of man-made litter in mountain lakes and isolated islands (Free et al., 2014; Lavers and Bond, 2017). Oceans and seas are widely considered as a sink for anthropogenic litter, produced either by terrestrial or marine human activities, which triggers a number of environmental and economic issues. Though floating marine litter can provide habitat and shelter to a variety of organisms it is first and above all a threat for marine life mainly through ingestion and entanglement. Marine litter is also undesirable for humans as it affects local and national economies in terms of environmental pollution, tourist choice for beaches and sea-going recreational activities, or by inducing expensive clean-up costs (Krelling et al., 2017). This pervasive problem should persist in the future even if inputs of new debris would stop now (Barnes et al., 2009).

Plastics represent the largest item category described within beached marine litter, which may reach up to 90% of total debris in some beaches (Laglbauer et al., 2014). Furthermore, the number of plastic pieces drastically increases with decreasing size. Particles smaller than 5 mm, called microplastics (MPs hereafter), can represent more than half of all plastic debris (Munari et al., 2017). MPs can be ingested by small invertebrates and potentially transferred to higher trophic levels through the food web (Farrell and Nelson, 2013). Concern has been even formulated on potential impact on human health since MPs have been found in seafood, salt and airborne particles (Rochman et al., 2015; Yang et al., 2015; Dris et al., 2016). In 2008 the European Union launched the Marine Strategy Framework Directive (MSFD), a policy framework aiming to achieve a good environmental status of marine waters. One of the selected criteria relates to marine litter with a particular attention to small plastic particles, which should be monitored within four compartments: along coastlines (shored MPs), at the sea-surface (floating MPs), in marine sediments (settled MPs), and in the biota (ingested MPs). Protocols regarding the quantitative assessment of macrolitter are well established in Europe (OSPAR, 2010; Galgani et al., 2013) and the most recent studies comply with them (Poeta et al., 2016; Portman and Brennan, 2017). In contrast, MPs are still studied using a wide range of non-standardized methods and protocols, a situation that does not favor data comparison nor the calculation of budgets.

As a landlocked sea, the Mediterranean Sea is highly exposed to marine litter pollution (Cózar et al., 2015; Deudero and Alomar, 2015; Tubau et al., 2015). This is partly explained by high population densities in many of the Mediterranean watersheds, its appeal as one of the most popular tourist destinations in the world, and also by its semi-enclosed nature favoring litter recirculation and limiting an unrestricted transfer to other ocean areas. Marine litter thus significantly adds to the high anthropogenic pressures threatening the ecosystems of the Mediterranean Sea where at least 134 species are impacted (Deudero and Alomar, 2015).

A number of studies have recently addressed floating MPs in the Mediterranean Sea, and specifically in the Gulf of Lion in its northwestern part (Collignon et al., 2012, 2014; Faure et al.,

2015; Pedrotti et al., 2016; Constant et al., 2018; Schmidt et al., 2018). However, only a few investigations have been conducted on MPs stranded on beaches (Kaberi et al., 2013; Laglbauer et al., 2014; Lots et al., 2017; Munari et al., 2017; Abidli et al., 2018). The MSFD guidance document (Galgani et al., 2013) for sampling beached MPs focuses on intertidal sediments and high tide lines. However, in the Mediterranean Sea, which is a microtidal environment, alongshore depositional line marks are not due to tides but to hydrodynamic conditions such as surges and storms. Thus, the first objective of our study was to sample nearby Mediterranean beaches representative of different settings and depositional conditions at high spatial resolution in search for patterns in the quantitative (density) and qualitative (size, shape and polymer composition) distribution and properties of MPs in the 5 mm - 63 $\mu$ m size range. The second objective was to examine the potential role of external forcing such as precipitation, flooding, surging, wind regimes and specific events on the distribution of beached MPs.

## II.C. Materials and Methods

### II.C.1. Study area

The Gulf of Lion is a passive margin covering 11,000 km<sup>2</sup> from Cap Croisette in the northeast to Cap Creus in the southwest (Fig. 5.II.1). This river-dominated continental margin is a micro-tidal environment characterized by large supplies of freshwater, sediments, nutrients and contaminants (Durrieu de Madron et al., 2000, 2009; Ludwig et al., 2009; Bouloubassi et al., 2012). The most important river flowing into the Gulf of Lion is the Rhône River that at present is also the highest freshwater input to the Mediterranean Sea with a mean annual flow rate of 1700 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> and yearly floods higher than 5000 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> (Maillet et al., 2006; Ludwig et al., 2009). Inputs of particulate matter from the Rhône River represents on average 80 to 95% of the total inputs to the gulf (Bourrin and Madron, 2006; Sadaoui et al., 2016). Its mouth is located 180 km northeast from our sampling area in the southwestern Gulf of Lion. Suspended sediments at sea are mainly carried by the Northern Current and generally follow a south-southwest direction as far as the southwestern end of the gulf (Arnau et al., 2004).

Several small coastal rivers, as the Têt River, discharge also freshwater, sediments and contaminants along the central and western part of the gulf (Sadaoui *et al.*, 2016) but with a lower contribution than the Rhône River. These coastal rivers are characterized by small watersheds ( $< 5,000 \text{ km}^2$ ) and a highly variable discharge regime governed by episodic flood events. Indeed, their contribution to sediment inputs into the Gulf of Lion reaches a long-term average of about 5% of the total amount of riverine sediments, except in some particular years with frequent flash-floods (up to 90% and 27% of the monthly and yearly sediment discharge respectively). The 116 km long Têt River, a typical Mediterranean coastal river with its source in the Pyrénées mountain range and a mean slope of  $12.1^\circ$ , dominates continental inputs to the study area (Fig. 5.II.1). With a long-term annual average discharge of  $10 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  this river, as most Mediterranean coastal rivers, shows long periods of low-water stages ( $< 3 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) interrupted by yearly flash-flood events ( $> 100 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) peaking at  $1.800 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  (Serrat *et al.*, 2001). The lower course of the Têt River flows across a  $600 \text{ km}^2$  agricultural alluvial plain. Perpignan is the main town there with around 150,000 inhabitants. The urban wastewater treatment plant of Perpignan has a direct effect on the chemistry of the Têt River, by increasing nutrients and pollutants (Garcia-Esteves *et al.*, 2007; Reoyo-Prats *et al.*, 2017).

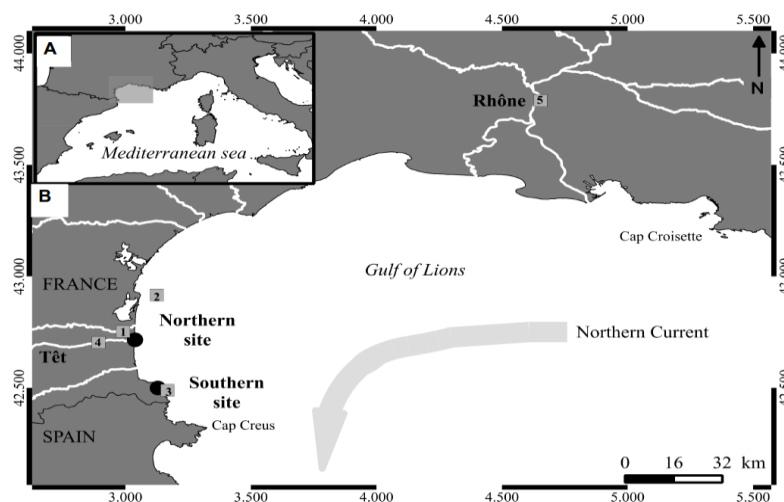


Figure 5.II.1. Location maps and main features of the study area. A) General map of the Western Mediterranean Sea showing the location of the Gulf of Lion (shaded area). B) Location of the two investigated beaches in the southwestern Gulf of Lion (black dots). Grey numbered squares represent the weather station of Torreilles (1), the oceanographic buoys off Leucate (2) and Banyuls-sur-mer (3), and the gauging stations of Perpignan (4) and Arles (5). The grey arrow indicates the mean flow of the Northern Current, representing the permanent mesoscale circulation of the Gulf of Lion.

Two markedly different beaches, both in terms of setting and sedimentary conditions, have been selected (Table 5.II.1). Both beaches are located 25 km (straight) and 35 km (alongshore) apart. These beaches are "La Crouste" Beach, to the north, (hereafter also called "northern site") nearby the Têt River outlet, and "Fourat Beach" (hereafter "southern site") (Fig. 5.II.1). The northern site is bordered at its southern end by the Têt River mouth and at its northern end by a man-made jetty (Fig. 5.II.2 A). The combined effects of the jetty and a northward alongshore current lead to preferential sediment accumulation at the northern part of the beach. At its innermost, upper part, the beach is bounded by dune vegetation. The southern site backshore is bounded by natural boulders and a concrete wall (Fig. 5.II.2 E and F). Onshore winds and associated waves induce a southward alongshore current (Brunel *et al.*, 2014), and sediment accumulates mainly at the southern end of the beach. This site may receive sediments and plastic materials used in the surrounding terraced vineyards through a small, 0.6 km<sup>2</sup> dry creek during rainfall events. Both sites are affected by "Tramontane", a strong, persistent and dry NNW wind with gusts often exceeding 100 km.h<sup>-1</sup>. They are also affected by eastern sea storms associated to humid winds and precipitation (Sanchez-Vidal *et al.*, 2012). As for most Mediterranean beaches, they are both popular leisure spots in summer. No activities related to plastic production or treatment have been identified around these study sites.

Table 5.II.1. Main features of the two sampled beaches in the southwestern part of the Gulf of Lions. The northern site is 25 km south of the southern site alongshore distance.

	Northern site	Southern site
GPS coordinates	42.716758 N, 3.039624 E	42.499864 N, 3.128756 E
Beach size	700 m long x 70 m large (49,000 m <sup>2</sup> )	200 m long x 15 m large (3,000 m <sup>2</sup> )
Backshore boundary	Vegetation	Concrete wall and boulders
Touristic activity	High (mainly in summer)	High (mainly in summer)
River mouth	Têt	None
Shore type	Flat and sandy	Rocky with sand and gravel
Alongshore current direction	Northward	Southward

### II.C.2. Sample collection

Given the microtidal regime of most of the Mediterranean Sea, deposit lines on beaches are mainly dependent on surges due to atmospheric conditions (pressure and wind) and on wave height. Three debris deposit lines at different heights can be distinguished most of the time on the shores of the Gulf of Lion (Fig. 5.II.2 B and F). The first deposit line, at the lower beach, is freshly produced and generally wet. The second one, close to the beach mid-height, is composed of dried up materials stranded during gales. The third one, at the upper beach, corresponds to materials accumulated during stormy conditions and subsequently trapped in the backshore. At the northern site, trapping is due to the dune vegetation, while at the southern site it is favored by the concrete wall and beach-end boulders. At the northern site, the mid-beach line was associated to a berm crest (Fig. 5.II.2 D). Sampling was performed along the 3 deposit lines named from here onwards “lower”, “mid” and “upper”, at the crossing of four cross-beach transects termed “north”, “mid-north”, “mid-south” and “south” (Fig. 5.II.2 C, D, G, and H). In total, 12 samples were collected on each site using a 0.5 x 0.5 m wood quadrat. The top first centimeter of sand was sampled with a steel trowel and sieved through an 8 mm steel sieve placed on top of a metallic funnel to avoid obstruction of the funnel by plant residues and/or gravels. The <8 mm fraction was funneled into glass bottles. This sampling was repeated twice at each site: on March 2 and March 30, 2016 for the northern site, and on February 22 and March 30, 2016 for the southern site.

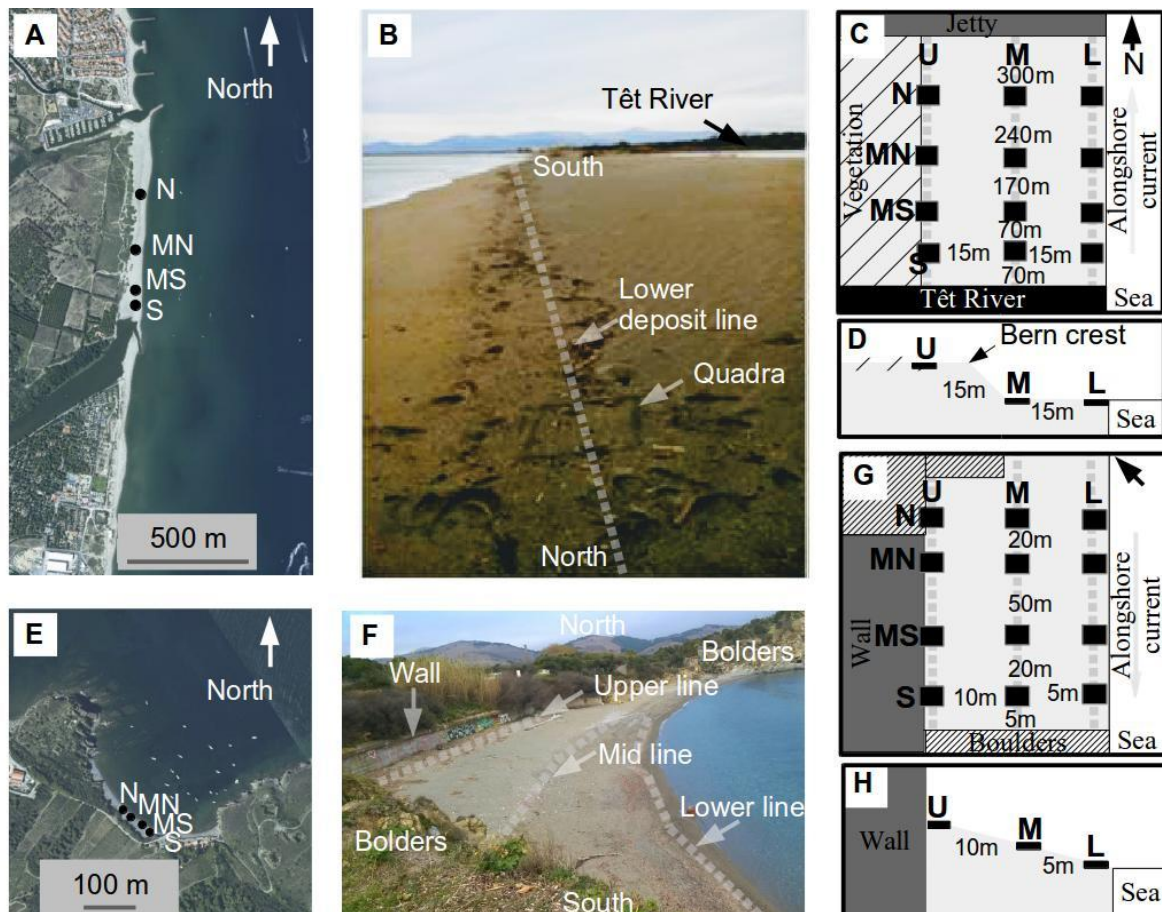


Figure 5.II.2. Sketches showing the sampling strategy for the northern (A-C) and the southern (B-D) sites. A and B are viewed from above, whereas C and D are cross-sections. Note the different scales of A and C (northern site) and B and D (southern site). Black squares represent the 12 sampling stations. Capital letters on the left side of A and B indicate the four cross-beach transects “North” (N), “Mid-North” (MN), “Mid-South” (MS) and “South” (S). Dotted lines represent the three alongshore beach transects performed along the deposit lines “Lower” (L), “Mid” (M) and “Upper” (U). Numbers indicate distance between quadrats in meters. Notice the opposite directions of the alongshore currents between the two sites (grey arrows).

### II.C.3. Sample treatment

Contamination of samples was minimized by wearing laboratory cotton coats and by using glass or steel equipment and tools, rinsed with MilliQ® water and wrapped in aluminium foils. Back in the laboratory, samples were dried at 50°C during one week and weighed. Samples were sieved through a column of sieves (5, 2.5, 1 mm; 500, 315, 63 µm) placed in a mechanical shaker. Parts <63 µm were discarded, as the available equipment did not allow accurate measurements of such small particles. The protocol for MP density-based extraction from sediments provided by *Thompson et al.* (2004) was adapted to our samples: 550 mL of concentrated saline solution (density 1.2 g mL<sup>-1</sup>) were added to 500 g of sorted sand in a boiling flask and hand-stirred for two minutes. After 30 minutes the supernatant was filtered on GF/F Whatman filters (47mm diameter; 0.7µm porosity).

This extraction procedure (stirring and decantation) was repeated until all floating particles were recovered. At least 3 repetitions were performed, and four repetitions were generally sufficient to reach full extraction. Filters were dried at 50°C overnight and then examined under a Wild Heerbrugg dissecting stereo-microscope (6 x, 12 x, 25 x and 50 x magnification). Several contamination control filters were simultaneously performed as blanks with the same concentrated saline solution. Particles were separated into 5 shape categories: fibers (including filaments and fishing line fragments; [Fig. 5.II.3 A and B](#)), fragments (items with a three-dimensional shape; [Fig. 5.II.3 C](#)), micro-beads (solid spheres; [Fig. 5.II.3 C](#)), films (items with a two-dimensional shape; [Fig. 5.II.3 C](#)), and foams (pieces or spheres with a spongy, soft structure; [Fig. 5.II.3 C](#)). These categories have been used in previous studies ([Kaberi \*et al.\*, 2013](#); [Faure \*et al.\*, 2015](#); [Abidli \*et al.\*, 2018](#)).

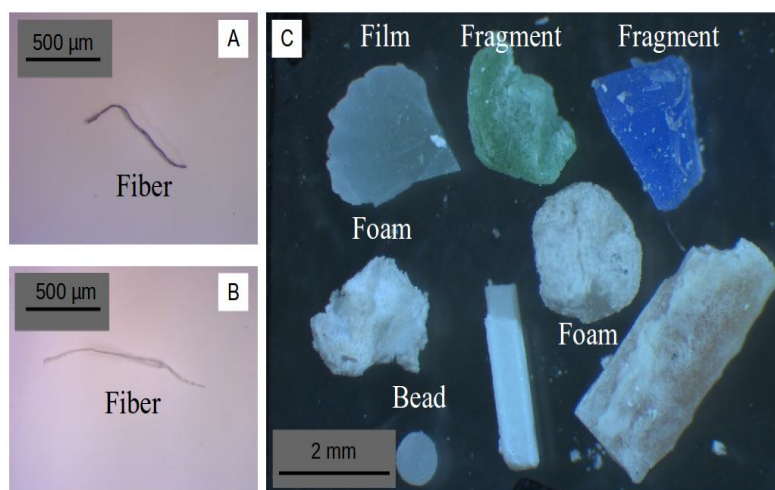


Figure 5.II.3. Examples of microplastic shape categories considered in both sampling sites. A-B) Fibers. C) Fragments, film, foams and bead.

#### II.C.4. Polymer analysis with FTIR spectroscopy

Five items for each size fraction (including the >5 mm fraction) and shape category (except beads) were randomly selected at each site and analyzed to determine their plastic nature and where appropriate their polymeric composition ([Löder and Gerdts, 2015](#)). A total of 40 fibers, 60 fragments, 60 films, 60 foams and 4 beads were examined (fibers were only present inside four size classes). MPs were analyzed with a Perkin Elmer Frontier FTIR spectrometer, and fibers, due to

their small volumes, were analyzed with a microscope IR-Plan Spectra Tech coupled to a Bomem ABB FTLA FTIR spectrometer.

The identification of each polymer was performed by comparison with a self-collected spectrum database including polyethylene (PE), polypropylene (PP), polyamide (PA), polyvinyl chloride (PVC), polystyrene (PS), poly(ethylene-vinyl acetate) (PEVA), poly(ethylene terephthalate) (PET), polyester (PES), polyurethane (PUT), acrylic (A) and some non plastic materials such as cotton, wool, wood, paper, calcium carbonate, talcum powder and plant fibers. Only polymers reaching at least 70% of similarity with reference spectra were accepted, according to the suggestion of (Thompson, 2004). The rejected items were counted in the unidentified category.

### **II.C.5. Data analysis**

FTIR analysis was used to correct the initial sorting and accurately determine true MPs in our samples. For each shape category, an identified plastic ratio was accordingly applied. This ratio was calculated by dividing the number of true particles, with a “plastic spectra”, by the total number of sorted items and visually described as “potential plastics”. All MP contents and relative contents of shapes given in the following text, figures and tables are based on identified MPs. Mean values are provided  $\pm 1$  standard error. Finally, concentrations of MPs were estimated by dividing the corrected numbers of identified plastic items by the size of the surface sampled on the beach (items per  $m^{-2}$ ) or by the weight of the dry sand sampled (items per  $kg^{-1}$ ). Statistical analyses were performed using R software. As normality of distributions was never observed (Shapiro-Wilk test), three non-parametric tests were used: the Wilcoxon-Man-Whitney test to compare means of two groups; the Scheirer-Ray-Hare test to compare variances with two factors and the interaction among factors; and the post hoc Dunn’s test to compare differences of all possible pairs and pinpoint which specific means are significantly different from the others.

## **II.D.Results**

### **II.D.1. MPs spatial distribution**

A total of 15,664 particles have been sorted from the 48 samples collected on the two beaches and at the two periods (Table 5.II.2). After FTIR analysis, it appeared that only 45% of them were really plastics. Mean concentration of MPs was  $166 \pm 205$  items  $kg^{-1}$  for the northern site (range 33 to 798 items  $kg^{-1}$ ) and  $58 \pm 53$  items  $kg^{-1}$  for the southern site (range 12 to 187 items  $kg^{-1}$ ).

Table 5.II.2. Overall concentrations of MPs (items kg<sup>-1</sup> and items m<sup>-2</sup> ± 1 SD) collected within the two sites at the two periods.

	Northern site		Southern site		Unit
	Sampling 1	Sampling 2	Sampling 1	Sampling 2	
Mean ± SD	182 ± 233	150 ± 180	60 ± 47	56 ± 61	Items kg <sup>-1</sup>
	1,100 ± 1,629	731 ± 528	254 ± 141	290 ± 292	Items m <sup>-2</sup>
Min	33	33	16	12	Items kg <sup>-1</sup>
	145	298	92	117	Items m <sup>-2</sup>
Max	798	707	154	187	Items kg <sup>-1</sup>
	4,653	2,258	567	1,152	Items m <sup>-2</sup>
Total number of counted particles	6,366	5,370	1,928	2,000	Items
Identified plastic ratio	52	41	40	44	%
Total number of identified plastic items	3,301	2,192	763	871	items

Both sites significantly differ regarding MP concentrations (p-value <0.01; Fig. 5.II.4 A). Though concentrations of MPs changed by a factor up to three for some limited cross-beach transects between the first and the second period no statistically significant differences were found between the two sampling periods at each site (northern site: p-value = 0.79; southern site: p-value = 0.47; Fig. 5.II.4 A). The data were therefore consequently pooled to gain readability (Table 5.II.3; Fig. 5.II.5 and Fig. 5.II.6).

Table 5.II.3. P-values and corresponding test performed on all MP concentrations from both studied beaches and both sampling periods. Sampling periods: first (February 22 and March 2, 2016) and second periods (March 30, 2016). Alongshore transects: upper (U), mid (M) and lower (L). Cross-beach transects: North (N), Mid-North (MN), Mid-South (MS) and South (S). ns: non significant difference (p-value >0.05). \* : significant (p-value <0.05). \*\* : Highly significant (p-value <0.01). \*\*\* : very highly significant (p-value <0.001).

Factors	Northern site	Southern site
Along-shore transects	0.16	<0.01 **
Cross-beach transects	0.06	0.15
Along-shore transects x Cross-beach transects	0.65	0.97

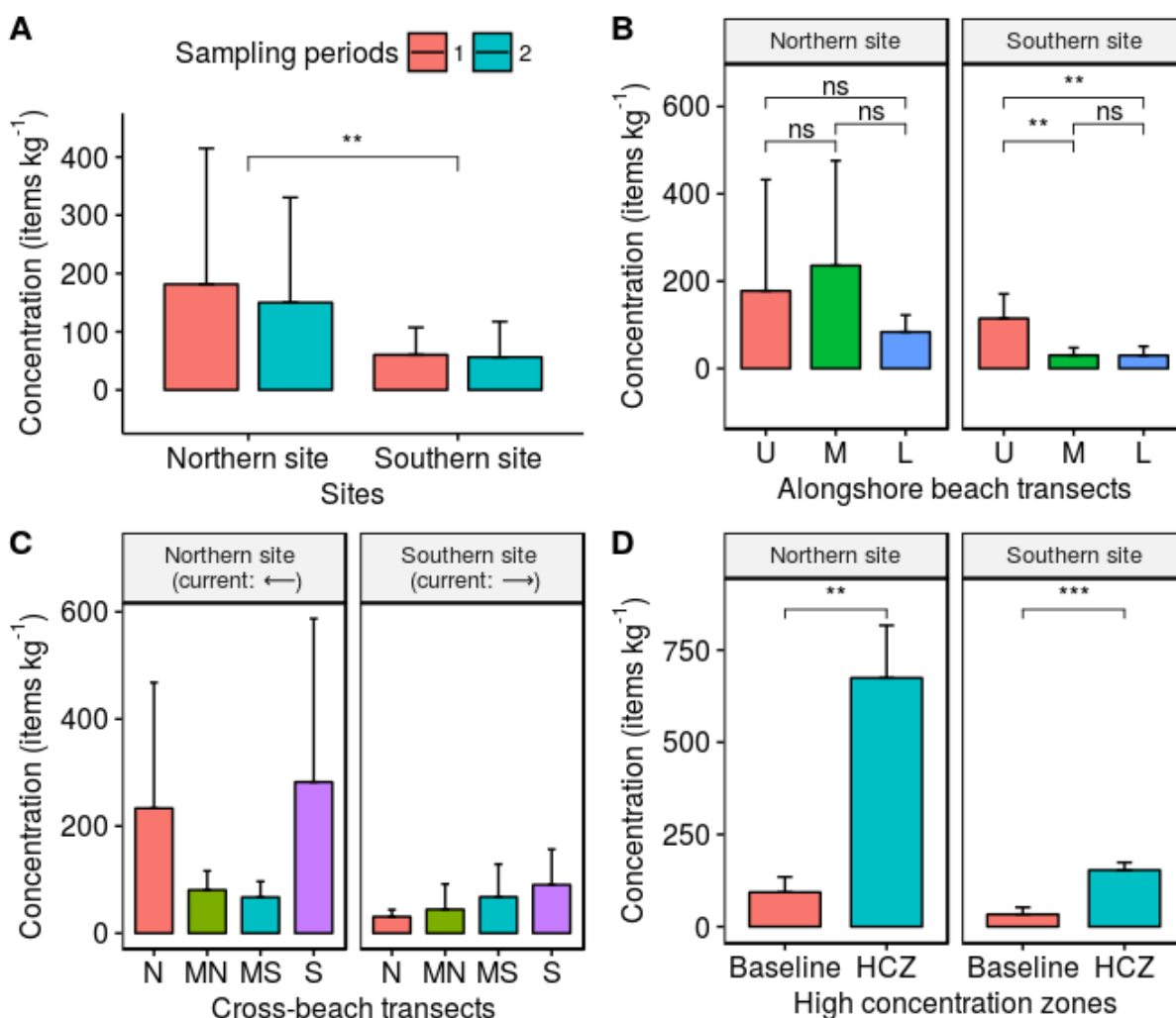


Figure 5.II.4. Mean MP concentrations  $\pm 1$  SD (items kg<sup>-1</sup>) and statistical significance of differences. A) Concentrations at the northern and the southern sites for the two sampling periods. B) Concentrations at the three alongshore transects for both study sites. C) Concentrations at the four cross-beach transects for both study sites. D) Comparison of concentrations amongst high concentration zones (HCZ) and the other sampling quadrats (Baseline) for both study sites. Alongshore transects: upper (U), mid (M) and lower (L). Cross-beach transects: North (N), Mid-North (MN), Mid-South (MS) and South (S). See details in [Figure 5.II.2](#). Bars represent the standard deviation from the means. ns: non significant difference (p-value >0.05). \*: significant (p-value <0.05). \*\*: Highly significant (p-value <0.01). \*\*\*: very highly significant (p-value <0.001).

The range of MP concentrations measured in the northern site spanned over an order of magnitude, from a minimum of 33 to a maximum of 798 items kg<sup>-1</sup> ([Table 5.II.2](#)). Concentrations at the two extreme cross-beach transects (North and South) were quite heterogeneous, while middle cross-beach transects (Mid-North and Mid-South) showed low and stable values. Highest mean concentrations (>300 items kg<sup>-1</sup>), significantly different from the other “baseline” samples ([Fig. 5.II.4 D](#)), were located at the medium and high alongshore transects along the “North” and “South” cross-beach transects ([Fig. 5.II.5](#)). The 3 major impacted zones (“High Concentration Zones”),

represented half (52%) of the total number of MPs found in the 24 samples collected on that beach. Finally, MP concentrations did not significantly differ between alongshore transects (p-value = 0.16; [Fig. 5.II.4 B](#)), cross-beach transects (p-value = 0.06; [Fig. 5.II.4 C](#)) or the interactions among cross-beach transects and alongshore transects (p-value = 0.65).

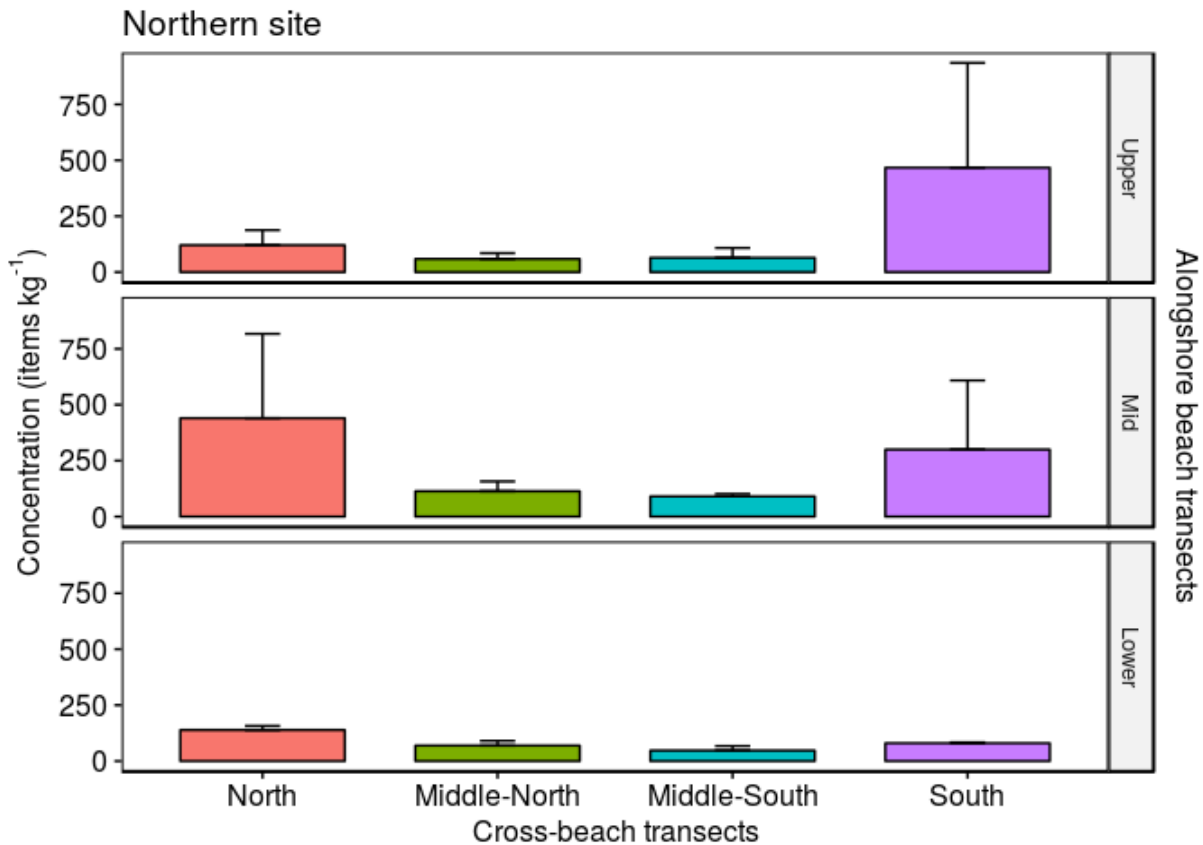


Figure 5.II.5. Mean MP concentrations  $\pm 1$  SD (items  $\text{kg}^{-1}$ ) at the northern site calculated for two sampling periods (March 2, 2016; March 30, 2016). Alongshore transects: upper (U), mid (M) and lower (L). Cross-beach transects: North (N), Mid-North (MN), Mid-South (MS) and South (S). See details in [Figure 5.II.2](#).

MP concentrations measured at the southern site ranged from a low of 12 to a high of 187 items  $\text{kg}^{-1}$  ([Table 5.II.2](#)). They were more stable than in the northern site. The major, obvious outcome of the survey there was the strong difference in concentrations between alongshore transects (p-value  $< 0.01$ ; [Fig. 5.II.4 B](#)). The highest concentrations were all located in the high deposition line ([Fig. 5.II.6](#)). With an overall mean concentration of 115 items  $\text{kg}^{-1}$ , compared to the overall means of 30 items  $\text{kg}^{-1}$  for the other two alongshore transects, the high line concentrated more than half (57%) of the total MPs in that area ([Fig. 5.II.6](#)). Though differences between cross-beach transects were not

significant (p-value = 0.15; [Table 5.II.2](#)), it seems that an increase of MP concentrations occurred along the beach from North to South, *i.e.* in the direction of the alongshore current, especially in the high alongshore transect. Again, the interaction among cross-beach transects and alongshore transects was not significant (p-value = 0.97). MPs distribution throughout the beach sampled at the end of February exhibited a very similar spatial pattern than the one observed at the end of March (data not shown).

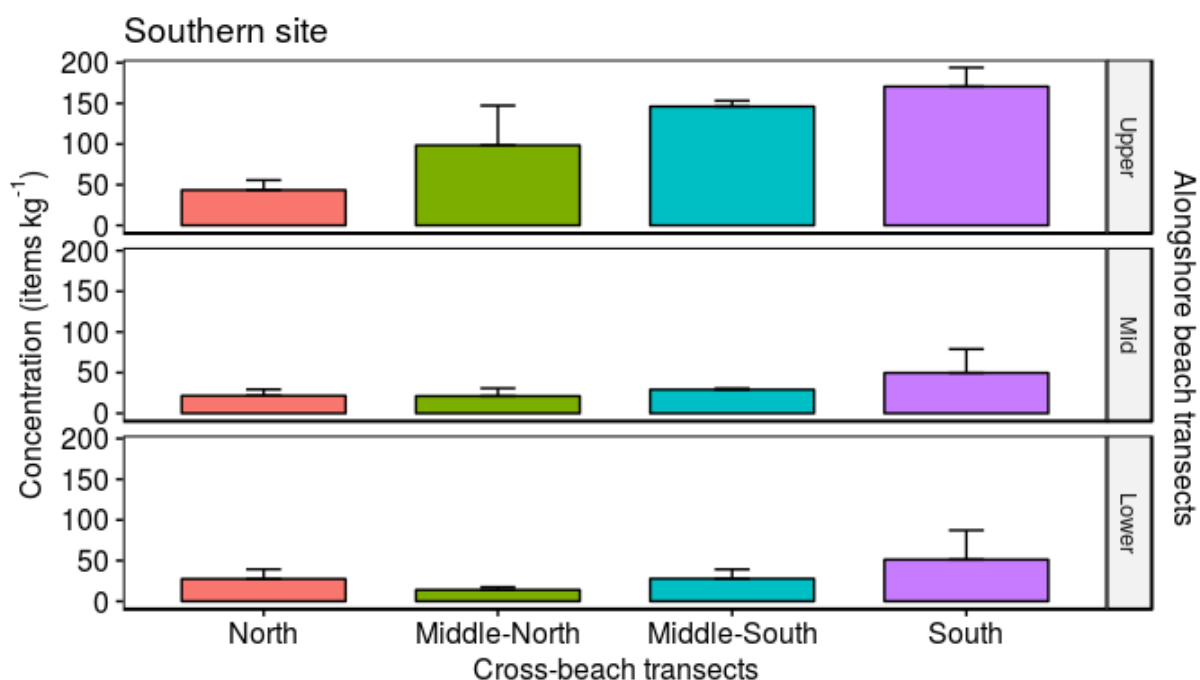


Figure 5.II.6. Mean MP concentrations  $\pm 1$  SD (items kg<sup>-1</sup>) at the southern site calculated for the two sampling periods (February 22, 2016; March 30, 2016). Alongshore transects: upper (U), mid (M) and lower (L). Cross-beach transects: North (N), Mid-North (MN), Mid-South (MS) and South (S). See details in [Figure 5.II.2](#).

## II.D.2. Shape and polymers

Due to the high number of shape categories considered, data from the different samples were pooled within each study site. Fibers were the most abundant shape found at both beaches (northern site: 59%; southern site: 77%; [Fig. 5.II.7](#)), followed by fragments (northern site: 25%; southern site: 17%) and foams (northern site: 12%; southern site: 5%). Films were less represented (<5%) and micro-beads were negligible (<1%). Some changes in the shape distributions occurred between the two sampling periods. In the northern site, fragments, films, foams and beads were mainly present

during the first sampling period, whereas fibers were mainly present during the second sampling period. In the southern site, beads were only present during the first sampling period, fibers and films were equally present in both sampling periods, and fragments and foams were mainly present during the second sampling period.

Our FTIR results confirmed the necessity of performing plastic polymer analysis for correcting the data. Indeed, we found that less than half of binocular-sorted items (45%) were plastic. The overall percentage was only 37% for fibers, which accounted for 63% of all the plastic items sampled during this study. Such a low percentage of plastic likely relates to the difficulty in discriminating plastic fibers from cotton and plant fibers with a binocular or a dissecting stereo-microscope. Among the plastic fibers, polyester, acrylic and polyacrylamide were the three most abundant polymers. Fragments were also characterized by a low percentage of plastic. Only half (50%) of the sorted fragments were really plastic polymers, mostly composed of polypropylene (17%), polyethylene (15%) and polystyrene (9%). The presence of calcium carbonate and cellulose identified by FTIR spectra suggests that they have been probably mistaken for shells and plant debris. The identified plastic rate reaches 67% for films with the same major polymers than those in fragments: polypropylene (37%), polyethylene (18%) and polystyrene (10%). A low error rate was measured for foams, probably due to their larger size and particular texture, as 81% of foam items were really plastics, predominantly and logically made of polystyrene (74%). Sorted beads were only plastic items made of polyethylene (100%).

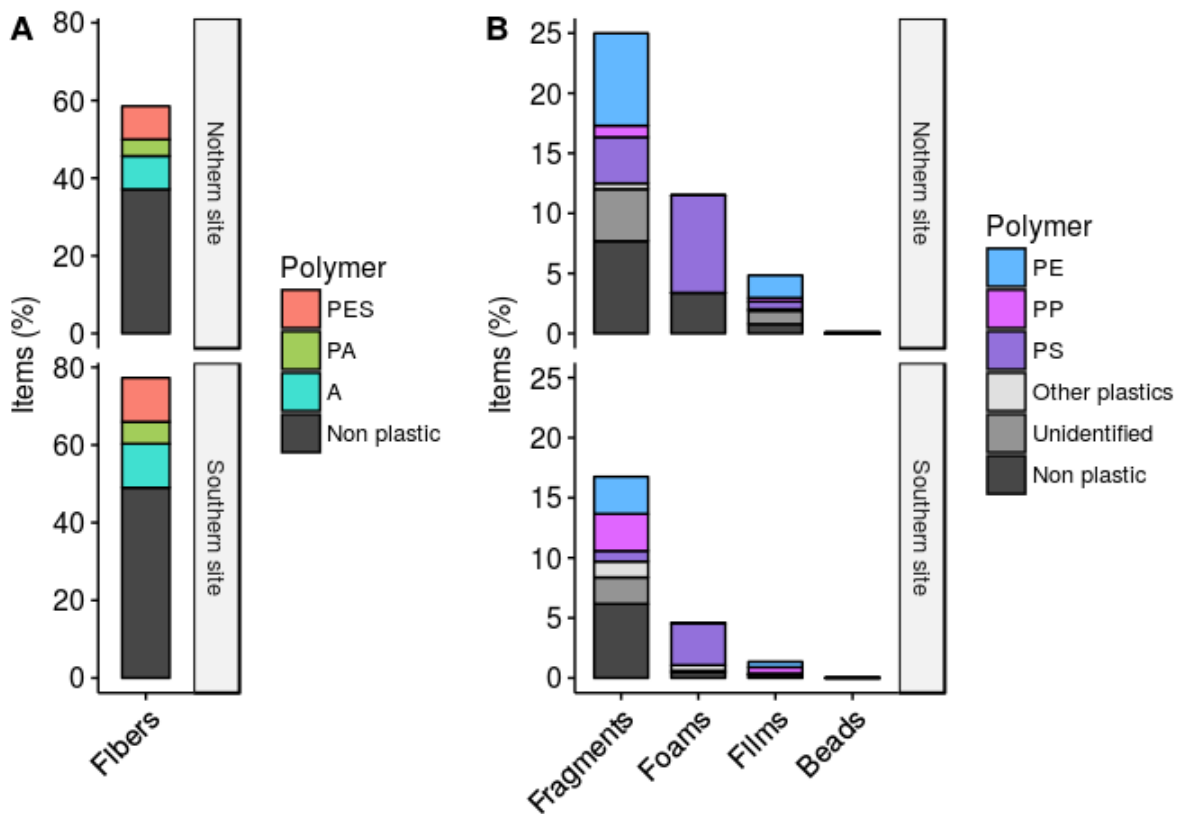


Figure 5.II.7. Shape distribution of MPs found on both sites (northern and southern data are pooled) and synthetic organic polymer composition. A) Fibers. B) Fragments, foams, films and beads. Polymer: polyethylene (PE), polypropylene (PP), polystyrene (PS), polyester (PES), polyamide (PA), acrylic (A), and other plastics (polyvinyl chloride, poly(ethylene-vinyl acetate), poly(ethylene terephthalate), polyurethane, non plastics and unidentified) determined after FTIR spectroscopy analysis. See details in section 5.II.C.4. Notice the difference in % scale for fibers and for beads, films, foams and fragments.

