



Distribution et comportement de débris plastiques dans un sol agricole amendé en compost de déchets ménagers

Aurélie Wahl

► To cite this version:

Aurélie Wahl. Distribution et comportement de débris plastiques dans un sol agricole amendé en compost de déchets ménagers. Sciences de la Terre. Université de Rennes, 2022. Français. NNT : 2022REN1B031 . tel-04060684

HAL Id: tel-04060684

<https://theses.hal.science/tel-04060684>

Submitted on 6 Apr 2023

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.

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE RENNES 1

ECOLE DOCTORALE N° 600

Ecole doctorale Ecologie, Géosciences, Agronomie et Alimentation

Spécialité : Science de la Terre et de l'Environnement

Par

Aurélié WAHL

Distribution et comportement de débris plastiques dans un sol agricole amendé en compost de déchets ménagers

Thèse présentée et soutenue à Rennes, le 17 juin 2022

Unité de recherche : UMR 6118

Rapporteurs avant soutenance :

Bruno Tassin
Gaëtane Lespès

Directeur de recherche, LEESU, Ecole des Ponts Paris Tech.
Professeure, Université de Pau et des Pays de l'Adour

Composition du Jury :

Président : Johnny Gasperi

Directeur de recherche, Université Gustave Eiffel

Examineurs : Bruno Tassin
Gaëtane Lespès
Johnny Gasperi
Mikaël Kedzierski

Directeur de recherche, LEESU, Ecole des Ponts Paris Tech.
Professeure, Université de Pau et des Pays de l'Adour
Directeur de recherche, Université Gustave Eiffel
Maître de conférences, IRDL, Université Bretagne Sud

Dir. de thèse : Julien Gigault
Co-dir. de thèse : Mélanie Davranche

Chargé de recherche, CNRS, TAKUVIK, Université de Laval
Professeure, Géosciences Rennes, Université de Rennes 1

Invitées : Murielle Rabiller-Baudry
Guénola Peres
Isabelle Deportes

Professeure, Institut des Sciences Chimiques, Université de Rennes 1
Maîtresse de conférences, INRAE, Institut Agro Rennes-Angers
Ingénieure impacts sanitaires et écotoxicologiques de l'économie circulaire, ADEME

Remerciements

Cette thèse aura été une véritable aventure, avec ses hauts et ses bas, ses enseignements, des échanges, et de nombreuses rencontres. Cette thèse, avec toutes ses réussites et ses échecs, je la dois à toutes les personnes qui m'ont suivies d'avant, pendant, et rencontrées en chemin. Je tiens à remercier chaque personne qui l'a rendue possible, l'a embellie, et m'a permis d'arriver jusque-là.

Je tiens en premier lieu à remercier mes directeurs de thèse, Mélanie et Julien. Ces trois ans n'ont pas été un long fleuve tranquille, nous avons dû apprendre à travailler tous les trois, avec les caractères (pas faciles !) de chacun, et le résultat final n'est pas si mal ! Merci à vous de m'avoir fait confiance, de m'avoir guidée, montré ce qu'était la recherche, et partagé vos connaissances. Cela a été très enrichissant de travailler à vos côtés.

Merci aux membres de mon jury, d'avoir rapporté mon travail, pour vos retours si bienveillants et constructifs et pour les échanges vraiment enrichissants durant ma soutenance : Bruno Tassin, Gaëtane Lespes, Johnny Gasperi, Mikaël Kedzierski, Isabelle Deportes, Murielle Rabiller-Baudry et Guénola Peres.

Je remercie également les membres de mon CSI pour votre écoute et vos conseils, votre attention au bout déroulement de la thèse : Guénola Peres, Bruno Grassl et Kerry Gallagher.

Un grand merci à toutes les personnes avec qui j'ai travaillé et qui m'ont aidée dans la réalisation de ce travail :

Mes remerciements en premier lieu au personnel technique de mon laboratoire : Martine Bounhik-le Coz, Patrice Petitjean, David Vilbert, Lionel Dutruch, Yann Lepagnot. Mes remerciements tout particulièrement à Dominique Bavay (Super Dom) pour ta gentillesse, ta super bonne humeur constante, tes idées de génies à tout problème technique, ton aide si précieuse pour les manipes et tous mes problèmes d'ordi ! On a tous besoin d'un Super Dom comme toi ! A Maxime Pattier, un immense merci pour toute ton aide durant les derniers mois difficiles au labo et en salle blanche, où tu m'as sauvée la mise plus d'une fois de faire une boulette avec mes préparations, le micro-onde, a ri de mes galères successives sans jamais perdre ta bonne humeur (et m'a aidé à les rattraper surtout), et m'a encouragée tout du long. Tu as été un vent de fraîcheur et de légèreté !

Je tiens à remercier les chercheurs de mon équipe, pour les échanges scientifiques, les conseils, les idées, ou les simples conversations au détour d'un couloir : Anne-Catherine Pierson-Wickmann, Mathieu Pédrot, Rémi Marsac, Aline Dia, Charlotte Catrouillet. Mes remerciements tout particulièrement à toi Charlotte, pour nos discussions sans fin qui m'ont beaucoup apporté et rassurée. Tu as été une véritable guide, un soutien tant scientifique qu'émotionnel.

Mes remerciements également à tout le personnel administratif de Géosciences et de l'OSUR, à savoir Chantal Perot-Busnel, Géraldine Gourmil (Super GG), Isabelle Dubigeon, Catherine Bertin, Thierry Dumont, Alain-Hervé le Gall et Aline Le Merrer, pour leur super travail de soutien à nos recherches (trop peu reconnu !), leur gentillesse et disponibilité. Merci, de façon plus générale, à toutes les personnes de Géosciences et de l'OSUR pour les discussions, les sourires, les mots de soutien.

Merci également aux personnes de l'Agrocampus Ouest avec qui nous avons partagé le terrain plusieurs fois durant ma thèse. Mes remerciements tout particulièrement à Guénola Peres, je ne saurais t'exprimer toute ma gratitude pour ta gentillesse et ton attention. Ta présence et tes mots ont été vraiment précieux.

Merci à Murielle Rabiller-Baudry de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes pour notre belle collaboration pour l'étude des microplastiques en ATR-FTIR. Merci de m'avoir formée, fait confiance. J'ai vraiment apprécié travailler avec toi.

Mes remerciements également aux équipes de l'IPREM à Pau qui m'ont accueillie à plusieurs reprises pour mes expérimentations, m'ont conseillée, formée : Bruno Grassl, Hind El Hadri, Cloé Véclin, et Corentin Le Juge (pour les nombreuses heures tardives sur la pyro qui plante tout le temps !!).

Je tiens également à remercier l'école doctorale EGAAL, et tout particulièrement Anne-Joelle Chauvin et Annick Chauvin qui se montrent très présentes pour les doctorants, d'une bonne écoute et un soutien important. Merci pour tout !

Les résultats acquis durant cette thèse sont aussi le fruit du travail de stagiaires que j'ai pu encadrer, de près ou de loin : Manuel, Fabian, Candice, Marion, et surtout Imane. Je te dois beaucoup Imane, notamment pour les heures que tu as passé à trier les sols, trier les plastiques, au milieu de ta cuisine qui plus est (merci le covid !). Malgré ce travail vraiment pas dingue, tu as quand même souhaité retravailler avec moi, la folle !! Merci pour tout, t'encadrer m'a beaucoup apporté d'un point de vue professionnel, mais aussi personnel : tu es un véritable rayon de soleil. Merci pour ta douceur, tes attentions, tes folies et ta rigueur.

A special thanks to Denise Mitrano who took the time to discuss my doubts about research while she barely knew me, was very kind, understanding and of very good advice. I am grateful to know that people like you exist in research!

Outre le travail et les rencontres professionnelles, cette thèse a été une expérience incroyable que je referais mille fois grâce à tous les copains du labo avec qui j'ai partagé de super moments, que ce soit au labo, le midi (tarot & belotte), aux pauses café, à l'escalade, à la course à pied, aux soirées et sorties qu'on a faites ensemble. Plus que des amis, c'est une seconde famille que j'ai trouvée.

En premier lieu, merci à mes co-bureaux qui se sont succédés dans notre bureau-jungle. Elie, Anthony et Sen pour les plus anciens, qui m'ont transmis leurs conseils de « vieux doctorants ». Thank you Phoom for your kindness and constant smile! For sharing your culture, your good food (even if you tried to kill me with your "not too spicy for the french" meal!). Hope to meet you again, in Thailand maybe. "Voilaaaaa" ! Je suis tout particulièrement reconnaissante d'avoir eu mes deux acolytes des nanoplastiques, Alice & Flo ! Tellement chouette de pouvoir s'entraider, discuter de questions existentielles de vocabulaire, s'échanger des données, des idées pour nos différents papiers, des conseils, des contacts et j'en passe. Ça a été tellement enrichissant d'avoir deux autres personnes sur le même sujet, et vous m'avez tant apporté. Merci Alice pour ton soutien sans faille, ta bonne humeur, ta super motivation, ta force tranquille qui m'a toujours impressionnée (le bulldozer ...), ton engagement et ton amitié si précieuse. Merci pour la fabuleuse semaine de rédaction au château de Vigneux que nous ne sommes pas près d'oublier (on repart quand ?!). Tant d'amour pour toi ! Merci à toi Flo pour ton soutien dans les galères de pyro, ton aide immense sur la fin de mes manipes. Tu m'as tant rassurée et guidée, je ne sais pas si tu te rends compte le bien que tu m'as fait ! Et bien sûr, merci pour tes bières incroyables, tes blagues à deux balles, tes chansons farfelues et l'apprentissage de la belotte ! Je finirai par toi, Mara, la dernière arrivée dans notre bureau, qui a apporté tant de lumière, de douceur, de bonne humeur, de rigolade ... Moi qui te pensais plus jeune que moi (AHA !), tu m'as nourri de tes expériences, m'as rassurée plus d'une fois, m'a passionnée devant ton entrain, ta détermination et ta propre passion pour les sciences. Tu es brillante, incroyablement bienveillante, tu as été mon rayon de soleil, une source de motivation (« Come on brain, think of things, come on brain, be so smart ! ») et un modèle pour moi. Je ne saurai t'exprimer toute ma gratitude pour ta présence à mes côtés et ton soutien inconditionnel, toute mon affection. Je n'oublierai pas nos conversations au bureau (chaton, BT, papillon et toutes les autres), que de fous rires ! Hâte de te voir continuer à briller plus encore ma belle.