### II.D.3. Size

Regarding MP distributions within the sand size classes obtained by sieving, no major differences were observed between the northern and southern sites (Fig. 5.II.8). The former had higher MP concentrations within each size class. MPs within the smallest sand fraction (<0.5 mm) were mainly fibers, fragments and films, whereas in the largest ones (>2.5 mm) foams predominated and fibers prevailed in the other fractions. Fibers and foams showed skewed unimodal distributions towards larger size classes. Most of the fibers appeared within the median sand size classes (0.5-2.5 mm) and only a few fibers were found within the >2.5 mm size classes. Foams belonged to the largest sand size classes (1-5 mm) with high variations between samples from the northern site. Fragments and films were more evenly distributed in the different classes with higher concentrations within the lowest sand size, especially in the northern site where the lowest sand size class (0.063-0.315 mm)

had the highest fragment and film concentrations. Beads only belonged to the upper size classes (> 1 mm).

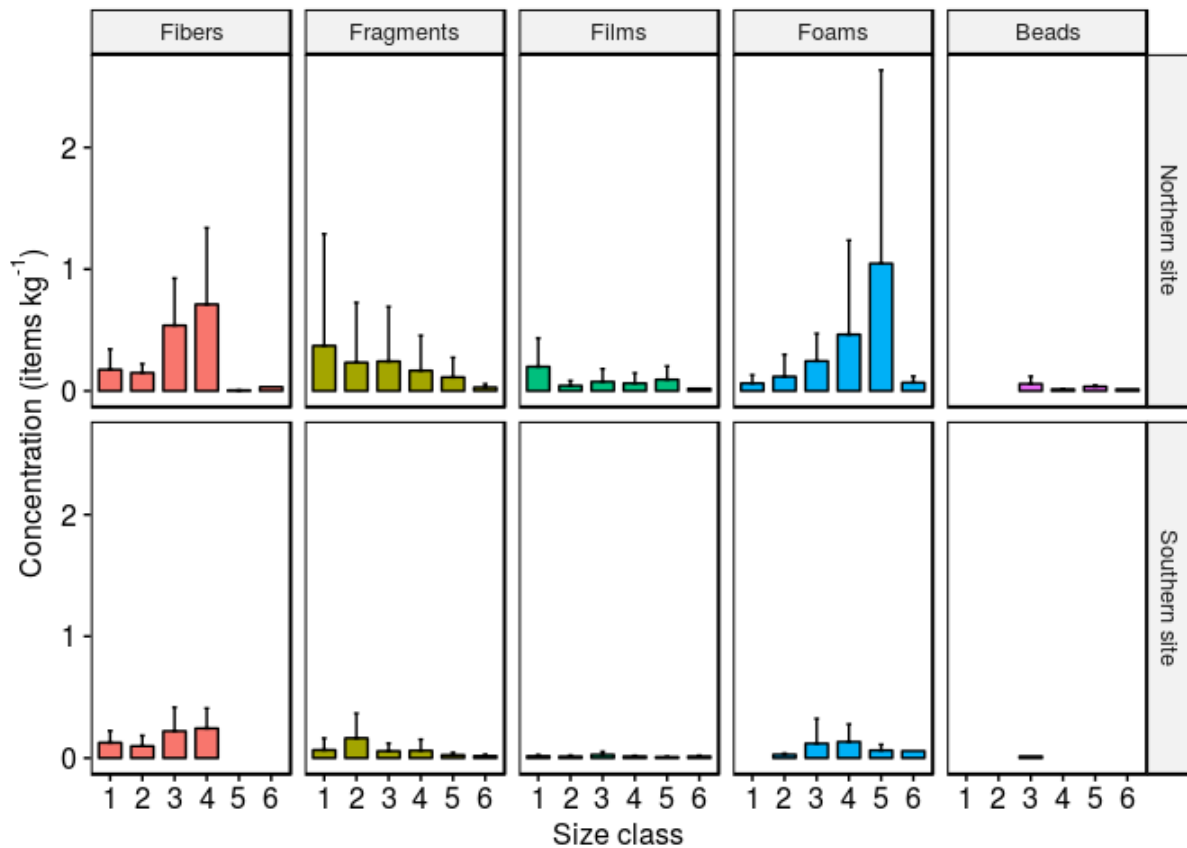


Figure 5.II.8. Mean MP concentrations  $\pm 1$  SD (items  $\text{kg}^{-1}$ ) of the different shape categories (fibers, fragments, films, foams, beads) within each sand size class (1: 0.063-0.315 mm ; 2: 0.315-0.5 mm; 3: 0.5-1 mm; 4: 1-2.5 mm; 5: 2.5-5 mm; 6: >5 mm).

#### II.D.4. Meteorological and hydrological context

Two meteo-hydrological periods can be distinguished: a first period from October 2015 to the end of February 2016 (the first sampling date of the southern site) and a second period until the last sampling date at the end of March 2016 (Fig. 5.II.9). The first period was mainly characterized by a winter storm associated to a short but intense rainfall event (36 mm of rain fell within a few hours; Fig. 5.II.9 A) at the beginning of November 2016 that resulted in a peak of the Têt River flow (daily mean peak of  $150 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ; Fig. 5.II.9 D), just below the flood threshold ( $170 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , biennial return period). Simultaneously, south to southeasterly winds at around  $13 \text{ m s}^{-1}$  (Fig. 5.II.9 C) generated the highest swells (up to 5 m height; Fig. 5.II.9 B) and a consequent storm surge on the shoreline. From this seasonal event to the first sampling date (February 22, 2016) no particular meteorological or hydrological events happened at the local scale. The Têt River was characterized by a long period of low water stage ( $< 5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) and swells and winds did not exceed 3 m and  $16 \text{ m s}^{-1}$ , respectively. The continental, dry and intense wind (“Tramontane”) blew often during this interval.

The second period was characterized by an important rainfall event (up to 62 mm) generating only a small Têt River flow peak ( $12 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) that occurred between the two first sampling dates, at the southern (February 22, 2016) and northern (March 2, 2016) sites. This second period was further characterized by strong SSE winds (up to  $13 \text{ m s}^{-1}$ ) and high swells (up to 4 m). Then, the wind turned mainly northwest and no significant rainfalls or storms were recorded. The Rhône River did not experience any flood ( $>3,500 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ; Fig. 5.II.9 D) during this 6-month period. Its flow rate peaked three times in 2016 over  $3,200 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  (peak at  $3,850 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  February 2016), but they were far from reaching the flood biennial return frequency of  $5,700 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ .

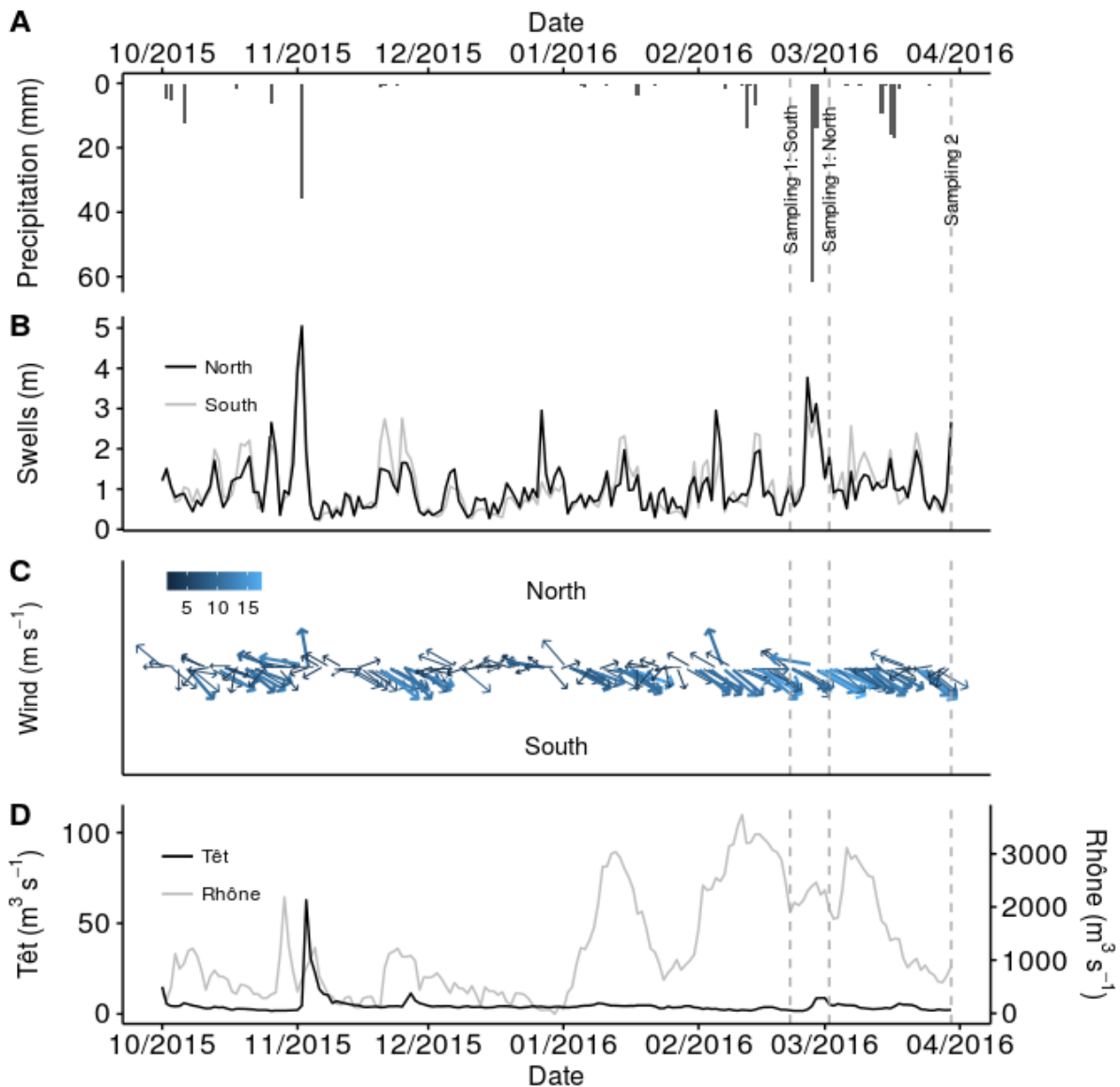


Figure 5.II.9. Climatic Meteorological and hydrological conditions prevailing before and during the sampling periods within the experimental area. A) Precipitation in mm, measured at Torreilles (42.3625N, 2.6997E; Fig. 5.II.1), data from Publithèque (2016). B) Maximum height of swell in m, northern site data measured at Leucate (2.9939 N, 42.7550 E), southern data at Banyuls-sur-mer (42.4895 N, 3.1677 E), data from CANDHIS (2016). C) wind speed (in  $\text{m s}^{-1}$ ) and direction (North on the top) measured at Torreilles, data from Publithèque (2016). D) Têt and Rhône river outflow ( $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$ ; measured at Perpignan: 42.7034 N, 2.8930 E, and Beaucaire: 43.7877 N, 4.6529 E) data from Hydro (2016).

## II.E.Discussion

### II.E.1. Levels of MP pollution on NW Mediterranean beaches

MP concentrations found along two French Mediterranean beaches varied within the range of MP concentrations measured so far in various locations along the Mediterranean coast (Table 5.II.4). Kaberi et al. (2013) and Munari et al. (2017) found low concentrations that may be explained, at least for the former, by their focus on only larger MPs (1-4mm) and thus the lack of significant amounts of fibers. Fibers accounted, on average, for 63% of all MP items collected in our study. They predominated also on Slovenian and Tunisian beaches (Laglbauer et al., 2014; Abidli et al., 2018) and reached up to 99% of MPs on various Mediterranean beaches (Lots et al., 2017). Synthetic fibers in oceans and beaches can originate from clothes (Napper and Thompson 2016) but also from fishing gears (Claessens et al., 2011; Lots et al., 2017). Fiber textiles can break due to pilling in laundry washing machine and reach wastewater treatment plants (WWTP). (Napper and Thompson, 2016) estimated at up to 700,000 the number of fibers produced during a single wash. Although WWTP strongly reduce MPs in wastewaters (up to 98%, Murphy et al., 2016), the treated effluent flowing into rivers or seas still contain significant amounts of MPs. Moreover, synthetic fibers have been also found in sewage sludges used for agricultural fertilization (Zubris and Richards, 2005), representing thus a supplementary source to agricultural watersheds such as the Têt River. Lots et al. (2017) also described the so far highest Mediterranean hotspot of stranded MPs with concentrations up to 1,512 items  $\text{kg}^{-1}$ , a value about twice the highest MP concentration observed in our study (798 items  $\text{kg}^{-1}$ ). Considering that sample collection and treatment, especially visual sorting and FTIR validation, potentially create noticeable differences between studies, even such concentrations should be considered, in a first approximation, as similar. Our highest MP concentrations found in the northern site thus probably lie close to the upper limit of the contamination range observed so far on Mediterranean beaches. The Mediterranean Sea has been identified as a region of particularly high floating plastic concentrations in comparison to the range measured for the global ocean (Cózar et al., 2015). However, our results (Table 5.II.2) and those

obtained by previous studies (Table 5.II.4) indicate that this situation is not as dramatic for MPs stranded on beaches. They are indeed much lower than the 250,000 items m<sup>-2</sup> found in a Hong-Kong beach (Fok and Cheung, 2015) or 24,000 items m<sup>-2</sup> found in Hawaiï (McDermid and McMullen, 2004). More studies are needed to determine if such high concentrations exist in the Mediterranean Sea, and particularly along the south Mediterranean coast where recent models of plastic distribution predict high beaching (Mansui *et al.*, 2015).

Table 5.II.4. Data compilation of microplastics beached along the Mediterranean coast. Decimal values are rounded to the nearest integer. ND: no data.

Country	Size range	Polymer analysis	% Fibers	Concentration	Reference
<b>Items kg<sup>-1</sup></b>					
Slovenia	0.25-5 mm	No	75%	178 (444)	Laglbauer <i>et al.</i> , (2014)
Italia				122	
Spain				152	
France				124	
Italia	0.3-5 mm	70%PES, 20%PP, 10%PE (n=10)	99%	1,512	Lots <i>et al.</i> , (2017)
Turkey				248	
Greece				232	
Israel				168	
Bosnia				76	
Italia	ND	38%PE, 35%PP, 12%Nylon, 9%PS, 4%PET, 2%PVC, <1%PUT (n=80)	10%	12 (22)	Munari <i>et al.</i> , (2017)
Tunisia	0.1-5 mm	Fragments : 86%PE, 14%PP; Fibers: 100%PP; Films & pellet: 100%PE; Foams: 100%PS (n=17)	71-99%	316	Abidli <i>et al.</i> , (2018)
France	0.063-5 mm	21%PS, 20%PES, 20%A, 12%PE, 10A%, 10%PP, <5% other plastics (n=114)	59%	166 (798)	This study: northern site
			77%	58 (187)	This study: southern site
<b>Items m<sup>-2</sup></b>					
Greece	1-2 mm	PE, PP, PET, PS	8%	ND (977)	Kaberi <i>et al.</i> , (2013)
	2-4 mm		0%	ND (1,218)	
France	0.063-5 mm	21%PS, 20%PES, 20%A, 12%PE, 10A%, 10%PP, <5% other plastics (n=114)	59%	915 (4,653)	This study: northern site
			77%	272 (1,152)	This study: southern site

## II.E.2. Small scale spatial variability in the distribution of MPs

The two study sites have been selected to represent markedly different environmental settings, within a limited geographical area of the Northwestern Mediterranean Sea: a sandy beach bordered by a river mouth and thus directly affected by river litter inputs and a sandy beach located on a rocky coast supposed to be less affected by direct anthropogenic pressures (rivers and anthropized watershed). Despite some similarities in both beaches, such as the presence of high concentration zones (HCZ), the low and quite constant MP concentrations in the lower alongshore transects, or the predominance of fibers (overall mean of 63% for both beaches), the distribution of the concentration of MP at a small scale was quite different between the northern and the southern sites.

The northern site shows the highest MP concentrations (mean value up to 798 items  $\text{kg}^{-1}$  and maximum of 4,654 items  $\text{m}^{-2}$ ), about three times higher than those found in the southern site. This quantitative difference is likely due to the close proximity of the Têt River mouth at the southern end of the site. This small and typical coastal Mediterranean river drains a small watershed, mainly wild in its upper part but highly anthropized downstream. The riverine MP content ranges between 1 and 2 items  $\text{m}^{-3}$  (Constant, unpublished results), a concentration 10 times higher than that in surficial coastal waters a few kilometers off the river mouth (Constant *et al.*, 2018). These values suggest that MPs delivered by the Têt River and transported by the northward alongshore drift can be an important if not the major direct source of plastics to this beach. Such a direct connexion has been already described by Munari *et al.* (2017) for a beach located next to the Po River. Mean MP concentrations in the northern site were similar between the two sampling periods (182 and 150 items  $\text{kg}^{-1}$ ) but the HCZ moved from a position close to the river mouth at the upper deposition line to the mid-deposition line of the opposite and northernmost cross-beach transect within 1 month. The limited spatial extension of the HCZs is also noteworthy as the high concentrations quickly dropped at a distance of a few tens of meters around. The northern HCZ observed during the second sampling period was located within a beach accretion area generated by a jetty. The medium deposition line of this northernmost cross-beach transect was more impacted by MPs than the high

and low alongshore transects likely because the presence of a slight depression on the beach at this line. The high deposition line is probably not a final accumulation zone because previous extensive storm surges washed this flat place and moved the debris towards the vegetated area bordering the beach.

The southern site is not directly affected by close river inputs or urbanized areas. Consequently it receives less MPs than the northern site. MP concentrations there are highly dependent on the sampled deposit line, and the high deposit line may be qualified as an HCZ. The presence of a concrete wall and boulders along the upper part of the beach obviously prevents the migration of litter beyond that physical barrier during surge periods and concentrates all types and sizes of floating debris there. MPs found on this site are probably originating from floating MPs drifting with the general circulation. The degradation and fragmentation processes of large plastic debris deposited on the beach can be another source, but probably limited since sporadic cleaning operations are performed during the summer season, limiting the residence time of large debris to less than a year. Moreover, Hinata *et al.* (2017) estimated that MPs have shorter residence times on beaches than large plastic litter. They hypothesized that macrolitter is pushed towards the backshore while micro- and mesolitter are backwashed to the sea by waves. Our study therefore points out that in the micro-tidal Mediterranean Sea the small scale spatial distribution of MPs is highly heterogeneous and strongly dependent on the morphological and environmental settings of the studied beaches. Among the few studies carried out at a high spatial resolution, Dekiff *et al.* (2014) found that MPs were rather homogeneously distributed within a beach of Norderney Island, a meso-tidal region of the North Sea, whereas Turra *et al.* (2014) showed a high spatial variability in the MP distribution within Brazilian beaches.

### **II.E.3. External forcing of MP distribution on NW Mediterranean beaches**

Local parameters such as swell height, wind, precipitation and river flow affect marine litter transport and may explain MP distributions and the presence of HCZs on beaches (Galgani *et al.*,

2015). We hypothesize that most of MPs stranded on the southern site and sampled in February are MPs washed away from the urbanized watershed and discharged by local rivers such as the Têt River in November, during a flood associated with intense southeastern winds and surge waves. This November storm and the related surge accounted also for the location of HCZs always within the high deposit line of the southern site. In addition, the MP accumulation towards the southern part of this beach is explained by the alongshore current prevailing in this area (Fig. 5.II.2). Another important feature of the southern site is the relative similarity of MP distributions throughout the beach between the two sampling periods (40 days). The remote location of this beach from the urbanized plain and its rivers, as well as the lack of extreme meteorological events during this interval may explain this small scale stability.

MP inputs to the northern site are more difficult to untangle. Besides the November storm, one must also consider the intense rainfall of February 2016 (60 mm), a few days before sampling. Precipitation was probably sufficient for washing away all plastic litter from local watersheds and concentrating them into streams and rivers. As the rainfall was spread over the day, the daily flow rate of the Têt River did not exceed  $10 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , but the related southeastern winds and swell heights were probably sufficient to ground large amounts of litter and MPs at the proximity of the Têt mouth and at the upper beach. The second sampling date (end of March 2016) was mainly preceded by a period of northwestern winds, low water stages and swell heights. Such a continental wind can blow the stranded litter offshore (Galvani *et al.*, 2000) and thus erode the HCZ previously shaped close to the Têt river mouth. It is interesting to note that the HCZs on the northern site have been fully modified in three weeks. The new HCZ observed at its northern part may have been formed by the northward alongshore current. The lack of stormy sea during these 3 weeks explains the MP deposition at mid-beach level.

The contribution of the Rhône River to MP inputs into the Gulf of Lion and onto these local beaches cannot be ruled out as the southern general circulation combined with eastern winds and waves may beach some floating MPs. The Rhône River is currently the largest Mediterranean river

in terms of freshwater and sediment discharges. Sadaoui et al. (2016) found that coastal rivers contribute on average only to slightly more than 5% of long-term sediment inputs to the Gulf of Lion and the Rhône River for 95%. The Rhône River did not experience any flood during the 6 months preceding the first sampling. Moreover, the periods of outflow peaks coincided with periods of low swell heights that cannot explain the HCZs along the upper part of both beaches.

Some changes of shape assemblages due to external forcing have been noticed by Browne et al. (2010), who observed denser MPs in UK down-wind beaches when compared with up-wind beaches, and by Fazey and Ryan (2016) who observed along the South African coast an increasing shift in the shape distribution with increasing distance from a potential terrestrial source. No obvious relation was found in our study. Shape assemblages were quite similar between the two sampling sites and the two sampling periods. The major change observed was between the HCZs of the two sampling periods at the northern site. At the first sampling period, fragments, foams and fibers were present with similar proportions in the HCZs, while at the second sampling period fibers prevailed. This difference may be due to different transport pathways of different sources of MPs. The combination of precipitation and stormy sea before the first sampling period could have brought high amounts of fragments and foams close to the Têt mouth, whereas deposition of MPs with a majority of fibers at the HCZ of the second sampling period could have resulted from atmospheric fallout (Dris et al., 2016), input of wastewater treatment plant effluent in the river (Mason et al., 2016) or marine activities (Claessens et al., 2011).

## II.F.Conclusion

This study on beached MPs innovates in performing a high-resolution spatial survey on the micro-tidal Mediterranean Sea, moreover with high methodological concerns. A number of conclusions may be drawn from this study on the spatial distribution of MPs on two markedly different beaches from the Gulf of Lion (NW Mediterranean Sea). Some pertain to the quality assessment of MPs and some concern the level of contamination of these beaches and the role of external forcing, such as rainfall, river flow, wind and swell height on MP distribution.

(1) Including fibers among the MP shapes considered is crucial for any study dealing with beached MPs. Though sorting fibers is a time-consuming operation that may be furthermore affected by contamination during sample treatment, it appears as being excessively important since fibers represented an overall 63% of our 15,664 sorted items.

(2) The analytical confirmation (and identification) of plastic polymers is critical to accurately quantify and qualify MPs. Analyses by FTIR spectrometers of more than 200 suspected MPs revealed that only 45% of them were really plastic polymers. This analytical step is particularly relevant when samples are mainly composed of fibers, which were minorly (37%) made of plastic in this study.

(3) Both NW Mediterranean beaches were affected by MP contamination but their concentrations (means:  $166 \pm 205$  items  $\text{kg}^{-1}$  and  $58 \pm 53$  items  $\text{kg}^{-1}$ ) varied within the range of concentrations observed so far along the Mediterranean coast. Highest concentrations (up to 800 items  $\text{kg}^{-1}$  or 4,650 items  $\text{m}^{-2}$ ) are close to the highest Mediterranean beach concentrations (1,512 items  $\text{kg}^{-1}$ ; Lots *et al.*, 2017) but far from the world most polluted beaches (250,000 items  $\text{m}^{-2}$ ; Fok and Cheung, 2015).

(4) Our high-resolution study highlights the complexity of MP distribution on beaches. The spatial distribution can be strongly heterogeneous at small scale and can change within a 1-month interval. MP concentrations quickly dropped around HCZ over a distance of only a few tens of meters. Therefore, stranded MP concentrations depend on the sampling strategy, especially along the Mediterranean micro-tidal coast, where the upper deposition line seems to concentrate and to retain MPs.

(5) The geographical context of the beach and the proximity of potential MP sources (*e.g.* river, urban area) seem to influence the level of contamination by MPs, whereas the morphological setting and external forcing may affect both the quantity and the type of MPs at a small spatial scale.

### **III. Compartiment “sédiments” et “colonne d’eau” : les MPs enfouis et immergés**

#### **Contributeurs**

- Terrain : Mel Constant, Philippe Kerhervé, Bertil Hebert, l'équipe du Thétys II et de la Néréis.
- Laboratoire : Mel Constant, Jennifer Sola.
- Rédaction : Mel Constant, Philippe Kerhervé, Serge Heussner.

#### **Préambule**

*Cette section du chapitre “compartiment marin” présente et discute les résultats des observations dans les compartiments “colonne d’eau” et “sédiment marin”. Il est rédigé sous la forme d’un article scientifique, mais ne devrait pas être soumis en l’état par manque de données ou uniquement sous la forme d’un article court (“Shorter Research Notes” ou “Baseline Records of Contamination Levels”), sous le titre : “Microplastics in marine sediments and water column in the Northern Western Mediterranean Sea.”.*

*N.B. : Une fois publié l’article pourra être téléchargé via ce lien : [https://www.researchgate.net/profile/Mel\\_Constant/research](https://www.researchgate.net/profile/Mel_Constant/research)*

#### **Résumé**

*La distribution des microplastics (MP) dans la colonne d'eau et au fond des environnements marins est peu connue, alors qu'ils sont suspectés de piéger une importante fraction des déchets marins. Pour obtenir un premier aperçu de l'ampleur de la contamination dans le Golfe du Lion (NO de la mer Méditerranée), nous avons échantillonné la colonne d'eau (0, 10, 20 m) avec des filets coniques et les sédiments de fond avec une benne et par carottage, devant l'embouchure d'un petit fleuve côtier. Les résultats préliminaires montrent une décroissance moyenne d'un facteur 2 entre la surface et la colonne d'eau mais les concentrations n'étaient pas significativement différentes entre les trois profondeurs (surface: 0,84 – 7,99 MP m<sup>-3</sup>; -10 m : 0,62 – 2,78 MP m<sup>-3</sup>; -20 m: 0,52 – 1,69*

MP  $m^{-3}$ ). En surface, les fragments, les films et les fibres avaient des quantités relativement similaires (53%, 22% et 22%), alors que les fibres prédominaient largement aux deux autres profondeurs (>90 %). Sur le fond, les concentrations en MP varient de 50 à 660 MP  $kg^{-1}$  et ne sont pas significativement différentes entre les deux méthodes d'échantillonnage et les deux sites avec des caractéristiques granulométriques différentes. Les fibres étaient la forme la plus abondante (>69%), les fragments, les mousses et les films n'ont été observés que dans les échantillons de la benne (18, 14 et <3 %). Les analyses IRTF n'ont pas encore été effectuées. Malgré un petit nombre d'échantillons, nous pouvons faire l'hypothèse que les quantités de MP cumulées dans la colonne d'eau et dans les sédiments de fond pourraient être excessivement importantes.

### III.A.Introduction

Marine litter are reported in almost every marine habitats around the world (Galgani *et al.*, 2015). They originate of inappropriate waste managements and direct discards in terrestrial and marine environments (Jambeck *et al.*, 2015). Litter are connected through watersheds and winds, transporting matters from summits to oceans (Bishop and Naumann 1996; Barnes *et al.*, 2009). Marine litter spatial distributions depend of their density, which can change with times, through degradation and biofouling (Andrady *et al.*, 2015). The buoyant one accumulated in coastal and ocean gyres. Denser items sink to the bottom and can be found in the deepest parts of the world (Woodall *et al.*, 2014; Tekman *et al.*, 2017). Marine litter are mainly composed of plastic items (UNEP, 2016). Plastics are used in a large diversity of sectors, including everyday items, for its unique properties. They are resistant, easily shaped, stable, enduring, flexible, adaptable and waterproof (UNEP, 2015). Thus, production of plastic exponentially increased from the second half of the XX<sup>th</sup> century to reach 320 million of tons in 2016 (PlasticEurope, 2017). But those benefits during use are inconveniences when plastics become unused and discarded in the environment (UNEP, 2015). In addition, degradation creates smaller plastics, inevitably more numerous, with other properties and risks (Barnes *et al.*, 2009). The smaller, the more available are plastics to marine fauna, the deeper they can enter inside body, and the higher are their surfaces to volumes ratios to host pollutant or invasive species (Andrady *et al.*, 2017). The fraction of them with a length inferior to 5 mm is classified as microplastics (MPs; Arthur *et al.*, 2008). Ingestions of MPs have been report in a large range of wild animals, including marine mammals, economically important fishes and invertebrates, primary consumers and top predators (Fossi *et al.*, 2018). Laboratory experiments reveal that the accumulation of MP inside body can engender multiple stress and damages (von Moos *et al.*, 2012). To evaluate risks from MP pollutions, assessment of contamination levels has to be performed in every marine environments (UNEP, 2015). In addition, understand particles behaviors in relation to environmental parameters help to predict highly affected areas (Galgani, 2015). To date, most of the field studies were focused on sea surfaces and

beaches. Recent reports estimated that floating MPs in the open ocean represent less than one percent of marine MP (Galgani, 2015; UNEP and GRID-Arendal, 2016). They pointed out the question of where are the remaining 99% of all plastics not found at the surface and lost at sea and call for more studies on the sea floor and the water column. Indeed, only few studies have reported MP on the sea floor, whereas their accumulations in marine benthic environments are probably quantitatively important and definitive (Woodall *et al.*, 2014). The global distribution of bottom MPs is unknown and probably depends of deposition areas and subsequent movements, both influenced by fouling, burial and bottom currents (Galgani, 2015). As half of the polymer have a higher density than sea water, its probable that at least a part of them sink rapidly in coastal area, close to terrestrial entrance to the marine environment (*e.g.* urban areas and rivers; Claessens *et al.*, 2011). The lighter polymers will sink later, and may travel long distance before their densities increase sufficiently to fall through fouling or aggregation with marine snow (Van cauwenberghe *et al.*, 2013). Once at the bottom, they can be trapped by fouling or burial, or be transport by bottom current to deepest places. Some authors had proposed that canyons accumulated marine litter in their bottom, with important transport during water and sediment cascading (Woodall *et al.*, 2014). The Mediterranean Sea is a semi enclosed water basin with surface entrances and bottom outputs. Its coasts are highly urbanized, densely populated and are the first touristic destination worldwide (Durrieu de Madron *et al.*, 2011). This high anthropic pressure, together with a surface retention, lead to a strong accumulation of floating MPs (Cozar *et al.*, 2015). MPs had also been reported on the sea floor, but data are too scarce to estimated MP accumulation at the bottom of the Mediterranean Sea, as well as accumulation areas. Thus, the objective of our study was to sample the water column and sea floor sediments in front of a Mediterranean river mouth to assess quantitative (density) and qualitative (size, shape and polymer composition) presence of MPs in the 5 mm - 63 $\mu$ m size range. The water column was sampled four times on the same site, with three nets at three depths (0, 10, 20 m). We make hypotheses than: (H1a) MPs are more numerous at the surface, (H1b) shape distributions change with depth. For marine sediment, two close sites in front

the Têt river mouth, with different deep and granulometric features were sampled twice with two sampling devices, a first time with a van Veen grab and one year after with corers. We make hypotheses than (H2a) corers will capture different number and shape of MPs compare to van Veen grab (H2b) granulometric feature affect MP deposition (*i.e.* sites have different MP concentration).

### III.B.Methods

#### III.B.1. Study site

Situated at the northwestern part of the Mediterranean Sea, the Gulf of Lion is a passive margin covering 11,000 km<sup>2</sup> from Cap Croisette in the northeast to Cap Creus in the southwest (Fig. 5.III.1. A and B)

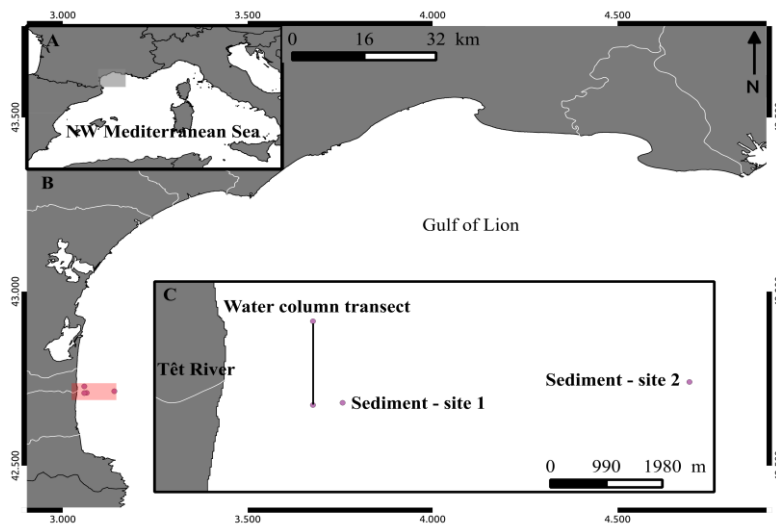


Figure 5.III.1. Location maps of the study area. A) General map of the NorthwesternMediterranean Sea showing the location of the Gulf of Lion (shaded area). B) Location of the sampling area in the Gulf of Lion (shaded area). C) Location of the water column transect (line) and the two investigated sites for marine sediment in the southwestern Gulf of Lion (dots).

Particulate matters originate mainly from rivers, but also from atmospheric fallout (Heussner *et al.*, 2006). The Rhône River represents on average 80 to 95% of the total particulate matters inputs to the gulf (Bourrin *et al.*, 2006; Sadaoui *et al.*, 2016). With a mean annual flow rate of 1700 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> and yearly floods higher than 5000 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>, the Rhône River is nowadays the highest freshwater input to the Mediterranean Sea (Maillet *et al.*, 2006, Ludwig *et al.*, 2009). Its mouth is located 180 km northeast from our sampling area in the southwestern Gulf of Lion. Suspended matter is transported

by a permanent south-southwest along-slope current (Northern Current) to the southwestern end of the gulf. The area is subjected to strong vertical transport through cascading of dense and cold waters during winter. The remaining 5% of long-term average riverine sediment input into the Gulf of Lion are attributed to several small coastal rivers along the central and western part of the gulf, as the Têt River (Sadaoui *et al.*, 2016). Their discharges are highly variable and governed by episodic flood events (up to 90% and 27% of the monthly and yearly sediment discharge respectively). The Têt River dominates continental inputs to the study area, with its 116 km long from the Pyrénées mountain to the Mediterranean Sea with a mean slope of  $12.1^\circ$  (Fig. 5.III.1 C). As most Mediterranean coastal rivers, the Têt River has a low flow rate all year round ( $< 3 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ; long-term annual average:  $10 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) except during yearly flash-flood events ( $>100 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) peaking at  $1.800 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  (Serrat *et al.*, 2001). The watershed is mainly occupied by forest and vegetation, especially in the upper course of the Têt River. Agricultural land and urbanized area are concentrated mainly in the lower course, where is situated the main town, Perpignan with around 150,000 inhabitants. This urban area, through the wastewater treatment plant, has a direct effect on the chemistry of the Têt River, by increasing nutrients and pollutants (Garcia-Esteves *et al.*, 2007; Reoyo-Prats *et al.*, 2017). As for most Mediterranean beaches, the coastal area is a popular leisure spot in summer. Finally, the area is affected by NNW and E winds. The first one is strong, persistent and dry with gusts often exceeding  $100 \text{ km h}^{-1}$ , and the second one is associated to sea storms with humid winds and precipitation (Sanchez-Vidal *et al.*, 2012). Two sites were selected in front the Têt river mouth and perpendicular to the coast. The first one is located at 2 km off the mouth at a 30 m depth. The second one is located 4 km away, on the same line than the first site and the mouth, at a 60 m depth. They are dominated by fine sand and silt, respectively (Bourrin *et al.*, 2007). Water column transects were performed from the sediment site 1 on 2 km parallel to the coast.

### III.B.2. Sample collection

Three conical nets (diameter: 20 cm; mesh: 300  $\mu\text{m}$ ) were simultaneously deployed at different depth from the RV *Thethys II* June 2017. One net was deployed at right side of the boat with

buoying floats, to sample the 10 first centimeters of the water surface. The two others were deployed at the back side of the boat, along a weighted line, perpendicular to the surface. Nets were towed horizontally, parallel to the surface, at 10 and 20 m under the surface. Depths were confirmed using the sonar system of the boat. The three nets were towed at 2 knots for 30 min–1 h, at the same transect and repeated twice (two-way transect) at two consecutive days (4 transects). Sampled water volumes were recorded with a mechanical flowmeter (Hydro-bios; model 438 110). Once on board, the trawl was rinsed, the content of the collector was emptied over a 200  $\mu\text{m}$  metal sieve and then transferred to glass bottles. Sampling sediment devices were deployed from the RV *Nereis* in April 2016 and July 2017. Sediments were firstly collected with a van Veen grab (0.1 m<sup>2</sup>), three times at each site. After each deployment, sediments were removed directly from the grab to individual plastic box, cover with aluminum wrap. In 2017, 16 corers were taken by divers at the 30 m depth site. Four deployments of a multicorer with 4 corers (diameters: 7 cm; heights: 40 cm) were used to sample at the 60 m depth site. First four centimeters of all corers were extracted and pooled in glass jars. The last four centimeters (36–40 cm depth) were also extracted to be used as control, as those sediments were older than the beginning of the plastic production ([Bourrin \*et al.\*, 2007](#)). In total, six and two samples were collected in 2016 with a grab, and in 2017 with corers, respectively.

### III.B.3. Extraction of MPs from aqueous and sediment media

Back to the laboratory, contamination of samples was minimized by wearing laboratory cotton coats and by using glass or steel equipment and tools, rinsed with MilliQ® water and wrapped in aluminium foils. In addition, every steps of MP extractions were performed under a laminar flow cabinet. Water column samples were transferred into beakers, and organic matter was removed using hydrogen peroxide H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (modified from [Faure \*et al.\*, 2015](#)). Two mL of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 40% were added repeatedly until most of the biological debris were digested. During the entire digestion process, beakers were heated at 50°C on a heating plate. The resulting solutions were filtered on paper filters (47 mm diameter; 2  $\mu\text{m}$  porosity; Whatman®). Grab samples were sieved through a column of sieves (5, 2.5, 1 mm; 500, 315, 63  $\mu\text{m}$ ) in order to reduce the volume of sediment. Parts <

63 µm were discarded, as such small particles are difficult to observe even help with a stereo-microscope. Corer samples were not sieved, as volumes sampled were small enough to be easily manipulated.

The protocol provided by [Thompson \*et al.\* \(2004\)](#) to extract MP using heavy liquid was adapted to our samples: 550 mL of concentrated sodium iodide solution (NaI; density 1.8 g mL<sup>-1</sup>) were added to 100 - 500 g of sediment in a boiling flask and hand-stirred for two minutes. The separation is based on the density difference between sediment, denser than NaI which should sink, and MPs less dense which should float. After four hours, the supernatant was filtered on paper filters. This extraction procedure (stirring and decantation) was repeated until all floating particles were recovered. At least three repetitions were performed, and 10 repetitions were generally sufficient to reach full extraction. Contamination control filters were simultaneously performed as blanks with the same NaI solution, without sediment for grab samples and with the deepest sediment for corer samples. Filters were dried at 50°C overnight and then examined under a Wild Heerbrugg dissecting stereo-microscope (6 x, 12 x, 25 x and 50 x magnification). Particles were separated into 5 shape categories: fibers (including filaments and fishing line fragments), fragments (items with a three-dimensional shape), micro-beads (solid spheres), films (items with a two-dimensional shape), and foams (pieces or spheres with a spongy, soft structure).

### III.B.4. Data analysis

Numbers of items found on laboratory blanks were subtracted to the number of suspected MPs (< 5 fibers) to correct overestimation due to laboratory contamination. Concentrations of suspected MPs were estimated by dividing the numbers of suspected plastic items by the volume sampled from water column samples and the surface sampled for marine sediment samples (0.1 and 0.03 m<sup>2</sup> for grab samples and corer samples, respectively). Statistical analysis was performed using R software ([R Core Team, 2018](#), caption package “captioner”: [Alathea, 2015](#); manuscript package “rmarkdown”: [Allaire \*et al.\*, 2018](#); graphical packages “ggpubr”: [Kassambara, 2017](#), “scales”: [Wickham, 2017](#), “ggsci” [Xiao, 2017](#), and “ggrepel”: [Slowikowski, 2018](#)). As normality of

distributions was never observed (Shapiro-Wilk test), two non-parametric tests were used, the Kruskal-Wallis test to compare variances with one factor and the post hoc Dunn's test to compare differences of all possible pairs and pinpoint which specific means are significantly different from the others.