Un merci tout spécial à ma palourde, la mercu, ma Mathilde, ma première partenaire de vélo : pour avoir chanté à tue-tête de magnifiques chansons en traversant le Finistère, découvert le goût incroyable des boîtes de raviolis et de cassoulet froides, et surtout m'avoir ramassé sur ce bord de route... Même si tu ne

savais pas prononcer mon nom, ça a marqué le début d'une superbe amitié, l'une de mes plus jolies rencontres rennaises. J'aurais préféré que ça se fasse moins dans la douleur quand même ... Ma partenaire de potins, d'aventures, de balade en forêt (et de tiques !), de baignade à Saint-Malo, de randonnée, mon soutien des premières heures. Merci d'être là depuis le début et pour longtemps !

A special thanks to Muqet, who joined our team at the middle of the covid period, with who I directly connected. To our first coffee and all the following, the food and cultural exchanges, the singing, the drinks, the games, the travels, the language teaching (Mera naam Aurélie hay) and the infinite discussions without taboos. You've been such an amazing addition to my final year of PhD, reassuring me, guiding me and having so much fun. Everywhere you go, you spread good vibes and smiles, I am grateful to have such a friend!

Thomas, merci pour ton soutien dans la dure phase de rédaction, les heures très tardives ensemble au bureau, les pétages de câbles, la couleur à Vignieux, la course à pied du midi, le West Highland Way avec Mathilde et Diane (la meilleure team, la prochaine c'est bientôt ?!), les soirées jeux.

Merci à tous les autres copains du labo, Jess (ma voisine d'appartement, brève co-bureau, qui est partie trop vite au pays des kangourous), Rémi (celui dont nous sommes les palourdes, rémignon l'incroyable cuistot, le gars sûr et covoitureur du début, mon super copain qui me manque), Luc (la gentillesse et le calme incarné), Jan (that I tried to kill with the cream, boardgame partner and funiest guy !), Julien, Alex, Pierre, Camille, Jérôme, Sietske, Morgane, Tarik (acolyte des derniers moments de thèse !!), Ewan (à nos petits-déjeuners, nos balades, nos thés et nos longues discussions), Maxime (pour les conseils de fin de thèse et ta gentillesse, depuis bien avant la thèse), Lucas (le super représentant mais qui fait peur à tout le monde quand il saute à l'escalade), Nico C., Nico M. (mon associable préféré), Elias (mon beau' préféré, l'oreille attentive et l'ami sincère), Diane (à l'Ecosse, le WHW et Gollum, au dessin, la peinture bientôt, le rock, l'escalade, la course à pied), Etienne, Justine, Alex C., Merry, Baptiste (la course à pied, le TMB !), Quentin (toujours partant pour une bière !), Patricia (pour le thé et la couture), Rayane, Ronan (Aaaah le Vougot .. après le master, c'est toujours pastis, pétanque et ton incroyable sourire), Martin (on n'a toujours pas fait notre dimanche cuisine !), Kaisa (the one who tries to walk for miles with a wardrobe in her arms, the fine cook of cakes), Yasaman, Anne, Iwan, Shabina (the sweetest little sunshine), Fatima (la super cuisinière et pipelette de copine), Laura (et ce cher Buck), Manu, Bastien (celui qui arrive à peine mais qu'on a le sentiment de connaître depuis toujours), Alek (le mec pas super agréable qui n'aime pas la Bretagne mais avec un joli accent - soleil), Martin LM (gardien de certaines de mes plantes, à quand notre trip à vélo ?!), Aïcha. Merci aussi aux copains du labo à Pau : Maud, François, Cloé et tous les autres.

En dehors de la thèse, je tiens à remercier infiniment mes enseignants de Tours, qui m'ont transmis leur passion pour les Sciences de la Terre, la recherche, n'ont cessé de me suivre et de m'encourager.

Je remercie aussi infiniment mes super copines, sans qui je ne serais peut-être pas allé jusqu'au bout. A commencer par ma Camille, mon âme sœur. Les échanges de podcasts (on ne peut plus appeler ça des vocaux à ce stade), les appels interminables, les soirées farfelues et beaucoup trop drôle (si si le pouilly, « ti est méchante madame ») qui nous auront fait un bien fou pendant ces 3 années à se comprendre et se soutenir dans nos thèses respectives. Je te dois tant ... ! Je ne saurais exprimer combien je te suis reconnaissante et combien je t'aime. Un grand merci aussi à Mélinda, mon gars sûr, qui depuis le premier jour m'écoute sans jugement et réponds toujours présente, jusqu'à gérer tout pour ma soutenance (même les clefs de chez moi). Tu es une sœur pour moi (et pour mes parents aussi je crois), et tu m'as particulièrement aidé pendant cette thèse. Merci ma coupine !! Et enfin, mais non des moindres, ma Alex. On aura traversé les difficultés ensemble, et on aura réussi ensemble, au même moment, et ça c'était un cadeau. Je suis fière d'où nous sommes arrivées toutes les deux. Malgré la distance et notre travail acharné, on se soutient depuis le

lycée et ta présence à mes côtés m'a été indispensable. A nos appels qui durent toujours trop longtemps, nos fous rires incontrôlables, nos discordes, et tous les fabuleux moments à venir.

Merci à mon Jardi, toujours présent, mon Pompote, mon Francky, ma team cailloux, et Anthony pour les supers tuyaux de fin et après thèse (vivement la route du fromage et le weekend lyonnais !). Merci infiniment à mes colocs, qui m'auront bien changé les idées et supporté pendant 2 ans. Expérience incroyable de vivre avec vous, Adrien, Bryan, et surtout Cha et Bobo, cœur sur vous ! Merci aussi à Julien, le failli-être-coloc, pour les relectures avec ton œil avisé de journaliste.

Et surtout, surtout, toute ma gratitude à mes parents qui me soutiennent depuis toujours, croient en moi comme personne d'autre. Cette réussite, elle est vôtre. Vous m'avez donné toutes les chances d'arriver jusque-là, et je vous en suis tellement reconnaissante. Je sais la chance que j'ai d'avoir des parents comme vous. La fierté dans les yeux de mon papa aura été un carburant incroyable pour tenir dans les moments de doutes, et les mots toujours si justes de ma maman m'ont aidé à passer toutes les difficultés. Vous êtes mes premiers soutiens, mes premiers moteurs, ma plus grande source de motivation. Merci également à tous les frères et sœurs, et toute ma famille d'avoir cru en moi.

Sommaire

Liste des figures	III
Liste des tableaux.....	IV
Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Présentation du site d'étude et du contexte	19
1.1. Echantillonnage des sols.....	21
1.2. Caractérisation des sols.....	22
Chapitre 2 : Microplastiques : Caractérisation, distribution et état d'altération.....	26
2.1 Introduction	29
2.2 Materials and Methods.....	31
2.2.1 Site description and soil sampling	31
2.2.2 Microplastic extraction and sorting.....	31
2.2.3 Microplastic characterisation	32
2.3 Results and discussion.....	34
2.3.1 Microplastic composition, shape, and concentration.....	34
2.3.2 MPs distribution in the soil profile	36
2.3.3 Microplastic alteration.....	39
2.4 Environmental implications.....	43
2.5 Conclusion	44
Chapitre 3 : Du micro- aux nanoplastiques : première évidence.....	45
3.1 Introduction	48
3.2 Methods.....	50
3.2.1 Soil sampling and geochemical analysis.....	50
3.2.2 Nanoplastic water extraction experiments.....	50
3.2.3 Nanoplastics identification and characterization.....	51
3.3 Results and Discussion.....	51

3.3.1	Extraction and aggregation of the nanoparticle fraction.....	51
3.3.2	Are extracted nanoparticles, nanoplastics?	54
3.4	Environmental implications.....	58
Chapitre 4 :	Comportement et distribution des nanoplastiques	60
4.1	Introduction	63
4.2	Material and methods	64
4.2.1	Soil sampling.....	64
4.2.2	Nanoplastic extractions and identification	65
4.3	Results and discussion.....	66
4.4	Conclusion	69
Chapitre 5 :	Co-contamination métallique et plastiques.....	70
5.1	Introduction	73
5.2	Material and methods	75
5.2.1	Soil sampling and geochemical analysis.....	75
5.2.2	Water extractions.....	75
5.2.3	Trace elements loading of microplastics and soil-water extracts.....	75
5.2.4	Strontium (Sr) isotope ratio analysis.....	76
5.3	Results and discussion.....	77
5.3.1	Metal contamination and the potential to fingerprint plastic occurrence.....	77
5.3.2	Sr isotopes as a contamination tracer	81
5.4	Conclusion	86
Conclusion et perspectives.....		88
Conclusion		89
Perspectives.....		94
Références.....		99
Annexes		113