### III.C.Results

#### III.C.1. Water column

MPs were found within every samples, and a total of 654 suspected MPs have been sorted from the 12 samples collected with conical nets in the water column. Suspected MP concentrations were higher at the surface, except at one transect where middle and bottom samples had slightly higher concentrations, but did not significantly differ regarding sampling depth (Kruskal-Wallis test; p-value = 0.39; Fig. 5.III.2 A). The range of suspected MP concentrations measured at the surface is larger than at two other depths, from a minimum of 0.84 to a maximum of 7.99 items m<sup>-3</sup> (mean: 3.15 ± 3.31). Middle (- 10 m) and bottom (- 20 m) samples shared a similar range, from 0.62 to 2.78 items m<sup>-3</sup> (1.44) and from 0.52 to 1.69 items m<sup>-3</sup> (1.07 ± 0.63), respectively. Fragments were the most abundant shape found in surface samples (53%) while fibers largely prevailed within all other samples (95 %; Fig. 5.III.2 B). Films and fibers were similarly represented at the surface (22 % and 22 %, respectively), and foams and beads were negligible at the same depth (< 3 %). Percentages of fragments were low within middle and bottom samples (5 %) and only one film was found at those depths. Neither foams nor beads were observed within middle and bottom samples.

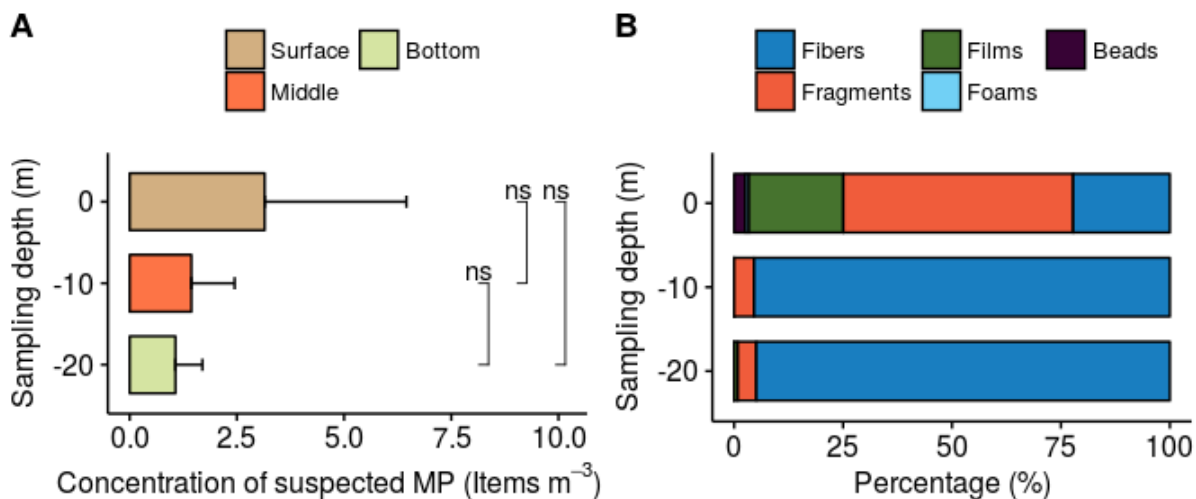


Figure 5.III.2. MPs within water column samples. A) Mean MP concentrations  $\pm 1$  SD per  $m^3$  of water (items  $m^{-3}$ ) and statistical significance of differences. B) Shape distribution (%). Bars represent the standard deviation from the means. ns: non significant difference (p-value  $>0.05$ ). \* : significant (p-value  $<0.05$ ). \*\* : Highly significant (p-value  $<0.01$ ). \*\*\* : very highly significant (p-value  $<0.001$ ). See details about statistical tests in section [III.B.4](#).

### III.C.2. Marine sediment

A total of 223 and 18 suspected MPs have been sorted from the 6 and 2 samples collected with the van Veen grab and the corers, respectively. Suspected MP concentrations were not different regarding sampling devices and sites ([Fig. 5.III.3 A](#)). The range of suspected MP concentrations measured with the grab spanned over one order of magnitude, from a minimum of 50 to a maximum of 660 items  $kg^{-1}$  (mean:  $372 \pm 242$ ). For corer samples, concentrations were 267 items  $kg^{-1}$  at site 1 and 333 items  $kg^{-1}$  at site 2. Shape distribution was similar between sites but different regarding sampling devices ([Fig. 5.III.3 B](#)). Fibers were the most abundant shape found in grab samples ( $> 69\%$ ) and the only shape observed within corer samples. Within grab samples, fragments and films were similarly represented (18 % and 14 %) while foams were negligible ( $< 3\%$ ). No beads were observed within all marine sediment samples collected.

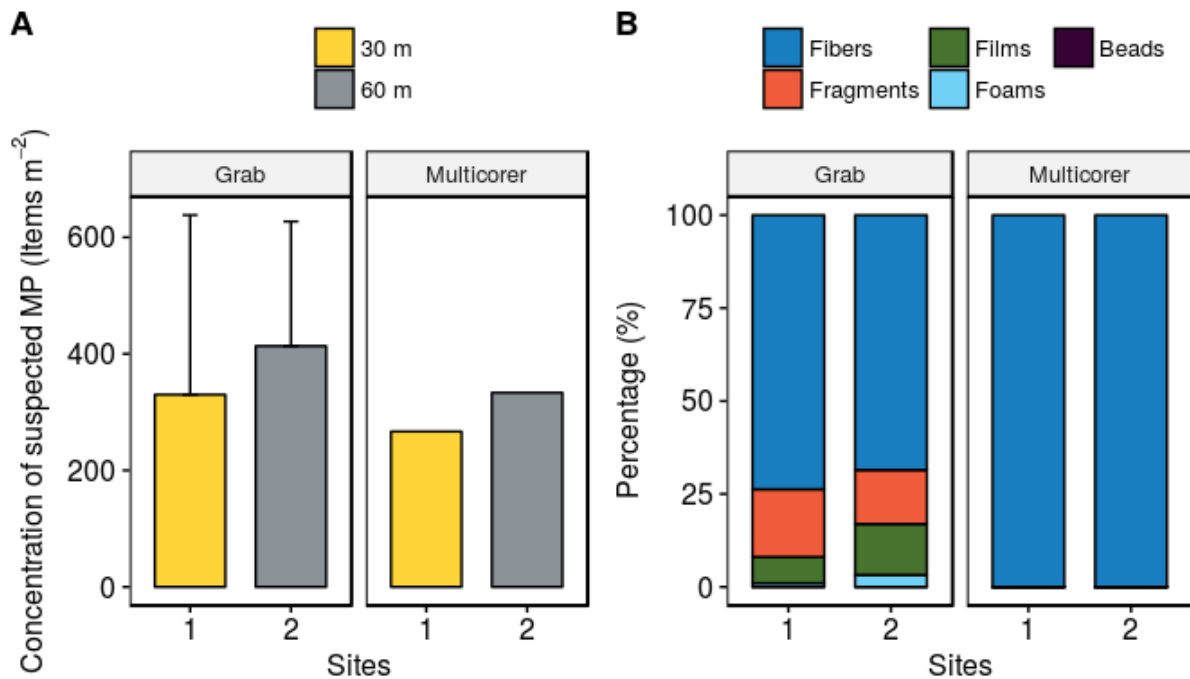


Figure 5.III.3. MPs within marine sediment samples. A) Mean MP concentrations  $\pm 1$  SD per m<sup>2</sup> of sediment (items m<sup>-2</sup>) and statistical significance of differences. B) Shape distribution (%). Bars represent the standard deviation from the means. ns: non significant difference (p-value >0.05). \* : significant (p-value <0.05). \*\* : Highly significant (p-value <0.01). \*\*\* : very highly significant (p-value <0.001). See details about statistical tests in section III.B.4.

## III.D. Discussions

### III.D.1. Water column

Nowadays, only few studies investigated MP concentrations within the water column of the Mediterranean Sea (Fossi *et al.*, 2012; Güven *et al.*, 2017; de Lucia *et al.*, 2018). They used a WP-2 plankton net mounted with a 200  $\mu\text{m}$  mesh size (Fossi *et al.*, 2012; Güven *et al.*, 2017) or 330  $\mu\text{m}$  mesh size net (de Lucia *et al.*, 2018). Fossi *et al.* (2012) did not find plastics in the three samples towed from a depth of 50 m to the surface, in the Ligurian Sea. De Lucia *et al.* (2018) observed from 0,02 to 0,33 item m<sup>-3</sup>, one order of magnitude lower than our results, between the surface and 20 m below the surface, in the Sardinian Sea, the Tyrrhenian Sea and the Adriatic Sea. Finally, Güven *et al.* (2017) detected the highest concentration nowadays, in average one order of magnitude higher than this study, with  $23.6 \pm 18.41$  items m<sup>-3</sup>. Surface samples had concentrations one order of magnitude higher than concentrations found during a one year monthly survey performed in the same area with a manta net (330  $\mu\text{m}$ ; Constant *et al.*, 2018). Nets were different, but mesh sizes were relatively similar. Concentrations presented here had not been corrected for

non plastics items (*i.e.* suspected MP), as no FTIR analysis had been performed yet, and may be overestimated. In addition, fibers were the most abundant shape found, especially in the middle and bottom samples, and confusion with non plastic textile fibers is important. Therefore, results reported here may differ strongly from future corrected results (*i.e.* after FTIR analysis). Güven *et al.* (2017) also observed a small decrease of the concentration between surface samples and water column samples. Kooi *et al.* (2016) sampled the surface and the five first meters below with a multi-level trawl, in the North Atlantic subtropical gyre, and indicating that most microplastics are concentrated near the surface, as concentrations were negligible at 5 m depth. This exponential decrease may not occur in low depth coastal area where sediment may resuspended and release settled MPs. However, in this case, concentrations in the middle of the water column should be lower than at the bottom. Further studies on MPs in the water column are critical, to estimate the quantity of MPs under the water surface, particularly in coastal area.

### III.D.2. Marine sediment

Suspected MP concentrations found in front of a small river of the Northwestern Mediterranean Sea varied within the range of MP concentrations measured so far in various other Mediterranean locations. As this study, most of the examined sites were situated in coastal area at low depth. Only one study investigated the occurrence of MPs in deep sea environments (up to 3500 m depth) using megacorer (Woodall *et al.*, 2014). Three study used scuba diver to collect marine sediment (up to 30 m depth; Alomar *et al.*, 2016; Fastelli *et al.*, 2016; Blašković *et al.*, 2017) and three others used van Veen grab (up to 120 m; Romeo *et al.*, 2015; Mistri *et al.*, 2017; Renzi *et al.*, 2018). Romeo *et al.* (2015) found the lowest concentration, 0 – 7 items kg<sup>-1</sup>, in the coastal marine sediment of Malta at depth ranging from 4 to 25 m under the surface. This result is one to two orders of magnitude lower than the ones reported here (25 items kg<sup>-1</sup> - 330 items kg<sup>-1</sup>), which may be explained by their focus on larger MPs (0.5 mm) and by the lack of significant amounts of fibers. Fibers accounted for more than 69 % of all MP items collected in our study. They predominated also within marine sediment around Balearic Islands and Italian coasts (Alomar *et al.*, 2016; Fastelli

*et al.*, 2016; *Mistri et al.*, 2017; *Renzi et al.*, 2018). *Fastelli et al.* (2016) described the so far highest Mediterranean hotspot of settled MPs, in the Aeolian archipelago, with concentrations up to 1,037 items kg<sup>-1</sup>, a value about one order of magnitude higher than the highest MP concentration observed in our study (660 items kg<sup>-1</sup>). Yet, the Aeolian archipelago is a low populated area with no major river or urban area. MP concentrations within marine sediment are suspected to be influenced by local sources and sediment features (*Pageter et al.*, 2018). *Sagawa et al.* (2018) suggested that population density of the surrounding areas explain the differences in MP concentrations, about one order of magnitude, between the Hiroshima Bay and Tokyo Bay (*Matsuguma et al.*, 2017). *Vianello et al.* (2013) pointed out that sediment composition indicated deposit areas where MP may accumulate. However, relations with sediment composition is not clear, some authors observing correlation with percentage content of mud (*Vianello et al.*, 2013) or total organic carbon (*Strand et al.*, 2013) whereas some other studies, including this one, did not found any relation with sediment grain size (*Alomar et al.*, 2016; *Blašković et al.*, 2017; *Renzi et al.*, 2018).

### III.E.Conclusion

This study on MPs present within the water column and marine sediments add data to poorly known environments for MP contamination. Despite a low number of samples analyzed, a number of conclusions may be drawn from this study.

- (1) Under the water surface and within marine sediments, fiber is the most abundant shape. Ecotoxicological studies should use synthetic microfibers to assess the impacts of MPs on pelagic and benthic fauna.
- (2) MP concentrations are not significantly different at the surface and in the water column (H1a rejected). Volume of surface water is negligible compared to the volume of entire water column, and cumulated quantity of MPs in the water column could be excessively important.
- (3) Distinct shape distributions were observed at the surface and at the two other depths (H1b accepted). FTIR analysis, will indicate if this result is related to polymer natures.

- (4) Despite different sampling surface and granulometric features, MP concentrations were not different regarding sampling devise and sites (H2a and H2b rejected). However, corers do not enable to extract a high number of MP (<10 items per samples) and ricks associated with sample contamination is high.
- (5) More studies are needed to accurately quantify MPs in this both environments, suspected to trap the 99% of plastics lost at sea (Galgani, 2015).

## **IV. Compartiment “biota” : les MP ingérés**

### ***Contributeurs***

- *Terrain : Reynaud Mathieu, Joachim Claudet, Anthony Caro.*
- *Laboratoire : Reynaud Mathieu.*
- *Analyse IRTF : Mel Constant, Anna Sànchez Vidal, Miquel Canals.*
- *Rédaction : Mel Constant, Philippe Kerhervé, Serge Heussner.*

### ***Préambule***

*Cette section du chapitre “compartiment marin” présente les résultats des observations dans les compartiments “biota”. Il est rédigé sous la forme d’un article scientifique et devrait être soumis sous le titre : “Microplastics in 18 fish species from the Gulf of Lion (NW Mediterranean Sea)”.*

*N.B. : Une fois publié l’article pourra être téléchargé via ce lien : [https://www.researchgate.net/profile/Mel\\_Constant/research](https://www.researchgate.net/profile/Mel_Constant/research)*

### ***Résumé***

*Les microplastiques sont omniprésents dans les environnements marins et sont soupçonnés d’engendrer des effets néfastes sur des petits organismes ainsi que les plus grands. La mer méditerranée est affectée par de fortes concentrations en MP et ces contaminants ont été observés dans de nombreuses espèces, mais seulement trois espèces de poissons ont été étudiées dans le Golfe du Lion. Pour améliorer notre connaissance sur l’étendue de la contamination des MP dans les poissons, la présence de MP a été étudiée dans 18 espèces de poissons côtiers et locaux. Des MP ont été observés dans 14 espèces, avec des concentrations variant entre 0,1 et 5,2 MP par poisson. Les MP étaient plus nombreux dans les espèces démersales, les plus hauts niveaux trophiques et les poissons avec les plus long tubes digestifs. Les fibres prédominaient largement les*

*formes (91%) et quelques fragments ont été observés. Les analyses IRTF indiquent que 78 % des particules suspectées n'étaient pas des MP.*

## IV.A.Introduction

Concerns about Marine litter pollution began five decades ago with the discovery of plastics in 74% of stomachs of dead chick Laysan Albatrosses (*Phoebastria immutabilis*) along the isolated islands of Hawaii (Kenyon and Kridler, 1969). Couples of years later, litters have been described inside a wide range of marine animals, including zooplankton, benthic invertebrates, fishes, birds, top predators and cetaceans (Anon, 1971; Parslow and Jefferies, 1972; Cornelius, 1975; Forrester et al., 1975; Frias, 2014; Watts et al., 2017). Contacts with marine litter through ingestion or entanglement may induce blockage of the digestive tract, immobility or struggle and lead to death by starvation, predation or injury. Marine litter may also impact marine ecosystems by carrying pollutants and invasive species across the oceans. Among the wide diversity of materials constituting marine litter (*e.g.* glass, paper, wood, metal), plastic is the most numerous component found on beaches, sea surfaces and floors (UNEP and GRID-Arendal, 2016).

The plastic production reaches 322 million tons in the world in 2016 (PlasticEurope, 2017). Their large diversity of properties, *e.g.* resistance, flexibility, durability and ease of processing, coupled with a relatively low cost, make them an essential product for many applications as well as a persistent pollutant when discarded into the environment (Moore, 2008). Their persistences, before a complete degradation, depend on several factors including solar radiation, heat, oxygen supply and mechanical perturbation (Andrady, 2015). Indeed, parceling of plastics stranded on the continent and beaches or floating in sea surface is faster than parceling of immersed plastics (Andrady, 2017). Degradation processes yield small plastic particles (< 5 mm), commonly named microplastics (MPs), which are logically more numerous than larger pieces. MPs may also come from manufactured micro size plastics (*e.g.* from cosmetics; Napper et al., 2015).

Once in the oceans, all these MPs can be ingested through feeding or respiration by small as well as large organisms and potentially be transferred to higher trophic levels through the food web (Farrell and Nelson, 2013). In addition, their large surface areas increase their capacity to adsorb pollutants or to carry invasive or pathogen species (Andrady, 2017). Microplastics are included among the

descriptors of the Good Environmental Status defined by the European Marine Strategy Framework Directive (Galgani et al., 2010), which requires Member States to monitor them within four marine compartments: coastlines, the sea-surface, marine sediments, and the biota.

The Mediterranean Sea is highly exposed to marine litter pollution (*e.g.* Galgani et al., 1995, 1996; Cózar et al., 2015; Deudero and Alomar, 2015; Tubau et al., 2015; Fossi et al., 2018; Prevenios et al., 2018) partly because of its semi-enclosed nature coupled with a highly anthropized coastline. Mediterranean watersheds host high population densities and its coastline is one of the most popular tourist destination in the world. At least 134 species have been identified as being impacted by marine litter in the Mediterranean Sea (Deudero and Alomar, 2015), which hosts 28% of endemic species, 7.5% of the world's marine fauna and 18% of its marine flora though its 0.7% of the world's ocean area (Bianchi and Morri, 2000). MPs have been also observed in various species in the Mediterranean Sea (Fossi et al., 2018) but only three species were studied in the Gulf of Lion (*Clupea harengus*, *Sardina pilchardus*, and *Engraulis encrasicolus*; Collard et al., 2015, 2017a and b). Thus, the aim of this study was to improve our knowledge on MP impacted fishes from the Gulf of Lion, one of the most productive Mediterranean area. The first objective was to examine the presence of MPs (63µm-5 mm) within 18 local and coastal fish species and to assess their densities and their qualitative properties as their shapes and polymer composition. The second objective was to analyze these data in the search for patterns between the level of contamination by MPs and the traits of life of the different species (*i.e.* food and habitat preferences).

## IV.B.Materials and Methods

### IV.B.1. Study area

The Gulf of Lion is a river-dominated continental margin, covering 11,000 km<sup>2</sup> from Cap Croisette in the northeast to Cap Creus in the southwest (Fig. 5.IV.1). This northwestern Mediterranean region is characterized by large supplies of freshwater, sediments, nutrients and contaminants (Durrieu de Madron et al., 2000, 2009; Ludwig et al., 2009, Bouloubassi et al., 2012). The Rhône River currently the highest freshwater input into the Mediterranean Sea, empties into the Gulf of

Lion. Inputs of particulate matter to the gulf originate mainly from the Rhône River (on average 80 to 95% of the total inputs) but other small coastal rivers (Hérault, Orb, Aude, Agly, Têt and Tech) can also carry large amounts of freshwaters, sediments and contaminants during particular years characterized by intense flash-floods (Bourrin and Madron, 2006; Sadaoui *et al.*, 2016). The coastal sea floor is dominated by a sandy shore habitat and the rocky habitat is only found in southernmost part of the Gulf of Lion.

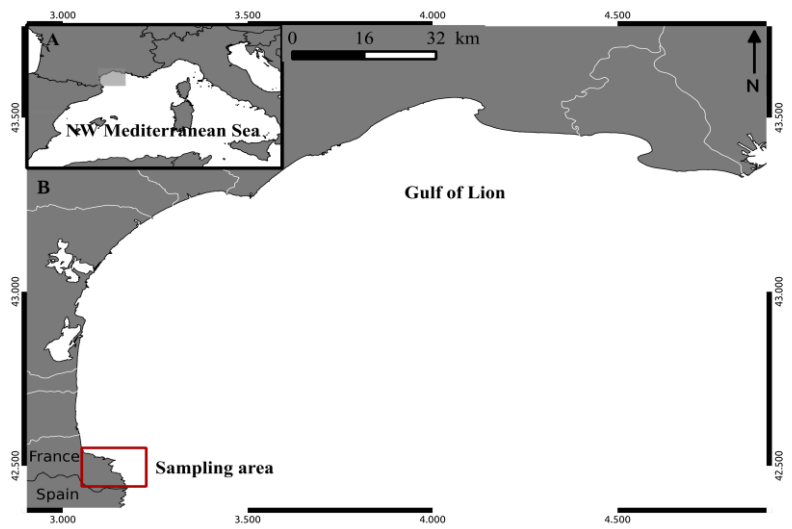


Figure 5.IV.1. Location maps and main features of the study area. A) General map of the Northwestern Mediterranean Sea showing the location of the Gulf of Lion (shaded area). B) Gulf of Lion with location of the sampling area (red empty square).

#### IV.B.2. Sample collection

Fishes were opportunistically collected by divers along the rocky coast or buy at local fish markets. All species have been fished or captures within the local area in the southern part of the Gulf (Fig. 5.IV.1). They were preserved in cooling container and transported to the laboratory, where they were identified at the species level. The body length of each fish was measured, the digestive tracts were dissected, measured and gather by species in individual clean plastic beakers. Beakers were frozen at -20°C until the extraction of MPs.

#### IV.B.3. Extraction of MPs from fish tissues

Contamination of samples was minimized by wearing laboratory cotton coats and by using glass or steel equipments and tools, rinsed with MilliQ® water and wrapped in aluminum foils. Several

contamination control filters were simultaneously performed as blanks with MilliQ® water following the same step, as the digestive tracts, describe hereafter. Tissues were removed using hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; modified from [Avio et al., 2015](#)). Two mL of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (40%) were added repeatedly until most of the tissues was digested. During the entire digestive process, beakers were heated at 50°C on a heating plate. The resulting solutions were filtered on paper Whatman® filters (porosity: 2 µm). Filters were dried at 50°C overnight and then examined under a Wild Heerbrugg (Leica®) dissecting stereo-microscope (6 x, 12 x, 25 x and 50 x magnification). Particles were separated into only 2 shape categories: fibers (including filaments and fishing line fragments) and fragments (items with a three-dimensional shape). No others shapes, such as solid spheres (bead), items with a two-dimensional shape (film) or pieces with a spongy or soft structure (foam), were found.

#### **IV.B.4. Polymer analysis with FTIR spectroscopy**

35 fibers and 4 fragments were randomly selected and analyzed with a Spectra-Tech IR-PLAN® microscope coupled to a Bomem ABB® FTLA FTIR spectrometer to verify their plastic nature and determine their polymeric composition ([Löder and Gerdts, 2015](#)). The identification of each polymer was performed by comparison with a self-collected spectrum database including polyethylene (PE), polypropylene (PP), polyamide (PA), polyvinyl chloride (PVC), polystyrene (PS), poly(ethylene-vinyl acetate) (PEVA), poly(ethylene terephthalate) (PET), polyester (PES), polyurethane (PUT), acrylic (A) and some non plastic materials such as cotton, wool, wood, paper, calcium carbonate, talcum powder and plant fibers. Only polymers reaching at least 70% of similarity with reference spectra were accepted, according to the suggestion of [Thompson et al. \(2004\)](#).

#### **IV.B.5. Data analysis**

The highest amount of suspected particles found in blank laboratory control filters (10 fibers) was subtracted to the initial sorting to correct overestimation due to laboratory contaminants. In addition, FTIR analysis was used to remove the false-positive particles, *i.e.* not plastic particles

incorrectly sorted as plastic in our samples. An identified plastic ratio was calculated by dividing the number of particles with a “plastic spectra”, by the total number of sorted items and visually described as “suspected plastics”. All MP contents and relative contents of shapes given in the following text, figures and tables are based on identified and spectrometrically verified MPs (except the Fig. 5.IV.2. A). Finally, mean concentrations of MPs (Items fish<sup>-1</sup>) were estimated by dividing the corrected numbers of MP items by the number of individuals. As digestive tracts of fishes were pooled at the species level before extraction, concentrations per individual could not be estimated, and therefore no standard deviation could be calculated and no statistical analysis could be performed. When tracts were pooled, mean concentrations were calculated by dividing the total number of MP per group by the total number of fishes in groups considered.

## IV.C.Results

### IV.C.1. MP distribution

Table 5.IV.1. Numbers of MPs per fish and associated features of the different species. Water column positions (habitats) of pelagic species: surface (1), water column (2); And demersal species: bottom (3) and sea floor (4). Type of preys (Foods): plankton (1), small invertebrates (2), small nektonic preys (3), and crustaceans and fishes (4). Habitat and food data are given in [Louisy \(2002\)](#), [Harmelin and Ruitton \(2013\)](#) and [Steven \(2013\)](#).

Taxon	Number of fish	Mean size (cm)	Mean digestive tract length (mm)	Habitat	Food	MPs per fish
<i>Anthias anthias</i>	1	16.5	113	3	2	1.05
<i>Boops boops</i>	10	22.5	493	3	2	0.52
<i>Chromis chromis</i>	7	9.0	140	3	1	0.65
<i>Coris julis</i>	1	22.5	121	3	2	1.05
<i>Diplodus annularis</i>	10	16.5	203	3	2	0.10
<i>Diplodus cervinus</i>	3	42.5	451	3	4	3.85
<i>Diplodus puntazzo</i>	1	35.0	429	3	2	5.15
<i>Diplodus sargus</i>	2	25.0	276	3	2	0.00
<i>Mugil cephalus</i>	3	75.0	1739	1	2	0.35
<i>Pagellus erythrinus</i>	6	35.0	197	3	2	0.00
<i>Sardina pilchardus</i>	13	19.0	145	2	1	0.48
<i>Scieana umbra</i>	8	37.5	351	3	3	3.52
<i>Spicara maena</i>	12	22.5	179	2	2	0.46
<i>Symphodus ocellatus</i>	8	9.0	66	3	2	1.09
<i>Symphodus roissali</i>	13	13.5	95	3	2	0.00
<i>Symphodus rostratus</i>	2	9.0	71	3	2	1.40
<i>Symphodus tinca</i>	6	27.5	228	3	2	0.52
<i>Uranoscopus scaber</i>	1	30	175	4	3	0.00

A total of 386 particles have been suspected to be MP and consecutively sorted from the 107 fishes belonging to 18 species of the Mediterranean Sea. After blank control and FTIR correction, it appeared that only 22% of the suspected MPs (85 items) were really ingested MP. Mean concentration of MPs was 0.80 items fish<sup>-1</sup> if the total number of fish is considered, 1.00 items fish<sup>-1</sup> if the species without ingested MP are removed and 0.31 items fish<sup>-1</sup> if only the 5 taxons with 10 individuals and more are considered ([Table 5.IV.1](#)).

Mean concentrations of corrected MPs range from 0 to 5.15 items fish<sup>-1</sup> within the 18 species ([Fig. 5.IV.2.B](#)). Only 4 taxons (22 fishes) have none MP in their digestive tracts: *D. sargus*, *P.*

*erythrinus*, *S. roissali* and *U. scaber*. 7 taxons (61 fishes) had MP concentrations lower than 1.5 MPs per fish and the remaining 3 species (12 fishes) had MP concentrations higher than 3 MPs per fish: *D. cervinus*, *D. puntazzo*, *S. umbra*.

Only two MP shapes, fibers and fragments, were observed inside digestive tracks (Fig. 5.IV.2). FTIR results indicate that among the 31 randomly selected fibers only 11 displayed a trustworthy plastic spectrum (35%), whereas all tested fragments (n = 4) were made of PE. After FTIR and blank control corrections, MP fibers were still largely more numerous (91%) than fragments (9%). About half of the 11 certified plastic fibers were made of PES (n = 5; 45%), slightly less were PA (n = 4; 36%), and only one fiber was made of A (n = 1; 9%) or PP (n = 1; 9%).

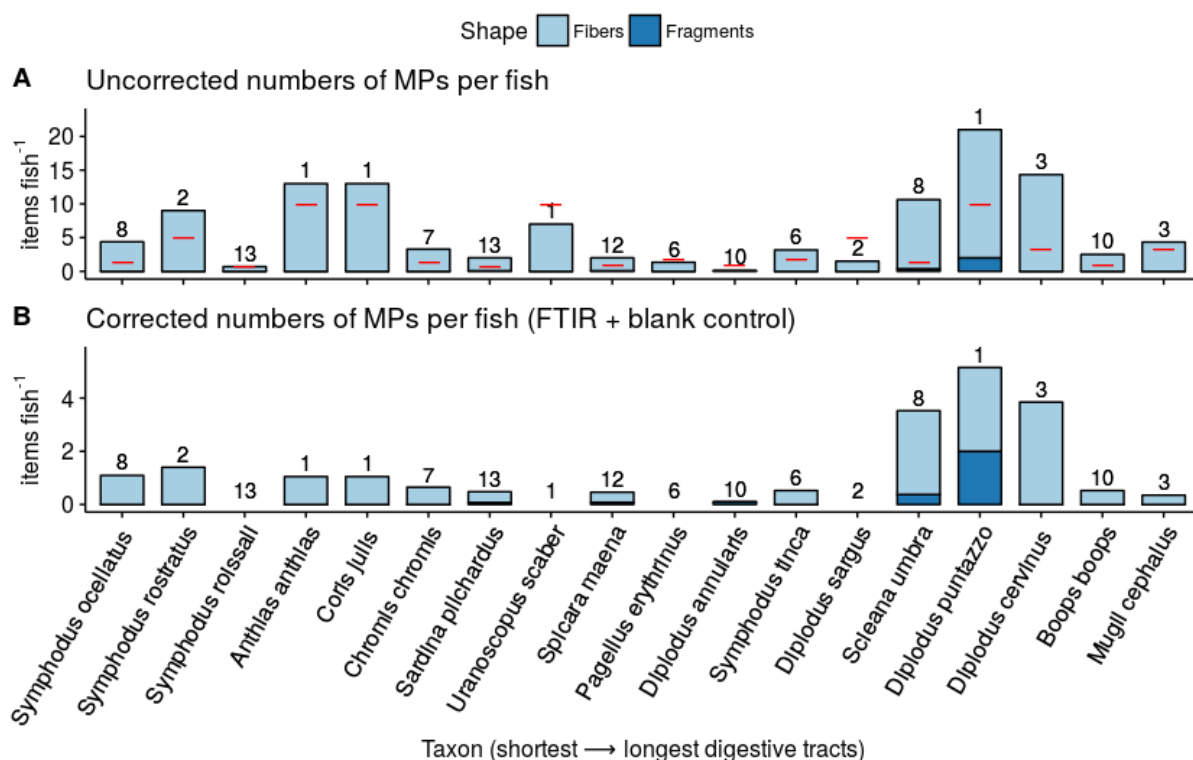


Figure 5.IV.2. Uncorrected and corrected numbers of items per fish (items fish<sup>-1</sup>). A) Numbers of suspected MP per fish, *i.e.* before correction with FTIR and blank results. B) Numbers of corrected MP per fish. Red short line indicate the highest number of suspected MP found in all blank laboratory control filters. Colors indicate MP shapes, with light blue for fibers and dark blue for fragments. Numbers above bars indicate the number of fish examined per taxon. Taxons are ordered following the mean length of digestive tracts measured, with increasing length from left to right.

The three species with high MP mean concentrations (>3 items fish<sup>-1</sup>; *Diplodus cervinus*, *Diplodus puntazzo*, *Scieana umbra*) have different prey preferences than others species and feed on small nektonic organisms or crustaceans and fishes (Fig. 5.IV.3 A and Table 5.IV.1). They also belong to the longest fishes (mean size) and the longest of digestive tracts (mean length; Table 5.IV.1). Changes in mean MP concentrations according to the fish position across the water column are quiet low (Fig. 5.IV.3 B) and much less obvious than changes according to prey preferences (Fig. 5.IV.3 A). Demersal fishes (bottom and sea floor), which are bottom feeders, have twice more MP within their digestive tracts than pelagic fishes (surface and water column).

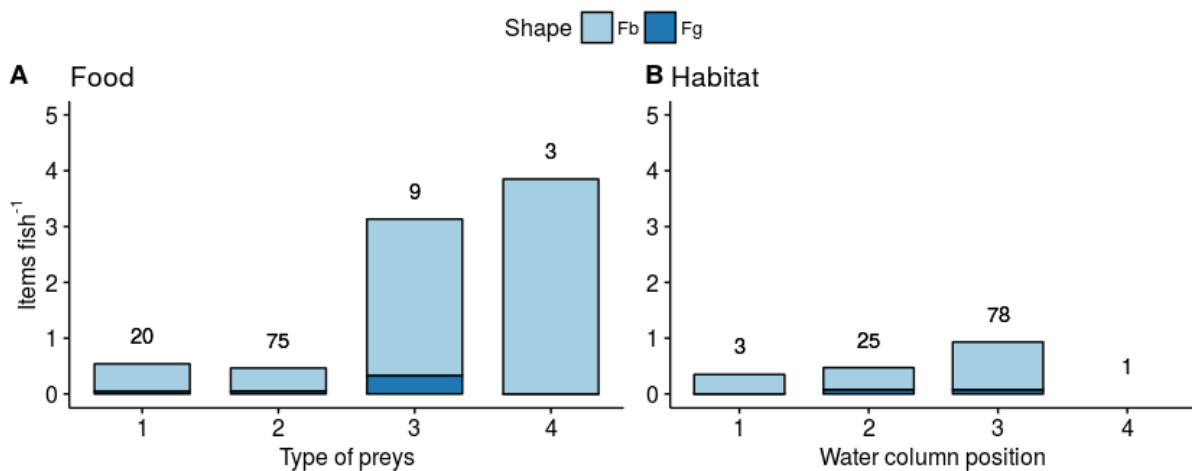


Figure 5.IV.3. Mean MP concentrations per fish (items fish<sup>-1</sup>). A) Concentration for 4 groups of species pooled according to their preys. B) Concentration within 4 groups of species pooled according to their habitats. Water column positions (habitats) of pelagic species: surface (1) and water column (2); And demersal species: bottom (3) and sea floor (4). Type of preys (Foods): planktons (1), small invertebrates (2), small nektonic preys (3), and crustaceans and fishes (4).

## IV.D.Discussion

### IV.D.1. Mediterranean fish species impacted by MPs

MP concentrations found inside fishes investigated in this study varied within the same range (0 to 5.15 items fish<sup>-1</sup>) of MP concentrations than those measured in other locations of the Mediterranean

Sea (0.2 - 8.57 items fish<sup>-1</sup>; [Table 5.IV.2](#)). However, data are slightly different as most of the studies reported mean MP concentrations only within contaminated fishes, whereas we reported mean concentrations for all fishes analyzed. Moreover, our study exhibited MP concentrations per fish that are really close to the laboratory contamination. This result shows that a strict blank control procedure is required despite all the contamination control procedures. Moreover, the authentication procedure with a FTIR spectrometer are also fully required, as 80% of the suspected particles initially sorted after the FTIR analysis were removed and 78% after both the blank control and the FTIR analysis.

At the opposite of results from Mediterranean beach studies, where high MP concentrations are coupled with high percentage of fiber, percentages of fiber inside fishes vary from low to high independently of concentrations, *i.e.* some fishes with high concentrations had low percentages of fiber and others with low concentrations had high percentages of fibers. Among the 107 fishes belonging to 18 species, fibers accounted, on average, for 91% of all MP items.

They represent less than 50% in few studies ([Collard et al., 2017](#); [Digka et al., 2018](#); [Pellini et al., 2018](#)), predominated in the majority of them ([Bellas et al., 2016](#); [Alomar and Deudero, 2017](#); [Güven et al., 2017](#); [Vlachogianni et al., 2017](#); [Compa et al., 2018](#)) and rarely reached up to 97 and 100% ([Nadal et al., 2016](#); [Alomar et al., 2017](#)). Fibers are definitely complex to accurately enumerate. [Avio et al. \(2015, 2017\)](#) found high number of MPs inside Adriatic fishes, despite the exclusion of textile fibers, contrary to [Romeo et al. \(2015\)](#) who also excluded fibers within different species. [Pellini et al. \(2018\)](#) measured the highest mean for Mediterranean fishes (8.6 items fish<sup>-1</sup> for *S. solea*) a value about twice the highest mean MP concentration observed for *D. puntazzo* in our study (5.15 items fish<sup>-1</sup>), despite a low percentage of fibers.

Synthetic fibers are among the most numerous shape in oceans and beaches, and can originate from textile ([Napper and Thompson, 2016](#)) but also from fishing nets ([Claessens et al., 2011](#)). As most of the ecotoxicological studies used manufactured perfect small microbeads, little is known about the

consequence of other shapes as fibers on marine animals (Cole, 2016). Fossi *et al.* (2018) reported from the scientific literature and for the whole Mediterranean Sea 60 fish species contaminated by plastic debris whatever their sizes. This study added 14 new Mediterranean fish species that reach now the total number of 74.

Table 5.IV.2. Microplastic concentrations observed inside fishes of the Mediterranean sea. Decimal values are rounded to the nearest integer. ND: no data. NI: not included.

Species (#)	Samples (#)	Size (mm)	Fish with MPs (%)	Fibers (%)	Concentration (items fish <sup>-1</sup> )	References
5	125	<5	28%	NI	1.69	(Avio et al., 2015)
1	3	0.22-9.49	ND	ND	1.22	(Collard et al., 2015)
3	121	< 5	9%	NI	0.24	(Romeo et al., 2015)
1	115	1.52-5.27	24%	0%	ND	(Battaglia et al., 2016)
1	128	0.38-3.1	18.8 %	71%	1.90	(Bellas et al., 2016)
1	337	ND	58%	100%	3.75	(Nadal et al., 2016)
1	417	ND	27%	97%	0.42	(Alomar et al., 2017)
1	125	< 5	17%	86%	0.34	(Alomar and Deudero, 2017)
4	41	< 5	85 %	NI	3.29	(Avio et al., 2017)
1	13	0.12-0.44	80%	ND	0.90	(Collard et al., 2017b)
1	20	0.13-22.4	40%	48%	0.85	(Collard et al., 2017a)
1	1337	0.022-5	58%	70%	2.36	(Güven et al., 2017)
3	80	0.032-1.27	41%	21%	0.70	(Digka et al., 2018)
1	533	ND	95%	28%	8.57	(Pellini et al., 2018)
2	210	<5	14%	83%	0.20	(Compa et al., 2018)
18	107	0.063-5	ND	91%	1.12	This study

#### IV.D.2. Impacted fish species: relation with their food supplies and their habitats

In this study, the high heterogeneity between the number of individuals per species as well as the lack of data per fish (fishes have been polled by species), does not enable to statistically test the differences between habitats and prey preferences. However, results suggest that fishes with large digestive tracks and feeding on larger preys recorded the highest MP concentrations. At the ecosystem scale, several studies (Foekema *et al.*, 2013; Güven *et al.*, 2017; Welden *et al.*, 2018)

investigated the MP ingestion by fish, at different trophic levels, and did not notice any relation between MP concentration inside fishes and trophic levels. Welden *et al.* (2018) observed a transfer of MPs between a fish predator (*P. platessa*) and its prey (*A. tobianus*), but mean concentrations were similar between both species and suggest that MPs are not retained within the digestive tract. Lusher *et al.* (2015a) make the same hypothesis after had found MP throughout the whole digestive tract of fishes. Retention within the digestive tracts may be influenced by the length, the morphology and the straightness of organs. This may explain that the most impacted fishes had among the longest digestive tracts. Within the same trophic level, behaviors of fish, feeding strategy or migration, may also influence MP ingestion (Romeo *et al.*, 2015, 2016). Romeo *et al.* (2015) found no differences in MP concentration within bluefin tuna *T. thynnus* (opportunistic feeder) and albacore tuna *T. alalunga* (specialist feeder). Romeo *et al.* (2016) observe within the same family, more MP within species with migration behavior than without. At species scale, MP ingestion may depend on fish size, weight, physical condition or stomachs content (Güven *et al.*, 2017; Alomar and Deudero, 2017; Compa *et al.*, 2018; Pellini *et al.*, 2018). Alomar and Deudero (2017) observed that fuller stomachs contained more MPs. Güven *et al.* (2017) found no relation between fish length or fish mass and MP ingestion, whereas Pellini *et al.* (2018) observed less small MP (<100µm) within larger sole, as well as, Compa *et al.* (2018) for *S. pilchardus*. As proposed by Fossi *et al.* (2018), further studies are now needed at different scales and with sentinel species, to better understand the interactions between marine organism and MP.

Habitats of our fish's species seem to play a role in the contamination of MPs but with a lower amplitude level than the type of preys. Indeed, the demersal species were slightly more contaminated than pelagic species. At a larger spatial scale, fish habitats in the Mediterranean Sea and other oceans, and spatial distribution of marine MPs have been often proposed as important forcing for MP ingestion (Bellas *et al.*, 2016; Foekema *et al.*, 2013; Nadal *et al.*, 2016; Pellini *et al.*, 2018). However, Alomar *et al.* (2017) found no relation between MPs inside fishes and the sampling distance from the coast, the main source of MPs through rivers, harbors and coastal cities.