Liste des figures

Figure 1: Distributions de la durée de vie des plastiques suivant les secteurs industriels d'utilisation. Les courbes correspondent à des fonctions de distribution de probabilité log-normales.....	2
Figure 2: Sources et voies de transfert des déchets plastiques dans l'environnement	6
Figure 3: Nombre de publications obtenues sur Scopus avec pour mots clefs "microplastic*" ou "nanoplastic*" et « soil » ou « marine ».....	8
Figure 4: Sources et processus majeurs intervenant dans le devenir des débris plastiques dans les sols.....	12
Figure 5: Proposition de protocole standardisé d'étude des microplastiques dans les sols.	16
Figure 1.1: Site d'étude et localisation.....	20
Figure 1.2: Profil de sol de la parcelle contaminée. Les cercles mettent en évidence des débris plastiques.	21
Figure 1.3: Plan d'échantillonnage des sols.....	22
Figure 1.4: Comparaison des concentrations entre le sol contaminé (C) et témoin (T) pour le carbone et quelques éléments traces.....	24
Figure 2.1: Microplastics (MPs) extraction and sorting protocol.....	32
Figure 2.2: Total average MPs distribution through the soil profile.	36
Figure 2.3: SEM image of a plastic debris surface.....	37
Figure 2.4: MPs detailed distribution.....	38
Figure 2.5: Plastic films (in blue) entangled in ray-grass roots.....	38
Figure 2.6: Carbonyl Index according to the depth.....	41
Figure 3.1: Evolution of TOC, pH, and conductivity with extraction time.....	52
Figure 3.2: Fractograms (UV trace at 254 nm) of the soil water extracts at 6 h, 24 h and 72 h from the contaminated soil with respect to elution time.....	53
Figure 3.3 : Pyrograms of the 3 soil-water extracts at 6, 24 and 72 h.....	54
Figure 3.4: Comparison between bulk solutions and solutions fractionated by AF4.....	56
Figure 4.1: Polypropylene pyrograms, m/z 70.....	67
Figure 5.1: Difference of trace element concentrations between the amended and the reference soils for the 0-5, 15-20, and 30-35 cm soils depths.....	77
Figure 5.2: Concentration evolution of major and trace elements with the soil depth.....	79

Figure 5.3: Trace metal profiles in the <0.8 µm soil solutions. Soil solutions were extracted from the contaminated soil (C) and the reference one (T).	81
Figure 5.4: Sr and Ca concentrations in soils and soil solutions.....	82
Figure 5.5: Strontium isotope evolution within the soil profiles.	83
Figure 5.6: Variations in P concentrations with depth between the contaminated and the reference soil.....	84
Figure 5.7: Evolution of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios, Ca, Sr, and orthophosphate concentration in the colloidal fraction of the soil water extracts through soil depth.....	85
Figure 5.9: Evolution du TOC et du SUVA en fonction du pH pour le sol contaminé et le sol de référence.	96

Liste des tableaux

Table 1.1: Composition géochimique en éléments majeurs des sols contaminé (C) et témoin (T). ...	23
Table 1.2: Concentrations en certains éléments traces métalliques.....	24
Table 2.1: Concentration of each identified polymer.....	34
Table 2.2: Concentrations of microplastics from different agricultural soils.	35
Table 4.1: DOC and Tol/Sty ratios of the water extracts of the amended and reference soils for the 3 studied depths.....	66
Table 5.1: Estimating the metal inputs from the complete microplastic (2 - 5 mm) degradation.	79
Table 5.2: Differences in concentration between the amended and the reference soils.	80
Table 5.3: Comparison of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ between the measured and calculated values following Eq.1	84

Introduction générale

Les plastiques sont omniprésents dans notre quotidien et sont devenus des matériaux essentiels à de nombreux secteurs, tels que le médical, le bâtiment et la construction, le transport, l'électronique, le textile, ou l'agriculture. Le secteur de l'emballage détient cependant la première place, puisqu'il représente 42 % de la production totale (Geyer et al., 2017). Les plastiques doivent leur popularité au large éventail de propriétés qu'ils offrent, telles que leur durabilité, leur résistance à la chaleur, aux UV et aux produits chimiques, leur légèreté, leur souplesse ou au contraire leur rigidité, auxquelles s'ajoute leur faible coût de production (Andrady, 2003). Découverts au début du 20^e siècle, la production industrielle de plastiques débute dans les années 1950 et ne cesse de croître. De 2 millions de tonnes en 1950, leur production mondiale a atteint presque 370 millions de tonnes en 2019 (PlasticsEurope, 2021). Bien qu'ils aient été conçus pour leur durabilité, une part importante des plastiques a une durée d'utilisation inférieure à 1 an, ou de seulement quelques années (Figure 1). Cette forte production et faible durée d'utilisation engendrent une quantité considérable de déchets plastiques, estimée à 6,3 milliards de tonnes entre 1950 et 2015 (Geyer et al., 2017).

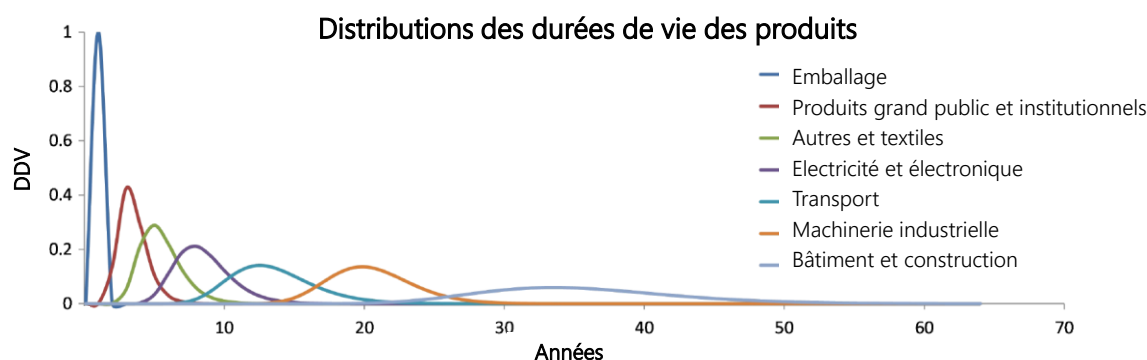


Figure 1: Distributions de la durée de vie des plastiques suivant les secteurs industriels d'utilisation. Les courbes correspondent à des fonctions de distribution de probabilité log-normales (de Geyer et al., 2017).

a) Plastique et déchets plastiques

Un plastique est un polymère, c'est-à-dire une longue chaîne de monomères carbonés obtenue par polymérisation. Les principaux polymères plastiques sont le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polychlorure de vinyle (PVC), le polyéthylène téréphtalate (PET), le polyuréthane (PUR), et le polystyrène (PS) (PlasticsEurope, 2019). Aux polymères de base sont incorporés des additifs afin d'améliorer leurs performances, leurs fonctionnalités et leur durabilité

(Hahladakis et al., 2018). Ces additifs sont des substances organiques et inorganiques qui peuvent être classées en quatre catégories (Hahladakis et al., 2018) :

- **Les charges** (carbonates de calcium, talc, argiles, ...) : elles sont ajoutées pour augmenter la masse et la densité, les propriétés de surface, les propriétés optiques ou encore la couleur du plastique. Elles permettent également de réduire le coût de fabrication des plastiques (Wypych, 2010). Elles représentent jusqu'à 50% de la masse du plastique ;
- **Les additifs fonctionnels** : Les plus importants sont les plastifiants qui représentent entre 10 et 70 % de la masse du plastique. Le PVC à lui seul utilise 80 % des plastifiants. Les plastifiants les plus couramment utilisés sont des phtalates. Ils permettent d'augmenter la flexibilité ou l'extensibilité du plastique, ainsi que faciliter sa manipulation lors de la fabrication. Les additifs fonctionnels comprennent aussi les retardateurs de flammes, les stabilisants, les antioxydants ou encore les solvants (Hahladakis et al., 2018), constitués de composés bromés, métaux et métalloïdes.
- **Les renforts** (fibres de verre, fibres de carbone) : Ils sont utilisés pour renforcer la résistance aux chocs. Ils représentent 15 à 30 % de la masse du plastique ;
- **Les colorants** : ce sont des colorants solubles ou des pigments organiques ou inorganiques. Ils représentent 0.001 à 5 % de la masse du plastique. Les plus utilisés sont le plomb (Pb), le cadmium (Cd), l'arsenic (As), le chrome (Cr) (Hahladakis et al., 2018).

Parmi l'ensemble des substances utilisées comme additifs, 144 ont été reconnues dangereuses (Stenmarck et al., 2017). Les phtalates sont reconnus comme étant des perturbateurs endocriniens (Bolgar et al., 2007; Okamoto et al., 2011). Les composés bromés, notamment les PBDE (polybromodiphényléthers), sont des polluants organiques persistants (Bolgar et al., 2007). Une grande quantité des métaux et métalloïdes sont également toxiques. Ces additifs sont généralement incorporés dans les plastiques par mélange et ne sont donc pas chimiquement liés au polymère (Bolgar et al., 2007).

Les déchets plastiques sont issus d'objets manufacturés. Ils sont libérés dans l'environnement soit par dégradation des objets manufacturés, et sont alors qualifiés de déchets plastiques secondaires, soit directement libérés sous forme de particules micro- ou nanométriques manufacturées, et sont alors qualifiés de débris plastiques primaires. Les 4 grandes classes de débris plastiques se distinguent par leurs tailles (Hartmann et al., 2019). Elles sont constituées, des macroplastiques dont la taille est > 1 cm, les mésoplastiques entre 10 mm et 1 cm, les microplastiques

(MPs) entre 1 μm et 10 mm, et enfin, les nanoplastiques (NPs) < 1 μm (Gigault et al., 2018). Les nanoplastiques se distinguent cependant des autres classes de débris plastiques en termes de comportement et de risques. Leur taille nanométrique leur confère, en effet, des propriétés physico-chimiques très différentes. Les nanoplastiques ont un comportement colloïdal, ils sont régis par des mouvements browniens et ne sédimentent pas. Leur surface spécifique plus grande que celle des microplastiques induit potentiellement une forte réactivité de surface (Gigault et al., 2018, 2021).

b) Rejets, accumulation et devenir dans l'environnement

Sur les 6,3 milliards de tonnes de déchets générés, 79 % sont estimés finir en décharge ou dans l'environnement (Geyer et al., 2017). Dès les années 1970, des scientifiques ont alerté les pouvoirs publics et la population sur la présence de plastiques sur les côtes, et dans le plancton (Carpenter et al., 1972; Carpenter and Smith Jr., 1972; Cundell, 1974). La mise en évidence de zones majeures d'accumulation de plastiques que représentent les gyres océaniques (Law et al., 2010; Lebreton et al., 2018) a définitivement contribué à la prise de conscience d'une contamination de l'environnement par les déchets plastiques.

Les déchets plastiques sont devenus ubiquistes, et ont été détectés dans tous les compartiments environnementaux (Figure 2; Barnes et al., 2009; Horton et al., 2017; Jambeck et al., 2015). Des plastiques ont été retrouvés dans les endroits les plus reculés de la planète tels que des hauts plateaux et lacs de montagne (Allen et al., 2019; Y. Zhang et al., 2019) ou aux Pôles (Bergmann et al., 2019; Materić et al., 2022a). Les particules plastiques sont transférées d'un compartiment à l'autre via les flux d'eaux et les dépôts atmosphériques (Allen et al., 2019; Bergmann et al., 2019; Dris et al., 2015; K. Liu et al., 2019; Y. Zhang et al., 2019). Des quantités variant de 29 à 280 particules m^{-2} jour⁻¹ ont été mesurées dans les dépôts atmosphériques parisiens (Dris et al., 2015). Ils sont également retrouvés dans un grand nombre d'organismes vivants marins ou terrestres (Moore, 2019; Rillig et al., 2019) ou même dans les organismes humains (Ragusa et al., 2021). Les océans ont cependant été le compartiment le plus étudié. Ils sont, en effet, le réceptacle final des déchets qui se concentrent dans les grands gyres océaniques, ou sédimentent sur le plancher océanique. Des concentrations de 71 particules de plastique kg^{-1} ont ainsi été mesurées dans les sédiments des fosses profondes du Pacifique (Peng et al., 2020). Une partie de ces plastiques est rejetée directement dans l'environnement marin par les activités de fret, les activités côtières, la pêche et l'aquaculture. Mais une large proportion provient des continents et sont transportés par les rivières jusqu'aux océans. En 2010, 4,8 à 12,7 millions de tonnes de déchets plastiques ont été estimés entrer dans les océans

par l'intermédiaire des continents (*Jambeck et al., 2015*). Les sources continentales de déchets plastiques sont nombreuses. L'agriculture, les décharges mal gérées, les rejets industriels sont les sources principales de déchets plastiques dans les sols (*Bläsing and Amelung, 2018; da Costa et al., 2017; de Souza Machado et al., 2018a*). Une grande quantité de déchets plastiques est également rejetée directement dans les rivières par les stations d'épuration (*Carr et al., 2016; Raju et al., 2018; Sol et al., 2020*). Ces débris plastiques sont issus des produits d'hygiène et de l'entretien des vêtements synthétiques. A titre d'exemple, *Mason et al. (2016)* ont estimé que 52 000 à 15 millions de microplastiques sont rejetés chaque jour par les effluents de 17 stations d'épuration aux États-Unis.

Les déchets plastiques sont donc présents dans l'ensemble de l'environnement et sont maintenant considérés comme des contaminants émergents persistants (*Worm et al., 2017*). Une fois libérés dans l'environnement, les déchets plastiques vont être dégradés. Les mécanismes de dégradation des plastiques sont complexes et font intervenir des processus physiques (abrasion mécanique, thermo-dégradation), chimiques (photo-dégradation, oxydation, hydrolyse) et biologiques (*Singh and Sharma, 2008; White and Turnbull, 1994; Zhang et al., 2021*). Ce vieillissement des plastiques modifie leurs propriétés physico-chimiques menant, notamment, à une réduction du poids moléculaire, à l'apparition de défauts dans leur structure et de fonctions de surface, augmentant ainsi leur réactivité de surface (*Luo et al., 2020; C. Wang et al., 2020*). La dégradation des plastiques dépend de chaque polymère, de leur densité, de leur taille et de leur sensibilité à la dégradation. Dans l'environnement, les plastiques sont souvent soumis à une combinaison de ces différents processus de dégradation. Dans les océans par exemple, où les mécanismes de dégradation sont les mieux décrits, la photo-thermo-oxydation dégrade et fragilise la surface des plastiques qui se fragmentent et libèrent de plus petites particules sous l'action de l'abrasion mécanique du sable ou des vagues (*Song et al., 2017*).

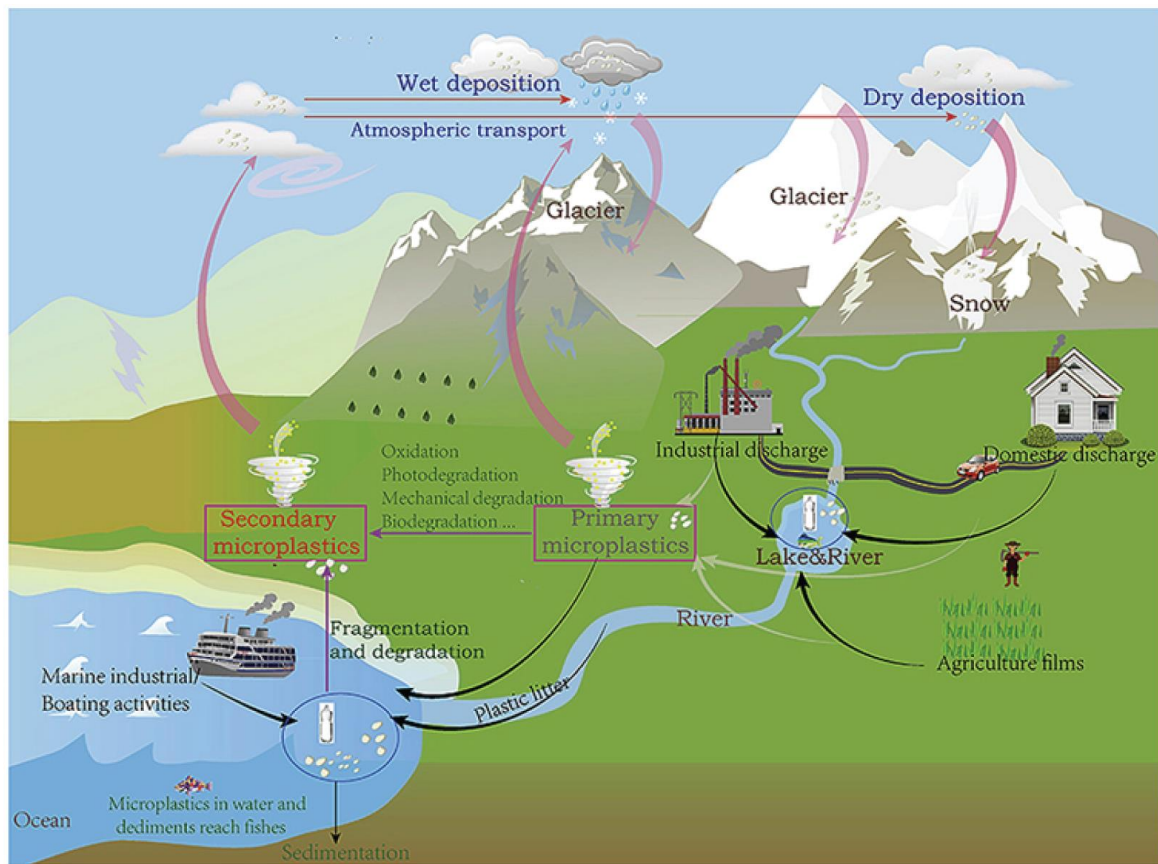


Figure 2: Sources et voies de transfert des déchets plastiques dans l'environnement (de Zhang et al., 2019).

c) Quels risques font peser les déchets plastiques sur l'environnement ?

Les macro/microplastiques et nanoplastiques ayant des comportements différents, ils ne font pas peser les mêmes risques sur l'environnement.

Pour commencer, les macro- et microplastiques peuvent avoir un impact physique sur la faune, notamment par enchevêtrement, strangulation, ou ingestion (Laist, 1987; Thompson, 2006). Ce sont des vecteurs de transfert d'espèces allochtones, dont certaines possiblement invasives (Barnes and Milner, 2005). Ces débris sont en effet colonisés par des espèces qui transitent avec eux au sein et entre compartiments environnementaux. La présence de biofilms à leur surface favorise l'ingestion des déchets par la faune et accroît la dissémination et la translocation de bactéries (e.g. *E. coli*), dans toute la chaîne alimentaire (Fabra et al., 2021). Fabra et al. (2021) parlent de « cheval de Troie ». Les débris plastiques ont également un impact physique sur les sols. Ils affectent leurs propriétés, telles que leur capacité de rétention d'eau ou leur densité (Wan et al., 2019), avec pour conséquence une perturbation de la croissance des plantes (Bosker et al., 2019; Qi et al., 2018). A ces impacts physiques, s'ajoutent des risques chimiques. La dégradation des plastiques induit la libération des additifs chimiques contenus dans leur structure (Hermabessiere et al., 2017; Kedzierski

et al., 2018; Nakashima *et al.*, 2012). Le PVC est particulièrement pointé du doigt lorsqu'il est question de la libération d'additifs au regard de la quantité de plastifiants qu'il contient (Atek and Belhaneche-Bensemra, 2005; Sullivan *et al.*, 2019; Sun *et al.*, 2022). Des polluants organiques (PCBs, bisphénols, antibiotiques) et inorganiques (métaux) peuvent également s'adsorber à la surface des débris plastiques (Davranche *et al.*, 2020; Godoy *et al.*, 2019; Hüffer *et al.*, 2019; Velzeboer *et al.*, 2014). Catrouillet *et al.* (2021) a montré notamment qu'une partie des métaux adsorbés à la surface des microplastiques altérés provenait de la libération des additifs métalliques initialement contenus dans les plastiques.