## IV.E.Conclusion

This study on the ingestion of MPs by 18 fish species, whose 14 have not been investigated up to now, confirm the widespread presence of MPs in Mediterranean ecosystem. A number of conclusions may be drawn from this study.

- (1) The quantification of MPs in fishes requires high methodological concerns and analytical confirmation. 78% of the suspected plastic particles were actually not MPs.
- (2) Despite our low number of investigated fishes per species, we found that 4 species (*D. sargus*, *P. erythrinus*, *S. roissali* and *U. scaber*) were not contaminated by MPs and 3 species (*D. cervinus*, *D. puntazzo*, *S. umbra*) were found with more than 3 MPs per fish.
- (3) About 80% of our contaminated species did not exceed the concentration of 2 MP per fish. A low MP ingestion rate and a rapid egestion through simple digestive tracks have been proposed to explain the low accumulation of MPs inside fishes.
- (4) Fiber is the main type of shape (91%) found in fish digestive tract, and their consequences on marine life are nearly unknown.
- (5) The length and the morphology of fish digestive tracts, the prey preferences and at a lesser extent the habitat may influence the concentration of MPs.



# **Chapitre 6**

# **Synthèse et**

# **conclusion**

---



## I. Qualité des données

À chaque étape de quantification des MP dans les différents compartiments du système étudié sont associées des erreurs qui limitent plus ou moins la qualité des données recueillies. Ces erreurs se créent et se cumulent tout au long des différentes étapes du processus analytique (propagation des erreurs). Il est possible d'estimer une erreur globale sur les concentrations finales en additionnant les erreurs induites sur chaque terme de son calcul (ci-dessous).

$$Cm = m \times Cp / S$$

- $C_m$  : concentrations massiques ( $\text{mg m}^{-2}$ )
- $m$  : masse (mg). Obtenue par pesée, elle est sensible à la précision de la balance et dépend du nombre de MP triés. Pour le compartiment atmosphérique, dans lequel on ne trouve principalement que des fibres, la masse est estimée à partir de l'équation de Napper et al. (2015).
- $C_p$  : coefficient « plastique ». Déterminé par l'analyse IRTF, il permet de corriger le nombre de vraies particules plastiques collectées. La précision de son estimation dépend du nombre de plastiques analysés.
- $S$  : surface ( $\text{m}^2$ ). Estimée par un débitmètre pour les matrices aqueuses ou par la dimension du matériel de prélèvement pour les matrices sédimentaires.

Le présent paragraphe vise à répertorier et à quantifier toutes les erreurs liées à l'échantillonnage, au traitement et à l'identification des MP dans les 8 compartiments étudiés dans le but d'obtenir une estimation réaliste de l'erreur globale des mesures. Cette étape est nécessaire pour cadrer l'étude et déterminer, en toute objectivité, la robustesse des hypothèses développées dans les chapitres précédents.

## I.A.Surface : méthodes d'échantillonnage

### I.A.1. Collecteur de dépôts atmosphériques et échantillonnage des poissons

Les dépôts atmosphériques ont été collectés à partir d'un collecteur plein (sans maille) permettant de récupérer, en théorie, toutes les particules sans perte même des plus petites. Il existe néanmoins des risques de perte par re-suspension des particules avec le vent, mais ces pertes n'ont pas pu être quantifiées. Concernant les poissons, ils ont été achetés dans le commerce, et aucune information ne permet de calculer une erreur due à la méthode de prélèvement. Le faible nombre d'individus étudiés par espèce, induit une faible représentativité et de nombreux biais rendant la comparaison par espèce délicate. Aucune erreur ne peut donc être estimée à cette étape pour ces compartiments.

### I.A.2. Filets

Les compartiments "fleuves", "surface" et "colonne d'eau" sont échantillonnés à l'aide de filets. L'estimation du volume et de la surface filtrés s'effectue à l'aide d'un débitmètre fixé à l'entrée du filet. Il est possible d'estimer l'erreur de mesure du débitmètre en comparant les données obtenues lors de la répétition d'un même transect. Devant l'embouchure de la Têt, 3 transects ont été répétés de façon identique 12 fois durant une année, les surfaces varient de 735 à 1135 m<sup>2</sup> pour le transect 1, de 881 à 1202 m<sup>2</sup> pour le transect 2 et de 1176 à 1570 m<sup>2</sup> pour le transect 3, soit un coefficient de variation (écart type divisé par la moyenne) d'environ 10% pour chaque transect.

Le volume se calcule ensuite en multipliant la surface échantillonnée par la profondeur moyenne du filet, qui a été fixée d'après les observations à 20 cm (sur une hauteur totale de 25 cm soit 80 % d'immersion). En pratique cette hauteur n'est pas fixe et varie de plus ou moins 5 cm suivant les conditions de houle.

### I.A.3. Quadrats

Les sédiments superficiels sur les berges de la Têt et les deux plages du Golfe du Lion (GdL) ont été échantillonnés à l'aide de quadrats de 0,25 m<sup>2</sup>. Si cette surface est fixe, la profondeur d'échantillonnage peut varier avec l'irrégularité des surfaces et entraîner des différences

importantes de volume et de masse entre les prélèvements. En effet, la masse de sédiments varie de 0.5 kg à 1.9 kg pour les berges, de 0.7 kg à 2.3 kg pour la plage “Nord” et de 0.5 kg à 2.7 kg pour la plage “Sud”. Il est donc important de reporter les deux types d’unités, car pour une même surface la masse peut varier d’environ 30% (coefficient de variation) ce qui peut conduire à des conclusions différentes suivant l’unité utilisé.

#### **I.A.4. Benne à sédiments et carottier multitube**

La surface des fonds marins (compartiment “sédiment”) de l’embouchure de la Têt a été échantillonnée à l’aide d’une benne à sédiments et d’un carottier multitube. Les carottes ayant été découpées sur une hauteur fixe, indépendamment de l’enfoncement des carottes, les variations entre les carottes en termes de volume et de surface échantillonnée sont négligeables. En revanche, le volume échantillonné à l’aide de la benne dépend fortement de l’enfoncement de cette dernière dans le sédiment. Les 6 échantillons récoltés ont des volumes allant de 750 à 11 250 cm<sup>3</sup> pour une surface de 0,1 m<sup>2</sup> avec un coefficient de variation d’environ 90%. À l’instar des prélèvements à l’aide de quadrats, pour une même surface, le volume et la masse peuvent varier considérablement.

### **I.B.Masse : traitement des échantillons, tri et pesée**

La masse de MP dépend du nombre de particules triées, qui, lui, dépend en partie des méthodes de traitements (élimination de la matière organique, séparation par densité et contamination) des échantillons et du comptage sous la loupe binoculaire. Les méthodes de traitement employées lors de cette étude étant communément utilisées, et par manque de temps, aucun test d’efficacité d’extraction n’a été effectué au laboratoire.

#### **I.B.1. Traitement des échantillons**

##### **Élimination de la matière organique**

Un traitement pour éliminer la matière organique a été appliqué sur les échantillons avec une matrice aqueuse (fleuves, surface et colonne d’eau en mer, et le biota). Selon Hamm et al. (2018), l’utilisation du peroxyde d’hydrogène 35 % chauffé à 50°C pour la dégradation de la matière

organique entraînerait également une dégradation, et donc potentiellement la perte, de 25 % des types de polymères (3 polymères sur 12 étudiés). Les polymères concernés sont le polypropylène (PP; 20 % de la production européenne), le polyamide (PA; 2 %), le polyoxyméthylène (POM; <1 %). À noter que PP et PA ont quand même été retrouvés dans nos analyses dans des quantités importantes et qu'aucune dégradation n'a été observée.

### **Séparation par gravité**

La séparation par gravité a l'avantage de réduire considérablement le volume de particules à observer en séparant les particules en fonction de leur densité. Mais l'efficacité d'extraction dépend fortement de la densité du fluide utilisé. Dans cette étude, une solution saturée en sel (NaCl : 1,2 g mL<sup>-1</sup>) a été utilisée pour les échantillons des berges et des plages. Selon Kedzierski et al. (2017) cette densité ne permet pas d'extraire près de la moitié (46 %) des polymères produits en Europe, car leur densité est plus élevée. Pour les sédiments marins de fond, une solution saturée en NaI (1,8 g mL<sup>-1</sup>) a été utilisée. Toujours selon Kedzierski et al. (2017) cette densité permet d'extraire entre 93 et 99% des polymères produits en Europe.

L'efficacité d'extraction dépend également du nombre d'extractions, du temps d'agitation et du temps de repos (Besley et al., 2017). Claessens et al. (2013) ont testé la méthode utilisée par Thompson et al. (2004), similaire à celle utilisée dans cette étude, en estimant le taux d'extraction des MP après en avoir injecté une quantité connue. Selon eux, cette technique permet d'extraire 75% des fibres après une seule extraction, 93% des granules après 3 extractions mais 0% des fragments de PVC.

### **Contamination en laboratoire**

Les étapes de traitement des échantillons peuvent induire parfois l'ajout involontaire dans les échantillons de MP issus des particules en suspension dans l'air du laboratoire ou attachés à la verrerie. En théorie, la multiplication des étapes entraîne une multiplication des risques de contamination. Néanmoins, les contrôles effectués en laboratoire avaient des quantités de fibres

(seul type de MP retrouvé dans les contrôles) relativement similaires entre les compartiments donc indépendamment des traitements. Les quantités retrouvées varient de 0 à 10 avec une moyenne de  $5 \pm 2$  fibres par contrôle. Aucun MP n'a été retrouvé dans les contrôles des sédiments marins ( $n = 4$ ), qui pourtant nécessitent de nombreuses étapes de traitement, et les contrôles du biota contenaient jusqu'à 10 MP, les contrôles des autres compartiments étaient situés entre les deux. Cette contamination est négligeable pour le compartiment "fleuve" car elle représente moins de 1% des particules collectées.

### I.B.2. Identification visuelle

Il existe deux types d'erreurs commises lors de l'identification visuelle des MP, le comptage de particules non plastiques (faux positifs) et l'oubli de particules plastiques (faux négatifs). Il est possible d'estimer ces taux d'erreur en analysant la nature des particules suspectées d'être des MP (faux positifs) et celles considérées comme non plastiques (faux négatifs). Eriksen et al. (2013) et Hidalgo-Ruz et al. (2012) indiquent des taux de faux positifs allant de 20 à 70%. Lors de cette étude, le taux de faux positifs a été estimé à partir des résultats IRTF pour chaque compartiment (excepté la colonne d'eau et les fonds marins). Les concentrations ayant été corrigées en conséquence, les erreurs reposent uniquement sur le calcul de ces taux de faux positifs (estimés dans la section suivante). Par contre, le taux de faux négatifs est très rarement observé, et n'a pas été estimé lors de cette étude. Cette erreur peut être mesurée en injectant une quantité connue de MP dans un échantillon contrôle et en comparant cette quantité à celle estimée par l'observateur après le tri de l'échantillon contrôle. Lavers et al. (2016) ont eux demandé à 5 observateurs différents de dénombrer le nombre de plastiques de 2,5 à 60 mm présents dans 33 quadrats, sans loupe binoculaire, et indiquent des taux d'erreurs jusqu'à 40 %. Ces taux varient entre les observateurs et pour un même observateur d'un échantillon à l'autre suivant différents facteurs (fatigue, répétitivité, matrice, expérience, etc. ; Lavers et al., 2016). Chaque compartiment ayant été traité par une seule et même personne, l'erreur due à la multiplicité des observateurs est exclue. Il est probable que ces taux soient plus importants pour les MP de petites tailles, mais la limite de détection basse de 330

µm pour les filets et 63 µm pour les autres matrices est relativement haute pour minimiser ce risque. Ces taux d'erreurs varient également suivant les quantités de particules dans les échantillons. L'observateur aura tendance à inspecter plus consciencieusement des échantillons avec peu de particules et à compter plus de faux positifs, et ainsi surestimer les concentrations, et inversement pour les échantillons très chargés (observation personnelle). En microbiologie, le nombre de colonies doit être compris entre 30 et 300 par boîte de pétri pour être considéré comme représentatif et facilement décompté. Afin de limiter ces erreurs, ainsi que la superposition des particules, le nombre de filtres a été adapté, subjectivement, à la charge particulaire. De plus, l'erreur liée aux recouvrements des particules peut être en partie exclue par l'utilisation de pinces pour manipuler les particules.

### **I.B.3. Pesée, estimation de la masse et du nombre de fibres**

#### **Pesée**

La précision de la balance électronique utilisée est de 0,01 mg, mais la réplication de plusieurs pesées a démontré que la reproductibilité est plus proche de 0,1 mg. Pour les compartiments pour lesquels le nombre de MP triés, et donc la masse pesée, est important, cette erreur est négligeable (“fleuve”, “plage” et “berge”). En revanche, pour les compartiments où le nombre de MP triés est faible, l'erreur de la mesure peut représenter 25% de la masse (*e.g.* “colonne d'eau”).

#### **Estimation de la masse et du nombre de fibres**

Pour le compartiment “atmosphère” la masse de MP n'a pas pu être mesurée car il est trop fastidieux d'extraire toutes les fibres pour les peser. Cette masse (*m*) a donc été estimée à partir de l'équation utilisée par Napper *et al.* (2015) :

$$m = n \times (V \times d)$$

où :

- *m* : masse des fibres,

- $n$  : nombre de fibres,
- $V$  : volume moyen d'une fibre (cylindrique),
- $d$  : densité moyenne d'une fibre (dépend du type de polymères retrouvés, et varie entre 0.9 et  $1.5 \text{ g cm}^{-3}$ ).

$$V = \pi r^2 \times L$$

où :

- $r$  : largeur moyenne d'une fibre (varie de  $\pm 18 \mu\text{m}$ ),
- $L$  : longueur moyenne d'une fibre (varie de  $\pm 1.2 \text{ mm}$ ).

Les dimensions des fibres étant très variables, cette masse théorique est comprise dans une large gamme de valeurs. À noter que cette précision influence également fortement l'estimation du nombre de fibres (mais pas la masse) dans les amas retrouvés dans certains échantillons de fleuves, basée sur la même équation :

$$n = m / (V \times d)$$

### I.C.Coefficient plastique : analyse IRTF

L'erreur sur les résultats des analyses IRTF dépend du nombre d'échantillons analysés, de la banque de données spectrales utilisée et de la qualité des particules (la dégradation des particules ou leur recouvrement peut biaiser les analyses ; Löder et Gerdts, 2015). Dans cette étude, le nombre de particules analysées varie selon les compartiments étudiés. Un effort important a été effectué sur les MP des plages ( $n= 224$ ) et des fleuves ( $n= 206$ ), comparativement à ceux des berges ( $n= 123$ ) et de la surface de la mer ( $n=119$ ), et surtout aux dépôts atmosphériques ( $n= 40$ ) et aux biota ( $n= 35$ ) pour lesquels où peu de particules ont été analysées, parce qu'ils sont composés essentiellement de fibres, plus longues à analyser. Les MP dans la colonne d'eau et les sédiments n'ont pas été analysés. Le risque principal de la méthode IRTF est l'attribution à une particule d'une mauvaise

catégorie (plastique ou non-plastique). Ces données ont été utilisées pour estimer un ratio de particules réellement plastiques ( $C_p$ ) sur le nombre de particules testées, afin de corriger le nombre et la masse de particules plastiques dans chaque échantillon. Les concentrations finales sont donc très sensibles à ces erreurs surtout pour les compartiments où peu de particules ont été vérifiées. L'attribution d'une particule à une des deux catégories se base sur un niveau de similitude entre les spectres de références et les spectres mesurés. Une valeur-limite minimale de similitude a été arbitrairement fixée à 70 % selon les recommandations de Thompson et al. (2004). Dans la pratique, ce taux de similitude est majoritairement supérieur à 90 % et seuls quelques spectres prêtent à confusion. Par précaution ces spectres non identifiés ont été classés dans la catégorie non-plastique. L'erreur la plus grande correspond donc au rejet de MP non identifiés dans la catégorie non-plastique (faux négatif), soit parce que le spectre est trop mauvais ou proche de plusieurs spectres de référence, soit parce qu'il ne correspond à aucun spectre de référence. La banque de données spectrales utilisée contient la majorité des polymères les plus vendus en Europe (> 80 % ; PlasticEurope, 2017) et au total seules 7 % des 747 particules testées n'ont pas été identifiées, chiffre variant de 2 à 10 % selon les compartiments. Il est également possible de calculer l'intervalle de confiance (IC) autour de  $C_p$  à 95 % ( $Z = 1,96$ ) à partir de la taille de l'échantillon ( $n$  : nombre de particules testées) par la formule :

$$IC = Z^2 \times \text{racine} (C_p \times (1 - C_p)) / n$$

Cela permet de recalculer, pour chaque forme, l'erreur due au faible nombre de particules testées (environ 20%).

### **Absence de correction IRTF**

Les particules suspectées d'être des MP n'ayant pas été analysées dans les compartiments colonne d'eau et sédiment marin, les concentrations de ces compartiments ne sont pas corrigées. Il existe donc probablement une erreur conséquente sur les concentrations dans ces compartiments, puisque  $C_p$  varie de 20 à 80% dans les compartiments corrigés.

## I.D.Conclusion

L'accumulation des erreurs survenant à chaque étape de la quantification des MP engendre une grande incertitude sur les concentrations finales. De nombreuses étapes engendrent des erreurs supérieures à 50% sur les concentrations finales (Tableau 6.1). La contamination en laboratoire est la source principale d'erreurs pour certains compartiments ("biota", "fond") et est très importante dans d'autres ("atmosphère", "colonne d'eau") mais se révèle négligeable pour les derniers. Les différentes erreurs recensées impactent fortement les échantillons contenant peu de MP. Ainsi, pour limiter cet aspect négatif, il est nécessaire d'échantillonner des volumes suffisamment grands pour obtenir un nombre important de MP. Les estimations des erreurs de plusieurs étapes ne proviennent pas de cette étude, mais ont été reprises de la littérature, et plus spécifiquement d'un très petit nombre d'études. De nombreuses études complémentaires sont nécessaires afin d'affiner ces chiffres, en particulier concernant l'identification visuelle des particules. De plus, chaque étude, surtout celles sur les matrices sédimentaires, devraient estimer leurs propres taux d'extraction. L'injection d'une quantité connue de MP dans une matrice permet d'estimer facilement à la fois les taux d'extraction et le taux de faux négatifs, et les analyses physico-chimiques permettent de déterminer le taux de faux positifs. Il serait aussi nécessaire d'estimer les pourcentages de particules retenues par les filets ou les tamis, pour chaque classe de taille et type de forme de MP, ainsi que pour différents débits ou vitesse de traction. Enfin, les concentrations de MP dans ces différents compartiments ne peuvent être correctement estimées que si les échantillons sont prélevés dans une large gamme de conditions environnementales. Cette règle s'avère particulièrement nécessaire pour les fleuves, la surface et la colonne d'eau, compartiments dont les concentrations sont susceptibles de changer à des échelles temporelles très courtes. Lors de cette étude, seuls trois échantillons ont pu être récoltés sur le Rhône en période de fort débit ( $> 4000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ). Il est, en effet, techniquement très compliqué d'échantillonner des phénomènes courts de grande intensité. Peu d'informations sont disponibles sur leur influence vis-à-vis des transferts de MP entre les compartiments, mais à l'instar des matières en suspension (MES), ces événements pourraient apporter une contribution majeure

aux flux de MP. Pour les MES, les crues peuvent représenter jusqu'à 80% de l'apport total mensuel (Sadoui *et al.*, 2016). Une meilleure connaissance de ces épisodes extrêmes est primordiale pour une meilleure estimation des quantités de MP dans les compartiments et du transfert entre les compartiments.

Tableau 6.1. Erreurs et sommes des erreurs cumulées sur chaque terme du calcul des concentrations massiques dans les 8 compartiments. Les erreurs en gras correspondent aux étapes avec les erreurs les plus élevées pour chaque compartiment. <sup>1</sup> D'après Hamm *et al.* (2018). <sup>2</sup> D'après Kedzierski *et al.* (2017). <sup>3</sup> D'après Lavers *et al.* (2016). <sup>4</sup> Estimation de la masse à partir des dimensions des fibres.

Compartiment	Surface (S)	Masse (m)				Coef. (Cp) Plastique	Somme
		Traitement	Contamination	Identification	Pesée		
Fleuve	10% (Filet)	20% (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <sup>1</sup>	Negl.	40% <sup>3</sup>	<5 %	20%	90%
Surface	10% (Filet)	20% (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <sup>1</sup>	15%	40% <sup>3</sup>	20%	20%	125%
Colonne d'eau	10% (Filet)	20% (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <sup>1</sup>	30%	40% <sup>3</sup>	25%	<b>20-80 %</b>	145%-205%
Plage	30% (Quadrat)	<b>40%</b> (Densité) <sup>2</sup>	10%	40% <sup>3</sup>	Negl.	20%	140%
Berge	30% (Quadrat)	<b>40%</b> (Densité) <sup>2</sup>	15%	40% <sup>3</sup>	Negl.	20%	145%
Sédiment	Negl. (Carottier)	10% (Densité) <sup>2</sup>	<b>80%</b>	40% <sup>3</sup>	10%	<b>20-80 %</b>	160%-220%
	<b>90%</b> (Benne)	10% (Densité) <sup>2</sup>	60%	40% <sup>3</sup>	ND	<b>20-80 %</b>	220%-280%
Dépôt atm	Negl. (Collecteur) -	-	10%	40% <sup>3</sup>	100% <sup>4</sup>	20%	70%
Biota	ND (Pêche)	20% (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <sup>1</sup>	<b>100%</b>	40% <sup>3</sup>	ND	20%	180%

## **II. Stocks et flux de MP entre compartiments du système**

Le présent paragraphe s'intéresse aux quantités de MP présents dans les 8 compartiments étudiés et propose, à partir d'hypothèses simples et minimalistes, une première estimation des transferts entre ces compartiments à l'échelle du GdL. Le biota est exclu de ces estimations, car ce compartiment ne semble pas stocker des MP, mais plutôt être une étape transitoire (Chap 5.IV). Néanmoins, son importance pourrait être significative dans le transfert des MP de la colonne d'eau vers les fonds marins si les MP sont piégés dans les pelotes fécales, mais ni le temps de rétention des MP dans le système digestif, ni le taux d'ingestion des MP n'étant connu, cette contribution est pour l'instant impossible à estimer.

### **II.A.Stocks de MP**

Le compartiment 'berge' et les compartiments 'plage', 'surface', 'colonne d'eau' et 'sédiment' stockent une partie des MP entrant dans l'environnement. Le tableau 6.2 présente les paramètres utilisés (dimensions et concentrations massiques) pour estimer ces stocks ainsi que le résultat de ces estimations.

Tableau 6.2. Paramètres utilisés pour l'estimation des stocks de MP et résultats des estimations (en tonnes) pour le compartiment 'berge' et les 4 compartiments marins ('plage', 'surface', 'colonne d'eau', 'sédiment').

Paramètres	Embouchure de la Têt				Unité
	Berge		Plage		
	Hors zone de dépôt	Dépôt	Hors zone de dépôt	Dépôt	
Longueur	20000	20000	1000	1000	km
Largeur	5	0,5	100	1,5	m
Surface	100000	10000	100000	1500	m <sup>2</sup>
Concentration en MP	14	493	13	259	mg m <sup>-2</sup>
Stock	0,001	0,005	0,001	0,0004	tonnes

Paramètres	GdL				Unité	
	Plage		Surface	Colonne d'eau		Sédiment
	Hors zone de dépôt	Dépôt				
Longueur	400	400	110	110	110	km
Largeur	100	1,5	10 <sup>5</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>5</sup>	m
Surface	40	0,6	11000	11000	11000	km <sup>2</sup>
Hauteur			0,2	20		m
Volume			2,2	220		km <sup>3</sup>
concentration en MP	13	150				mg m <sup>-2</sup>
			0,05	0,001	43	mg m <sup>-3</sup>
Stock	0,5	0,1	0,1	0,2	473	tonnes

### II.A.1. MP échoués sur les berges de la Têt

Les berges sont un compartiment considéré comme transitoire pour les MP. En effet, une partie des MP transportés par les fleuves, s'échouent pour une durée inconnue sur les berges, et peuvent être repris lors de la montée du niveau d'eau. Sur les berges, les MP rencontrent des conditions favorables à leur dégradation (UV et chaleur). Ce compartiment pourrait, tout comme les plages, être un lieu critique pour la fragmentation et donc l'augmentation du nombre de MP. En supposant que les concentrations sont fortes dans la ligne de dépôt de matière organique (environ 50 cm de largeur) avec une concentration moyenne de 493 mg m<sup>-2</sup> et qu'en dehors de la zone de dépôt (environ 5 m de largeur) les concentrations sont faibles et équivalentes à la concentration minimale

observée de  $15 \text{ mg m}^{-2}$ , les berges étudiées lors de cette thèse, à l'embouchure de la Têt et longues d'un kilomètre, contiendraient 0.3 kg de MP (Tableau 6.2). Aucun prélèvement n'a été effectué en dehors des zones de dépôt de matière organique et nous avons adopté l'hypothèse, qu'à l'instar de la matière organique, peu de MP se déposent en dehors de la zone de dépôt à l'interface eau-sédiment. Il existe donc une forte incertitude sur ces zones qui représentent 90 % de la surface des berges mais contiennent seulement 20 % des MP déposés sur les berges selon nos hypothèses. En extrapolant cette estimation aux 20 kilomètres de berges séparant Perpignan (principale zone urbaine du bassin versant) de la mer, cette quantité serait de 6 kg (Tableau 6.2). Néanmoins, les conditions très favorables aux dépôts de particules rencontrées sur le site d'étude (peu de courant, méandres et régime de vent favorable) ne reflètent pas les conditions générales le long du cours d'eau. Une cartographie des zones favorables aux échouages, ainsi que des prélèvements en dehors des zones de dépôt, pourrait permettre d'affiner cette estimation.

## **II.A.2. MP échoués sur les plages à l'embouchure de la Têt et dans le Golfe du Lion**

### **Plage "Nord"**

Comme pour les berges, aucun prélèvement n'a été effectué en dehors des zones de dépôt de matière organique. Nous partons donc également de l'hypothèse que les concentrations en MP échoués hors des zones de dépôt (d'une largeur moyenne de 100 m) sont faibles, homogènes et correspondent à la concentration minimale observée sur la plage "Nord" ( $13 \text{ mg m}^{-2}$ ). Pour les plages, nous admettons l'existence de trois lignes de dépôt de 50 cm de large avec des concentrations homogènes et équivalentes à la concentration moyenne observée sur la plage "Nord" ( $259 \text{ mg m}^{-2}$ ). Selon ces hypothèses, les quantités de MP échoués sur cette plage (longue de 1 km) seraient de 2 kg (Tableau 6.2).

### **GdL**

En admettant les mêmes hypothèses pour l'ensemble des 400 kilomètres de littoral du GdL, 0.7 tonne de MP serait présente dans les sédiments superficiels des plages du GdL (Tableau 6.2). Cette

estimation dépend beaucoup de la largeur de plage considérée et des concentrations hors des zones de dépôt. Or, la largeur de plage est très variable le long des côtes de GdL et les concentrations hors des zones de dépôt sont inconnues.

### **II.A.3. MP flottant à la surface du Golfe du Lion**

En considérant qu'une concentration moyenne de  $53 \cdot 10^3 \text{ mg m}^{-3}$  (moyenne des valeurs observées à la surface de l'embouchure de la Têt) est homogène sur une surface de  $11\,000 \text{ km}^2$  et une profondeur de 20 cm (soit un volume de  $2 \text{ km}^3$ ), 0.1 tonne de MP flotterait dans le GdL (Tableau 6.2).

### **II.A.4. MP immergés dans la colonne d'eau du Golfe du Lion**

N'ayant échantillonné que les 20 premiers mètres depuis la surface, nous partons de l'hypothèse que la concentration en MP en dessous de 20 m est nulle. En considérant une concentration constante et homogène, environ 50 fois inférieure à celle observée en surface (soit  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mg m}^{-2}$ ), la colonne d'eau contiendrait 0.3 tonnes de MP (Tableau 6.2) dans un volume de  $220 \cdot 10^9 \text{ m}^3$  (hauteur : 20 m ; surface:  $11000 \text{ km}^2$ ).

Reisser et al. (2015) et Kooi et al. (2016) observent, à l'aide de filets superposés, une décroissance exponentielle des concentrations en plastique de la surface jusqu'à 5 m sous la surface dans l'océan Atlantique Nord. Selon cette relation, en dessous de 5 m, les concentrations sont quasiment nulles. Il est probable que l'estimation du nombre et de la masse de MP entre 0,2 et 20 m sous la surface, calculés à partir des concentrations obtenues en milieu peu profond et proches d'une embouchure, soit surestimée en utilisant une extrapolation homogène. Néanmoins, le volume représenté par cette couche de 20 m sous la surface est très faible comparativement au volume total du golfe (jusqu'à 2 km de fond) et même si les concentrations en dessous de 20 m sont très faibles, ce qui reste à prouver, la quantité cumulée sur toute la colonne d'eau pourrait être importante. Les connaissances sur les MP immergés ne sont pas suffisantes pour estimer correctement la part de MP stockés dans ce compartiment.

### II.A.5. MP sédimentant sur les fonds du Golfe du Lion

Nous partons de l'hypothèse, comme pour les autres compartiments, que la concentration des MP sédimentant sur les fonds marins est homogène spatialement. En utilisant une concentration moyenne de  $57 \text{ mg m}^{-2}$  et en admettant que la superficie des fonds marins est similaire à la superficie en surface ( $11\,000 \text{ km}^2$ ), le compartiment "sédiment" pourrait stocker 630 tonnes de MP (Tableau 6.2). Il existe une grande incertitude sur ces estimations, basées uniquement sur 6 mesures devant une embouchure à faible profondeur. Néanmoins, les quelques études méditerranéennes sur les sédiments côtiers ont observé des quantités relativement similaires, voire supérieures (*e.g.* Alomar et al., 2016 ; Chap.5.IV). Le fond des océans est proposé comme le récepteur final de tous les déchets introduits dans l'environnement (Galgani, 2015). Malheureusement très peu de données sont disponibles pour confirmer cette hypothèse pour les MP.

### II.B. Estimation des flux de MP dans le Golfe du Lion

Trois voies d'entrée des MP dans l'environnement sont considérées : les dépôts atmosphériques, les fleuves et les courants de surface. Le tableau 6.3 présente les paramètres utilisés (dimensions, flux d'eau et de MP) pour estimer les flux de MP ainsi que le résultat des estimations pour les MP se déposant depuis l'atmosphère sur les bassins versants et entrant dans le GdL par les fleuves et les courants de surface (de 0 à 20 m de profondeur).

Tableau 6.3. Paramètres utilisés pour l'estimation des flux de MP et résultats des estimations (en tonnes par an) pour les compartiments terrestres ('atmosphère' et 'fleuve') et compartiments marins ('surface' et 'colonne d'eau').

Paramètres	Surface	Colonne d'eau	Fleuves GdL	Atmosphère	Unité
Largeur	100	100			km
Hauteur	0,2	20			m
Surface	0,02	2		6250	km <sup>2</sup>
Vitesse	10	10			cm s <sup>-1</sup>
Flux d'eau	2000	200000			m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>
	65	6500	60		km <sup>3</sup> an <sup>-1</sup>
Concentration en MP	0,05	0,001	0,12		mg m <sup>-3</sup>
				5	mg m <sup>-2</sup> an <sup>-1</sup>
Flux MP	3	7	7	30	tonnes

### II.B.1. Dépôt atmosphérique

N'ayant aucune information sur la présence des MP atmosphériques dans les milieux naturels (hors zones urbaines) nous partons de l'hypothèse maximisée que les MP atmosphériques ne sont produits et ne retombent que dans les zones urbaines, qui représentent 5 % de la surface des bassins versants du GdL (soit 6 000 km<sup>2</sup> sur les 125 000 km<sup>2</sup> de bassin versant). Également par manque d'informations, nous considérons que les concentrations ne varient pas spatialement et temporellement. Le flux moyen observé à Perpignan de 0.01 mg m<sup>-2</sup> jr<sup>-1</sup> est utilisé pour les extrapolations (Tableau 6.3). À l'échelle des bassins versants du GdL, le dépôt de MP présents dans l'atmosphère, même sur seulement 5% de la surface, pourrait correspondre à une quantité très importante d'environ 30 tonnes de MP par an. Dans les zones urbaines, une partie de ces dépôts va être lessivée par les eaux de ruissellement et une autre sera re-suspendue dans l'atmosphère. Le pourcentage de MP s'intégrant aux eaux usées est très important à quantifier, car il permet d'estimer le nombre réel de MP entrant dans les systèmes hydrologiques. Une fois intégrés dans les eaux usées, ces MP vont atteindre les stations d'épuration des eaux usées (STEP), où la grande majorité d'entre eux (> 90 % ; Murphy et al. 2016 ; Tableau 2.1. Chap.2.V.A) seront extraits de la matrice aqueuse et incorporés en partie dans les boues de STEP. Si ces boues sont étendues sur les surfaces agricoles, il est alors possible que ces MP regagnent les systèmes hydrologiques avec le lessivage

des sols. Il est aussi probable qu'une partie des MP "atmosphériques" se dépose directement en mer, en particulier lorsque les zones urbaines sont relativement proches du littoral, ce qui est le cas de la zone d'étude.

## II.B.2. Transport par les fleuves

Il existe plusieurs possibilités d'estimer les quantités de MP exportés par les fleuves (Chap.4.I.D). La plus simple, qui consiste à multiplier une concentration moyenne par le débit, est utilisée ci-dessous. Elle suppose que la concentration des MP est constante et la quantité de MP est proportionnelle au débit. La concentration massique moyenne du Rhône ( $0.1 \text{ mg m}^{-3}$ ) et de la Têt ( $0.8 \text{ mg m}^{-3}$ ) est donc multipliée par le volume d'eau rejeté par ces fleuves en une année (Rhône :  $53 \cdot 10^9 \text{ m}^3$ , Têt :  $0.1 \cdot 10^9 \text{ m}^3$ ). Selon cette hypothèse, le Rhône transporterait 6 tonnes de MP et la Têt 90 kg de MP. Les concentrations en MP dans les autres grands fleuves du GdL (du Nord au Sud : Hérault, Aude, Orb, Agly, Tech ; Fig. 3.3) ne sont pas connues. Pour les estimer, nous utilisons une quantité de MP par habitant et par an, car ce paramètre est relativement similaire pour les deux fleuves étudiés (Rhône :  $0.70 \text{ g hab}^{-1} \text{ an}^{-1}$ ; Têt :  $0.42 \text{ g hab}^{-1} \text{ an}^{-1}$ ). La moyenne ( $0.56 \text{ g hab}^{-1} \text{ an}^{-1}$ ) est multipliée par le nombre d'habitants des bassins versants des autres grands fleuves du GdL (800 000 habitants), soit une quantité de 500 kg. Cela suppose que les apports des fleuves dépendent du nombre d'habitants et non d'autres facteurs tel que la capacité d'assainissement des eaux usées, le nombre de barrages ou l'occupation des sols. D'après ces hypothèses, le Rhône représenterait plus de 90% des 7 tonnes de MP apportés par les fleuves du GdL à la Méditerranée. Le Rhône représentant plus de 90% de la superficie des bassins versants, du nombre d'habitants, du volume d'eau et de sédiments émis au GdL, il est très probable qu'il soit également le principal fleuve contributeur pour les MP, quels que soient les facteurs de contrôles de la concentration choisie pour estimer ces rejets (*i.e.* débit, MES, urbanisation, etc.). En effet, à l'échelle du GdL, il est peu probable que des différences d'efficacité de traitement des eaux, ou de gestion des déchets, créent des différences significatives de rejets de MP entre les fleuves. Un des facteurs susceptible de créer des différences entre les fleuves est le nombre de barrages par fleuve, certaines études faisant

l'hypothèse d'une rétention des MP au niveau des barrages (Zhang et al. 2015 ; Lebreton et al. 2017), mais aucune observation n'a encore démontré cette théorie. Malgré 66 barrages le long du Rhône contre 1 seul le long de la Têt (et en amont des principales zones urbaines), les quantités de MP rejetés par an et par habitant sont relativement similaires. À noter que contrairement au Rhône, aucun prélèvement n'a pu être réalisé en période de haut débit ou de forte précipitation sur la Têt, sa contribution est donc probablement sous-estimée.

### II.B.3. Transport par les courants de surface

La circulation océanique à la surface du GdL s'écoule du Nord-Est vers le Sud-Ouest. Pour estimer les MP transportés par ces courants, nous admettons une entrée d'eau sur 100 km au Nord Est du GdL, perpendiculaire à la côte (orientation Nord-Sud) et un courant de surface de  $10 \text{ cm s}^{-1}$  en moyenne (d'après le modèle mars3D développé par l'IFREMER). D'après ces hypothèses, le volume d'eau entrant dans le GdL sur les 20 premiers mètres est d'environ  $6 \cdot 10^{12}$  mètres cubes soit deux ordres de grandeur supérieurs aux volumes transportés par les fleuves, et le renouvellement des eaux de surface est légèrement supérieur à 10 jours. Les MP étant principalement concentrés dans les premiers centimètres en surface (Reisser et al. 2015 ; Kooi et al. 2016), la surface est décomposée en deux parties : les vingt premiers centimètres de surface ou "couche superficielle" (0-20 cm, ce qui correspond à la hauteur des filets Manta ; soit 1% du volume) avec des concentrations plus importantes ( $53 \cdot 10^3 \text{ mg m}^{-3}$ ) et les vingt premiers mètres sous la surface ou "couche de subsurface" (0,2 - 20 m) où les concentrations en MP sont plus faibles ( $1 \cdot 10^3 \text{ mg m}^{-3}$ ). En multipliant le volume d'eau transporté par ces concentrations, ce sont environ 3 tonnes de MP qui entrent dans le GdL par la couche superficielle de la colonne d'eau par an et environ 7 tonnes de MP avec la couche de subsurface.

## II.C.Conclusion

D'après les hypothèses formulées, le compartiment "sédiment marin" stocke les plus grandes quantités de MP, quatre ordres de grandeur supérieurs aux autres compartiments marins. Les compartiments "surface", "colonne d'eau" et "plage" contiendraient des quantités du même ordre

de grandeur. Les berges de la Têt ne semblent être qu'un compartiment transitoire puisque son stock représente moins de 10 % des quantités de MP exportés par la Têt. Concernant les flux dans l'environnement, les dépôts atmosphériques pourraient représenter une voie d'entrée majeure aux systèmes hydrologiques puisque son flux est un ordre de grandeur supérieur à celui des fleuves. Néanmoins le pourcentage de MP atmosphériques gagnant les environnements aquatiques est inconnu. Dans l'environnement marin, les fleuves représenteraient 40 % et les courants de surface 60 % (surface et les 20 premiers mètres de la colonne d'eau cumulés) des MP entrant dans le GdL. Selon ces estimations, les fleuves doubleraient les concentrations de MP dans la couche de surface entre l'entrée et la sortie du GdL. Or, aucune différence n'a été identifiée entre les concentrations en MP à l'embouchure du Rhône (proche de l'entrée) et à l'embouchure de la Têt (proche de la sortie). Deux hypothèses peuvent expliquer cette contradiction : soit une partie des MP est piégée dans un compartiment ou les méthodes de quantifications employées ne permettent détecter une différence d'un facteur 2. Cette deuxième option est plausible étant donné l'importance des erreurs de mesures. De plus, il est possible qu'une grande partie des quantités de MP soit exportée par les fleuves sur une période de temps très courte, lors d'événements particuliers courts et intenses et donc difficilement détectables. Les plages ne semblent pas être une zone de stockage des MP puisque les quantités de MP sur les plages représentent 4 % des quantités de MP entrant dans le GdL. À titre indicatif, si tous les MP entrant dans le GdL s'échouaient sur les plages (vierges de MP), il faudrait 14 jours pour atteindre le stock estimé. Cette accumulation rapide sous entend soit un renouvellement très rapide et un stockage transitoire des MP sur les plages ou un taux faible d'échouage. Le flux de MP entrant par les courants de surface et les fleuves représente uniquement 3 % des quantités de MP stockés dans les MP des sédiments marins. Ainsi, seul le compartiment "sédiment marin" semble susceptible de stocker des MP et d'expliquer les potentielles pertes de MP en surface. Néanmoins, cette hypothèse est soumise à de fortes incertitudes, en particulier sur les concentrations dans la colonne d'eau et sur les sédiments marins, très peu étudiés lors de cette thèse.

### **III. Qualité des MP dans les différents compartiments du Golfe du Lion**

Tous les MP triés ont été classés selon 5 types de formes et 748 d'entre eux, appartenant à 5 compartiments ont été sélectionnés aléatoirement pour déterminer leur nature et si possible le type de polymère correspondant. Les résultats obtenus ont été présentés dans chacune des sections des compartiments correspondants (dépôt atmosphérique, fleuves et berges : [Chap 4.I.C](#) ; surface : [Chap 5.I.C](#) ; plage : [Chap 5.II.D](#) ; biota : [Chap 5.IV.C](#)) et sont seulement comparés entre eux dans la section ci-dessous. 579 autres MP de ces mêmes 5 compartiments (entre 40 et 224 par compartiment) ont également été sélectionnés aléatoirement pour être mesurés ([Chap 3.III.D](#)) et pour identifier leur couleur. De part le faible nombre de MP analysés par compartiment, ces résultats ne sont pas présentés dans les chapitres précédents et sont seulement comparés entre eux dans les sections suivantes.

#### **III.A. Forme et polymère**

La distribution des types de forme varie relativement peu selon les compartiments ([Fig. 6.1](#)). À l'exception du compartiment "berge", les fibres dominent numériquement les autres types de formes. Les fragments sont la deuxième catégorie de forme la plus représentée, sauf dans le compartiment "berge" où ils dépassent les fibres et dans le compartiment "dépôt atmosphérique" où ils sont absents. Les films et les mousses sont présents dans des proportions semblables, sauf dans les sédiments marins où les films sont plus nombreux et dans la colonne d'eau où les mousses sont absentes. Les billes sont présentes dans des proportions négligeables et absentes de la moitié des compartiments ("dépôt atmosphérique", "colonne", "sédiment", "biota"). La comparaison des pourcentages de chaque type de forme entre les compartiments est délicate car l'augmentation du pourcentage d'une forme n'est pas reliée à l'augmentation du nombre de MP, mais peut être simplement due à la diminution du nombre de MP d'un autre type.

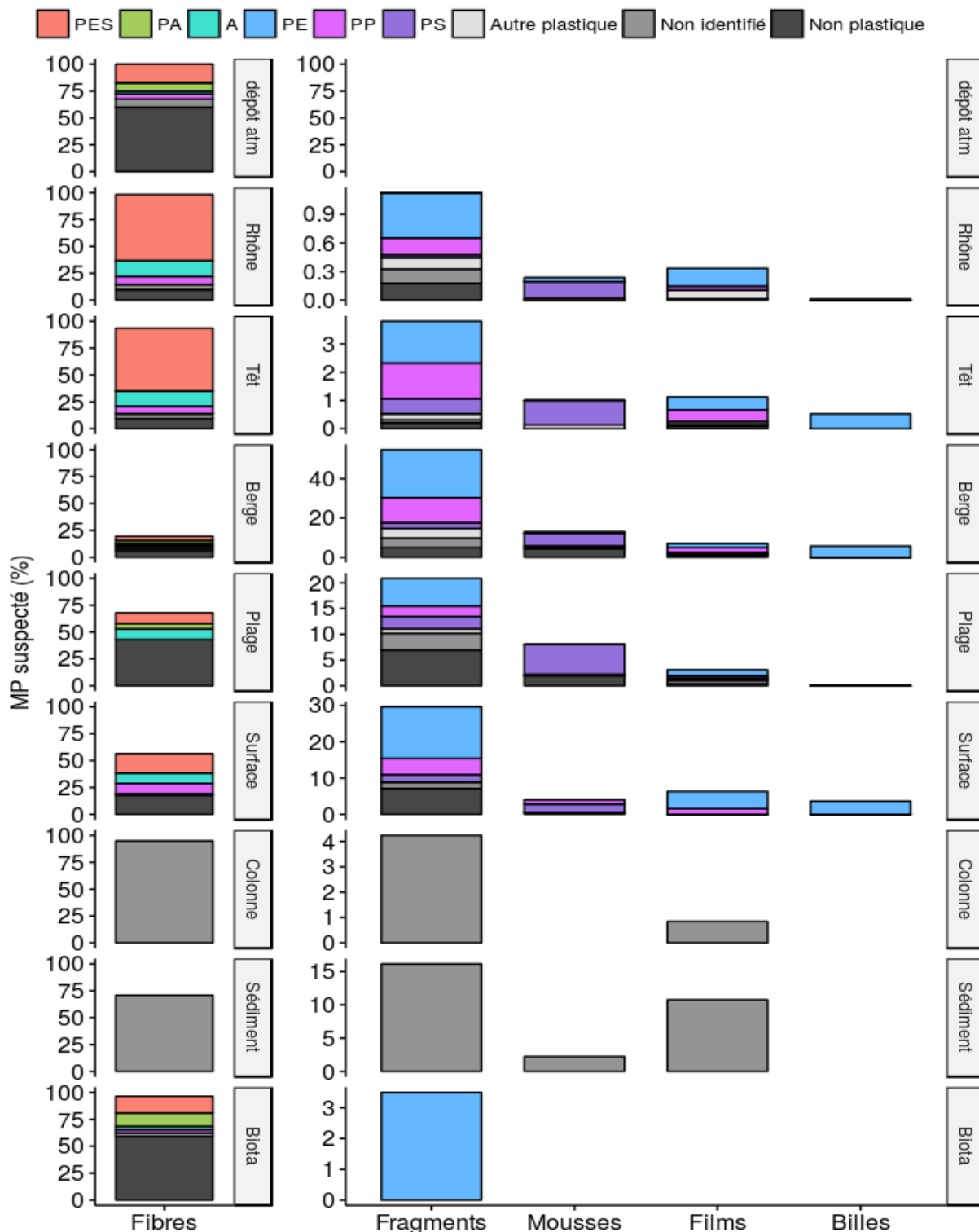


Figure 6.1. Distributions des types de forme de MP collectés dans les 8 compartiments et composition des polymères synthétiques. Compartiments : dépôts atmosphériques à Perpignan ('dépôt atm'), fleuves (séparé en deux : 'Têt' et 'Rhône'), berge de la Têt ('Berge'), plages du Fourrat et de Lacrouste combinées ('Plage'), surface de la mer ('Surface'), colonne d'eau à 10 et 20 m de la surface ('Colonne') et fond marin ('Sédiment') à l'embouchure de la Têt, et biota ('Biota'). Polymères: polyéthylène (PE), polypropylène (PP), polystyrène (PS), polyester (PES), polyamide (PA), acrylic (A), autres plastiques (polyvinyl chloride, polyéthylène-vinyl acetate, polyéthylène terephthalate, polyuréthane), non identifiés (les compartiments colonne et sédiment sont non identifiés car aucune analyse n'a été réalisée sur ces échantillons) et non-plastiques déterminés après l'analyse par spectroscopie IRTF. Attention à la différence d'échelle en % entre les fibres et les billes, les films, les mousses et les fragments, ainsi qu'entre les compartiments. Détails sur le nombre de MP analysés dans les sections II.5 du chapitre 4 et I.5, II.5 et III.5 du chapitre 5.

Concernant les types de polymères observés, 6 d'entre eux sont très majoritaires parmi les polymères testés. Leur distribution est très semblable entre les compartiments et entre les formes à l'intérieur des compartiments. Le PES, l'A et le PP ont été observés dans les fibres de tous les compartiments et le PA dans quatre des six compartiments analysés. Les fragments sont essentiellement composés de PE et de PP, tout comme les films. Les mousses sont, elles, presque exclusivement en PS. Les quelques billes testées étaient toutes en PE.

Ces résultats ne sont pas surprenants, car ces polymères sont à la fois parmi les plus produits en Europe et ont des densités faibles. Dans tous les compartiments analysés, à l'exception du "biota", les échantillonnages se sont réalisés en surface. De plus, les sédiments ont été séparés à l'aide d'une solution de densité relativement faible, ne permettant pas d'extraire les polymères de haute densité. Il est néanmoins probable que les MP de forte densité se déposent proportionnellement moins sur les berges et les plages que ceux de faible densité. L'analyse des échantillons de la colonne d'eau et des sédiments pourrait permettre de répondre en partie à cette question.

### III.B.Taille

Les tailles moyennes des MP sont significativement différentes entre les compartiments, entre les types de formes ainsi qu'à l'interaction entre ces deux facteurs (test Scheirer-Ray-Hare ; p.value facteur compartiment :  $< 0.01$  ; p.value facteur forme :  $< 0.01$  ; p.value interaction des deux facteurs  $< 0.01$ ). Ce résultat est à prendre avec précaution au vu de la très grande hétérogénéité dans les nombres de MP mesurés dans les compartiments et au niveau des types de formes. De plus, les proportions de chaque type de forme ne sont pas représentatives des proportions retrouvées dans les échantillons. Il convient donc de comparer les compartiments en traitant chaque forme indépendamment (Fig. 6.2). Le test *post hoc* de Dunn, révèle que les longueurs des fibres retrouvées à la surface de la mer sont significativement différentes de tous les autres compartiments, observés de même entre celles des dépôts atmosphériques et du fleuve Rhône. Pour les autres formes, le compartiment "plage" est exclu des analyses, par manque de données. Les fragments sont uniquement différents pour les berges de la Têt et le fleuve Rhône. Les films sont uniquement

différents pour les berges de la Têt et la surface alors que les mousses sont différentes entre tous les compartiments à l'exception des berges de la Têt, du fleuve Rhône et de la surface, mais très peu de MP ont été mesurés pour ces deux types de formes. Les quelques billes étudiées ont des dimensions non significativement différentes entre les compartiments. En combinant tous les compartiments, toutes les formes sont différentes entre elles, à l'exception des fibres et des fragments ainsi que des films et des mousses. Les billes ont des tailles en moyenne plus petites que les autres formes et les films et les mousses des tailles plus grandes.

Les différences dans les méthodes d'échantillonnages, incluant différentes limites de taille basse (300  $\mu\text{m}$  pour les filets, 63  $\mu\text{m}$  pour les sédiments, 10  $\mu\text{m}$  pour les dépôts atmosphériques et le biota), et de traitement des échantillons entre les différents compartiments, peuvent expliquer en partie ces différences. Néanmoins, les longueurs des MP dans les dépôts atmosphériques ne sont pas très différentes des autres compartiments malgré leurs tailles limites observables théoriques très basses (filtration sur des filtres d'une porosité de 10  $\mu\text{m}$ ). En pratique, la majorité des fibres <63  $\mu\text{m}$  ont été exclues sans analyses IRTF préalables, car elles sont très difficiles à observer à la loupe binoculaire et à extraire pour une éventuelle analyse. Les différences entre les compartiments à matrice sédimentaire et à matrice aquatique sont également peu visibles. Une hypothèse pouvant expliquer que ces différences ne soient pas plus marquées est l'importance de la capacité des observateurs. À l'exception des billes très peu de particules ont été identifiées en dessous de 500  $\mu\text{m}$ . Les billes étant des formes parfaites elles sont beaucoup plus faciles à repérer que les autres formes, même à petite taille.

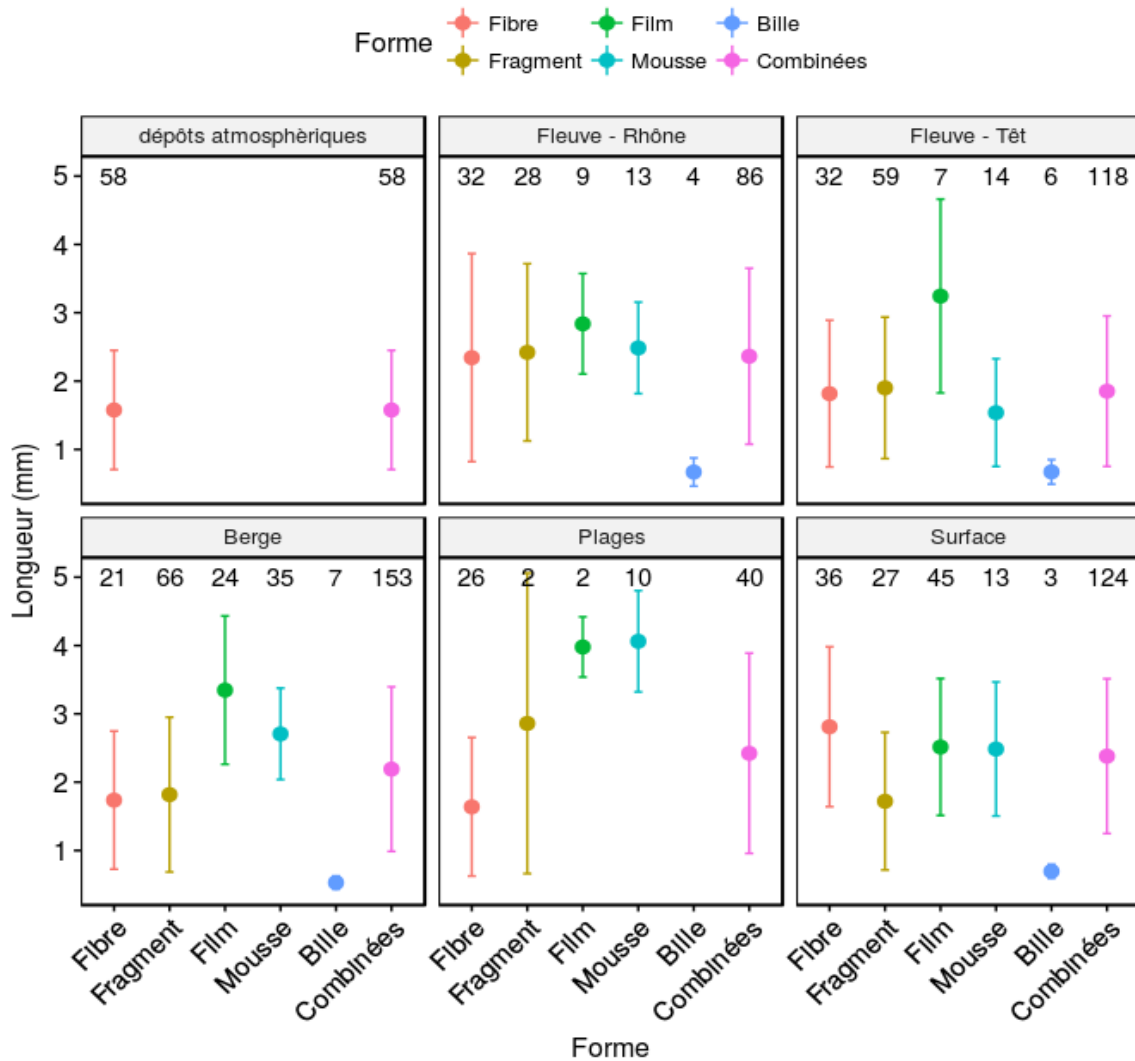


Figure 6.2. Taille des MP selon 5 compartiments et 5 types de formes. Le rond indique la moyenne, les barres d'erreurs indiquent les écarts types à la moyenne et les nombres au dessus indiquent le nombre de MP analysés. Compartiments : dépôts atmosphériques à Perpignan ('dépôts atmosphériques'), fleuves (séparés en deux : 'Têt' et 'Rhône'), berge de la Têt ('Berge'), plages du Fourrat et de Lacrouste combinées ('Plage') et surface de la mer ('Surface'). La Forme 'combinée' correspond au regroupement de tous les types de formes.

La distribution par classes de tailles des MP est relativement similaire entre les compartiments, exceptés sur les plages, asymétrique vers les petites tailles avec la présence d'un pic principal en dessous de 1 mm (entre 0,5 et 1 mm) et un second plus discret entre 1,5 et 3 mm (Fig. 6.3).

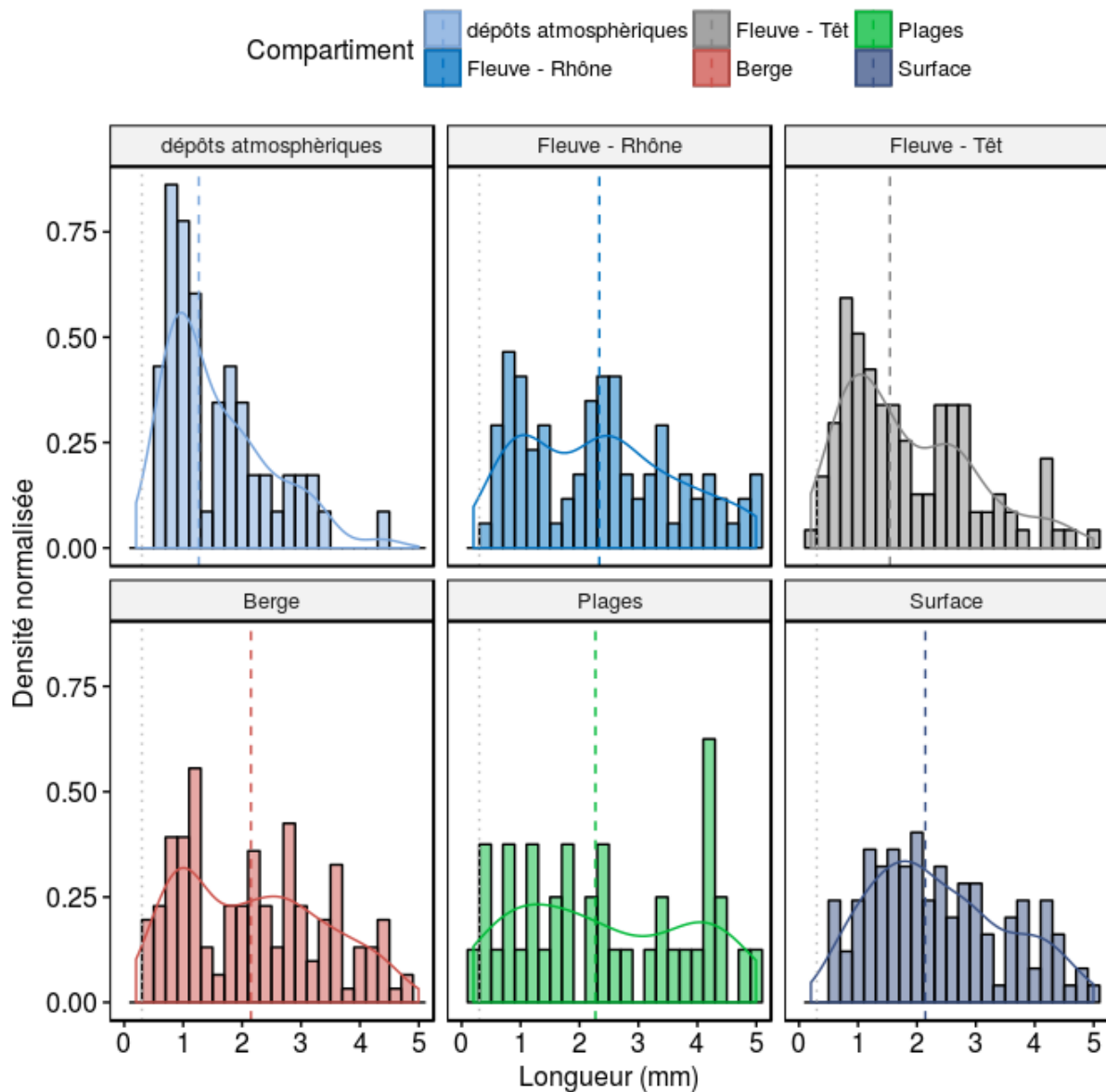


Figure 6.3. Histogrammes de la taille des MP selon 5 compartiments. Les densités sont normalisées par rapport à la taille des classes (0,2 mm) pour que l'aire totale des barres soit égale à 1 (somme des densités x 0,2 = 1). Compartiments : dépôts atmosphériques à Perpignan ('dépôts atmosphériques'), fleuves (séparé en deux : 'Têt' et 'Rhône'), berge de la Têt ('Berge'), plages du Fourrat et de Lacrouste combinées ('Plage') et surface de la mer ('Surface'). Les lignes horizontales en pointillée indiquent la limite des 300 µm, celles avec des tirets indiquent la taille médiane et les courbes correspondent aux lissages des données par la méthode de Kernel.

### III.C.Couleur

Aucune tendance claire ne se dégage de l'observation des couleurs entre les compartiments. Les MP blancs, potentiels indicateurs de décoloration et donc de dégradation de plastique notamment par l'action des UV, sont présents dans des proportions relativement similaires dans tous les compartiments. À noter que si aucune étude ne rapporte de décoloration due à l'utilisation du peroxyde d'hydrogène pour la dégradation de la matière organique, cette dernière ne doit pas être

exclue. Les couleurs bleue et noire sont également très présentes, notamment dans les fibres. Ces fibres pourraient provenir des fibres utilisées dans les textiles en particulier les jeans, mais de multiples autres sources sont possibles. Une grande majorité des fibres en mer sont rouges, contrairement aux autres compartiments. L'origine de ces fibres en mer pourrait être liée aux activités maritimes ou à une diminution de la fréquence des autres types de couleurs. Les mousses et les billes sont majoritairement blancs. Cela s'explique par le fait que la majorité des mousses sont des morceaux de PS expansé.

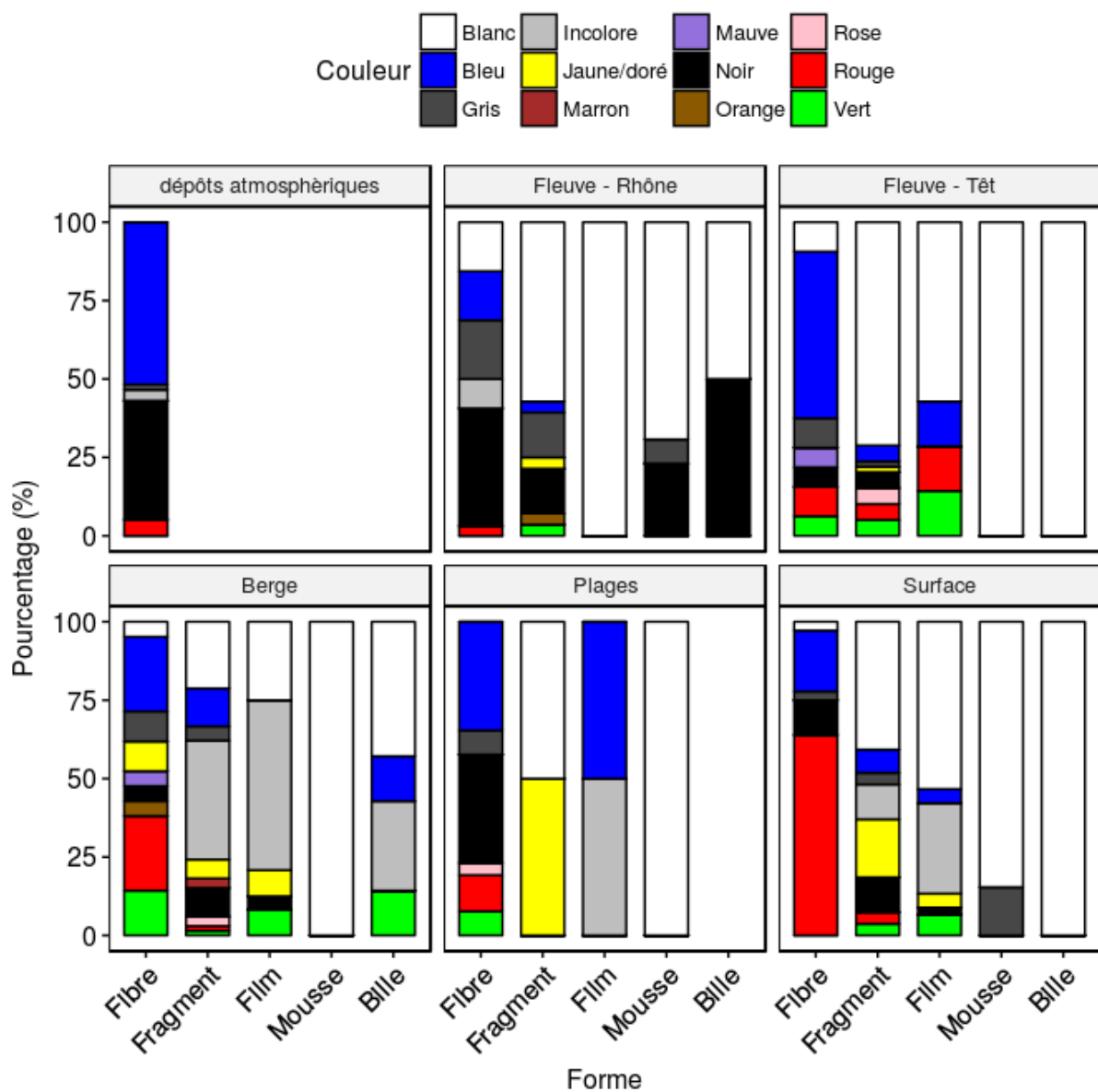


Figure 6.4. Distributions des types de couleurs de MP collectés dans 5 compartiments. Compartiments : dépôts atmosphériques à Perpignan ('dépôts atm'), fleuves (séparés en deux : 'Têt' et 'Rhône'), berge de la Têt ('Berge'), plages du Fourrat et de Lacrouste combinées ('Plage') et surface de la mer ('Surface').

### III.D.Conclusion

La qualité (forme, taille, nature chimique, couleur) des MP peut révéler des processus de sélection entre les compartiments. En effet, la forme, la longueur et le type de polymère influencent la flottabilité des MP, ainsi que leur vitesse de dégradation, leur colonisation, leur dispersion verticale et horizontale. Les hypothèses initiales étaient :

(H1) les différences entre les compartiments "sources", ainsi qu'à l'intérieur du compartiment fleuve entre les deux fleuves, sont très importantes.

(H2) une certaine similitude entre les compartiments de surface au niveau de l'embouchure de la Têt.

(H3) des différences entre les compartiments de surface et sous la surface.

(H4) une diminution de la taille et une décoloration des particules des compartiments "source" vers les autres compartiments. Particulièrement sur les berges et sur les plages où les conditions sont favorables à une accélération des taux de dégradation.

L'absence ou le peu de données récoltées dans certains compartiments ne permettent malheureusement pas de répondre à toutes ces hypothèses. De plus, de nombreux biais méthodologiques et humains compliquent la discussion de ces résultats. L'atmosphère se différencie des fleuves par l'absence d'autres formes que les fibres (H1 acceptée) mais les MP semblent peu différents entre les fleuves (H1 rejetée). Les MP en mer à la surface de l'embouchure de la Têt semblent légèrement différents des autres compartiments de "surface" (fleuve, berge, plage ; H2 en partie rejetée). En effet, les fibres, qui dominent numériquement toutes les autres formes, en mer ont des tailles et des couleurs légèrement différentes des fibres des autres compartiments. Elles sont également présentes en proportion moindre. Cette différence peut être due à deux processus indépendants, l'apport d'une autre source de MP (les activités maritimes par exemple) et la perte

d'une partie des MP (par ingestion, fragmentation ou sédimentation). La comparaison de ces résultats avec les futures analyses sur les compartiments sous la surface ("colonne", "fond"), pourrait en partie répondre à cette question. Si un enrichissement en faveur d'un type de MP est observé dans ces compartiments, ce qui semble être le cas pour les films, alors cela appuierait l'hypothèse d'une sédimentation différente selon la qualité des MP de surface (H3 à explorer). Enfin, aucune différence majeure entre la taille et la coloration des MP des compartiments "source" vers les compartiments "puits" n'a été observée (H4 rejetée). Le temps de résidence des MP sur les plages et les berges, pourrait être trop court pour permettre une dégradation des MP.

## IV. Conclusion générale

Les MP sont des polluants « émergents » (Halden, 2015) dont l'intérêt scientifique est récent (<15 ans) et les connaissances associées sont limitées (GESAMP, 2015). Leurs impacts potentiels sur la faune marine ont été démontrés en laboratoire (*e.g.* Browne et al., 2008 ; Von Moos et al., 2012 ; Rochman et al., 2013 ; Avio et al., 2015 ; Van Cauwenberghe et al., 2015 ; Rodriguez-Seijo et al., 2017) et leur présence au sein d'une grande diversité d'espèces a été observée dans le milieu naturel (Fossi et al., 2018). À l'échelle globale des océans, cinq zones d'accumulation ont été identifiées à la surface des gyres océaniques de chaque océan (Lebreton et al., 2012). Des zones de fortes concentrations sont également suspectées dans les mers semi-fermées et certaines zones côtières (Galgani, 2015). C'est le cas notamment de la mer Méditerranée, dont les concentrations sont similaires aux concentrations observées dans le centre des gyres océaniques (Cózar et al., 2015). Paradoxalement, peu d'études se sont intéressées aux sources de ces MP marins, comparativement aux études sur leurs distributions à la surface des océans (Rochman, 2018). Si de nombreuses voies d'entrées ont été identifiées ou suspectées, leurs contributions relatives n'ont pas été quantifiées précisément notamment par manque de données *in-situ* (Horton et al., 2017). Les données de terrain manquent également pour comprendre le devenir final des MP une fois introduits dans l'environnement marin. En effet, certains rapports estiment que moins de 1 % des plastiques et MP se trouvent à la surface des océans, les 99 % restant étant répartis dans les zones côtières, dans la colonne d'eau ou au fond des océans (UNEP et GRID-Arendal, 2016). L'amélioration de ces estimations passe aussi par une meilleure compréhension des interactions entre les MP et les forçages environnementaux, ainsi que leurs variabilités spatiales et temporelles. La quantification des transferts de MP depuis les continents et entre les différents compartiments marins, est primordiale à l'estimation des risques qu'ils représentent et nécessaire à l'implémentation de mesures de réduction des risques efficaces (GESAMP, 2015).

Dans cette optique, l'objectif de cette thèse était d'étudier l'origine et le devenir des MP une fois introduits dans l'environnement marin. Pour ce faire une stratégie d'échantillonnage holistique le

long d'un continuum terre - mer, des sources continentales aux récepteurs marins finaux, a été choisie. Cette approche, qui couvre le cycle complet des MP, a été appliquée à l'échelle locale du golfe du Lion (Nord-Ouest de la Méditerranée) et en particulier à l'ensemble des compartiments côtiers de l'embouchure de la Têt (petit fleuve côtier typique de la Méditerranée). Pour réaliser cet objectif, plusieurs tâches ont été réalisées : (1) sélectionner des protocoles d'échantillonnages et de traitements des échantillons les plus adaptés pour chaque compartiment (Objectif 1 ou *Obj. 1*), (2) quantifier et identifier les MP dans chacun de ces compartiments (*Obj. 2*) et (3) estimer les transferts d'un compartiment à un autre et améliorer nos connaissances sur le rôle des facteurs environnementaux dans le contrôle de ces transferts (*Obj. 3*).

Si les méthodes de prélèvements et de traitements des échantillons, utilisées dans cette étude, induisent inévitablement des incertitudes de mesures (Chap.6.I), elles semblent efficaces pour l'estimation des concentrations en MP supérieurs à 300  $\mu\text{m}$  dans des conditions météo-climatiques normales (*Obj. 1*). En effet, il est techniquement plus compliqué d'échantillonner lors d'événements météo-climatiques plus extrêmes pendant lesquels les filets de prélèvement se sont avérés inadaptés au fort hydrodynamisme (Problème 1 ou *Prob. 1*). Le second problème rencontré, avec l'utilisation des filets d'une maille de 330  $\mu\text{m}$  dans les fleuves, est la présence d'amas de fibres synthétiques rendant impossible leurs dénombrements individuels (*Prob. 2*). Le nombre de fibres a donc dû être estimé, ce qui induit des incertitudes sur les concentrations numériques présentées. Concernant les MP contenus dans l'atmosphère, le dispositif étudié ne prend en compte que les dépôts atmosphériques, et non les transports horizontaux (*Prob. 3*). De plus, malgré la forme haute du cylindre collecteur, nous ne pouvons exclure qu'une partie des MP soit remise en suspension lors des épisodes de vent fort (*Prob. 4*). Très peu d'études ont été effectuées sur les MP dans ce compartiment et de nouvelles méthodes de prélèvement doivent être développées. Dans les compartiments marins, seuls les sédiments de fond se sont révélés complexes à échantillonner. Les carottes semblent inappropriées pour quantifier les 'gros' MP et présentent des risques de contamination (*Prob. 5*). Quant aux bennes à sédiments, outre la forte probabilité de re-suspension

des MP lors de l'impact de la benne sur le sédiment, les volumes récoltés sont variables (*Prob. 6*). Néanmoins, l'utilisation d'une benne offre la possibilité d'obtenir des volumes conséquents, permettant de dénombrer d'autres formes que les fibres et de limiter les problèmes de contamination. Pour les sédiments des plages et des berges, la technique des quadrats est rapide, facile à mettre en place, et permet de récolter d'importants volumes. Seule une incertitude réside sur les taux d'extraction de MP lors de l'étape de séparation par densité (*Prob. 7*). La colonne d'eau a été échantillonnée à l'aide de filets à plancton coniques alignés verticalement le long d'un câble lesté. Ce dispositif semble être une alternative intéressante aux bouteilles Niskin® généralement utilisées, car les filets permettent d'échantillonner de grands volumes d'eau. L'étude des MP dans les poissons demande une grande rigueur et de bonnes conditions de laboratoire, car les quantités sont très proches des seuils de contaminations (*Prob. 8*). Le regroupement d'individus a permis de réduire l'effet de la contamination, mais élimine les informations sur la variabilité individuelle. Le choix d'étudier chaque individu ou de les regrouper dépend de la question posée et des conditions de laboratoire disponibles.

La distribution des types de formes, de la taille, de la nature des polymères et des couleurs des MP est très similaire entre les compartiments (Chap.6.III; *Obj. 2*). Excepté pour les berges avales des fleuves, la grande majorité des MP sont des fibres. Une méthodologie rigoureuse, combinant des contrôles négatifs et des analyses spectrométriques des particules, a permis d'éliminer en moyenne 50 % de ces fibres (entre 20 et 80 % suivant les matrices) non plastiques ou exogènes à l'échantillon initial (*i.e.* issues de contaminations). Les polymères retrouvés en surface sont majoritairement des polymères de faible densité. Ce résultat semble cohérent puisque ces polymères sont les plus produits en Europe. Il est aussi possible que la séparation par densité ait induit un biais à la défaveur des MP de forte densité, sur les plages et les berges. L'analyse de la nature des MP retrouvés dans la colonne d'eau et sur les fonds marins devrait apporter plus d'informations sur la sélection qualitative des MP lors de leur transfert d'un compartiment à l'autre. Aucune sélection ne semble opérer pour les compartiments de « surface ».

Les concentrations de MP dans chacun des 8 compartiments sont très variables, à la fois au sein des compartiments et entre les compartiments (*Obj. 2*). Elles sont toutefois toutes comprises dans la même gamme de valeurs précédemment observées en Méditerranée. Au mètre carré, les concentrations les plus élevées ont été retrouvées sur les plages et les berges, et les plus faibles dans la colonne d'eau (Fig. 6.2). En moyenne, l'écart entre ces trois compartiments est de quatre ordres de magnitudes. Aucune saisonnalité n'a été observée dans les compartiments avec du suivi mensuel (dépôt atmosphérique, fleuves et surface).

À la surface des fleuves et de la mer, les variabilités à des échelles de temps très courtes semblent occulter les variabilités mensuelles. En termes de variabilité spatiale, aucune différence significative n'a été observée entre la Têt et le Rhône pour ces deux mêmes compartiments. Ces fleuves sont pourtant très différents (Chap.3.III.A.2). Néanmoins, le rapport quantité massique de MP émis sur le nombre d'habitants est très proche pour ces deux fleuves. Comme envisagé par les études de modélisation sur les émissions de MP (Jambeck, 2015 ; Lebreton *et al.*, 2017), le nombre d'habitants pourrait être un facteur déterminant de ces flux. En mer, la dispersion des MP semble rapide, ce qui expliquerait l'homogénéisation des concentrations dès la sortie (< 1 km) des embouchures.

Dans les matrices sédimentaires, les variabilités temporelles et spatiales semblent plus marquées. Sur les berges, la variabilité temporelle est plus importante que la variabilité spatiale et des changements peuvent être clairement identifiés. D'importantes différences spatiales ont été observées sur les plages, entre sites et à l'intérieur des sites. La proximité des fleuves semble être un facteur influençant fortement les concentrations en MP sur les plages. À l'échelle d'une plage, des zones de concentrations peuvent se former dans un espace réduit et disparaître rapidement. Cette étude sur une mer micro-tidale a révélé que l'estimation des concentrations était très dépendante du choix de la ligne de dépôts étudiée et de la distance séparant la plage de l'embouchure du fleuve. Dans les poissons, les concentrations en MP mesurées sont faibles et donc proches des valeurs retrouvées dans les blancs-contrôles au laboratoire. Deux interprétations peuvent être tirées de ces

résultats : soit les quantités de MP ingérés sont réellement très faibles, soit le temps de résidence de ces particules à l'intérieur des organismes est très court. Enfin, l'étude sur la colonne d'eau a montré que les concentrations sous la surface, au moins dans les zones côtières, semblent non négligeables.

Les concentrations en MP ont été mises en parallèle avec différents forçages environnementaux suspectés d'avoir une influence sur les transferts de MP (*Obj. 3*) : Les précipitations, qui lessivent les sols et peuvent entraîner les MP déposés sur les environnements terrestres vers les systèmes hydrologiques. Les débits des fleuves, qui sont à la fois fonction du volume d'eau, pouvant donc diluer ou concentrer les particules, mais également de la hauteur d'eau, pouvant remobiliser les particules déposées le long des fossés et des berges. Les concentrations en matière en suspension (MES), paramètre très utilisé en dynamique particulaire pour étudier le transfert des particules dans les hydrosystèmes. Et enfin, le vent, parfois violent en Méditerranée et qui peut potentiellement transporter des particules sèches sur de longues distances. Aucune corrélation linéaire n'a été clairement observée entre les concentrations en MP et ces paramètres dans les compartiments 'dépôt atmosphérique', 'fleuves' et 'surface'. Néanmoins, les faibles variations de ces forçages externes pour les fleuves et les surfaces marines pourraient expliquer l'absence de corrélation. Ces relations complexes entre les forçages externes et la distribution des MP peuvent également avoir des dynamiques autres qu'un simple comportement linéaire. Par exemple, la meilleure représentation de la relation entre les MES et le débit semble être deux droites de régression linéaires distinctes sur des valeurs logarithmiques (Sadaoui *et al.*, 2016). De plus, les valeurs instantanées de ces paramètres ne reflètent pas réellement la dynamique des hydrosystèmes (*i.e.*, début ou fin d'un événement comme des précipitations ou des crues). En effet, comme observé dans les petits fleuves côtiers Méditerranéens par Higuera *et al.* (2014), nous pouvons suggérer que les événements pluvieux débutent par un lessivage rapide du matériel « léger » riche en matière organique (*e.g.* débris feuilles) et potentiellement en débris plastiques puis finit avec une fraction minérale des sols plus dense et dépourvue en matière organique (et potentiellement en

microplastiques). La fréquence de ces phénomènes est également importante. Une crue après une longue période calme aura plus d'impact sur l'export de MP qu'une crue intervenant après plusieurs épisodes pluvieux.

Ces mêmes relations avec les matrices sédimentaires (*i.e.* 'berge' et 'plage') semblent plus claires. Les 'berges' semblent influencer par les événements de pluie et la variation du débit. Des précipitations sans augmentation du débit semblent permettre une accumulation des MP, contrairement aux précipitations accompagnées d'une augmentation importante du débit qui semblent lessiver les berges, probablement à cause d'une élévation de la hauteur d'eau. Sur la plage de La Crouste (rive Nord de l'embouchure de la Têt), des zones d'accumulation se sont formées près du fleuve après un événement de pluie. Cette précipitation était accompagnée de conditions favorables à l'échouage des MP sur cette plage (vent d'Est et forte houle), qui agissent en synergie.

Concernant les poissons, les concentrations retrouvées ont été mises en relation avec le régime alimentaire, la taille et la position dans la colonne d'eau. Les espèces de grande taille, avec de longs tubes digestifs et se nourrissant de grandes proies semblent plus enclines à accumuler des MP. Le manque de réplification dans les autres compartiments ('colonne d'eau', 'fond marin') ne permet pas d'étudier l'impact des forçages externes sur les concentrations dans ce compartiment.

Les quantités de MP sur l'ensemble du Golfe du Lion ont été estimées pour tous les compartiments (excepté le 'biota'). Ces extrapolations, basées sur les concentrations observées, souffrent de plusieurs limitations (Chap.3.III.D., Chap.6.I, *Prob. 1-8*), dont la faible couverture spatiale de l'échantillonnage et la relative constance des conditions environnementales rencontrées. Malgré ces incertitudes, l'estimation des stocks de MP fournissent un certain nombre d'information.

Les dépôts atmosphériques pourraient représenter une source majeure de MP aux hydrosystèmes des bassins-versants du golfe du Lion (Hypothèse 1 ou *HI*). En effet,  $30 \pm 20$  tonnes de MP se déposeraient via l'atmosphère sur les zones urbaines et  $7 \pm 10$  tonnes de MP seraient transportées par les fleuves vers la Méditerranée, chaque année. Néanmoins, les estimations des émissions de

MP par les rivières pourraient être fortement sous-estimées par la non prise en compte des événements de crues (*Prob.1, H2*).

Le compartiment ‘berge’ pourraient être un compartiment transitoire mais important dans le cycle des MP car il réunit des conditions favorables à la dégradation des MP (*H3*). Dans les compartiments marins, les compartiments ‘surface’ et ‘plage’ ne semblent être que des compartiments transitoires (< 1 tonne). La surface du Golfe du Lion a été étudiée à plusieurs reprises (Collignon et al., 2012 ; Faure et al., 2015 ; Schmidt et al., 2018), et les concentrations retrouvées convergent vers la même conclusion, des concentrations faibles comparativement aux autres régions de la Méditerranée. Cette estimation semble donc plutôt fiable (*H4*). Pour les plages par contre, les valeurs présentées dans cette thèse sont les seules disponibles pour le golfe du Lion. Une concentration moyenne a été utilisée pour estimer ce stock et donc ne prend pas en compte d'éventuelles zones d'accumulations qui pourraient se former à proximité des embouchures des fleuves, et notamment du Rhône (*H5*).