Les nanoplastiques, en raison de leur taille nanométrique sont potentiellement plus mobiles et plus facilement transférés le long des chaînes trophiques. Ils ont en effet la capacité de franchir les parois cellulaires (Bouwmeester *et al.*, 2015). De plus, leur réactivité de surface supérieure à celle des microplastiques augmente leur capacité d'adsorption des contaminants dans l'environnement (Besseling *et al.*, 2019). Une étude a montré que la présence de nanoplastiques augmente aussi la toxicité d'autres contaminants vis-à-vis d'organismes. C'est ce qu'ont notamment démontré Das *et al.* (2022) où la présence de nanoplastiques augmente la formation d'hétéro-agrégats avec le TiO₂. Ces hétéro-agrégats s'adsorbent à la surface des algues, endommagent leur membrane cellulaire ayant pour conséquence d'augmenter la perméabilité de la membrane pour le TiO₂. Bien que les nanoplastiques aient reçu une grande attention, notamment de la part des écotoxicologues, la plupart des études utilisent des modèles de nanoplastiques manufacturés sphériques, homogènes, monodisperses, peu fonctionnalisés et donc non représentatifs de l'hétérogénéité et de la complexité des nanoplastiques observés dans l'environnement (Arini *et al.*, 2022; Blancho *et al.*, 2021a; El Hadri *et al.*, 2020; Gigault *et al.*, 2021).

Il reste donc un long chemin à parcourir pour appréhender le réel impact et les risques liés aux micro- et nanoplastiques dans l'environnement (Mitrano, 2019). L'évaluation de l'impact des débris plastiques est d'autant plus importante que la majorité de ceux présents dans l'environnement est présente sous forme de micro- et nanoplastiques (van Sebille *et al.*, 2015).

d) Quid des sols

Les surfaces continentales, et tout particulièrement les sols, ont connu un intérêt tardif en comparaison des océans (**Figure 3**). En 2012, M.C Rillig pointait déjà la nécessité de s'intéresser à la pollution plastique dans les sols. Pourtant, dès 1995, Otake *et al.* (1995) avaient étudié l'état de dégradation de plastiques enfouis dans un sol depuis plusieurs décennies. Les plastiques sont

également utilisés comme indicateurs de l'épandage de boues de stations d'épuration (Habib et al., 1998; Zubris and Richards, 2005) et pour la définition des sols urbains (Rillig, 2012). Les impacts des microplastiques ont été étudiés, avant même que les premières quantifications de déchets plastiques aient été publiées en 2016 (Fuller and Gautam, 2016; Liu et al., 2018; Scheurer and Bigalke, 2018; Zhang and Liu, 2018). Quant aux nanoplastiques, ils n'ont été mis en évidence dans l'environnement que très récemment (Davranche et al., 2020; Materić et al., 2020, 2022a, 2022b; Ter Halle et al., 2017) mais jamais encore dans un sol. Très rapidement cependant, il est apparu que les continents constituaient la source principale des déchets dans les océans (Jambeck et al., 2015). Les rejets de déchets plastiques ont été estimés 4 à 23 fois supérieurs dans les sols par rapport aux océans (Horton et al., 2017).

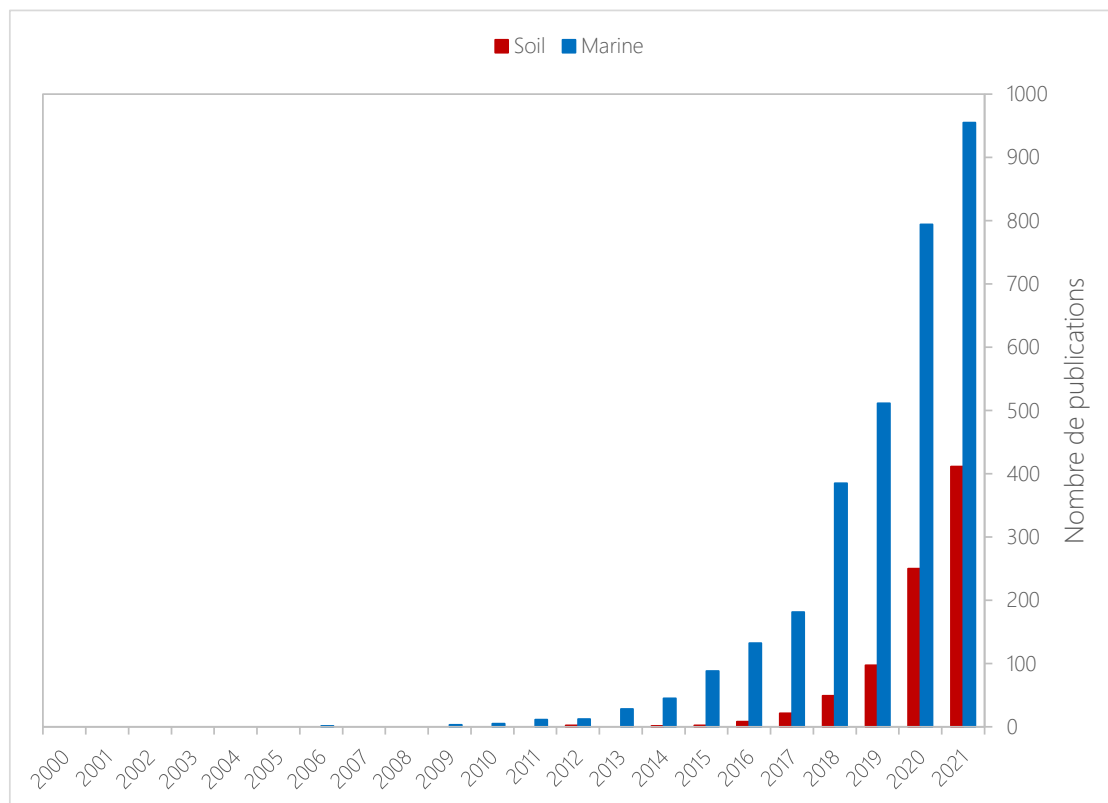


Figure 3: Nombre de publications obtenues sur Scopus avec pour mots clefs "microplastic*" ou "nanoplastic*" et « soil » ou « marine ».

Comment expliquer cet intérêt tardif ? Contrairement aux océans où l'accumulation de déchets plastiques est visible et a interpellé l'opinion publique, la pollution plastique dans les sols est invisible et pose un réel challenge analytique (He et al., 2018; Rillig, 2012). Le sol est, en effet, une matrice complexe et hétérogène, riche en matières minérales et organiques (Bläsing and Amelung, 2018). L'extraction des plastiques est compliquée, et nécessite des méthodes complexes et spécifiques à chaque polymère. La diversité de matières organiques dans les sols rend leur

identification délicate puisque les plastiques sont eux-mêmes carbonés. Pour toutes ces raisons, aucune méthode standardisée n'existe à ce jour.

Face à ces premières données, les surfaces continentales sont désormais prises en compte et le nombre d'études qui leur sont dédiées croît exponentiellement ces dernières années (**Figure 3**). Cependant, de nombreuses questions restent en suspens et la question de leur détection, et tout particulièrement de leur quantification, demeurent des verrous scientifiques majeurs.

e) Sources de plastiques dans les sols

La principale voie d'entrée des plastiques dans les sols est l'agriculture. L'utilisation de fertilisants organiques, tels que les boues de stations d'épuration (*Ng et al., 2018; Qi et al., 2018; Raju et al., 2018; Sol et al., 2020*) a été une des premières sources identifiées. Bien que les stations d'épuration soient de plus en plus performantes avec un taux d'abattement de 99 % du nombre de microplastiques, ceux-ci se concentrent dans les boues. Jusqu'à 1 090 MPs kg⁻¹ (*Carr et al., 2016*) et 45,5 mg kg⁻¹ de microplastiques ont été mesurés dans des boues de stations (*Corradini et al., 2019*). La moitié de ces boues étant utilisée à des fins agricoles, *Nizzetto et al. (2016)* ont estimé que 63 à 430.10³ et 44 à 300.10³ tonnes de microplastiques entrent chaque année dans les sols européens et nord-américains par cette voie. En outre, les performances des stations d'épuration sont très variables d'un pays à l'autre. L'épandage des boues participe donc fortement à l'accumulation de microplastiques dans les sols agricoles (*Crossman et al., 2020; van den Berg et al., 2020*). Le compost et autres digestats constituent d'autres types d'amendements riches en déchets plastiques (*Edo et al., 2022; Weithmann et al., 2018*). Leurs concentrations varient en fonction de l'origine des déchets et de la taille des débris considérés. Des concentrations de 20 à 2400 MPs kg⁻¹ ont ainsi été mesurées dans des sols amendés avec différents fertilisants organiques (*Gui et al., 2021; Weithmann et al., 2018*).

Une autre pratique très répandue est l'utilisation de films et paillis plastiques. Ils sont utilisés pour limiter la pousse d'adventices, et réduire l'utilisation de produits phytosanitaires et l'évaporation de l'eau (*Gao et al., 2019*). Mais ces films plastiques, élaborés à base de polyéthylène basse densité (LDPE), sont formulés pour se fragmenter lors de la croissance des plantes et sont donc difficilement récupérables. Ils sont souvent incorporés dans les sols en fin de culture lors du labour (*Steinmetz et al., 2016*). Les films plastiques sont particulièrement utilisés en Chine, qui peut compter jusqu'à 6 récoltes par an (*Zhang and Liu, 2018*). Leur utilisation a été multipliée par 5 entre 1991 et 2017, atteignant 14,7.10⁵ tonnes en 2017 (*Gao et al., 2019*). *Liu et al. (2018)* ont mesuré 78 ± 12 MPs kg⁻¹ de

sol dans des sols agricoles sous paillis plastiques autour de Shanghai. Une alternative a été développée via l'utilisation de films biodégradables qui permettent d'atteindre les mêmes bénéfices que leurs homologues plastiques, tout en étant conçus pour se dégrader complètement dans les sols (*Touchaleaume et al., 2016*). Cependant, suivant les conditions d'humidité et de température du sol, leur vitesse de biodégradation varie (*Beltrán-Sanahuja et al., 2021*). Les micro- et nanoparticules produites, avant leur dégradation complète, pourraient aussi impacter l'environnement et interpellent la communauté scientifique (*Sintim and Flury, 2017; Yu et al., 2021*).