Pour les stocks de MP dans les sédiments marins et la colonne d'eau, les incertitudes sont les plus grandes. Ces deux compartiments ont été étudiés dans des zones côtières, proches des sources de MP, dont le dynamisme est différent des zones pélagiques. Les concentrations retrouvées dans la colonne d'eau sont relativement proches des concentrations observées simultanément en surface. Même si ce phénomène se limite aux zones côtières peu profondes (< 30 m), cela peut représenter des quantités de MP importantes, non évaluées pour le moment en Méditerranée (*H6*). Concernant les sédiments marins, ils sont suspectés d'être le compartiment final d'une grande partie des MP introduits en mer (Woodall et al., 2014 ; *H7*). Si les résultats sont trop peu représentatifs pour confirmer cette hypothèse, ils convergent dans ce sens, les quantités estimées étant d'au moins un ordre de grandeur supérieur aux autres compartiments.

Un certain nombre d'études supplémentaires sont nécessaires pour confirmer les hypothèses décrites ci-dessus (*H1 – 7*). Si possible, ces études devront en premier lieu viser à perfectionner les

méthodologies utilisées (*Prob.1-8*) et ensuite à étendre la couverture spatiale. Une standardisation des méthodes, des comparaisons inter-laboratoire, ainsi qu'une meilleure connaissance des taux d'extraction par matrice est primordiale pour estimer la qualité des mesures. Enfin, l'automatisation du comptage et de la caractérisation des MP une fois extraits est impérative pour réduire la durée de traitement des échantillons et les incertitudes de mesures.

Dans tous les compartiments, la variabilité est importante à très petites échelles temporelles et spatiales. Il est important de comprendre l'amplitude de ces variabilités avant d'étudier des changements à des échelles supérieures.

Seules cinq études (en incluant celle-ci) se sont intéressées aux MP dans l'atmosphère et toutes se sont intéressées aux flux verticaux (*i.e.* dépôts atmosphériques) ou aux concentrations dans l'air (*H1*). La difficulté réside dans la conversion de ces concentrations en flux vers les systèmes hydrologiques et de savoir quelle part de ces MP va atteindre les océans. Pour cela, les études en zones urbaines et côtières pourraient s'intéresser aux différents points d'entrées des MP « atmosphériques » dans les systèmes hydrologiques, notamment au niveau des bouches d'égout ou de tout autre système récupérateur d'eaux pluviales en milieu urbain. La deuxième grande question est de savoir à quel point ces MP peuvent être dispersés depuis les zones urbaines, s'ils contaminent les strates supérieures de l'atmosphère et si les milieux urbains peuvent contaminer directement les océans sans passer par les réseaux hydrologiques continentaux. Pour cela, des échantillonnages sur le littoral « naturel » ou directement en mer doivent être effectués. Enfin, il est nécessaire de quantifier le flux horizontal de MP, du au vent (*Prob.3*). Des filets tendus, parallèles au sol et dirigés face au vent, pourraient capturer ces MP.

Les phénomènes hydrologiques extrêmes ne sont pas pris en compte dans les estimations de flux de plastiques et de MP des fleuves vers les océans (*H2*), les filets utilisés habituellement pour les quantifier n'étant pas adaptés à la violence de ces conditions et aux embâcles naturels (*Prob.1*). L'usage de pompes in-situ semblent être la seule solution lors de ces événements extrêmes Leur

principal inconvénient réside dans le faible volume collecté ( $< 2 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ) qui ne permet donc pas de collecter un grand nombre de MP.

Une autre grande question à éclaircir concerne la fragmentation des plastiques et la formation des MP (H3). Cette question est importante, car la taille des MP et leur nombre influencent fortement la probabilité d'ingestion des MP par des organismes vivants. Les plages et les berges possèdent des conditions favorables à leurs dégradations, plus que dans les autres compartiments marins protégés du soleil et des actions mécaniques du vent. Les études sur la dégradation devraient donc se concentrer sur ces compartiments. La distribution de taille des MP et le type de formes collectées sont très dépendants de la méthode et du volume échantillonné (Prob.2, Chap.3.III.D.1). La question étant de savoir si la baisse du nombre de MP observés en dessous de 1 mm est réelle ou induite par un biais de prélèvement ou d'observation. Obtenir les concentrations en MP sur l'ensemble de leur gamme de tailles, demande d'utiliser en parallèle différentes méthodes de prélèvements et d'identifications sur des volumes adaptés (*i.e.* plus important pour les « grands » MP et les formes « rares »).

Il est probable qu'une partie des MP émis par le Rhône s'échouent sur les plages adjacentes (H5). Aucune étude ne s'est pour l'instant intéressée à la question, qui est pourtant primordiale pour ce compartiment à l'échelle du Golfe du Lion. Ces recherches devront prendre en compte toutes les lignes de dépôts pour ne pas manquer d'éventuelles zones d'accumulation.

L'étude des MP dans la colonne d'eau et les sédiments est capitale pour une meilleure estimation des transferts entre les compartiments marins (H6 – 7). Les prochaines campagnes de mesure doivent se concentrer sur ces compartiments plutôt qu'en surface où les données sont maintenant relativement abondantes et le seront encore plus à l'avenir avec les campagnes TARA. Le principal défi technique concernant la colonne d'eau est d'échantillonner un grand volume d'eau pour obtenir un nombre significatif de MP au sein de toutes les classes de formes (*i.e.* pas uniquement des fibres), ce que les filets peuvent permettre. Pour les sédiments marins, les boxcorers semblent être

une alternative intéressante aux bennes et aux carottiers (*Prob. 7-8*) car ils permettent de collecter à la fois de grandes surfaces tout en conservant une certaine structuration des couches. Pour conclure, si cette thèse a contribué à améliorer l'état de nos connaissances sur les MP en Méditerranée, de nombreuses améliorations méthodologiques et perspectives d'étude sont envisageables dans un proche avenir.

# Références

---

Abidli, S., J. C. Antunes, J. L. Ferreira, Y. Lahbib, P. Sobral, and N. Trigui El Menif, 2018: Microplastics in sediments from the littoral zone of the north Tunisian coast (Mediterranean Sea). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **205**, 1–9, doi:10.1016/j.ecss.2018.03.006. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272771417310806> (Accessed June 21, 2018).

ACFEH, 2012: *Plastic pelette spill*. ACFEH Paper 1/2012. Food and Health Bureau of Hong Kong.

Alathea, L., 2015: *Captioner: Numbers figures and creates simple captions*. <https://CRAN.R-project.org/package=captioner>.

Allaire, J. and Coauthors, 2018: *Rmarkdown: Dynamic documents for r*. <https://CRAN.R-project.org/package=rmarkdown>.

Alomar, C., and S. Deudero, 2017: Evidence of microplastic ingestion in the shark *Galeus melastomus* Rafinesque, 1810 in the continental shelf off the western Mediterranean Sea. *Environmental Pollution*, **223**, 223–229, doi:10.1016/j.envpol.2017.01.015. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749116310843> (Accessed August 10, 2018).

Alomar, C., F. Estarellas, and S. Deudero, 2016: Microplastics in the Mediterranean Sea: Deposition in coastal shallow sediments, spatial variation and preferential grain size. *Marine Environmental Research*, **115**, 1–10, doi:10.1016/j.marenvres.2016.01.005. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141113616300058> (Accessed January 4, 2017).

Alomar, C., A. Sureda, X. Capó, B. Guijarro, S. Tejada, and S. Deudero, 2017: Microplastic ingestion by *Mullus surmuletus* Linnaeus, 1758 fish and its potential for causing oxidative stress. *Environmental Research*, **159**, 135–142, doi:10.1016/j.envres.2017.07.043. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013935117302414> (Accessed August 14, 2017).

Andrady, A. L., 1996: Wavelength sensitivity of common polymers: A review. *Advances in Polymer Science*, **128**, 45–94.

Andrady, A. L., 2011: Microplastics in the marine environment. *Marine pollution bulletin*, **62**, 1596–1605.

Andrady, A. L., 2015: Persistence of Plastic Litter in the Oceans. *Marine Anthropogenic Litter*, M. Bergmann, L. Gutow, and M. Klages, Eds., Springer International Publishing, 57–72 [http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-16510-3\\_3](http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-16510-3_3) (Accessed March 13, 2017).

Andrady, A. L., 2017: The plastic in microplastics: A review. *Marine Pollution Bulletin*, **119**, 12–22, doi:10.1016/j.marpolbul.2017.01.082. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X1730111X> (Accessed August 16, 2018).

Anon, 1971: Elastic band pollution. *Marine Pollution Bulletin*, **2**, 165, doi:10.1016/0025-326X(71)90166-4. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0025326X71901664> (Accessed May 14, 2018).

Arcadis and EUCC (2014). Marine litter study to support the establishment of an initial headline reduction target. SFRA0025. European commission / DG ENV, project number BE0113.000668, 127 pages. Available at: [http://ec.europa.eu/environment/marine/good-environmental-status/descriptor-10/pdf/final\\_report.pdf](http://ec.europa.eu/environment/marine/good-environmental-status/descriptor-10/pdf/final_report.pdf)

Arnau, P., C. Liqueste, and M. Canals, 2004: River Mouth Plume Events and Their Dispersal in the Northwestern Mediterranean Sea. *Oceanography*, **17**, 22–31, doi:10.5670/oceanog.2004.27. <https://tos.org/oceanography/article/river-mouth-plume-events-and-their-dispersal-in-the-northwestern-mediterran> (Accessed July 5, 2018).

Arthur, C., J. E. Baker, and H. A. Bamford, 2009: Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence, Effects, and Fate of Microplastic Marine Debris, September 9-11, 2008, University of Washington Tacoma, Tacoma, WA, USA.

Avio, C. G., S. Gorbi, and F. Regoli, 2015a: Experimental development of a new protocol for extraction and characterization of microplastics in fish tissues: First observations in commercial species from Adriatic Sea. *Marine Environmental Research*, doi:10.1016/j.marenvres.2015.06.014. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141113615300039> (Accessed September 30, 2015).

Avio, C.G., S. Gorbi, M. Milan, M. Benedetti, D. Fattorini, G. d'Errico, M. Pauletto, L. Bargelloni, and F. Regoli, 2015b: Pollutants bioavailability and toxicological risk from microplastics to marine mussels. *Environmental Pollution*, **198**, 211–222, doi:10.1016/j.envpol.2014.12.021. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749114005211> (Accessed June 16, 2017).

Avio, C. G., L. R. Cardelli, S. Gorbi, D. Pellegrini, and F. Regoli, 2017: Microplastics pollution after the removal of the Costa Concordia wreck: First evidences from a biomonitoring case study. *Environmental Pollution*, **227**, 207–214, doi:10.1016/j.envpol.2017.04.066. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749117305833> (Accessed May 5, 2017).

Bagaev, A., A. Mizyuk, L. Khatmullina, I. Isachenko, and I. Chubarenko, 2017: Anthropogenic fibres in the Baltic Sea water column: Field data, laboratory and numerical testing of their motion. *Science of The Total Environment*, **599–600**, 560–571, doi:10.1016/j.scitotenv.2017.04.185. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969717310318> (Accessed May 9, 2017).

Bagaev, A., L. Khatmullina, and I. Chubarenko, 2018: Anthropogenic microlitter in the Baltic Sea water column. *Marine Pollution Bulletin*, **129**, 918–923, doi:10.1016/j.marpolbul.2017.10.049. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X17308913> (Accessed August 16, 2018).

Baini, M., M. C. Fossi, M. Galli, I. Caliani, T. Campani, M. G. Finoia, and C. Panti, 2018: Abundance and characterization of microplastics in the coastal waters of Tuscany (Italy): The application of the MSFD monitoring protocol in the Mediterranean Sea. *Marine Pollution Bulletin*, **133**, 543–552, doi:10.1016/j.marpolbul.2018.06.016. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025326X18304132> (Accessed August 30, 2018).

Ballent, A., P. L. Corcoran, O. Madden, P. A. Helm, and F. J. Longstaffe, 2016: Sources and sinks of microplastics in Canadian Lake Ontario nearshore, tributary and beach sediments. *Marine Pollution Bulletin*, **110**, 383–395, doi:10.1016/j.marpolbul.2016.06.037. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025326X16304416> (Accessed December 5, 2016).

Barnes, D. K., 2002: Biodiversity: Invasions by marine life on plastic debris. *Nature*, **416**, 808.

Barnes, D. K. A., F. Galgani, R. C. Thompson, and M. Barlaz, 2009: Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, **364**, 1985–1998, doi:10.1098/rstb.2008.0205. <http://rstb.royalsocietypublishing.org/cgi/doi/10.1098/rstb.2008.0205> (Accessed November 9, 2017).

Barrows, A., S. Cathey, and C. Petersen, 2018: Marine environment microfiber contamination: Global patterns and the diversity of microparticle origins. *Environmental Pollution*, **237**, 275–284, doi:10.1016/j.envpol.2018.02.062. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749117349400> (Accessed March 3, 2018).

- Bellas, J., J. Martínez-Armental, A. Martínez-Cámara, V. Besada, and C. Martínez-Gómez, 2016: Ingestion of microplastics by demersal fish from the Spanish Atlantic and Mediterranean coasts. *Marine Pollution Bulletin*, **109**, 55–60, doi:10.1016/j.marpolbul.2016.06.026. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025326X16304301> (Accessed August 10, 2018).
- Bergmann, M., N. Sandhop, I. Schewe, and D. D’Hert, 2016: Observations of floating anthropogenic litter in the Barents Sea and Fram Strait, Arctic. *Polar Biology*, **39**, 553–560, doi:10.1007/s00300-015-1795-8. <http://link.springer.com/10.1007/s00300-015-1795-8> (Accessed May 25, 2018).
- Bergmann, M., V. Wirzberger, T. Krumpfen, C. Lorenz, S. Pimpke, M. B. Tekman, and G. Gerdt, 2017: High quantities of microplastic in Arctic deep-sea sediments from the HAUSGARTEN observatory. *Environ. Sci. Technol.*, doi:10.1021/acs.est.7b03331. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.7b03331> (Accessed August 28, 2017).
- Besley, A., M. G. Vijver, P. Behrens, and T. Bosker, 2017: A standardized method for sampling and extraction methods for quantifying microplastics in beach sand. *Marine Pollution Bulletin*, **114**, 77–83, doi:10.1016/j.marpolbul.2016.08.055. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025326X16306877> (Accessed January 11, 2017).
- Besseling, E., A. Wegner, E. M. Foekema, M. J. Van Den Heuvel-Greve, and A. A. Koelmans, 2012: Effects of microplastic on fitness and pcb bioaccumulation by the lugworm *arenicola marina* (L.). *Environmental science & technology*, **47**, 593–600.
- Besseling, E., J. T. K. Quik, M. Sun, and A. A. Koelmans, 2017: Fate of nano- and microplastic in freshwater systems: A modeling study. *ENVIRONMENTAL POLLUTION*, **220**, 540–548, doi:10.1016/j.envpol.2016.10.001.
- Bhattacharya, P., S. Lin, J. P. Turner, and P. C. Ke, 2010: Physical Adsorption of Charged Plastic Nanoparticles Affects Algal Photosynthesis. *The Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 16556–16561, doi:10.1021/jp1054759. <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp1054759> (Accessed September 5, 2018).
- Bianchi, C. N., and C. Morri, 2000: Marine biodiversity of the Mediterranean Sea: Situation, problems and prospects for future research. *Marine pollution bulletin*, **40**, 367–376.
- Bishop, B., and C. Naumann, 1996: Mount everest: Reclamation of the world’s highest junk yard. *Mountain Research and Development*, **16**, 323–327. <http://www.jstor.org/stable/3673958>.
- Blašković, A., P. Fastelli, H. Čižmek, C. Guerranti, and M. Renzi, 2017: Baseline: Plastic litter in sediments from the Croatian marine protected area of the natural park of Telašćica bay (Adriatic Sea). *Marine Pollution Bulletin*, **114**, 583, doi:10.1016/j.marpolbul.2016.09.018. <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&site=eds-live&db=edselp&AN=S0025326X16307561> (Accessed March 8, 2017).
- Boucher, J., and D. Friot, 2017: *Primary microplastics in the oceans: A global evaluation of sources*. IUCN International Union for Conservation of Nature, <https://portals.iucn.org/library/node/46622> (Accessed May 29, 2018).
- Bouloubassi, I., V. Roussiez, M. Azzoug, and A. Lorre, 2012: Sources, dispersal pathways and mass budget of sedimentary polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the NW Mediterranean margin, Gulf of Lions. *Marine Chemistry*, **142-144**, 18–28, doi:10.1016/j.marchem.2012.07.003. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304420312000874>.
- Bourne, W. R. P., 1977: Nylon netting as a hazard to birds. *Marine Pollution Bulletin*, **8**, 75–76, doi:10.1016/0025-326X(77)90181-3. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0025326X77901813> (Accessed May 14, 2018).
- Bourrin, F., and X. de Madron, 2006: Contribution to the study of coastal rivers and associated prodeltas to sediment supply in the Gulf of Lions (NW Mediterranean Sea). *Vie et Milieu—Life and Environment*, **56**, 307–314.

Bourrin, F. and Coauthors, 2007: Last millennia sedimentary record on a micro-tidal, low-accumulation prodelta (Têt NW Mediterranean). *Marine Geology*, **243**, 77–96, doi:10.1016/j.margeo.2007.04.009. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025322707001089> (Accessed September 7, 2018).

Brach, L., P. Deixonne, M.-F. Bernard, E. Durand, M.-C. Desjean, E. Perez, E. van Sebille, and A. ter Halle, 2018: Anticyclonic eddies increase accumulation of microplastic in the North Atlantic subtropical gyre. *Marine Pollution Bulletin*, **126**, 191–196, doi:10.1016/j.marpolbul.2017.10.077. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X17309232> (Accessed August 16, 2018).

Browne, M. A., A. Dissanayake, T. S. Galloway, D. M. Lowe, and R. C. Thompson, 2008: Ingested Microscopic Plastic Translocates to the Circulatory System of the Mussel, *Mytilus edulis* (L.). *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 5026–5031, doi:10.1021/es800249a. <https://doi.org/10.1021/es800249a> (Accessed September 5, 2018).

Browne, M. A., T. S. Galloway, and R. C. Thompson, 2010: Spatial Patterns of Plastic Debris along Estuarine Shorelines. *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 3404–3409, doi:10.1021/es903784e. <http://dx.doi.org/10.1021/es903784e> (Accessed October 6, 2015).

Browne, M. A., P. Crump, S. J. Niven, E. Teuten, A. Tonkin, T. Galloway, and R. Thompson, 2011: Accumulation of Microplastic on Shorelines Worldwide: Sources and Sinks. *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 9175–9179, doi:10.1021/es201811s. <http://dx.doi.org/10.1021/es201811s> (Accessed October 1, 2015).

Browne, M. A., S. J. Niven, T. S. Galloway, S. J. Rowland, and R. C. Thompson, 2013: Microplastic moves pollutants and additives to worms, reducing functions linked to health and biodiversity. *Current Biology*, **23**, 2388–2392.

Brunel, C., R. Certain, F. Sabatier, N. Robin, J. Barusseau, N. Aleman, and O. Raynal, 2014: 20th century sediment budget trends on the Western Gulf of Lions shoreface (France): An application of an integrated method for the study of sediment coastal reservoirs. *Geomorphology*, **204**, 625–637, doi:10.1016/j.geomorph.2013.09.009. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169555X13004662> (Accessed July 13, 2018).

Brydson, J. A., 1999: *Plastics materials*. Elsevier,

Buchanan, J., 1971: Pollution by synthetic fibres.

Buhl-Mortensen, L., and P. Buhl-Mortensen, 2017: Marine litter in the Nordic Seas: Distribution composition and abundance. *Marine Pollution Bulletin*, doi:10.1016/j.marpolbul.2017.08.048. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X17307166> (Accessed September 12, 2017).

Cai, L., J. Wang, J. Peng, Z. Tan, Z. Zhan, X. Tan, and Q. Chen, 2017: Characteristic of microplastics in the atmospheric fallout from Dongguan city, China: Preliminary research and first evidence. *Environmental Science and Pollution Research*, **24**, 24928–24935, doi:10.1007/s11356-017-0116-x. <http://link.springer.com/10.1007/s11356-017-0116-x> (Accessed June 26, 2018).

Cai, M. and Coauthors, 2018: Lost but can't be neglected: Huge quantities of small microplastics hide in the South China Sea. *Science of The Total Environment*, **633**, 1206–1216, doi:10.1016/j.scitotenv.2018.03.197. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969718309562> (Accessed August 16, 2018).

Carbery, M., W. O'Connor, and T. Palanisami, 2018: Trophic transfer of microplastics and mixed contaminants in the marine food web and implications for human health. *Environment International*, **115**, 400–409, doi:10.1016/j.envint.2018.03.007. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0160412017322298> (Accessed August 28, 2018).

Carpenter, E. J., and K. L. Smith, 1972: Plastics on the Sargasso Sea Surface. *Science*, **175**, 1240–1241, doi:10.1126/science.175.4027.1240. <http://science.sciencemag.org/content/175/4027/1240> (Accessed May 14, 2018).

Carpenter, E. J., S. J. Anderson, G. R. Harvey, H. P. Miklas, and B. B. Peck, 1972: Polystyrene Spherules in Coastal Waters. *Science*, **178**, 749–750, doi:10.1126/science.178.4062.749. <http://www.sciencemag.org/content/178/4062/749> (Accessed October 26, 2015).

Carr, S. A., J. Liu, and A. G. Tesoro, 2016: Transport and fate of microplastic particles in wastewater treatment plants. *Water Research*, **91**, 174–182, doi:10.1016/j.watres.2016.01.002. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135416300021> (Accessed April 4, 2016).

Carreras-Colom, E., M. Constenla, A. Soler-Membrives, J. E. Cartes, M. Baeza, F. Padrós, and M. Carrassón, 2018: Spatial occurrence and effects of microplastic ingestion on the deep-water shrimp *Aristeus antennatus*. *Marine Pollution Bulletin*, **133**, 44–52, doi:10.1016/j.marpolbul.2018.05.012. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025326X18303163> (Accessed August 28, 2018).

Catarino, A. I., V. Macchia, W. G. Sanderson, R. C. Thompson, and T. B. Henry, 2018: Low levels of microplastics (MP) in wild mussels indicate that MP ingestion by humans is minimal compared to exposure via household fibres fallout during a meal. *Environmental Pollution*, **237**, 675–684, doi:10.1016/j.envpol.2018.02.069. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749117344445> (Accessed May 25, 2018).

CEC, 2007: *Commission staff working document on the implementation of the community strategy for endocrine disruptors a range of substances suspected of interfering with the hormone systems of humans and wildlife*. Commission of the European Communities (Brussels).

CEH, 2015: *Acrylic resins and plastics. chemical economic handbook*.

Cheung, P. K., and L. Fok, 2016: Evidence of microbeads from personal care product contaminating the sea. *Marine Pollution Bulletin*, **109**, 582–585, doi:10.1016/j.marpolbul.2016.05.046. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025326X16303460> (Accessed November 29, 2016).

Chiba, S., H. Saito, R. Fletcher, T. Yogi, M. Kayo, S. Miyagi, M. Ogido, and K. Fujikura, 2018: Human footprint in the abyss: 30 year records of deep-sea plastic debris. *Marine Policy*, doi:10.1016/j.marpol.2018.03.022. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308597X17305195> (Accessed August 16, 2018).

Choong, H. H., and D. R. Calder, 2013: *Sertularella mutsuensis* stechow, 1931 (cnidaria: Hydrozoa: Sertulariidae) from japanese tsunami debris: Systematics and evidence for transoceanic dispersal. *BioInvasions Record*, **2**.

Chua, E. M., J. Shimeta, D. Nugegoda, P. D. Morrison, and B. O. Clarke, 2014: Assimilation of polybrominated diphenyl ethers from microplastics by the marine amphipod, *allorchestes compressa*. *Environmental science & technology*, **48**, 8127–8134.

Chubarenko, I., A. Bagaev, M. Zobkov, and E. Esiukova, 2016: On some physical and dynamical properties of microplastic particles in marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, **108**, 105–112, doi:10.1016/j.marpolbul.2016.04.048. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X16302600> (Accessed May 9, 2018).

Claessens, M., S. De Meester, L. Van Landuyt, K. De Clerck, and C. R. Janssen, 2011: Occurrence and distribution of microplastics in marine sediments along the belgian coast. *Marine Pollution Bulletin*, **62**, 2199–2204.

Claessens, M., L. Van Cauwenberghe, M. B. Vandegheuchte, and C. R. Janssen, 2013: New techniques for the detection of microplastics in sediments and field collected organisms. *Marine Pollution Bulletin*, **70**, 227–233, doi:10.1016/j.marpolbul.2013.03.009. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X13001495> (Accessed October 5, 2015).

Clara, M., G. Windhofer, W. Hartl, K. Braun, M. Simon, O. Gans, C. Scheffknecht, and A. Chovanec, 2010: Occurrence of phthalates in surface runoff, untreated and treated wastewater and fate during wastewater treatment. *Chemosphere*, **78**, 1078–1084.

Cole, M., 2016: A novel method for preparing microplastic fibers. *Scientific Reports*, **6**, 34519.

Cole, M., P. Lindeque, E. Fileman, C. Halsband, R. Goodhead, J. Moger, and T. S. Galloway, 2013: Microplastic Ingestion by Zooplankton. *Environ. Sci. Technol.*, **47**, 6646–6655, doi:10.1021/es400663f. <https://doi.org/10.1021/es400663f> (Accessed September 5, 2018).

Cole, M., H. Webb, P. K. Lindeque, E. S. Fileman, C. Halsband, and T. S. Galloway, 2014: Isolation of microplastics in biota-rich seawater samples and marine organisms. *Scientific Reports*, **4**, doi:10.1038/srep04528. <http://www.nature.com/articles/srep04528> (Accessed October 30, 2015).

Collard, F., B. Gilbert, G. Eppe, E. Parmentier, and K. Das, 2015: Detection of Anthropogenic Particles in Fish Stomachs: An Isolation Method Adapted to Identification by Raman Spectroscopy. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **69**, 331–339, doi:10.1007/s00244-015-0221-0. <http://link.springer.com/10.1007/s00244-015-0221-0> (Accessed August 16, 2018).

Collard, F., B. Gilbert, P. Compère, G. Eppe, K. Das, T. Jauniaux, and E. Parmentier, 2017a: Microplastics in livers of European anchovies ( *Engraulis encrasicolus* , L.). *Environmental Pollution*, **229**, 1000–1005, doi:10.1016/j.envpol.2017.07.089. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749117319024> (Accessed August 16, 2018).

Collard, F., B. Gilbert, G. Eppe, L. Roos, P. Compère, E. Parmentier, and K. Das, 2017b: Morphology of the filtration apparatus of three planktivorous fishes and relation with ingested anthropogenic particles. *Marine Pollution Bulletin*, **116**, 182–191, doi:10.1016/j.marpolbul.2016.12.067. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X16310712> (Accessed May 5, 2017).

Collignon, A., J.-H. Hecq, F. Glagani, P. Voisin, F. Collard, and A. Goffart, 2012: Neustonic microplastic and zooplankton in the North Western Mediterranean Sea. *Marine Pollution Bulletin*, **64**, 861–864, doi:10.1016/j.marpolbul.2012.01.011. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X12000343> (Accessed October 27, 2015).

Collignon, A., J.-H. Hecq, F. Galgani, F. Collard, and A. Goffart, 2014: Annual variation in neustonic micro- and meso-plastic particles and zooplankton in the Bay of Calvi (Mediterranean–Corsica). *Marine Pollution Bulletin*, **79**, 293–298, doi:10.1016/j.marpolbul.2013.11.023. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X13007248> (Accessed October 27, 2015).

Compa, M., A. Ventero, M. Iglesias, and S. Deudero, 2018: Ingestion of microplastics and natural fibres in *Sardina pilchardus* (Walbaum, 1792) and *Engraulis encrasicolus* (Linnaeus, 1758) along the Spanish Mediterranean coast. *Marine Pollution Bulletin*, **128**, 89–96, doi:10.1016/j.marpolbul.2018.01.009. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025326X18300122> (Accessed August 17, 2018).

Constant, M., P. Kerhervé, and S. Heussner, 2017: Source, transfer, and fate of microplastics in the northwestern mediterranean sea: A holistic approach. *Fate and impact of microplastics in marine ecosystems*, J. Baztan, B. Jorgensen, S. Pahl, R.C. Thompson, and J.-P. Vanderlinden, Eds., Elsevier, 115–116 <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128122716001113>.

Constant, M., P. Kerherve, J. Sola, A. Sanchez-Vidal, M. Canals, and S. Heussner, 2018: Floating Microplastics in the Northwestern Mediterranean Sea: Temporal and Spatial Heterogeneities. *Proceedings of the International Conference on Microplastic Pollution in the Mediterranean Sea*, M. Cocca, E. Di Pace, M.E. Errico, G. Gentile, A. Montarsolo, and R. Mossotti, Eds., Springer International Publishing, Cham, 9–15 [http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-71279-6\\_2](http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-71279-6_2) (Accessed January 29, 2018).

Conservatoire du Littoral, 2010: *Guide du nettoyage des plages*.

Convey, P., D. Barnes, and A. Morton, 2002: Debris accumulation on oceanic island shores of the Scotia Arc, Antarctica. *Polar Biol*, **25**, 612–617, doi:10.1007/s00300-002-0391-x. <https://doi.org/10.1007/s00300-002-0391-x> (Accessed September 3, 2018).

Cooper, D. A., and P. L. Corcoran, 2010: Effects of mechanical and chemical processes on the degradation of plastic beach debris on the island of Kauai, Hawaii. *Marine Pollution Bulletin*, **60**, 650–654, doi:10.1016/j.marpolbul.2009.12.026. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X09005426> (Accessed November 23, 2015).

Corcoran, P. L., M. C. Biesinger, and M. Grifi, 2009: Plastics and beaches: A degrading relationship. *Marine Pollution Bulletin*, **58**, 80–84, doi:10.1016/j.marpolbul.2008.08.022. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X0800430X> (Accessed November 23, 2015).

Corcoran, P., T. Norris, T. Ceccanese, M. J. Walzak, P. A. Helm, and C. H. Marvin, 2015: Hidden plastics of Lake Ontario, Canada and their potential preservation in the sediment record. *Environmental Pollution*, **204**, 17–25, doi:10.1016/j.envpol.2015.04.009. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749115001980> (Accessed November 25, 2016).

Cornelius, S. E., 1975: Marine turtle mortalities along the pacific coast of costa rica. mortalidad de tortugas marinas a lo largo de la costa pacífica de costa rica. *Copeia*, **1975**, 186–187.

Cózar, A., M. Sanz-Martín, E. Martí, J. I. González-Gordillo, B. Ubeda, J. Á. Gálvez, X. Irigoien, and C. M. Duarte, 2015: Plastic accumulation in the Mediterranean Sea. *PLoS One*, **10**, e0121762. <http://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0121762> (Accessed March 15, 2017).

Cózar, A., E. Martí, C.M. Duarte, J. García-de-Lomas, E. van Sebille, T.J. Ballatore, V.M. Eguíluz, J.I. González-Gordillo, M.L. Pedrotti, F. Echevarría, R. Troublè, X Irigoien, 2017: The Arctic Ocean as a dead end for floating plastics in the North Atlantic branch of the Thermohaline Circulation. *Science Advances*, **3**, e1600582, doi:10.1126/sciadv.1600582. <http://advances.sciencemag.org/content/3/4/e1600582> (Accessed April 21, 2017).

Dai, Z., H. Zhang, Q. Zhou, Y. Tian, T. Chen, C. Tu, C. Fu, and Y. Luo, 2018: Occurrence of microplastics in the water column and sediment in an inland sea affected by intensive anthropogenic activities. *Environmental Pollution*, doi:10.1016/j.envpol.2018.07.131. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749118314775> (Accessed August 24, 2018).

Dehaut, A. and Coauthors, 2016: Microplastics in seafood: Benchmark protocol for their extraction and characterization. *Environmental Pollution*, **215**, 223–233, doi:10.1016/j.envpol.2016.05.018. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749116303979> (Accessed September 12, 2017).

Dehghani, S., F. Moore, and R. Akhbarizadeh, 2017: Microplastic pollution in deposited urban dust, Tehran metropolis, Iran. *Environ Sci Pollut Res*, 1–12, doi:10.1007/s11356-017-9674-1. <https://link-springer-com.insu.bib.cnrs.fr/article/10.1007/s11356-017-9674-1> (Accessed July 19, 2017).

Dekiff, J. H., D. Remy, J. Klasmeier, and E. Fries, 2014: Occurrence and spatial distribution of microplastics in sediments from Norderney. *Environmental Pollution*, **186**, 248–256, doi:10.1016/j.envpol.2013.11.019. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749113006088> (Accessed July 25, 2017).

Dell’Ariccia, G., R. A. Phillips, J. A. Van Franeker, N. Gaidet, P. Catry, J.P. Granadeiro, P. Ryan, and F. Bonadonna, 2017: Comment on “Marine plastic debris emits a keystone infochemical for olfactory foraging seabirds” by Savoca et al. *Science advances*, 3(6), e1700526.

Desforges, J.-P. W., M. Galbraith, N. Dangerfield, and P. S. Ross, 2014: Widespread distribution of microplastics in subsurface seawater in the NE Pacific Ocean. *Marine Pollution Bulletin*, **79**, 94–99, doi:10.1016/j.marpolbul.2013.12.035. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X13007741> (Accessed October 23, 2015).

Desforges, J.-P. W., M. Galbraith, and P. S. Ross, 2015: Ingestion of microplastics by zooplankton in the northeast pacific ocean. *Archives of environmental contamination and toxicology*, **69**, 320–330.

Deudero, S., and C. Alomar, 2015: Mediterranean marine biodiversity under threat: Reviewing influence of marine litter on species. *Marine Pollution Bulletin*, **98**, 58–68, doi:10.1016/j.marpolbul.2015.07.012. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X15004324> (Accessed September 29, 2015).

Digka, N., C. Tsangaris, M. Torre, A. Anastasopoulou, and C. Zeri, 2018: Microplastics in mussels and fish from the Northern Ionian Sea. *Marine Pollution Bulletin*, **135**, 30–40, doi:10.1016/j.marpolbul.2018.06.063. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025326X18304685> (Accessed August 17, 2018).

Doyle, M. J., W. Watson, N. M. Bowlin, and S. B. Sheavly, 2011: Plastic particles in coastal pelagic ecosystems of the Northeast Pacific ocean. *Mar. Environ. Res.*, **71**, 41–52, doi:10.1016/j.marenvres.2010.10.001.

Dris, R., J. Gasperi, V. Rocher, M. Saad, N. Renault, and B. Tassin, 2015: Microplastic contamination in an urban area: A case study in Greater Paris. *Environmental Chemistry*, **12**, 592, doi:10.1071/EN14167. <http://www.publish.csiro.au/?paper=EN14167> (Accessed October 5, 2015).

Dris, R., J. Gasperi, M. Saad, C. Mirande, and B. Tassin, 2016: Synthetic fibers in atmospheric fallout: A source of microplastics in the environment? *Marine Pollution Bulletin*, **104**, 290–293, doi:10.1016/j.marpolbul.2016.01.006. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025326X16300066> (Accessed April 4, 2016).

Dris, R., J. Gasperi, C. Mirande, C. Mandin, M. Guerrouache, V. Langlois, and B. Tassin, 2017: A first overview of textile fibers, including microplastics, in indoor and outdoor environments. *Environmental Pollution*, **221**, 453, doi:10.1016/j.envpol.2016.12.013. <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&site=eds-live&db=edselp&AN=S0269749116312325> (Accessed March 8, 2017).

Dumas, C., W. Ludwig, D. Aubert, F. Eyrolle, P. Raimbault, A. Gueneugues, and C. Sotin, 2015: Riverine transfer of anthropogenic and natural trace metals to the Gulf of Lions (NW Mediterranean Sea). *Applied Geochemistry*, **58**, 14–25, doi:10.1016/j.apgeochem.2015.02.017. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0883292715000578> (Accessed September 13, 2018).

Durrieu De Madron, X. and Coauthors, 2000: Particulate matter and organic carbon budgets for the Gulf of Lions (NW Mediterranean). *Oceanologica Acta*, **23**, 717–730, doi:10.1016/S0399-1784(00)00119-5. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0399178400001195>.

Durrieu de Madron, X., W. Ludwig, G. Civitarese, M. Gacic, M. R. d'Alcala, P. Raimbault, E. Krasakopoulou, and C. Goyet, 2009: The Mediterranean Sea: The Shelf–Slope Systems. *Carbon and nutrient fluxes in continental margins. A global synthesis*, K. Liu, L. Atkinson, R. Quinones, and L. Talaue-McManus, Eds., *Global Change - The IGBP Series*, 364–383.

Durrieu de Madron, X. and Coauthors, 2011: Marine ecosystems' responses to climatic and anthropogenic forcings in the Mediterranean. *Progress in Oceanography*, **91**, 97–166, doi:10.1016/j.pocean.2011.02.003. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079661111000188> (Accessed November 25, 2016).

Eerkes-Medrano, D., R. C. Thompson, and D. C. Aldridge, 2015: Microplastics in freshwater systems: A review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs. *Water Research*, **75**, 63–82, doi:10.1016/j.watres.2015.02.012. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135415000858> (Accessed October 1, 2015).

Endo, S. and Coauthors, 2005: Concentration of polychlorinated biphenyls (PCBs) in beached resin pellets: Variability among individual particles and regional differences. *Marine Pollution Bulletin*, **50**, 1103–1114, doi:10.1016/j.marpolbul.2005.04.030. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X05001517> (Accessed November 24, 2015).

Engler, R. E., 2012: The complex interaction between marine debris and toxic chemicals in the ocean. *Environmental science & technology*, **46**, 12302–12315.

Eo, S., S. H. Hong, Y. K. Song, J. Lee, J. Lee, and W. J. Shim, 2018: Abundance, composition, and distribution of microplastics larger than 20  $\mu\text{m}$  in sand beaches of South Korea. *Environmental Pollution*, **238**, 894–902, doi:10.1016/j.envpol.2018.03.096. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749117346092> (Accessed April 11, 2018).

Eriksen, M., S. Mason, S. Wilson, C. Box, A. Zellers, W. Edwards, H. Farley, and S. Amato, 2013: Microplastic pollution in the surface waters of the Laurentian Great Lakes. *Marine Pollution Bulletin*, **77**, 177–182, doi:10.1016/j.marpolbul.2013.10.007. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X13006097> (Accessed August 8, 2018).

Eriksen, M., L.C.M. Lebreton, H.S. Carson, M. Thiel, C.J. Moore, J.C. Borerro, F. Galgani, P.G. Ryan, AND J. Reisser, 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, doi:10.1371/journal.pone.0111913. <http://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0111913> (Accessed May 9, 2018).

Eriksson, C., H. Burton, S. Fitch, M. Schulz, and J. van den Hoff, 2013: Daily accumulation rates of marine debris on sub-Antarctic island beaches. *Marine Pollution Bulletin*, **66**, 199–208, doi:10.1016/j.marpolbul.2012.08.026. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X12004262> (Accessed May 25, 2018).

Erzini, K., C. Monteiro, J. Ribeiro, M. Santos, M. Gaspar, P. Monteiro, and T. Borges, 1997: An experimental study of gill net and trammel net ghost fishing off the Algarve (southern Portugal). *Marine Ecology Progress Series*, **158**, 257–265.

Essel, R., R. Engel, M. Carus, and R. Ahrens, 2015: Sources of microplastics relevant to marine protection in Germany. *Texte*, **64**.

Estahbanati, S., and N. Fahrenfeld, 2016: Influence of wastewater treatment plant discharges on microplastic concentrations in surface water. *Chemosphere*, **162**, 277–284, doi:10.1016/j.chemosphere.2016.07.083. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S004565351630981X> (Accessed November 28, 2016).

Farrell, P., and K. Nelson, 2013: Trophic level transfer of microplastic: *Mytilus edulis* (L.) to *Carcinus maenas* (L.). *Environmental Pollution*, **177**, 1–3, doi:10.1016/j.envpol.2013.01.046. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749113000614> (Accessed July 4, 2018).

Fasano, E., F. Bono-Blay, T. Cirillo, P. Montuori, and S. Lacorte, 2012: Migration of phthalates, alkylphenols, bisphenol a and di (2-ethylhexyl) adipate from food packaging. *Food Control*, **27**, 132–138.

Fastelli, P. and Coauthors, 2016: Plastic litter in sediments from a marine area likely to become protected (Aeolian Archipelago's islands, Tyrrhenian sea). *Marine Pollution Bulletin*, **113**, 526–529, doi:10.1016/j.marpolbul.2016.08.054. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025326X16306828> (Accessed January 4, 2017).

Faure, F., C. Demars, O. Wieser, M. Kunz, and L. F. de Alencastro, 2015a: Plastic pollution in Swiss surface waters: Nature and concentrations, interaction with pollutants. *Environ. Chem.*, **12**, 582–591. <http://dx.doi.org/10.1071/EN14218> (Accessed October 16, 2015).

Faure, F., C. Saini, G. Potter, F. Galgani, L. F. de Alencastro, and P. Hagmann, 2015b: An evaluation of surface micro- and mesoplastic pollution in pelagic ecosystems of the Western Mediterranean Sea. *Environmental Science and Pollution Research*, **22**, 12190–12197, doi:10.1007/s11356-015-4453-3. <http://link.springer.com/10.1007/s11356-015-4453-3> (Accessed October 19, 2015).

Fazey, F. M. C., and P. G. Ryan, 2016: Debris size and buoyancy influence the dispersal distance of stranded litter. *Marine Pollution Bulletin*, **110**, 371–377, doi:10.1016/j.marpolbul.2016.06.039. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X16304441> (Accessed December 14, 2017).

Fendall, L. S., and M. A. Sewell, 2009: Contributing to marine pollution by washing your face: Microplastics in facial cleansers. *Marine Pollution Bulletin*, **58**, 1225–1228, doi:10.1016/j.marpolbul.2009.04.025. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X09001799> (Accessed November 12, 2015).

Filella, M., 2015: Questions of size and numbers in environmental research on microplastics: Methodological and conceptual aspects. *Environ. Chem.*, <http://dx.doi.org/10.1071/EN15012> (Accessed September 30, 2015).

Fischer, E. K., L. Paglialonga, E. Czech, and M. Tamminga, 2016: Microplastic pollution in lakes and lake shoreline sediments—a case study on lake Bolsena and lake Chiusi (central Italy). *Environmental Pollution*, **213**, 648–657.

Fischer, V., N. O. Elsner, N. Brenke, E. Schwabe, and A. Brandt, 2015: Plastic pollution of the Kuril–Kamchatka Trench area (NW Pacific). *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, **111**, 399–405, doi:10.1016/j.dsr2.2014.08.012. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0967064514002173> (Accessed September 7, 2018).

Fisner, M., A. P. Majer, D. Balthazar-Silva, D. Gorman, and A. Turra, 2017: Quantifying microplastic pollution on sandy beaches: The conundrum of large sample variability and spatial heterogeneity. *Environmental Science and Pollution Research*, **24**, 13732–13740, doi:10.1007/s11356-017-8883-y. <http://link.springer.com/10.1007/s11356-017-8883-y> (Accessed October 16, 2017).

Foekema, E. M., C. De Gruijter, M. T. Mergia, J. A. van Franeker, A. J. Murk, and A. A. Koelmans, 2013: Plastic in North Sea Fish. *Environmental Science & Technology*, **47**, 8818–8824, doi:10.1021/es400931b. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es400931b> (Accessed September 7, 2018).

Fok, L., and P. K. Cheung, 2015: Hong Kong at the Pearl River Estuary: A hotspot of microplastic pollution. *Marine Pollution Bulletin*, **99**, 112–118, doi:10.1016/j.marpolbul.2015.07.050. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X15004701> (Accessed August 16, 2018).

Forrester, D. J., F. H. White, J. C. Woodard, and N. P. Thompson, 1975: Intussusception in a Florida manatee. *Journal of Wildlife Diseases*, **11**, 566–568, doi:10.7589/0090-3558-11.4.566. <http://www.jwildlifedis.org/doi/10.7589/0090-3558-11.4.566> (Accessed May 14, 2018).

Fossi, M. C., C. Panti, C. Guerranti, D. Coppola, M. Giannetti, L. Marsili, and R. Minutoli, 2012: Are baleen whales exposed to the threat of microplastics? A case study of the Mediterranean fin whale (*Balaenoptera physalus*). *Marine Pollution Bulletin*, **64**, 2374–2379, doi:10.1016/j.marpolbul.2012.08.013. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025326X12004122> (Accessed August 29, 2018).

Fossi, M.C., D. Coppola, M. Baini, M. Giannetti, C. Guerranti, L. Marsili, C. Panti, E. de Sabata, S. Clò, 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*). *Marine Environmental Research*, **100**, 17–24, doi:10.1016/j.marenvres.2014.02.002. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141113614000373> (Accessed August 10, 2018).

M.C. Fossi, L. Marsili, M. Baini, M. Giannetti, D. Coppola, C. Guerranti, I. Caliani, R. Minutoli, G. Lauriano, M.G. Finoia, F. Rubegni, S. Panigada, M. Bérubé, J. Urbán Ramírez, and C. Panti, 2016: Fin whales and microplastics: The Mediterranean Sea and the Sea of Cortez scenarios. *Environmental Pollution*, **209**, 68–78, doi:10.1016/j.envpol.2015.11.022. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749115301822> (Accessed August 29, 2018).

M.C. Fossi, T. Romeo, M. Baini, C. Panti, L. Marsili, T. Campani, S. Canese, F. Galgani, J.-N. Druon, S. Airoidi, S. Taddei, M. Fattorini, C. Brandini, and C. Lapucci, 2017: Plastic Debris Occurrence, Convergence Areas and Fin Whales Feeding Ground in the Mediterranean Marine Protected Area Pelagos Sanctuary: A Modeling Approach. *Front. Mar. Sci.*, **4**, doi:10.3389/fmars.2017.00167. <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmars.2017.00167/full> (Accessed March 14, 2018).

- Fossi, M.C., C. Pedà, M. Compa, C. Tsangaris, C. Alomar, F. Claro, C. Ioakeimidis, F. Galgani, T. Hema, S. Deudero, T. Romeo, P. Battaglia, F. Andaloro, I. Caliani, S. Casini, C. Panti and M. Bains, 2018: Bioindicators for monitoring marine litter ingestion and its impacts on Mediterranean biodiversity. *Environmental Pollution*, **237**, 1023–1040, doi:10.1016/j.envpol.2017.11.019. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749117330026> (Accessed August 16, 2018).
- Franeker, J. A. van and Coauthors, 2011: Monitoring plastic ingestion by the northern fulmar *Fulmarus glacialis* in the North Sea. *Environmental Pollution*, **159**, 2609–2615, doi:10.1016/j.envpol.2011.06.008. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749111003344> (Accessed July 26, 2018).
- Free, C. M., O. P. Jensen, S. A. Mason, M. Eriksen, N. J. Williamson, and B. Boldgiv, 2014: High-levels of microplastic pollution in a large, remote, mountain lake. *MARINE POLLUTION BULLETIN*, **85**, 156–163, doi:10.1016/j.marpolbul.2014.06.001.
- Frias, J., J. Gago, V. Otero, and P. Sobral, 2016: Microplastics in coastal sediments from Southern Portuguese shelf waters. *Marine Environmental Research*, **114**, 24–30, doi:10.1016/j.marenvres.2015.12.006. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141113615300866> (Accessed December 2, 2016).
- Frias, V. S., J.P.G.L.; Otero, 2014: *Evidence of microplastics in samples of zooplankton from Portuguese coastal waters*.
- Gajšt, T., T. Bizjak, A. Palatinus, S. Liubartseva, and A. Kržan, 2016: Sea surface microplastics in Slovenian part of the Northern Adriatic. *Marine Pollution Bulletin*, doi:10.1016/j.marpolbul.2016.10.031. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025326X16308475> (Accessed November 29, 2016).
- Galgani, F., 2015: Marine litter, future prospects for research. *Front. Mar. Sci.*, **2**, doi:10.3389/fmars.2015.00087. <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmars.2015.00087/full> (Accessed May 14, 2018).
- Galgani, F., T. Burgeot, G. Bocquene, F. Vincent, J. Leaute, J. Labastie, A. Forest, and R. Guichet, 1995a: Distribution and abundance of debris on the continental shelf of the bay of Biscay and in Seine Bay. *Marine Pollution Bulletin*, **30**, 58–62.
- Galgani, F., S. Jaunet, A. Campillo, X. Guenegen, and E. His, 1995b: Distribution and abundance of debris on the continental shelf of the north-western Mediterranean Sea. *Marine Pollution Bulletin*, **30**, 713–717.
- Galgani, F., A. Souplet, and Y. Cadiou, 1996: Accumulation of debris on the deep sea floor off the French Mediterranean coast. *Marine Ecology Progress Series*, **142**, 225–234.
- Galgani, F., Leaute, J., Moguedet, P., Souplet, A., Verin, Y., Carpentier, A., Goragner, H., Latrouite, D., Andral, B., Cadiou, Y., J.C Mahe, J.C Poulard and P Nerisson, 2000: Litter on the sea floor along European coasts. *Marine pollution bulletin*, **40**, 516–527.
- Galgani, F., D. Fleet, J. Van Franeker, S. Katsanevakis, T. Maes, J. Mouat, L. Oosterbaan, I. Poitou, G. Hanke, R. Thompson, E. Amato, A. Birkun, C. Janssen, European Commission, Joint Research Centre, Institut français de recherche pour l'exploitation de la mer, International Council for the Exploration of the Sea (ICES), 2010: *Marine Strategy Framework Directive task group 10 report: Marine litter, April 2010*. Publications Office, Luxembourg,
- Galgani, F., G. Hanke, S. Werner, and L. De Vrees, 2013: Marine litter within the European marine strategy framework directive. *ICES Journal of Marine Science*, **70**, 1055–1064, doi:10.1093/icesjms/fst122. <http://dx.doi.org/10.1093/icesjms/fst122>.
- Galgani, F., G. Hanke, and T. Maes, 2015: Global Distribution, Composition and Abundance of Marine Litter. *Marine Anthropogenic Litter*, M. Bergmann, L. Gutow, and M. Klages, Eds., Springer International Publishing, 29–56 [http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-16510-3\\_2](http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-16510-3_2) (Accessed March 13, 2017).
- Gall, S., and R. Thompson, 2015: The impact of debris on marine life. *Marine Pollution Bulletin*, **92**, 170–179, doi:10.1016/j.marpolbul.2014.12.041. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025326X14008571> (Accessed September 30, 2015).

Gang Xu, Qunhui Wang, Qingbao Gu, Yunzhe Cao, Xiaoming Du, and Fasheng Li, 2006: Contamination Characteristics and Degradation Behavior of Low-Density Polyethylene Film Residues in Typical Farmland Soils of China. *Journal of Environmental Science & Health, Part B – Pesticides, Food Contaminants, & Agricultural Wastes*, **41**, 189–199, doi:10.1080/03601230500365069. <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=a9h&AN=19328468&lang=fr&site=ehost-live> (Accessed February 1, 2018).

Garcia-Esteves, J., W. Ludwig, P. Kerherve, J. Probst, and F. Lespinas, 2007: Predicting the impact of land use on the major element and nutrient fluxes in coastal Mediterranean rivers: The case of the Têt River (Southern France). *Applied geochemistry*, **22**, 230–248.

Gasperi, J., R. Dris, T. Bonin, V. Rocher, and B. Tassin, 2014: Assessment of floating plastic debris in surface water along the Seine River. *Environmental Pollution*, **195**, 163–166, doi:10.1016/j.envpol.2014.09.001. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749114003807> (Accessed October 7, 2015).

GESAMP, 2015: Sources, Fate and Effects of Microplastics in the Marine Environment: A Global Assessment.

GESAMP, 2016: Sources, Fate and Effects of Microplastics in the Marine Environment: Part 2 of a Global Assessment.

Geyer, R., J. R. Jambeck, and K. L. Law, 2017: Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*, **3**, e1700782. <http://advances.sciencemag.org/content/3/7/e1700782.abstract> (Accessed August 29, 2017).

Gigault, J., H. El Hadri, S. Reynaud, E. Deniau, and B. Grassl, 2017: Asymmetrical flow field flow fractionation methods to characterize submicron particles: Application to carbon-based aggregates and nanoplastics. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **409**, 6761–6769, doi:10.1007/s00216-017-0629-7. <http://link.springer.com/10.1007/s00216-017-0629-7> (Accessed August 10, 2018).

Gilman, E., F. Chopin, P. Suuronen, and B. Kuemlengan, 2016: Abandoned, lost or otherwise discarded gillnets and trammel nets. *FAO Fisheries and Aquaculture Technical Paper (FAO) eng no. 600*,

Goldstein, M. C., M. Rosenberg, and L. Cheng, 2012: Increased oceanic microplastic debris enhances oviposition in an endemic pelagic insect. *Biology letters*, **8**, 817–820.

Gouin, T., N. Roche, R. Lohmann, and G. Hodges, 2011: A Thermodynamic Approach for Assessing the Environmental Exposure of Chemicals Absorbed to Microplastic. *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 1466–1472, doi:10.1021/es1032025. <http://dx.doi.org/10.1021/es1032025> (Accessed November 12, 2015).

Gregory, M. R., and A. L. Andrady, 2003: Plastics in the marine environment. *Plastics and the Environment*, **379**, 389–390.

Gregory M. R., 2009: Environmental Implications of Plastic Debris in Marine Settings—Entanglement, Ingestion, Smothering, Hangers-on, Hitch-Hiking and Alien Invasions. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, **364** (1526), 2013–2025. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0265>.

Gündoğdu, S., 2017: High level of micro-plastic pollution in the Iskenderun Bay NE Levantine coast of Turkey. *Ege Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, **34**, 401–408, doi:10.12714/egejfas.2017.34.4.06. <http://www.egejfas.org/issue/29803/329228> (Accessed March 14, 2018).

Gündoğdu, S., and C. Çevik, 2017: Micro- and mesoplastics in Northeast Levantine coast of Turkey: The preliminary results from surface samples. *Marine Pollution Bulletin*, doi:10.1016/j.marpolbul.2017.03.002. <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&site=eds-live&db=edselp&AN=S0025326X17302084> (Accessed March 8, 2017).

Gündoğdu, S., C. Çevik, B. Ayat, B. Aydoğan, and S. Karaca, 2018: How microplastics quantities increase with flood events? An example from Mersin Bay NE Levantine coast of Turkey. *Environmental Pollution*, **239**, 342–350, doi:10.1016/j.envpol.2018.04.042. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749118300939> (Accessed April 23, 2018).

Güven, O., K. Gökdağ, B. Jovanović, and A. E. Kideys, 2017: Microplastic litter composition of the Turkish territorial waters of the Mediterranean Sea, and its occurrence in the gastrointestinal tract of fish. *Environmental Pollution*, **223**, 286–294, doi:10.1016/j.envpol.2017.01.025. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749116323910> (Accessed August 10, 2018).

van der Hal, N., A. Ariel, and D. L. Angel, 2017: Exceptionally high abundances of microplastics in the oligotrophic Israeli Mediterranean coastal waters. *Marine Pollution Bulletin*, **116**, 151–155, doi:10.1016/j.marpolbul.2016.12.052. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X16310566> (Accessed August 16, 2018).

Halden, R. U., 2015: Epistemology of contaminants of emerging concern and literature meta-analysis. *Journal of Hazardous Materials*, **282**, 2–9, doi:10.1016/j.jhazmat.2014.08.074. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389414007663> (Accessed November 16, 2015).

Hamm, T., C. Lorenz, and S. Piehl, 2018: Microplastics in Aquatic Systems – Monitoring Methods and Biological Consequences. *YOUMARES 8 – Oceans Across Boundaries: Learning from each other*, S. Jungblut, V. Liebich, and M. Bode, Eds., Springer International Publishing, 179–195.

Hardesty, Britta D., Joseph Harari, Atsuhiko Isobe, Laurent Lebreton, Nikolai Maximenko, Jim Potemra, Erik van Sebille, A. Dick Vethaak, et Chris Wilcox. « Using Numerical Model Simulations to Improve the Understanding of Micro-Plastic Distribution and Pathways in the Marine Environment ». *Frontiers in Marine Science* 4 (2017). <https://doi.org/10.3389/fmars.2017.00030>.

Harmelin, J.-G., and S. Ruitton, 2013: *Poissons de méditerranée*. Editions Edisud.

Hernandez, L. M., N. Yousefi, and N. Tufenkji, 2017: Are There Nanoplastics in Your Personal Care Products? *Environmental Science & Technology Letters*, **4**, 280–285, doi:10.1021/acs.estlett.7b00187. <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.estlett.7b00187> (Accessed August 10, 2018).

Herrera, A., M. Asensio, I. Martínez, A. Santana, T. Packard, and M. Gómez, 2018: Microplastic and tar pollution on three Canary Islands beaches: An annual study. *Marine Pollution Bulletin*, **129**, 494–502, doi:10.1016/j.marpolbul.2017.10.020. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X1730838X> (Accessed August 16, 2018).

Heussner, S., X. Durrieu de Madron, A. Calafat, M. Canals, J. Carbonne, N. Delsaut, and G. Saragoni, 2006: Spatial and temporal variability of downward particle fluxes on a continental slope: Lessons from an 8-yr experiment in the Gulf of Lions (NW Mediterranean). *Marine Geology*, **234**, 63–92, doi:10.1016/j.margeo.2006.09.003. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025322706002167> (Accessed June 15, 2017).

Heyerdahl, T., 1971: Atlantic ocean pollution and biota observed by the 'ra'Expeditions. *Biological Conservation*, **3**, 164–167.

Hébert, M., G. Miron, M. Moriyasu, R. Vienneau, and P. DeGrâce, 2001: Efficiency and ghost fishing of snow crab (*Chionoecetes opilio*) traps in the gulf of St. Lawrence. *Fisheries Research*, **52**, 143–153.

Hidalgo-Ruz, V., and M. Thiel, 2013: Distribution and abundance of small plastic debris on beaches in the SE Pacific (Chile): A study supported by a citizen science project. *Marine Environmental Research*, **87–88**, 12–18, doi:10.1016/j.marenvres.2013.02.015. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141113613000445> (Accessed November 25, 2015).

Hidalgo-Ruz, V., L. Gutow, R. C. Thompson, and M. Thiel 2012: Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Methods Used for Identification and Quantification. *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 3060–3075, doi:10.1021/es2031505. <http://dx.doi.org/10.1021/es2031505> (Accessed May 4, 2017).

Higuera, M., P. Kerhervé, A. Sanchez-Vidal, A. Calafat, W. Ludwig, M. Verdoit-Jarraya, S. Heussner, and M. Canals, 2014: Biogeochemical characterization of the riverine particulate organic matter transferred to the nw mediterranean sea. *Biogeosciences Discussions*, 157–172.

Hinata, H., K. Mori, K. Ohno, Y. Miyao, and T. Kataoka, 2017: An estimation of the average residence times and onshore-offshore diffusivities of beached microplastics based on the population decay of tagged meso- and macrolitter. *Marine Pollution Bulletin*, **122**, 17–26, doi:10.1016/j.marpolbul.2017.05.012. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X17303983> (Accessed August 16, 2018).

Hirai, H. and Coauthors, 2011: Organic micropollutants in marine plastics debris from the open ocean and remote and urban beaches. *Marine Pollution Bulletin*, **62**, 1683–1692, doi:10.1016/j.marpolbul.2011.06.004. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X1100316X> (Accessed November 20, 2015).

Holmström, A., 1975: Plastic films on the bottom of the Skagerack. *Nature*, **255**, 622. <http://dx.doi.org/10.1038/255622a0>.

Horton, A. A., A. Walton, D. J. Spurgeon, E. Lahive, and C. Svendsen, 2017: Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities. *Science of The Total Environment*, **586**, 127–141, doi:10.1016/j.scitotenv.2017.01.190. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969717302073> (Accessed August 16, 2018).

Humborstad, O.-B., S. Løkkeborg, N.-R. Hareide, and D. M. Furevik, 2003: Catches of greenland halibut (*reinhardtius hippoglossoides*) in deepwater ghost-fishing gillnets on the norwegian continental slope. *Fisheries Research*, **64**, 163–170.

Imhof, H. K., J. Schmid, R. Niessner, N. P. Ivleva, and C. Laforsch, 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, doi:10.4319/lom.2012.10.524. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.4319/lom.2012.10.524/abstract> (Accessed October 6, 2015).

Imhof, H.K., Ivleva, N.P., Schmid, J., Niessner, R., Laforsch, C., 2013: Contamination of beach sediments of a subalpine lake with microplastic particles. *Current Biology*, **23**, R867–R868, doi:10.1016/j.cub.2013.09.001. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960982213011081> (Accessed September 11, 2017).

Imhof, H.K., C. Laforsch, A. C. Wiesheu, J. Schmid, P.M. Anger, R. Niessner and N.P. Ivleva, 2016: Pigments and plastic in limnetic ecosystems: A qualitative and quantitative study on microparticles of different size classes. *WATER RESEARCH*, **98**, 64–74, doi:10.1016/j.watres.2016.03.015.

Imhof, H.K., A.C. Wiesheu, P.M. Anger, R. Niessner, N.P. Ivleva, and C. Laforsch, 2018: Variation in plastic abundance at different lake beach zones - A case study. *Science of The Total Environment*, **613**, 530–537, doi:10.1016/j.scitotenv.2017.08.300. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969717323227> (Accessed October 18, 2017).

Ioakeimidis, C., G. Papatheodorou, G. Fermeli, N. Streftaris, and E. Papathanassiou, 2015: Use of ROV for assessing marine litter on the seafloor of Saronikos Gulf (Greece): A way to fill data gaps and deliver environmental education. *SpringerPlus*, **4**, 463, doi:10.1186/s40064-015-1248-4. <http://www.springerplus.com/content/4/1/463/abstract> (Accessed September 29, 2015).

Jambeck, J. R., R. Geyer, C. Wilcox, T.R. Siegler, M. Perryman, A. Andrady, and K.L. Law, 2015: Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science*, **347**, 768–771, doi:10.1126/science.1260352. <https://science.sciencemag.org/content/347/6223/768> (Accessed May 14, 2018).

Kaberi, H., C. Tsangaris, C. Zeri, G. A. Mousdis, A. Papadopoulos, and N. Streftaris, 2013: *Microplastics along the shoreline of a greek island (kea isl., aegean sea)- types and densities in relation to beach orientation, characteristics and proximity to sources*. E. International Conference on Environmental Management Planning and Economics, A. Kungolos, K. Aravossis, A. Karagiannidis, P.M. Samaras, K.-W. Schramm, and SECOTOX Conference, Eds. Grafima Publ., Thessaloniki,

- Kalčíková, G., B. Alič, T. Skalar, M. Bundschuh, and A. Ž. Gotvajn, 2017: Wastewater treatment plant effluents as source of cosmetic polyethylene microbeads to freshwater. *Chemosphere*, **188**, 25–31, doi:10.1016/j.chemosphere.2017.08.131. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653517313541> (Accessed August 16, 2018).
- Kang, J.-H., O. Y. Kwon, K.-W. Lee, Y. K. Song, and W. J. Shim, 2015: Marine neustonic microplastics around the southeastern coast of Korea. *Marine Pollution Bulletin*, **96**, 304–312, doi:10.1016/j.marpolbul.2015.04.054. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025326X15002568> (Accessed September 6, 2018).
- Karami, A., A. Golieskardi, C. K. Choo, N. Romano, Y. B. Ho, and B. Salamatinia, 2017: A high-performance protocol for extraction of microplastics in fish. *Science of The Total Environment*, **578**, 485–494, doi:10.1016/j.scitotenv.2016.10.213. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969716324111> (Accessed September 7, 2018).
- Kassambara, A., 2017: *Ggpubr: 'Ggplot2' based publication ready plots*. <https://CRAN.R-project.org/package=ggpubr>.
- Kedzierski, M., V. Le Tilly, P. Bourseau, H. Bellegou, G. César, O. Sire, and S. Bruzard, 2016: Microplastics elutriation from sandy sediments: A granulometric approach. *Marine Pollution Bulletin*, **107**, 315–323, doi:10.1016/j.marpolbul.2016.03.041. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X16301709>.
- Kedzierski, M., V. Le Tilly, G. César, O. Sire, and S. Bruzard, 2017: Efficient microplastics extraction from sand. A cost effective methodology based on sodium iodide recycling. *Marine Pollution Bulletin*, **115**, 120–129, doi:10.1016/j.marpolbul.2016.12.002. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X16309882> (Accessed October 9, 2017).
- Kenyon, K. W., and E. Kridler, 1969: Laysan Albatrosses Swallow Indigestible Matter. *The Auk*, **86**, 339–343, doi:10.2307/4083505. <https://www.jstor.org/stable/4083505> (Accessed September 13, 2018).
- Kiessling, T., L. Gutow, and M. Thiel, 2015: Marine Litter as Habitat and Dispersal Vector. *Marine Anthropogenic Litter*, M. Bergmann, L. Gutow, and M. Klages, Eds., Springer International Publishing, 141–181 [http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-16510-3\\_6](http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-16510-3_6) (Accessed March 13, 2017).
- Klein, S., E. Worch, and T. P. Knepper, 2015: Occurrence and Spatial Distribution of Microplastics in River Shore Sediments of the Rhine-Main Area in Germany. *Environmental Science & Technology*, **49**, 6070–6076, doi:10.1021/acs.est.5b00492. <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.5b00492> (Accessed June 12, 2018).
- Klein, S., I. K. Dimzon, J. Eubeler, and T.P. Knepper, 2018: Analysis, Occurrence, and Degradation of Microplastics in the Aqueous Environment. *Freshwater Microplastics, The Handbook of Environmental Chemistry*, Springer, Cham, 51–67 [https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-61615-5\\_3](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-61615-5_3) (Accessed November 27, 2017).
- Knowlton, A. R., P. K. Hamilton, M. K. Marx, H. M. Pettis, and S. D. Kraus, 2012: Monitoring north atlantic right whale eubalaena glacialis entanglement rates: A 30 yr retrospective. *Marine Ecology Progress Series*, **466**, 293–302.
- Koelmans, A. A., E. Besseling, and W. J. Shim, 2015: Nanoplastics in the Aquatic Environment. Critical Review. *Marine Anthropogenic Litter*, M. Bergmann, L. Gutow, and M. Klages, Eds., Springer International Publishing, 325–340 [http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-16510-3\\_12](http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-16510-3_12) (Accessed March 13, 2017).
- Kooi, M. and Coauthors, 2016: The effect of particle properties on the depth profile of buoyant plastics in the ocean. *Scientific Reports*, **6**, doi:10.1038/srep33882. <http://www.nature.com/articles/srep33882> (Accessed March 14, 2017).
- Kools, S., P. Bauerlein, W. Siegers, E. Cornelissen, and P. De Voogt, 2014: Detection and analysis of plastics in the watercycle. Vol. 2014 of.

Koutsodendris, A., G. Papatheodorou, O. Kougiourouki, and M. Georgiadis, 2008: Benthic marine litter in four Gulfs in Greece, Eastern Mediterranean; abundance, composition and source identification. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **77**, 501–512, doi:10.1016/j.ecss.2007.10.011. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S02727771407004696> (Accessed June 6, 2018).

Krelling, A. P., A. T. Williams, and A. Turra, 2017: Differences in perception and reaction of tourist groups to beach marine debris that can influence a loss of tourism revenue in coastal areas. *Marine Policy*, **85**, 87–99, doi:10.1016/j.marpol.2017.08.021. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308597X17301689> (Accessed September 25, 2017).

Kühn, S., E. L. B. Rebolledo, and J. A. van Franeker, 2015: Deleterious Effects of Litter on Marine Life. *Marine Anthropogenic Litter*, M. Bergmann, L. Gutow, and M. Klages, Eds., Springer International Publishing, 75–116 [http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-16510-3\\_4](http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-16510-3_4) (Accessed March 13, 2017).

Laglbauer, B. J., R. M. Franco-Santos, M. Andreu-Cazenave, L. Brunelli, M. Papadatou, A. Palatinus, M. Grego, and T. Deprez, 2014: Macrodebris and microplastics from beaches in Slovenia. *Marine Pollution Bulletin*, **89**, 356–366, doi:10.1016/j.marpolbul.2014.09.036. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025326X14006456> (Accessed November 7, 2016).

Laist, D. W., 1997: Impacts of marine debris: Entanglement of marine life in marine debris including a comprehensive list of species with entanglement and ingestion records. *Marine debris*, Springer, 99–139.

Lambert, S., and M. Wagner, 2018: Microplastics Are Contaminants of Emerging Concern in Freshwater Environments: An Overview. *Freshwater Microplastics, The Handbook of Environmental Chemistry*, Springer, Cham, 1–23 [https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-61615-5\\_1](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-61615-5_1) (Accessed November 27, 2017).

Lamb, J. B., Willis, B. L., Fiorenza, E. A., Couch, C. S., Howard, R., Rader, D. N., and Harvell, C. D. (2018). Plastic waste associated with disease on coral reefs. *Science*, *359*(6374), 460–462.

Lares, M., M. C. Ncibi, M. Sillanpää, and M. Sillanpää, 2018: Occurrence, identification and removal of microplastic particles and fibers in conventional activated sludge process and advanced MBR technology. *Water Research*, **133**, 236–246, doi:10.1016/j.watres.2018.01.049. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135418300630> (Accessed February 14, 2018).

Lassen, C., S. F. Hansen, K. Magnusson, and N. B. Hartmann, 2015: Occurrence, effects and sources of releases to the environment in Denmark. *Copenhagen K: Danish Environmental Protection Agency*.

Lattin, G., C. Moore, A. Zellers, S. Moore, and S. Weisberg, 2004: A comparison of neustonic plastic and zooplankton at different depths near the southern California shore. *Marine Pollution Bulletin*, **49**, 291–294, doi:10.1016/j.marpolbul.2004.01.020. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025326X04000402> (Accessed October 5, 2015).

Lavers, J. L., and A. L. Bond, 2017: Exceptional and rapid accumulation of anthropogenic debris on one of the world's most remote and pristine islands. *PNAS*, 201619818, doi:10.1073/pnas.1619818114. <http://www.pnas.org/content/early/2017/05/09/1619818114> (Accessed May 17, 2017).

Lavers, J. L., S. Oppel, and A. L. Bond, 2016: Factors influencing the detection of beach plastic debris. *Marine Environmental Research*, **119**, 245–251, doi:10.1016/j.marenvres.2016.06.009. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141113616301064> (Accessed September 11, 2017).

Lebreton, L. and Coauthors, 2018: Evidence that the great pacific garbage patch is rapidly accumulating plastic. *Scientific reports*, **8**, 4666.

Lebreton, L. C. M., J. van der Zwet, J.-W. Damsteeg, B. Slat, A. Andrady, and J. Reisser, 2017: River plastic emissions to the world's oceans. *Nature Communications*, **8**, 15611, doi:10.1038/ncomms15611. <http://www.nature.com/doi/10.1038/ncomms15611> (Accessed June 8, 2017).

Lebreton, L.-M., S. Greer, and J. Borrero, 2012: Numerical modelling of floating debris in the world's oceans. *Marine Pollution Bulletin*, **64**, 653–661, doi:<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.10.027>. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X11005674>.

Lechner, A., H. Keckeis, F. Lumesberger-Loisl, B. Zens, R. Krusch, M. Tritthart, M. Glas, and E. Schludermann, 2014: The Danube so colourful: A potpourri of plastic litter outnumbers fish larvae in Europe's second largest river. *Environmental Pollution*, **188**, 177–181, doi:10.1016/j.envpol.2014.02.006. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749114000475> (Accessed October 1, 2015).

Lei, K. and Coauthors, 2017: Microplastics releasing from personal care and cosmetic products in China. *Marine Pollution Bulletin*, **123**, 122–126, doi:10.1016/j.marpolbul.2017.09.016. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X17307518> (Accessed August 16, 2018).

Lenz, R., and M. Labrenz, 2018: Small Microplastic Sampling in Water: Development of an Encapsulated Filtration Device. *Water*, **10**, 1055, doi:10.3390/w10081055. <http://www.mdpi.com/2073-4441/10/8/1055> (Accessed September 4, 2018).

Leslie, H., S. Brandsma, M. van Velzen, and A. Vethaak, 2016: Microplastics en route: Field measurements in the Dutch river delta and Amsterdam canals, wastewater treatment plants, North Sea sediments and biota. *Environment International*, doi:10.1016/j.envint.2017.01.018. <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&site=eds-live&db=edselp&AN=S0160412017301654> (Accessed March 8, 2017).

Lewis, P. N., M. J. Riddle, and S. D. Smith, 2005: Assisted passage or passive drift: A comparison of alternative transport mechanisms for non-indigenous coastal species into the southern ocean. *Antarctic Science*, **17**, 183–191.

Li, J., C. Green, A. Reynolds, H. Shi, and J. M. Rotchell, 2018a: Microplastics in mussels sampled from coastal waters and supermarkets in the United Kingdom. *Environmental Pollution*, **241**, 35–44, doi:10.1016/j.envpol.2018.05.038. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749118302197> (Accessed August 28, 2018).

Li, X., L. Chen, Q. Mei, B. Dong, X. Dai, G. Ding, and E. Y. Zeng, 2018b: Microplastics in sewage sludge from the wastewater treatment plants in China. *Water Research*, doi:10.1016/j.watres.2018.05.034. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135418304068> (Accessed May 28, 2018).

Liedermann, M., P. Gmeiner, S. Pessenlehner, M. Haimann, P. Hohenblum, and H. Habersack, 2018: A Methodology for Measuring Microplastic Transport in Large or Medium Rivers. *Water*, **10**, 414, doi:10.3390/w10040414. <http://www.mdpi.com/2073-4441/10/4/414> (Accessed April 11, 2018).

Ling, S. D., M. Sinclair, C. J. Levi, S. E. Reeves, and G. J. Edgar, 2017: Ubiquity of microplastics in coastal seafloor sediments. *Marine Pollution Bulletin*, **121**, 104–110, doi:10.1016/j.marpolbul.2017.05.038. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X17304265> (Accessed August 16, 2018).

Lippiatt, O., S., and C. Arthur, 2013: *Marine debris monitoring and assessment*. NOAA Marine Debris Division,

Lithner, D., Å. Larsson, and G. Dave, 2011: Environmental and health hazard ranking and assessment of plastic polymers based on chemical composition. *Science of the Total Environment*, **409**, 3309–3324.

Liu, E. K., W. Q. He, and C. R. Yan, 2014: “White revolution” to “white pollution”—agricultural plastic film mulch in China. *Environ. Res. Lett.*, **9**, 091001, doi:10.1088/1748-9326/9/9/091001. <http://stacks.iop.org/1748-9326/9/i=9/a=091001> (Accessed February 1, 2018).

Lots, F. A. E., P. Behrens, M. G. Vijver, A. A. Horton, and T. Bosker, 2017: A large-scale investigation of microplastic contamination: Abundance and characteristics of microplastics in European beach sediment. *Marine Pollution Bulletin*, **123**, 219–226, doi:10.1016/j.marpolbul.2017.08.057. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X17307312> (Accessed August 16, 2018).

- Louisy, P., 2002: *Guide d'identification des poissons marins: Europe de l'ouest et méditerranée*. Editions Eugen Ulmer.
- Löder, M. G. J., and G. Gerdts, 2015: Methodology Used for the Detection and Identification of Microplastics—A Critical Appraisal. *Marine Anthropogenic Litter*, M. Bergmann, L. Gutow, and M. Klages, Eds., Springer International Publishing, 201–227 [http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-16510-3\\_8](http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-16510-3_8) (Accessed October 6, 2015).
- de Lucia, G. and Coauthors, 2018: Sea Water Contamination in the Vicinity of the Italian Minor Islands Caused by Microplastic Pollution. *Water*, **10**, 1108, doi:10.3390/w10081108. <http://www.mdpi.com/2073-4441/10/8/1108> (Accessed August 30, 2018).
- de Lucia, I. M., Giuseppe Andrea; Caliani, 2014: *Amount and distribution of neustonic micro-plastic off the western Sardinian coast (Central-Western Mediterranean Sea)*.
- Ludwig, W., and J.-L. Probst, 1996: A global modelling of the climatic, morphological, and lithological control of river sediment discharges to the oceans. *IAHS Publications-Series of Proceedings and Reports-Intern Assoc Hydrological Sciences*, **236**, 21–22.
- Ludwig, W., P. Serrat, L. Cesmat, and J. Garcia-Estevés, 2004: Evaluating the impact of the recent temperature increase on the hydrology of the Têt River (Southern France). *Journal of Hydrology*, **289**, 204–221, doi:10.1016/j.jhydrol.2003.11.022. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022169403004736> (Accessed February 15, 2018).
- Ludwig, W., E. Dumont, M. Meybeck, and S. Heussner, 2009: River discharges of water and nutrients to the Mediterranean and Black Sea: Major drivers for ecosystem changes during past and future decades? *Progress in Oceanography*, **80**, 199–217, doi:10.1016/j.pocean.2009.02.001. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079661109000020> (Accessed November 25, 2016).
- Lusher, A. L., A. Burke, I. O'Connor, and R. Officer, 2014: Microplastic pollution in the Northeast Atlantic Ocean: Validated and opportunistic sampling. *Marine Pollution Bulletin*, **88**, 325–333, doi:10.1016/j.marpolbul.2014.08.023. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X14005530> (Accessed October 30, 2015).
- Lusher, A.L., G. Hernandez-Milian, J. O'Brien, S. Berrow, I. O'Connor and R. Officer, 2015a: Microplastic and macroplastic ingestion by a deep diving, oceanic cetacean: The True's beaked whale *Mesoplodon mirus*. *Environmental Pollution*, **199**, 185–191, doi:10.1016/j.envpol.2015.01.023. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749115000421> (Accessed August 10, 2018).
- Lusher, A.L., V. Tirelli, I. O'Connor and R. Officer, 2015b: Microplastics in Arctic polar waters: The first reported values of particles in surface and sub-surface samples. *Scientific Reports*, **5**, 14947, doi:10.1038/srep14947. <http://www.nature.com/doi/10.1038/srep14947> (Accessed October 16, 2015).
- Magnusson, K., K. Eliasson, A. Fråne, K. Haikonen, J. Hultén, M. Olshammar, J. Stadmark, and A. Voisin, 2016: Swedish sources and pathways for microplastics to the marine environment. *IVL Svenska Miljöinstitutet: Stockholm, Sweden*.
- Mahon, A. M., B. O'Connell, M. G. Healy, I. O'Connor, R. Officer, R. Nash, and L. Morrison, 2017: Microplastics in Sewage Sludge: Effects of Treatment. *Environmental Science & Technology*, **51**, 810–818, doi:10.1021/acs.est.6b04048. <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.6b04048> (Accessed September 3, 2018).
- Maillet, G. M., C. Vella, S. Berné, P. L. Friend, C. L. Amos, T. J. Fleury, and A. Normand, 2006: Morphological changes and sedimentary processes induced by the December 2003 flood event at the present mouth of the Grand Rhône River (southern France). *Marine Geology*, **234**, 159–177, doi:10.1016/j.margeo.2006.09.025. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025322706002210>.
- Mani, T., A. Hauk, U. Walter, and P. Burkhardt-Holm, 2015: Microplastics profile along the Rhine River. *SCIENTIFIC REPORTS*, **5**, doi:10.1038/srep17988.

- Mansui, J., A. Molcard, and Y. Ourmieres, 2015: Modelling the transport and accumulation of floating marine debris in the mediterranean basin. *Marine pollution bulletin*, **91**, 249–257.
- Mason, S. A. and Coauthors, 2016: Microplastic pollution is widely detected in US municipal wastewater treatment plant effluent. *Environmental Pollution*, **218**, 1045–1054, doi:10.1016/j.envpol.2016.08.056. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749116309629> (Accessed September 3, 2018).
- Masó, M., E. Garcés, F. Pagès, and J. Camp, 2003: Drifting plastic debris as a potential vector for dispersing harmful algal bloom (hab) species. *Scientia Marina*, **67**, 107–111.
- Mathalon, A., and P. Hill, 2014: Microplastic fibers in the intertidal ecosystem surrounding Halifax Harbor, Nova Scotia. *Marine Pollution Bulletin*, **81**, 69–79, doi:10.1016/j.marpolbul.2014.02.018. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X14001143> (Accessed September 11, 2017).
- Matsuguma, Y. and Coauthors, 2017: Microplastics in Sediment Cores from Asia and Africa as Indicators of Temporal Trends in Plastic Pollution. *Arch Environ Contam Toxicol*, **73**, 230–239, doi:10.1007/s00244-017-0414-9. <https://link-springer-com.inee.bib.cnrs.fr/article/10.1007/s00244-017-0414-9> (Accessed December 7, 2017).
- Matsuoka, T., T. Nakashima, and N. Nagasawa, 2005: A review of ghost fishing: Scientific approaches to evaluation and solutions. *Fisheries Science*, **71**, 691.
- Maximenko, N., J. Hafner, and P. Niiler, 2012: Pathways of marine debris derived from trajectories of Lagrangian drifters. *Marine Pollution Bulletin*, **65**, 51–62, doi:10.1016/j.marpolbul.2011.04.016. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025326X11002189> (Accessed September 4, 2018).
- McCormick, A., T. J. Hoellein, S. A. Mason, J. Schlupe, and J. J. Kelly, 2014: Microplastic is an Abundant and Distinct Microbial Habitat in an Urban River. *Environ. Sci. Technol.*, **48**, 11863–11871, doi:10.1021/es503610r. <http://dx.doi.org/10.1021/es503610r> (Accessed October 1, 2015).
- McDermid, K. J., and T. L. McMullen, 2004: Quantitative analysis of small-plastic debris on beaches in the Hawaiian archipelago. *Marine Pollution Bulletin*, **48**, 790–794, doi:10.1016/j.marpolbul.2003.10.017. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X0300482X> (Accessed November 23, 2015).
- Michielssen, M. R., E. R. Michielssen, J. Ni, and M. B. Duhaime, 2016: Fate of microplastics and other small anthropogenic litter (SAL) in wastewater treatment plants depends on unit processes employed. *ENVIRONMENTAL SCIENCE-WATER RESEARCH & TECHNOLOGY*, **2**, 1064–1073, doi:10.1039/c6ew00207b.
- Mintenig, S., M. Löder, S. Primpke, and G. Gerdt, 2019: Low numbers of microplastics detected in drinking water from ground water sources. *Science of The Total Environment*, **648**, 631–635, doi:10.1016/j.scitotenv.2018.08.178. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969718331425> (Accessed August 24, 2018).
- Miralles, L., M. Gomez-Agenjo, F. Rayon-Viña, G. Gyraitė, and E. Garcia-Vazquez, 2018: Alert calling in port areas: Marine litter as possible secondary dispersal vector for hitchhiking invasive species. *Journal for Nature Conservation*, **42**, 12–18, doi:10.1016/j.jnc.2018.01.005. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S161713811730198X> (Accessed February 9, 2018).
- Mistri, M., V. Infantini, M. Scoponi, T. Granata, L. Moruzzi, F. Massara, M. De Donati, and C. Munari, 2017: Small plastic debris in sediments from the Central Adriatic Sea: Types, occurrence and distribution. *Marine Pollution Bulletin*, **124**, 435–440, doi:10.1016/j.marpolbul.2017.07.063. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025326X17306586> (Accessed August 30, 2018).
- Mohamed Nor, N. H., and J. P. Obbard, 2014: Microplastics in Singapore's coastal mangrove ecosystems. *Marine Pollution Bulletin*, **79**, 278–283, doi:10.1016/j.marpolbul.2013.11.025. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X13007261> (Accessed November 25, 2015).