Bien que moins répandue, l'irrigation à l'aide d'eaux usées non traitées constitue également une autre entrée de déchets plastiques dans les sols agricoles (*He et al., 2018*). *Bläsing and Amelung (2018)* ont estimé qu'entre 2.10^5 et $1,35.10^8$ MPs par saison de culture et par hectare entreraient dans les sols via l'irrigation. Avec le changement climatique, cette pratique pourrait s'intensifier (*Bläsing and Amelung, 2018*). Plus largement, 25 à 2067 MPs kg^{-1} de sol ont été mesurés dans différents terrains agricoles à travers la Chine (*Hu et al., 2022*). Ces données montrent indubitablement que les entrées de déchets plastiques dans les sols sont multiples.

L'agriculture n'est pas la seule voie d'entrée de plastiques dans les écosystèmes continentaux et les sols. La mise en décharge constitue l'une des principales options de fin de vie des plastiques. Or, des études ont montré la présence de microplastiques dans les lixiviats des décharges. *He et al. (2019)* ont analysé 12 lixiviats provenant de 6 décharges et tous contenaient des microplastiques à des concentrations variant de 0,42 à 24,58 MPs L^{-1} . Les sols industriels et urbains sont eux aussi contaminés ; 56 MPs kg^{-1} ont été mesurés dans des sols urbains et 39 MPs kg^{-1} dans des sols industriels (*Nematollahi et al., 2021*). Une autre source peu documentée mais significative est l'abrasion des pneus (*Knight et al., 2020; Sommer et al., 2018; Verschoor et al., 2016*). Les particules d'usure des pneus ont récemment été classées comme source de microplastiques par l'Agence norvégienne de l'environnement car composées de caoutchouc synthétique fabriqué à partir de polymères (*Sundt, 2018*). Les sols des plaines d'inondation sont également des réceptacles de débris plastiques provenant des rivières (*Scheurer and Bigalke, 2018; Weber and Opp, 2020*). *Scheurer and Bigalke (2018)* ont par exemple quantifié jusqu'à 55,5 mg kg^{-1} de microplastiques dans les sols de plaines d'inondation suisses.

A ces sources s'ajoutent de nombreux autres apports tels que les dépôts atmosphériques, les décharges illégales, les rejets accidentels, ou le ruissellement sur zones urbaines (*Bläsing and Amelung, 2018; He et al., 2018; Ee-Ling Ng et al., 2018*). Les sols, et plus particulièrement les sols agricoles, constituent donc un réservoir de débris plastiques conséquent.

f) Devenir des plastiques dans les sols

Une fois dans les sols, les débris peuvent être soumis à la dégradation (**Figure 4, 1**). Chaque polymère présente une sensibilité différente à l'altération dans les sols (*Scalenghe, 2018*). *Otake et al. (1995)* et *Sullivan et al. (2019)* ont montré que le PE était plus sensible à la dégradation que le PVC, et le PS (*Otake et al., 1995*). La biodégradation est la voie de dégradation la plus décrite dans les sols (*Huerta Lwanga et al., 2018; Janczak et al., 2020; Kumar et al., 2007; Kwak and An, 2021; Otake et al., 1995; M. Zhang et al., 2019*). Le taux d'humidité des sols et le pH sont des facteurs de contrôle de la dégradation des plastiques en régulant l'activité bactérienne (*Sullivan et al., 2019*). Le type de sol et la rhizosphère peuvent également influencer la dégradation en contrôlant le pH (*Janczak et al., 2020*). La dégradation dans les sols est cependant très lente, *Napper and Thompson (2019)* n'ont observé qu'une réduction de la contrainte de traction après 3 ans d'enfouissement et *Otake et al. (1995)* ont montré une dégradation variable suivant le polymère après 32 ans d'enfouissement. A cela, peuvent s'ajouter l'altération mécanique due au travail du sol et la thermo-photo-oxydation pour les plastiques en surface (*Ng et al., 2018*).

Dans les sols, la mobilité des plastiques (**Figure 4, 2**) est gouvernée par des paramètres intrinsèques aux plastiques et des paramètres externes. Les premiers paramètres de contrôle intrinsèques sont la taille et la forme. Plus ils sont petits, plus ils sont transportés facilement dans la porosité du sol (*Gao et al., 2021; O'Connor et al., 2019; Zhang et al., 2022a*). Les fibres et les films sont plus mobiles que les particules (*Zhang et al., 2022a*). La forme est d'ailleurs un paramètre plus déterminant que la taille, la concentration ou la composition pour les nanoplastiques, pour qui, une forme asymétrique et irrégulière favorise leur rétention dans les sols (*Pradel et al., 2020*). La charge de surface a également été identifiée comme un paramètre de contrôle décisif (*Gao et al., 2021; Yan et al., 2020*). Elle conditionne leur hydrophobicité et leur aptitude à l'hétéro-agrégation avec les particules du sol.

Plusieurs paramètres externes interviennent également dans le transport des micro- et nanoplastiques, à commencer par les propriétés du sol, telle que la présence de matière organique. Elle améliore la mobilité des micro- et nanoplastiques (*Gao et al., 2021; Pradel et al., 2021; Yan et al., 2020*). En effet, *Yan et al. (2020)* ont montré que des microplastiques enrobés de matière organique ont un potentiel zeta plus fort et une distance de transport vertical plus importante que des microplastiques sans matière organique. De la même façon, la matière organique, et plus particulièrement les acides humiques, maintiennent les nanoplastiques en suspension par répulsion électrostatique et stérique (*Pradel et al., 2021*). La teneur en oxydes de fer et d'aluminium, le pH et

la force ionique contrôlent aussi la mobilité des nanoplastiques. *Wu et al. (2020)* ont observé que leur mobilité chute avec l'augmentation de la concentration en oxydes, de la force ionique, et aux pH plus acides.

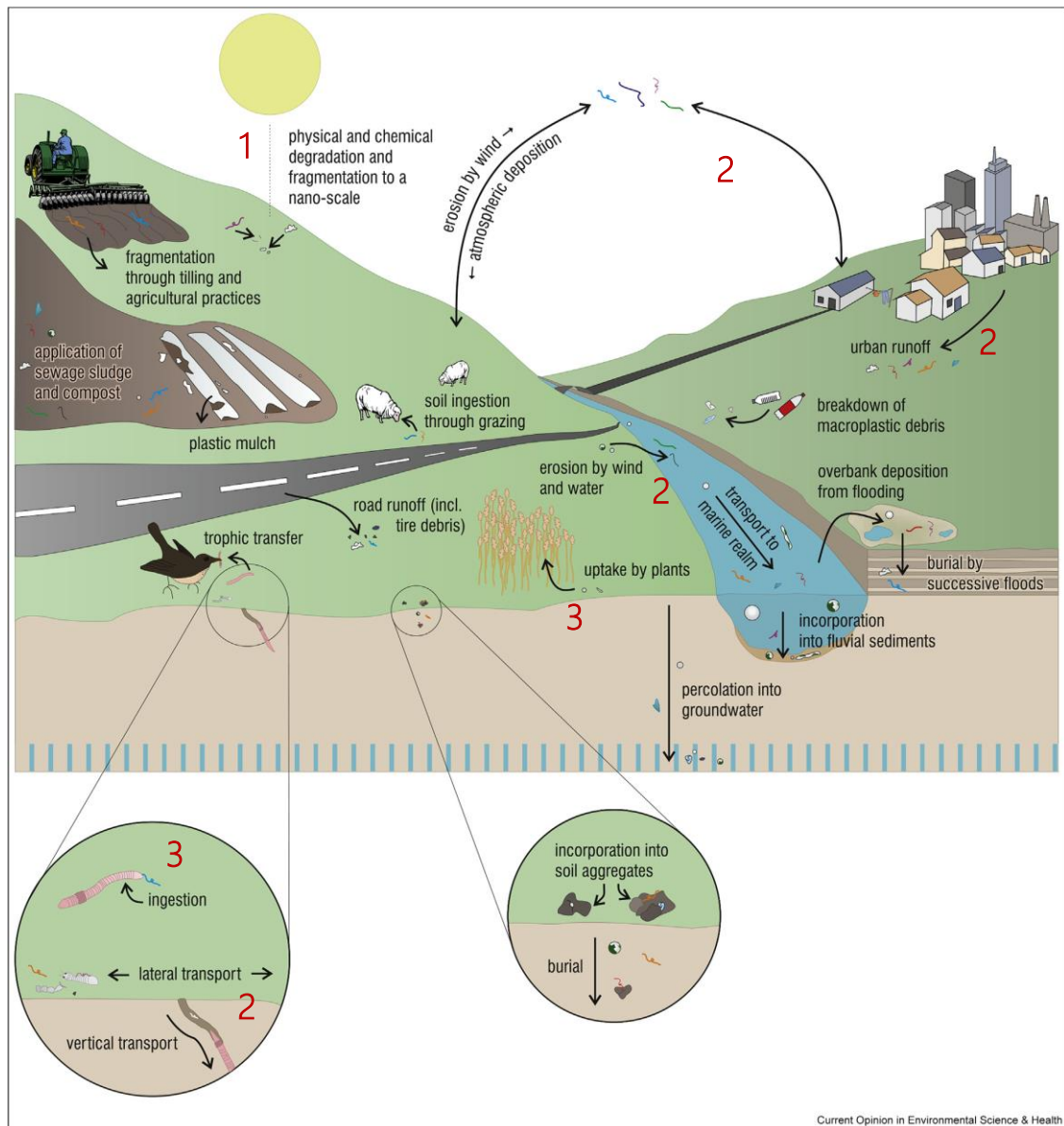


Figure 4: Sources et processus majeurs intervenant dans le devenir des débris plastiques dans les sols (de Hurley and Nizzetto, 2018)