Moore, C. J., S. L. Moore, M. K. Leecaster, and S. B. Weisberg, 2001: A Comparison of Plastic and Plankton in the North Pacific Central Gyre. *Marine Pollution Bulletin*, **42**, 1297–1300, doi:10.1016/S0025-326X(01)00114-X. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025326X0100114X> (Accessed October 5, 2015).

Moore, C. J., S. L. Moore, S. B. Weisberg, G. L. Lattin, and A. F. Zellers, 2002: A comparison of neustonic plastic and zooplankton abundance in southern california's coastal waters. *Marine Pollution Bulletin*, **44**, 1035–1038.

Moore, C., G. Lattin, and A. Zellers, 2005: Density of plastic particles found in zooplankton trawls from coastal waters of california to the north pacific central gyre. The plastic debris rivers to sea conference, redondo beach, california, USA.

Moore, C. J., 2008: Synthetic polymers in the marine environment: A rapidly increasing, long-term threat. *Environmental Research*, **108**, 131–139, doi:10.1016/j.envres.2008.07.025. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001393510800159X> (Accessed July 21, 2017).

von Moos, N., P. Burkhardt-Holm, and A. Köhler, 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, doi:10.1021/es302332w. <https://doi.org/10.1021/es302332w> (Accessed September 5, 2018).

Munari, C., M. Scoponi, and M. Mistri, 2017: Plastic debris in the Mediterranean Sea: Types, occurrence and distribution along Adriatic shorelines. *Waste Management*, **67**, 385–391, doi:10.1016/j.wasman.2017.05.020. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X17303410> (Accessed August 16, 2018).

Munno, K., P. A. Helm, D. A. Jackson, C. Rochman, and A. Sims, 2018: Impacts of temperature and selected chemical digestion methods on microplastic particles. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **37**, 91–98, doi:10.1002/etc.3935. <https://setac.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/etc.3935> (Accessed August 16, 2018).

Murphy, F., C. Ewins, F. Carbonnier, and B. Quinn, 2016: Wastewater Treatment Works (WwTW) as a Source of Microplastics in the Aquatic Environment. *Environ. Sci. Technol.*, **50**, 5800–5808, doi:10.1021/acs.est.5b05416. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05416>.

Nadal, M., C. Alomar, and S. Deudero, 2016: High levels of microplastic ingestion by the semipelagic fish bogue *Boops boops* (L.) around the Balearic Islands. *Environmental Pollution*, **214**, 517–523, doi:10.1016/j.envpol.2016.04.054. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749116303219> (Accessed August 10, 2018).

Napper, I. E., and R. C. Thompson, 2016: Release of synthetic microplastic plastic fibres from domestic washing machines: Effects of fabric type and washing conditions. *Marine Pollution Bulletin*, **112**, 39–45, doi:10.1016/j.marpolbul.2016.09.025. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025326X16307639> (Accessed November 29, 2016).

Napper, I. E., A. Bakir, S. J. Rowland, and —, 2015: Characterisation, quantity and sorptive properties of microplastics extracted from cosmetics. *Marine Pollution Bulletin*, **99**, 178–185, doi:10.1016/j.marpolbul.2015.07.029. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X1500449X> (Accessed August 16, 2018).

Nel, H. A., and P. W. Froneman, 2015: A quantitative analysis of microplastic pollution along the south-eastern coastline of South Africa. *Marine Pollution Bulletin*, **101**, 274–279, doi:10.1016/j.marpolbul.2015.09.043. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X15300588> (Accessed September 11, 2017).

Ng, K. L., and J. P. Obbard, 2006: Prevalence of microplastics in Singapore's coastal marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, **52**, 761–767, doi:10.1016/j.marpolbul.2005.11.017. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X05005357> (Accessed November 25, 2015).

Nizzetto, L., M. Futter, and S. Langaas, 2016: Are Agricultural Soils Dumps for Microplastics of Urban Origin? *Environ. Sci. Technol.*, **50**, 10777–10779, doi:10.1021/acs.est.6b04140. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04140> (Accessed September 3, 2018).

Norén, F., 2007: *Small plastic particles in Coastal Swedish waters*.

Nuelle, M.-T., J. H. Dekiff, D. Remy, and E. Fries, 2014: A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments. *Environmental Pollution*, **184**, 161–169, doi:10.1016/j.envpol.2013.07.027. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749113003965> (Accessed August 10, 2018).

Oliveira, M., A. Ribeiro, K. Hylland, and L. Guilhermino, 2013: Single and combined effects of microplastics and pyrene on juveniles (0+ group) of the common goby pomatoschistus microps (teleostei, gobiidae). *Ecological Indicators*, **34**, 641–647.

Ocean conservancy, 2018: *Building a clean swell: International coastal clean up*.

OSPAR, 2010: *Guideline for monitoring marine litter on the beaches in the ospar maritime area*. OSPAR Commission,

Pagter, E., J. Frias, and R. Nash, 2018: Microplastics in galway bay: A comparison of sampling and separation methods. *Marine pollution bulletin*, **135**, 932–940.

Paluselli, A., 2018: Analysis, occurrence, release and degradation of phthalate esters (paes) in mediterranean coastal sea. Aix-Marseille,.

Paluselli, A., Y. Aminot, F. Galgani, S. Net, and R. Sempéré, 2018: Occurrence of phthalate acid esters (PAEs) in the northwestern Mediterranean Sea and the Rhone River. *Progress in Oceanography*, **163**, 221–231, doi:10.1016/j.pocean.2017.06.002. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079661117300496> (Accessed August 16, 2018).

Panti, C., M. Giannetti, M. Bainsi, F. Rubegni, R. Minutoli, and M. C. Fossi, 2015: Occurrence, relative abundance and spatial distribution of microplastics and zooplankton NW of Sardinia in the Pelagos Sanctuary Protected Area, Mediterranean Sea. *Environmental Chemistry*, **12**, 618, doi:10.1071/EN14234. <http://www.publish.csiro.au/?paper=EN14234> (Accessed August 29, 2018).

Parslow, J. L. F., and D. J. Jefferies, 1972: Elastic thread pollution of puffins. *Marine Pollution Bulletin*, **3**, 43–45, doi:10.1016/0025-326X(72)90142-7. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0025326X72901427> (Accessed May 14, 2018).

Pedrotti, M. L. and Coauthors, 2016: Changes in the Floating Plastic Pollution of the Mediterranean Sea in Relation to the Distance to Land. *PLOS ONE*, **11**, e0161581, doi:10.1371/journal.pone.0161581. <http://dx.plos.org/10.1371/journal.pone.0161581> (Accessed November 29, 2016).

Pellini, G. and Coauthors, 2018: Characterization of microplastic litter in the gastrointestinal tract of Solea solea from the Adriatic Sea. *Environmental Pollution*, **234**, 943–952, doi:10.1016/j.envpol.2017.12.038. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749117332062> (Accessed August 17, 2018).

Pivokonsky, M., L. Cermakova, K. Novotna, P. Peer, T. Cajthaml, and V. Janda, 2018: Occurrence of microplastics in raw and treated drinking water. *Science of The Total Environment*, doi:10.1016/j.scitotenv.2018.08.102. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969718330663> (Accessed August 24, 2018).

PlasticEurope, 2017: *Plastics - the facts 2017*. Analysis of European plastics production, demand and waste data. <<https://www.plasticseurope.org/en/resources/publications/plastics-facts-2017>>(Consulted in July 2017).

Poeta, G., C. Battisti, M. Bazzichetto, and A. T. Acosta, 2016: The cotton buds beach: Marine litter assessment along the tyrrhenian coast of central italy following the marine strategy framework directive criteria. *Marine pollution bulletin*, **113**, 266–270.

Poitou Isabelle. Les macrodéchets littoraux : une gestion publique empirique en région Provence-Alpes-Côte d'Azur. In: *Méditerranée*, tome 100, 1-2-2003. Recherches récentes en géographie aixoise, sous la direction de Roland Courtot. pp. 17-22.

Portman, M. E., and R. E. Brennan, 2017: Marine litter from beach-based sources: Case study of an eastern mediterranean coastal town. *Waste Management*, **69**, 535–544.

Prevenios, M., C. Zeri, C. Tsangaris, S. Liubartseva, E. Fakiris, and G. Papatheodorou, 2018: Beach litter dynamics on Mediterranean coasts: Distinguishing sources and pathways. *Marine Pollution Bulletin*, **129**, 448–457, doi:10.1016/j.marpolbul.2017.10.013. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X17308305> (Accessed August 16, 2018).

Qiu, Q., J. Peng, X. Yu, F. Chen, J. Wang, and F. Dong, 2015: Occurrence of microplastics in the coastal marine environment: First observation on sediment of China. *Marine Pollution Bulletin*, **98**, 274–280, doi:10.1016/j.marpolbul.2015.07.028. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X15004488> (Accessed September 29, 2015).

R Core Team, 2018: *R: A language and environment for statistical computing*. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, <https://www.R-project.org/>.

Redford, D. P., H. K. Trulli, and W. R. Trulli, 1997: Sources of Plastic Pellets in the Aquatic Environment. *Marine Debris: Sources, Impacts, and Solutions*, J.M. Coe and D.B. Rogers, Eds., *Springer Series on Environmental Management*, Springer New York, New York, NY, 335–343 [https://doi.org/10.1007/978-1-4613-8486-1\\_30](https://doi.org/10.1007/978-1-4613-8486-1_30) (Accessed September 5, 2018).

Reichert, J., J. Schellenberg, P. Schubert, and T. Wilke, 2018: Responses of reef building corals to microplastic exposure. *Environmental Pollution*, **237**, 955–960, doi:10.1016/j.envpol.2017.11.006. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749117329536> (Accessed September 5, 2018).

Reisser, J. and Coauthors, 2015: The vertical distribution of buoyant plastics at sea: An observational study in the North Atlantic Gyre. *Biogeosciences*, **12**, 1249–1256, doi:10.5194/bg-12-1249-2015. <http://www.biogeosciences.net/12/1249/2015/> (Accessed May 25, 2018).

Renzi, M., A. Blašković, P. Fastelli, M. Marcelli, C. Guerranti, S. Cannas, L. Barone, and F. Massara, 2018: Is the microplastic selective according to the habitat? Records in amphioxus sands, Mäerl bed habitats and *Cymodocea nodosa* habitats. *Marine Pollution Bulletin*, **130**, 179–183, doi:10.1016/j.marpolbul.2018.03.019. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025326X18301644> (Accessed August 30, 2018).

Reoyo-Prats, B. and Coauthors, 2017: Multicontamination phenomena occur more often than expected in Mediterranean coastal watercourses: Study case of the Têt River (France). *Science of The Total Environment*, **579**, 10–21, doi:10.1016/j.scitotenv.2016.11.019. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969716324500> (Accessed June 12, 2018).

Rochman, C. M., 2015: The Complex Mixture, Fate and Toxicity of Chemicals Associated with Plastic Debris in the Marine Environment. *Marine Anthropogenic Litter*, M. Bergmann, L. Gutow, and M. Klages, Eds., Springer International Publishing, 117–140 [http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-16510-3\\_5](http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-16510-3_5) (Accessed March 13, 2017).

Rochman, C.M., 2018: Microplastics research—from sink to source. *Science*, **360**, 28–29, doi:10.1126/science.aar7734. <http://science.sciencemag.org/content/360/6384/28> (Accessed September 3, 2018).

Rochman, C. M. and Coauthors, 2013a: Policy: Classify plastic waste as hazardous. *Nature*, **494**, 169.

Rochman, C.M., E. Hoh, T. Kurobe, and S. J. Teh, 2013b: Ingested plastic transfers hazardous chemicals to fish and induces hepatic stress. *Scientific reports*, **3**, 3263.

Rochman, C.M., S. M. Kross, J. B. Armstrong, M. T. Bogan, E. S. Darling, S. J. Green, A. R. Smyth, and D. Veríssimo, 2015a: Scientific Evidence Supports a Ban on Microbeads. *Environ. Sci. Technol.*, **49**, 10759–10761, doi:10.1021/acs.est.5b03909. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.5b03909> (Accessed September 29, 2015).

Rochman, C.M., A. Tahir, S.L. Williams, D.V. Baxa, R. Lam, J.T. Miller, F.-C. Teh, S. Werorilangi, and S.J. Teh, 2015b: Anthropogenic debris in seafood: Plastic debris and fibers from textiles in fish and bivalves sold for human consumption. *Scientific Reports*, **5**, 14340, doi:10.1038/srep14340. <http://www.nature.com/doi/10.1038/srep14340> (Accessed September 30, 2015).

Rodrigues, M., N. Abrantes, F. Gonçalves, H. Nogueira, J. Marques, and A. Gonçalves, 2018: Spatial and temporal distribution of microplastics in water and sediments of a freshwater system (Antuã River, Portugal). *Science of The Total Environment*, **633**, 1549–1559, doi:10.1016/j.scitotenv.2018.03.233. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969718309926> (Accessed April 11, 2018).

Rodriguez-Seijo, A., J. Lourenço, T. Rocha-Santos, J. da Costa, A. Duarte, H. Vala, and R. Pereira, 2017: Histopathological and molecular effects of microplastics in *Eisenia andrei* Bouché. *Environmental Pollution*, **220**, 495–503, doi:10.1016/j.envpol.2016.09.092. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749116315500> (Accessed September 5, 2018).

Romeo, T. and Coauthors, 2015a: Environmental quality assessment of Grand Harbour (Valletta, Maltese Islands): A case study of a busy harbour in the Central Mediterranean Sea. *Environmental Monitoring and Assessment*, **187**, doi:10.1007/s10661-015-4950-3. <http://link.springer.com/10.1007/s10661-015-4950-3> (Accessed August 29, 2018).

Romeo, T., B. Pietro, C. Pedà, P. Consoli, F. Andaloro, and M. C. Fossi, 2015b: First evidence of presence of plastic debris in stomach of large pelagic fish in the Mediterranean Sea. *Marine Pollution Bulletin*, **95**, 358–361, doi:10.1016/j.marpolbul.2015.04.048. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025326X15002507> (Accessed August 10, 2018).

Romeo, T. C., C. Peda, M.C. Fossi, F. Andaloro, and P. Battaglia, 2016: First record of plastic debris in the stomach of Mediterranean lanternfishes. *Acta Adriatica*, **57**.

Rubin, B. S., 2011: Bisphenol a: An endocrine disruptor with widespread exposure and multiple effects. *The Journal of steroid biochemistry and molecular biology*, **127**, 27–34.

Ruiz-Orejón, L. F., R. Sardá, and J. Ramis-Pujol, 2016: Floating plastic debris in the Central and Western Mediterranean Sea. *Marine Environmental Research*, **120**, 136–144, doi:10.1016/j.marenvres.2016.08.001. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141113616301325> (Accessed March 15, 2017).

Ryan, P., 1990: *Plastic and other artefacts on South African beaches: Temporal trends in abundance and composition*.

Ryan, P. G., 2015: A Brief History of Marine Litter Research. *Marine Anthropogenic Litter*, M. Bergmann, L. Gutow, and M. Klages, Eds., Springer International Publishing, 1–25 [http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-16510-3\\_1](http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-16510-3_1) (Accessed March 13, 2017).

Ryan, P. G., V. Perold, A. Osborne, and C. L. Moloney, 2018: Consistent patterns of debris on South African beaches indicate that industrial pellets and other mesoplastic items mostly derive from local sources. *Environmental Pollution*, doi:10.1016/j.envpol.2018.02.017. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749117344767> (Accessed February 20, 2018).

Sadaoui, M., 2016: Variabilité et évolution des apports de matières en suspension dans la zone côtière : approche multi-échelle dans le bassin de la Méditerranée. Thèse de doctorat en Océanologie.

Sadaoui, M., W. Ludwig, F. Bourrin, and P. Raimbault, 2016: Controls, budgets and variability of riverine sediment fluxes to the Gulf of Lions (NW Mediterranean Sea). *Journal of Hydrology*, **540**, 1002–1015, doi:10.1016/j.jhydrol.2016.07.012. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022169416304425> (Accessed September 7, 2018).

- Sadaoui, M., F. Bourrin, and E. Romero, 2018: The impact of reservoir construction on riverine sediment and carbon fluxes to the mediterranean sea. *Progress in Oceanography*, **163**, 94–111.
- Sagawa, N., K. Kawaai, and H. Hinata, 2018: Abundance and size of microplastics in a coastal sea: Comparison among bottom sediment, beach sediment, and surface water. *Marine Pollution Bulletin*, **133**, 532–542.
- Salvati, A., C. Åberg, T. dos Santos, J. Varela, P. Pinto, I. Lynch, and K. A. Dawson, 2011: Experimental and theoretical comparison of intracellular import of polymeric nanoparticles and small molecules: Toward models of uptake kinetics. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, **7**, 818–826, doi:10.1016/j.nano.2011.03.005. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S154996341100102X> (Accessed September 5, 2018).
- Sanchez-Vidal, A. and Coauthors, 2012: Impacts on the Deep-Sea Ecosystem by a Severe Coastal Storm. *PLOS ONE*, **7**, e30395, doi:10.1371/journal.pone.0030395. <http://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0030395> (Accessed July 5, 2018).
- Sancho, G., E. Puente, A. Bilbao, E. Gomez, and L. Arregi, 2003: Catch rates of monkfish (*lophius* spp.) by lost tangle nets in the cantabrian sea (northern spain). *Fisheries Research*, **64**, 129–139.
- Saunders, K., 1988: Organic polymer chemistry: An introduction to the organic chemistry of adhesives, fibers, paints, plastics, and rubbers. *W. Arrowsmith Ltd., Bristol, UK*.
- Savoca, M. S., M. E. Wohlfeil, S. E. Ebeler, and G. A. Nevitt, 2016: Marine plastic debris emits a keystone infochemical for olfactory foraging seabirds. *Science Advances*, **2**, e1600395. <http://advances.sciencemag.org/content/2/11/e1600395.abstract> (Accessed November 29, 2016).
- Savoca, M. S., C. W. Tyson, M. McGill, and C. J. Slager, 2017: Odours from marine plastic debris induce food search behaviours in a forage fish. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, **284**, 20171000, doi:10.1098/rspb.2017.1000. <http://rspb.royalsocietypublishing.org/lookup/doi/10.1098/rspb.2017.1000> (Accessed September 8, 2017).
- Schmidt, C., T. Krauth, and S. Wagner, 2017: Export of Plastic Debris by Rivers into the Sea. *Environmental Science & Technology*, doi:10.1021/acs.est.7b02368. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.est.7b02368> (Accessed October 19, 2017).
- Schmidt, N., D. Thibault, F. Galgani, A. Paluselli, and R. Sempéré, 2018: Occurrence of microplastics in surface waters of the Gulf of Lion (NW Mediterranean Sea). *Progress in Oceanography*, **163**, 214–220, doi:10.1016/j.pocean.2017.11.010. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079661117300484> (Accessed September 3, 2018).
- Scott, P. G., 1972: Plastics packaging and coastal pollution. *International Journal of Environmental Studies*, **3**, 35–36.
- van Sebille, E., M. H. England, and G. Froyland, 2012: Origin, dynamics and evolution of ocean garbage patches from observed surface drifters. *Environmental Research Letters*, **7**, 044040, doi:10.1088/1748-9326/7/4/044040. <http://stacks.iop.org/1748-9326/7/i=4/a=044040?key=crossref.8575675042bdb07866c752a02bbc1668> (Accessed May 25, 2018).
- van Sebille, E., C. Wilcox, L. Lebreton, N. Maximenko, B.D. Hardesty, J.A. van Franeker, M. Eriksen, D. Siegel, F. Galgani, and K.L. Law, 2015: A global inventory of small floating plastic debris. *Environmental Research Letters*, **10**, 124006, doi:10.1088/1748-9326/10/12/124006. <http://stacks.iop.org/1748-9326/10/i=12/a=124006?key=crossref.56648155cc7e4c5554d3217914246a05> (Accessed May 25, 2018).
- Serrat, P., W. Ludwig, B. Navarro, and J. Blazi, 2001: Variabilité spatio-temporelle des flux de matières en suspension d'un fleuve côtier méditerranéen: La Têt (France): Spatial and temporal variability of sediment fluxes from a coastal Mediterranean river: The Têt (France). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIA-Earth and Planetary Science*, **333**, 389–397.

Setälä, O., V. Fleming-Lehtinen, and M. Lehtiniemi, 2014: Ingestion and transfer of microplastics in the planktonic food web. *Environmental Pollution*, **185**, 77–83, doi:10.1016/j.envpol.2013.10.013. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749113005411> (Accessed September 5, 2018).

Sheavly, S. B., and K. M. Register, 2007: Marine Debris & Plastics: Environmental Concerns, Sources, Impacts and Solutions. *J Polym Environ*, **15**, 301–305, doi:10.1007/s10924-007-0074-3. <https://doi.org/10.1007/s10924-007-0074-3> (Accessed September 3, 2018).

Sighicelli, M. and Coauthors, 2018: Microplastic pollution in the surface waters of Italian Subalpine Lakes. *Environmental Pollution*, **236**, 645–651, doi:10.1016/j.envpol.2018.02.008. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749117345074> (Accessed May 28, 2018).

Simon, M., N. van Alst, and J. Vollertsen, 2018: Quantification of microplastic mass and removal rates at wastewater treatment plants applying Focal Plane Array (FPA)-based Fourier Transform Infrared (FT-IR) imaging. *Water Research*, **142**, 1–9, doi:10.1016/j.watres.2018.05.019. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135418303877> (Accessed August 16, 2018).

Slowikowski, K., 2018: *Ggrepel: Automatically position non-overlapping text labels with 'ggplot2'*. <https://CRAN.R-project.org/package=ggrepel>.

Song, Y. K., S. H. Hong, M. Jang, J.-H. Kang, O. Y. Kwon, G. M. Han, and W. J. Shim, 2014: Large Accumulation of Micro-sized Synthetic Polymer Particles in the Sea Surface Microlayer. *Environ. Sci. Technol.*, **48**, 9014–9021, doi:10.1021/es501757s. <http://dx.doi.org/10.1021/es501757s> (Accessed October 26, 2015).

Song, Y.K., S.H. Hong, M. Jang, G.M. Han, and W.J Shim, 2015: Occurrence and Distribution of Microplastics in the Sea Surface Microlayer in Jinhae Bay, South Korea. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **69**, 279–287, doi:10.1007/s00244-015-0209-9. <http://link.springer.com/10.1007/s00244-015-0209-9> (Accessed September 6, 2018).

Steinmetz, Z. and Coauthors, 2016: Plastic mulching in agriculture. Trading short-term agronomic benefits for long-term soil degradation? *Science of the total environment*, **550**, 690–705.

Stephens, B., P. Azimi, Z. El Orch, and T. Ramos, 2013: Ultrafine particle emissions from desktop 3D printers. *Atmospheric Environment*, **79**, 334–339, doi:10.1016/j.atmosenv.2013.06.050. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231013005086> (Accessed September 5, 2018).

Steven, W., 2013: *Découvrir la vie sous-marine méditerranée*. Editions Gap Eds,

Stevens, B., 2000: Ghost fishing by tanner crab (*Chionoecetes bairdi*) pots off Kodiak, Alaska: Pot density and catch per trap as determined from sidescan sonar and pot recovery data. *Fish. Bull.*, **98**, 389–399.

Stokstad, E., 2017: Sea trash traps face doubts. *Science*, **356**, 671–671, doi:10.1126/science.356.6339.671. <https://science.sciencemag.org/content/356/6339/671.summary> (Accessed July 26, 2018).

Suaría, G., and S. Aliani, 2014: Floating debris in the Mediterranean Sea. *Marine Pollution Bulletin*, **86**, 494–504, doi:10.1016/j.marpolbul.2014.06.025. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025326X14004056> (Accessed July 26, 2018).

Sun, X., J. Liang, M. Zhu, Y. Zhao, and B. Zhang, 2018: Microplastics in seawater and zooplankton from the Yellow Sea. *Environmental Pollution*, doi:10.1016/j.envpol.2018.07.014. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S026974911830784X> (Accessed July 10, 2018).

Sundt, P., P.-E. Schulze, and F. Syversen, 2014: Sources of microplastic-pollution to the marine environment. *Mepex for the Norwegian Environment Agency*,

Talvitie, J., A. Mikola, O. Setälä, M. Heinonen, and A. Koistinen, 2017: How well is microlitter purified from wastewater? – A detailed study on the stepwise removal of microlitter in a tertiary level wastewater treatment plant. *Water Research*, **109**, 164–172, doi:10.1016/j.watres.2016.11.046. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135416308971> (Accessed September 3, 2018).

Tamminga, M., E. Hengstmann, and E. K. Fischer, 2018: Microplastic analysis in the South Funen Archipelago, Baltic Sea, implementing manta trawling and bulk sampling. *Marine Pollution Bulletin*, **128**, 601–608, doi:10.1016/j.marpolbul.2018.01.066. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025326X18300791> (Accessed February 20, 2018).

Tanaka, K., H. Takada, R. Yamashita, K. Mizukawa, M.-a. Fukuwaka, and Y. Watanuki, 2013: Accumulation of plastic-derived chemicals in tissues of seabirds ingesting marine plastics. *Marine pollution bulletin*, **69**, 219–222.

Taylor, M. L., C. Gwinnett, L. F. Robinson, and L. C. Woodall, 2016: Plastic microfibre ingestion by deep-sea organisms. *Scientific Reports*, **6**, 33997, doi:10.1038/srep33997. <https://www.nature.com/articles/srep33997> (Accessed September 5, 2018).

Ter Halle, A., L. Jeanneau, M. Martignac, E. Jardé, B. Pedrono, L. Brach, and J. Gigault, 2017: Nanoplastic in the North Atlantic Subtropical Gyre. *Environmental Science & Technology*, **51**, 13689–13697, doi:10.1021/acs.est.7b03667. <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.7b03667> (Accessed August 10, 2018).

Teuten, E. L., S. J. Rowland, T. S. Galloway, and R. C. Thompson, 2007: Potential for Plastics to Transport Hydrophobic Contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 7759–7764, doi:10.1021/es071737s. <https://doi.org/10.1021/es071737s> (Accessed September 13, 2018).

Thiel, M., I. Hinojosa, L. Miranda, J. Pantoja, M. Rivadeneira, and N. Vásquez, 2013: Anthropogenic marine debris in the coastal environment: A multi-year comparison between coastal waters and local shores. *Marine Pollution Bulletin*, **71**, 307–316, doi:https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.01.005. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X13000076>.

Thompson, R. C., Y. Olsen, R. P Mitchell, A. Davis, S. Rowland, A. W G John, D.F. Mcgonigle, and A. Russell, 2004: Lost at Sea: Where Is All the Plastic? *Science*, **304**, 838–838, doi:10.1126/science.1094559. <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1094559> (Accessed October 5, 2015).

Thompson, R. C., 2015: Microplastics in the Marine Environment: Sources, Consequences and Solutions. *Marine Anthropogenic Litter*, M. Bergmann, L. Gutow, and M. Klages, Eds., Springer International Publishing, 185–200 [http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-16510-3\\_7](http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-16510-3_7) (Accessed March 13, 2017).

Topçu, E. N., A. M. Tonay, A. Dede, A. A. Öztürk, and B. Öztürk, 2013: Origin and abundance of marine litter along sandy beaches of the turkish western black sea coast. *Marine environmental research*, **85**, 21–28.

Tubau, X., M. Canals, G. Lastras, X. Rayo, J. Rivera, and D. Amblas, 2015: Marine litter on the floor of deep submarine canyons of the Northwestern Mediterranean Sea: The role of hydrodynamic processes. *Progress in Oceanography*, **134**, 379–403, doi:10.1016/j.pocean.2015.03.013. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079661115000543> (Accessed July 5, 2018).

Turner, A., and L. A. Holmes, 2015: Adsorption of trace metals by microplastic pellets in fresh water. *ENVIRONMENTAL CHEMISTRY*, **12**, 600–610, doi:10.1071/EN14143.

Turra, A., A. B. Manzano, R. J. S. Dias, M. M. Mahiques, L. Barbosa, D. Balthazar-Silva, and F. T. Moreira, 2014: Three-dimensional distribution of plastic pellets in sandy beaches: Shifting paradigms. *Scientific Reports*, **4**, doi:10.1038/srep04435. <http://www.nature.com/articles/srep04435> (Accessed December 8, 2015).

UNEP, 2005: *Marine litter: An analytical overview*.

UNEP, 2014: *Valuing plastics: Business case for measuring, managing and disclosing plastic use in the consumer goods industry*.

UNEP and GRID-Arendal, 2016: *Marine Litter Vital Graphics*.

UNEP/PAM, 2015: *Evaluation des déchets marins en méditerranée*.

Van Cauwenberghe, L., A. Vanreusel, J. Mees, and C. R. Janssen, 2013: Microplastic pollution in deep-sea sediments. *Environmental Pollution*, **182**, 495–499, doi:10.1016/j.envpol.2013.08.013. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749113004387> (Accessed October 2, 2015).

Van Cauwenberghe, L., Claessens, M., Vandegehuchte, M.B., Janssen, C.R., 2015: Microplastics are taken up by mussels (*Mytilus edulis*) and lugworms (*Arenicola marina*) living in natural habitats. *Environmental Pollution*, **199**, 10–17, doi:10.1016/j.envpol.2015.01.008. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S026974911500010X> (Accessed August 28, 2018).

Veiga, JM, D Fleet, S Kinsey, P Nilsson, T Vlachogianni, S Werner, F Galgani, RC Thompson, J Dagevos, et J Gago. « Identifying Sources of Marine Litter. MSFD GES TG Marine Litter Thematic Report; JRC Technical Report; EUR 28309 », 2016.

Vianello, A., A. Boldrin, P. Guerriero, V. Moschino, R. Rella, A. Sturaro, and L. Da Ros, 2013: Microplastic particles in sediments of Lagoon of Venice, Italy: First observations on occurrence, spatial patterns and identification. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **130**, 54–61, doi:10.1016/j.ecss.2013.03.022. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272771413001480> (Accessed November 26, 2015).

Vianello, A., L. Da Ros, A. Boldrin, T. Marceta, and V. Moschino, 2018: First evaluation of floating microplastics in the Northwestern Adriatic Sea. *Environmental Science and Pollution Research*, doi:10.1007/s11356-018-2812-6. <http://link.springer.com/10.1007/s11356-018-2812-6> (Accessed August 24, 2018).

Vlachogianni, T., C. Zeri, F. Ronchi, T. Fortibuoni, and A. (. Anastasopoulou, 2017: *Marine Litter Assessment in the Adriatic and Ionian Seas*.

Wagner, M. and Coauthors, 2014: Microplastics in freshwater ecosystems: What we know and what we need to know. *Environ Sci Eur*, **26**, 1–9, doi:10.1186/s12302-014-0012-7. <http://link.springer.com/article/10.1186/s12302-014-0012-7> (Accessed October 1, 2015).

Waller, C. L., H. J. Griffiths, C. M. Waluda, S. E. Thorpe, I. Loaiza, B. Moreno, C. O. Pachterres, and K. A. Hughes, 2017: Microplastics in the Antarctic marine system: An emerging area of research. *Science of The Total Environment*, **598**, 220–227, doi:10.1016/j.scitotenv.2017.03.283. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969717308148> (Accessed August 16, 2018).

Wang, W., A. W. Ndungu, Z. Li, and J. Wang, 2017: Microplastics pollution in inland freshwaters of China: A case study in urban surface waters of Wuhan, China. *Science of The Total Environment*, **575**, 1369–1374, doi:10.1016/j.scitotenv.2016.09.213. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S004896971632143X> (Accessed June 26, 2018).

Wang, Y.-X. and Coauthors, 2016: Phthalate exposure in association with serum hormone levels, sperm dna damage and spermatozoa apoptosis: A cross-sectional study in china. *Environmental research*, **150**, 557–565.

Watts, A. J., A. Porter, N. Hembrow, J. Sharpe, T. S. Galloway, and C. Lewis, 2017: Through the sands of time: Beach litter trends from nine cleaned north cornish beaches. *Environmental Pollution*, **228**, 416–424, doi:10.1016/j.envpol.2017.05.016. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749117303123> (Accessed June 8, 2017).

Welden, N. A., and P. R. Cowie, 2016: Environment and gut morphology influence microplastic retention in langoustine, *Nephrops norvegicus*. *Environmental Pollution*, **214**, 859–865, doi:10.1016/j.envpol.2016.03.067. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749116302494> (Accessed August 28, 2018).

Welden, N. A., B. Abylkhani, and L. M. Howarth, 2018: The effects of trophic transfer and environmental factors on microplastic uptake by plaice, *Pleuronectes platessa*, and spider crab, *Maja squinado*. *ENVIRONMENTAL POLLUTION*, **239**, 351–358, doi:10.1016/j.envpol.2018.03.110.

Wickham, H., 2017: *Scales: Scale functions for visualization*. <https://CRAN.R-project.org/package=scales>.

Woodall, L. C. and Coauthors, 2014: The deep sea is a major sink for microplastic debris. *Royal Society Open Science*, **1**, 140317, doi:10.1098/rsos.140317. <http://rsos.royalsocietypublishing.org/content/1/4/140317> (Accessed October 2, 2015).

Wright, S. L., R. C. Thompson, and T. S. Galloway, 2013: The physical impacts of microplastics on marine organisms: A review. *Environmental Pollution*, **178**, 483–492, doi:10.1016/j.envpol.2013.02.031. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749113001140> (Accessed September 5, 2018).

Xiao, N., 2017: *Ggsci: Scientific journal and sci-fi themed color palettes for 'ggplot2'*. <https://CRAN.R-project.org/package=ggsci>.

Yang, D., H. Shi, L. Li, J. Li, K. Jabeen, and P. Kolandhasamy, 2015: Microplastic pollution in table salts from China. *Environ. Sci. Technol.*, doi:10.1021/acs.est.5b03163. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.5b03163> (Accessed October 30, 2015).

Yu, X., S. Ladewig, S. Bao, C. A. Toline, S. Whitmire, and A. T. Chow, 2018: Occurrence and distribution of microplastics at selected coastal sites along the southeastern United States. *Science of The Total Environment*, **613–614**, 298–305, doi:10.1016/j.scitotenv.2017.09.100. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969717324427> (Accessed September 18, 2017).

Zettler, E. R., T. J. Mincer, and L. A. Amaral-Zettler, 2013: Life in the “plastisphere”: Microbial communities on plastic marine debris. *Environmental Science & Technology*, **47**, 7137–7146, doi:10.1021/es401288x. <https://doi.org/10.1021/es401288x>.

Zhang, H., Y.-Y. Kuo, A. C. Gerecke, and J. Wang, 2012: Co-Release of Hexabromocyclododecane (HBCD) and Nano- and Microparticles from Thermal Cutting of Polystyrene Foams. *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 10990–10996, doi:10.1021/es302559v. <https://doi.org/10.1021/es302559v> (Accessed September 5, 2018).

Zhang, K., W. Gong, J. Lv, X. Xiong, and C. Wu, 2015: Accumulation of floating microplastics behind the Three Gorges Dam. *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)*, **204**, 117–123, doi:10.1016/j.envpol.2015.04.023.

Zhang, L. and Coauthors, 2014: Phthalate esters (paes) in indoor pm10/pm2.5 and human exposure to paes via inhalation of indoor air in tianjin, china. *Atmospheric environment*, **85**, 139–146.

Zhao, J., W. Ran, J. Teng, Y. Liu, H. Liu, X. Yin, R. Cao, and Q. Wang, 2018: Microplastic pollution in sediments from the Bohai Sea and the Yellow Sea, China. *Science of The Total Environment*, **640–641**, 637–645, doi:10.1016/j.scitotenv.2018.05.346. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969718319995> (Accessed August 24, 2018).

Zobkov, M., and E. Esiukova, 2016: Microplastics in Baltic bottom sediments: Quantification procedures and first results. *Marine Pollution Bulletin*, doi:10.1016/j.marpolbul.2016.10.060. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025326X16308761> (Accessed January 4, 2017).

Zubris, K. A. V., and B. K. Richards, 2005: Synthetic fibers as an indicator of land application of sludge. *Environmental Pollution*, **138**, 201–211, doi:10.1016/j.envpol.2005.04.013. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749105002290> (Accessed July 20, 2017).



**Résumé :** Les déchets plastiques et les produits issus de leurs fragmentations (microplastiques ou « MP », <5mm) représentent une menace globale et persistante pour l'ensemble des écosystèmes marins, du fait de leur facilité d'ingestion par une grande diversité d'espèces marines. La mer Méditerranée, de part sa nature semi-fermée et son littoral anthropisé, est très impactée par cette pollution. Cette thèse a pour objectif de mieux comprendre l'origine et le devenir des MP en mer, et ce, par la mise en place d'une stratégie d'échantillonnage le long du continuum terre-mer, *i.e.* des sources continentales aux récepteurs marins finaux. Cette approche holistique a été appliquée à l'échelle locale du golfe du Lion (Nord-Ouest de la Méditerranée) à l'ensemble des compartiments côtiers. Les MP ont été retrouvés dans toutes les matrices étudiées (eau, sédiment, dépôt atmosphérique et tissus biologiques) dans des quantités très variables à la fois dans les compartiments et entre les compartiments. Aucune sélection qualitative (forme, taille, polymère et couleur) majeure ne semble s'opérer lors du transfert des MP d'un compartiment à l'autre, et la majorité des MP sont des fibres. Quantitativement, la concentration des MP varie à des échelles temporelles et spatiales très courtes (<1 heure et <1 kilomètre). Si aucune relation claire entre les concentrations en MP et les forçages environnementaux (*e.g.* précipitation, débit des fleuves, vents, etc.) n'a été observée, les événements de précipitation semblent influencer grandement les quantités de MP transférées entre les compartiments. En extrapolant nos résultats aux bassins-versants du golfe du Lion,  $30 \pm 20$  tonnes de MP se déposeraient via l'atmosphère sur les zones urbaines côtières et  $7 \pm 10$  tonnes de MP seraient transportées par les fleuves vers la Méditerranée, chaque année. L'extrapolation des quantités de MP dans les compartiments marins, semble indiquer que la surface de la mer et les plages ne sont que des compartiments transitoires (< 1 tonne), tandis que les sédiments et la colonne d'eau sont potentiellement plus impactés (jusqu'à 350 tonnes pour les sédiments). De nouvelles données sont nécessaires pour la colonne d'eau et les sédiments pour confirmer cette hypothèse, mais les résultats laissent penser qu'ils pourraient avoir un rôle majeur dans le stockage des MP.

**Mot-clefs :** *déchets marins, microplastiques, mer Méditerranée, Golfe du Lion, approche holistique, continuum terre – mer, transfert source – devenir, fleuves, sédiments, plages, colonne d'eau, poissons, fibres, fragments, polymères plastiques.*

**Abstract:** Anthropogenic litter, particularly plastic litter and their fragments (microplastics or “MPs”; < 5 mm) represent a highly pervasive and persistent global threat to marine ecosystems, as they can be ingested by a wide range of marine species. As a landlocked sea with a high population density, the Mediterranean Sea is highly exposed to marine litter pollution. This thesis aims to understand the origin and the future of marine MPs thanks to a holistic approach from terrestrial sources to marine sinks. This strategy was applied at the regional scale of the Gulf of Lion (Northwestern Mediterranean Sea) on all coastal compartments. MPs were observed in every studied matrices (water, sediment, atmospheric fallout) with a high variability within and between the different compartments. No significant qualitative trend seems to occur during the transfer of MPs between compartments and fibers were the most abundant shape found in samples. MP concentrations changed at a short spatial and temporal scale (< 1 hour and < 1 kilometer), overlaying other variabilities (*i.e.* seasonal or between sites). If no obvious relationship between external forcing (*e.g.* precipitations, river flow rates, winds) and MP concentrations was observed, rainfall events seemed to have an important impact on the amount of MPs transferred into the sea. Extrapolating our results to the whole Gulf of Lion watersheds,  $30 \pm 20$  tons of MPs would settle on urban areas and  $7 \pm 10$  tons would be supplied by rivers into the Mediterranean Sea every year. The extrapolation of MP quantities within marine environments seems to indicate that the sea surface and beaches are only transitory compartments (<1 ton) whereas sea floor and water column could be more impacted (up to 350 tons for marine sediment). New data on water column and marine sediments are needed to confirm this hypothesis, but those results suggest that both latter compartments could be major sinks for marine MPs.

**Key-words:** *marine litter, microplastics, Mediterranean Sea, Gulf of Lion, holistic strategy, source to sink, rivers, sediments, beaches, water column, fishes, fibers, fragments, plastic polymers.*