Outre les propriétés du sol, *O'Connor et al. (2019)* et *Gao et al. (2021)* ont montré l'influence positive de l'alternance de cycles d'humidité/sécheresse sur leur transport vertical. L'intensité des précipitations influence aussi leur transport vertical et horizontal dans le sol, ainsi que leur transport en surface par ruissellement (*N. Han et al., 2022; Zhang et al., 2022a*). Les débris plastiques peuvent également être transportés par érosion éolienne (*Rezaei et al., 2019*). Enfin, ils peuvent être intégrés

au sol et transportés verticalement par le travail aratoire en contexte agricole, et par la faune du sol de façon plus générale. Plusieurs études ont en effet montré que les lombriciens véhiculent les micro- et nanoplastiques par attachement à leur corps et ingestion puis déjection (Heinze et al., 2021; Huerta Lwanga et al., 2017; Rillig et al., 2017). Les plastiques sont accumulés sur les parois des galeries des lombriciens et peuvent alors être emportés par les flux d'eau préférentiels que créent ces galeries (Yu et al., 2019). Leur transport par des collemboles a également été mis en évidence (Maaß et al., 2017). La majorité de ces études ont cependant été réalisées en laboratoire, et en utilisant des nanoparticules de polymères modèles. Seuls Cattle et al. (2020) ont étudié la distribution verticale de microplastiques in-situ dans un sol, et aucune étude n'existe sur celle des nanoplastiques dans les mêmes conditions.

Enfin, les plastiques interagissent également avec les constituants du sol (Figure 4, 3). L'ingestion des débris plastiques par la faune du sol peut s'accompagner d'une dégradation dans le tube digestif des organismes via les bactéries de leur flore intestinale et mener à la formation de nanoplastiques (Huerta Lwanga et al., 2018; Kwak and An, 2021). Les déchets plastiques servent également d'habitat pour des communautés bactériennes (Zhang et al., 2019). Enfin, les micro- et nanoplastiques s'hétéro-agrègent avec les constituants organiques et minéraux du sol. Ils sont alors intégrés dans les agrégats (Zhang and Liu, 2018) et stabilisés dans les sols.

g) Sol, composte et plastiques

Le compostage des déchets organiques est une pratique dont les bénéfices sont largement reconnus. Il a permis de répondre à la problématique de stockage des produits résiduels organiques et de réduire la quantité de déchets incinérés (Sikora, 1998; Stan et al., 2009). Il permet également d'éliminer les agents pathogènes dans les déchets organiques en raison de la hausse de la température durant le processus de compostage (Sikora, 1998). L'épandage de compost améliore la stabilité des sols, leur productivité et leurs propriétés physico-chimiques, notamment par l'apport de nutriments et de matière organique (Roghanian et al., 2012; Stan et al., 2009; Weber et al., 2007). Bresson et al. (2001) ont montré une réduction de la dégradation de la structure de la surface des sols et donc de l'érosion des sols. Weber et al. (2007) ont observé une amélioration de la porosité accompagnée d'une meilleure capacité de rétention d'eau.

Le recours au compostage des déchets organiques, provenant notamment des déchets ménagers ou industriels, a ainsi été plébiscité dès les années 1990. Des normes ont été instaurées pour limiter la quantité de débris plastiques résiduels. En France, par exemple, les films et polystyrène

expansé > 5 mm, ainsi que tout autre plastique > 5 mm, ne doivent pas excéder 0,3 % et 0,8 % de la matière sèche (NF U44-051). Mais aucune norme n'a été produite pour les débris < 5 mm. Par conséquent, des études ont récemment relevé la présence de débris plastiques en quantités variables dans les compostes (Braun et al., 2021; Edo et al., 2022; Gui et al., 2021; Scopetani et al., 2022; Vithanage et al., 2021; Watteau et al., 2018a; Weithmann et al., 2018). Vithanage et al. (2021) ont recensés dans la littérature des concentrations dans des composts variant de 10 à 2 800 MPs kg⁻¹ de matière sèche, tandis que Edo et al. (2022) en ont mesuré entre 5.10³ et 20.10³ MPs kg⁻¹ MS. Ces débris plastiques sont majoritairement des microplastiques, constitués de fibres et de fragments, dont 85 à 90 % sont < 2 mm (Edo et al., 2022; Watteau et al., 2018a).

En 2008, 18 millions de tonnes de compost ont été utilisées en agriculture et horticulture (ARCADIS, 2010). Le compostage participe donc fortement aux entrées de plastiques dans les sols. Et pourtant, à ce jour, seulement deux études se sont intéressées aux plastiques issus de ces composts dans les sols (Cattle et al., 2020; Watteau et al., 2018a). Tandis que Watteau et al. (2018) ont mis en exergue la présence de plastiques dans un sol amendé en compost, Cattle et al. (2020) ont étudié leur distribution verticale dans une expérience in-situ. Celle-ci s'est restreinte à la profondeur de travail du sol. Mais, à notre connaissance, aucune information existe quant à la composition de ces plastiques, ou leur état d'altération.

Le compostage affecte-t-il les plastiques ? Durant la phase thermophile du compostage, les conditions de température et d'humidité vont stimuler l'activité bactérienne entraînant la dégradation des plastiques (Chen et al., 2020; Sun et al., 2021). Les performances de la dégradation varient suivant les communautés bactériennes impliquées et les propriétés du polymère (Mercier et al., 2017). Sun et al. (2021) et Chen et al. (2020) ont ainsi observé une diminution de l'abondance en microplastiques après compostage tandis que Gui et al. (2021) ont montré une augmentation du nombre de microplastiques à chaque étape du processus de compostage. Le PVC étant peu affecté par la biodégradation, il s'altère légèrement et se fragmente tandis qu'une dégradation complète a pu être observée pour le PE, PP et PS (Chen et al., 2020; Sun et al., 2021). Cette différence peut s'expliquer notamment par la libération des plastifiants du PVC, qui affectent les communautés bactériennes (Scalenghe, 2018; Sun et al., 2021). Enfin, Xing et al. (2022) ont montré que lors du compostage, la biodégradation s'accompagne également d'une dégradation abiotique radicalaire par la production de radicaux libres.

h) Méthodes analytiques pour l'étude des plastiques dans les sols

Pour les macro- et microplastiques, un grand nombre de méthodes ont été développées (*Bläsing and Amelung, 2018; He et al., 2018; Pinto da Costa et al., 2019; Thomas et al., 2020*). Les protocoles proposés comprennent plusieurs étapes : d'extraction des particules de la matrice, de purification nécessaire à l'analyse des polymères, de comptage et enfin d'identification. L'extraction peut être réalisée manuellement, ou par séparation par densité en utilisant des solutions à forte densité (e.g., NaCl, CaCl₂, NaI) ou encore par pression des fluides. La purification a pour objectif d'éliminer les matières organiques présentes à la surface des débris plastiques et qui perturbent ou empêchent l'analyse des plastiques eux-mêmes carbonés. Elles sont pour la plupart basées sur la solubilisation (NaOH) ou l'oxydation (H₂O₂, UV, réaction de Fenton) des résidus organiques. L'analyse des polymères repose sur la spectroscopie infra-rouge et raman, parfois couplée à la microscopie qui permet le comptage du nombre de particules et leur identification. La spectrométrie de masse couplée à la thermogravimétrie (TGA), la chromatographie gazeuse (GC) ou encore l'extraction thermique (TED) sont également utilisées. Il n'existe cependant à l'heure actuelle aucune méthode standardisée et la diversité des méthodes proposées rend la comparaison des données difficile, voire impossible dans certains cas.

A l'issue d'une revue des différents protocoles développés, *Thomas et al. (2020)* ont proposé la démarche analytique suivante comme première étape à un futur protocole standard (**Figure 5**). Pour les fractions > 5 mm, l'extraction est réalisée par tri manuel tandis que les agrégats doivent être dispersés pour les fractions < 5 mm. Si la matrice est organique, la digestion de la matière organique par réaction de fenton est réalisée avant la séparation par densité. Le protocole est inversé si la matrice est inorganique. L'analyse des plastiques est ensuite réalisée via la pyrolyse couplée à la GC-MS ou TED-GC-MS et par spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (NMR). Le nombre de particules est déterminé par l'infra-rouge (FTIR) ou Raman.

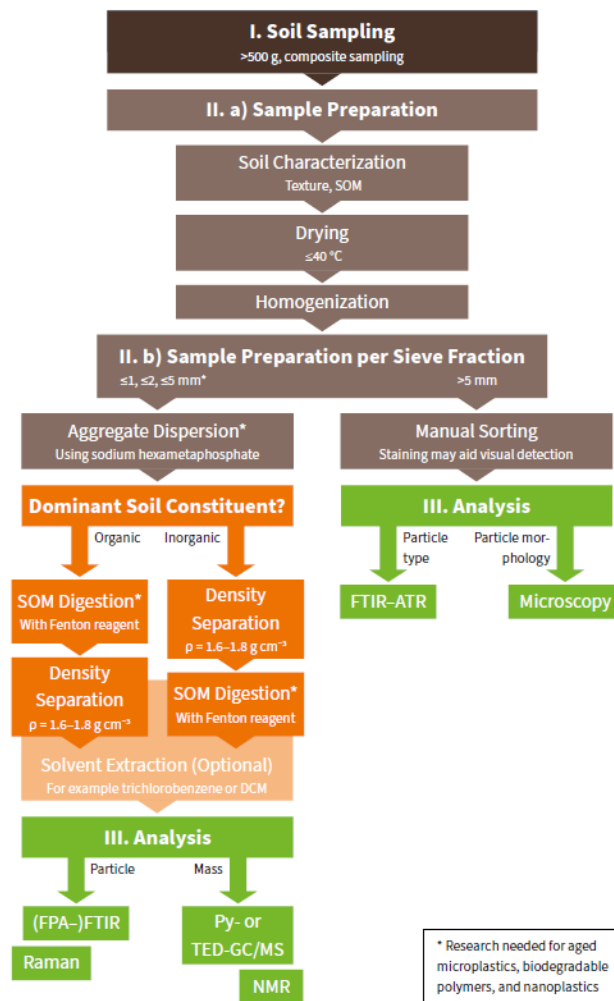


Figure 5: Proposition de protocole standardisé d'étude des microplastiques dans les sols. (de Thomas et al., 2020).

Dans les sols, aucune méthode n'existait jusqu'alors. L'extraction et la détection des nanoplastiques dans les matrices environnementales est plus complexe et il n'existe à l'heure actuelle aucune méthode de quantification. Les principaux verrous sont :

- **Leur taille nanométrique** qui fait de leur extraction et de leur identification un vrai défi (Nguyen et al., 2019). Les techniques classiques de séparation par densité, par filtration, ne peuvent s'appliquer. Leur signal est plus complexe à détecter et se trouve en dessous des limites de détection pour la spectrométrie par exemple (Jakubowicz et al., 2021).
- **Leur hétéro-agrégation avec les matières organiques ou inorganiques** présentent dans les matrices environnementales (Gigault et al., 2018) qui limitent fortement les taux d'extraction et leur identification.
- **Leur composition carbonée.** La matière organique de la matrice interfère donc dans leur détection (Blanco et al., 2021a; Gigault et al., 2021). Une étape de dégradation de la matière

organique est donc nécessaire, mais elle doit cependant conserver l'intégrité des nanoplastiques (Blanco *et al.*, 2021a; Nguyen *et al.*, 2019).

Des développements analytiques ont cependant permis d'outrepasser ces verrous dans certaines autres matrices environnementales, comme résumé par Cai *et al.* (2021). Pour l'extraction et la séparation des nanoplastiques, Davranche *et al.* (2020) ont réalisé une extraction à l'eau sur des sables, puis ont filtré leurs solutions par membrane. Pour des échantillons d'eau de mer ou de neige, la préparation des échantillons a uniquement nécessité une filtration, soit par membrane soit par ultrafiltration (Materić *et al.*, 2020, 2022b; Ter Halle *et al.*, 2017a). Pour des aérosols atmosphériques, Xu *et al.* (2020) ont réalisé au préalable une digestion de la matière organique par H₂O₂ puis filtré leurs solutions par membrane. Les nanoplastiques ont ensuite été identifiés par spectrométrie de masse couplée soit à de la pyrolyse (Davranche *et al.*, 2020; Ter Halle *et al.*, 2017), soit à de la désorption thermique (Materić *et al.*, 2020, 2022b), ou par spectroscopie Raman (Xu *et al.*, 2020).

i) Objectifs de la thèse

Dans ce contexte, l'ambition de ce travail de thèse a été de fournir des premiers éléments de connaissance sur la dynamique des micro- et nanoplastiques dans le sol. En se basant sur l'étude d'un site au contexte singulier, les objectifs suivants ont été définis :

- Identifier et caractériser les micro- et nanoplastiques dans le sol ;
- Etudier leur comportement dans la colonne de sol ;
- Tracer les sources et le devenir des plastiques.

Organisation de ce manuscrit

Pour répondre à ces objectifs, ce manuscrit est structuré en cinq chapitres :

Le premier chapitre présente le site d'étude et son historique, le protocole de prélèvement des échantillons et les caractéristiques géochimiques du sol ;

Le deuxième chapitre présente la première étude menée sur les microplastiques prélevés dans le sol amendé en déchets ménagers. Le but de cette partie est de déterminer la distribution des microplastiques dans le sol et de les caractériser en termes de composition et d'état de surface. Des analyses par ATR-FTIR ont été réalisées et l'étude des spectres obtenus, associée au calcul de l'indice carbonyle, ont permis de définir l'état d'altération de ces débris plastiques. *Ce chapitre correspond à un article en préparation ;*

Le troisième chapitre présente une méthode développée pour extraire et caractériser les nanoplastiques dans un sol. L'extraction consiste en une extraction à l'eau afin d'obtenir la fraction facilement mobilisable du sol. La méthode d'identification et de caractérisation repose sur une séparation des colloïdes par taille (A4F-UV-SLS) couplée à de la spectroscopie de masse (Py-GC/MS) pour l'identification des polymères. Il s'agit de la première méthode développée pour mettre en évidence des nanoplastiques dans un sol. *Ce chapitre correspond à un article publié dans Chemosphere ;*

Le quatrième chapitre fait suite au développement de la méthode d'identification des nanoplastiques dans les sols en étudiant leur présence ou absence le long du profil de sol. La méthode a été adaptée d'après les travaux de *Blanco et al., (2021b)* afin de déterminer la présence de deux polymères en particulier en s'affranchissant de l'étape de fractionnement. Les différences de comportement entre micro- et nanoplastiques peuvent ainsi être discutées. *Ce chapitre correspond à un article en préparation ;*

Le cinquième chapitre présente une étude menée afin de déterminer d'une part la participation des plastiques dans la contamination en métaux identifiée dans le sol amendé en compost. Et d'autre part, de tester le potentiel des métaux à tracer la présence des nanoplastiques par l'utilisation de l'isotopie. Des analyses élémentaires et isotopiques ont ainsi été réalisées à la fois sur les sols, les microplastiques et les solutions de sols. *Ce chapitre correspond à un article en préparation.*

Ce manuscrit se termine par une conclusion générale et les perspectives de ce travail de doctorat.

Chapitre 1 :

Présentation du site d'étude et du contexte

L'ensemble des travaux menés dans cette thèse de doctorat est basé sur un site d'étude composé de parcelles agricoles, localisées dans la commune de Cléry-Saint-André, dans le Loiret (Région Centre, France) (Figure 1.1. A).

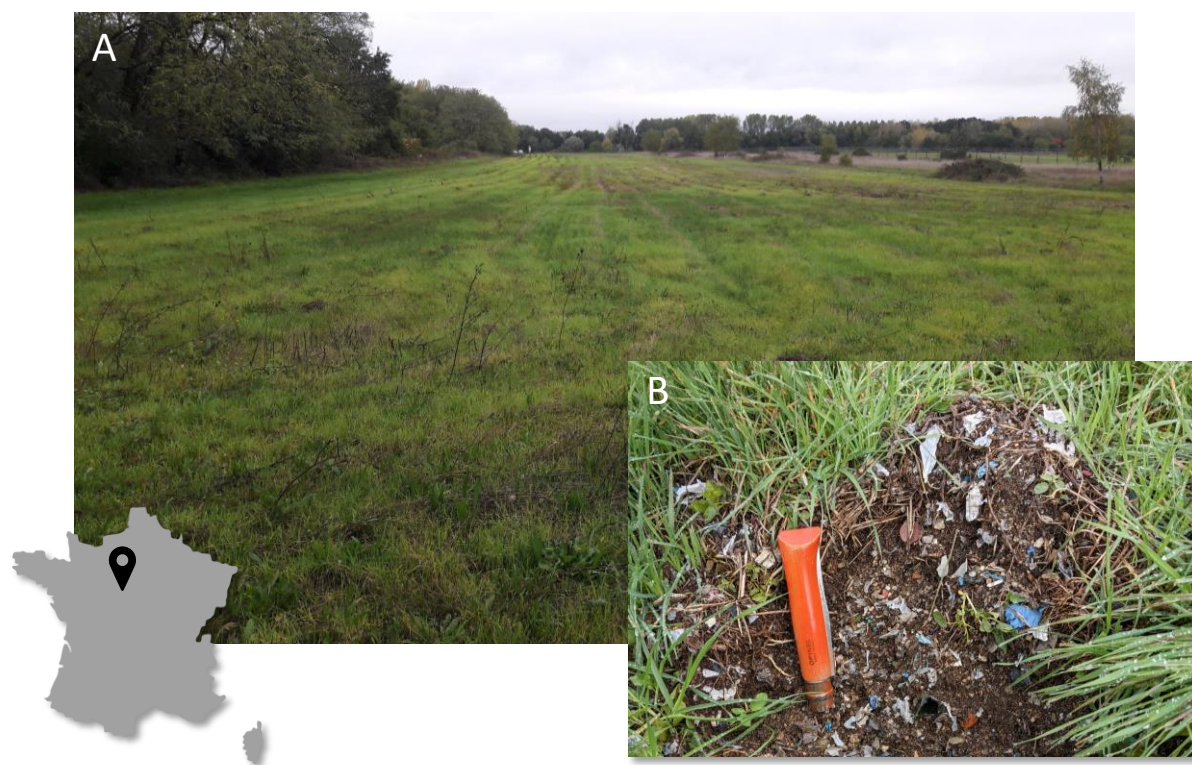


Figure 1.1: Site d'étude et localisation. En A, une prise de vue du site d'étude depuis la parcelle contaminée, la parcelle témoin étant visible sur la droite ; en B, une photographie de la surface de la parcelle contaminée montrant une grande quantité de débris de déchets plastiques.

Ce site a été choisi pour son contexte historique singulier. La parcelle d'intérêt présente en effet une importante contamination en débris plastiques clairement visible en surface (Figure 1.1. B). Cette contamination date des années 90 suite à l'épandage de compost de déchets ménagers. La gestion des déchets ménagers par compostage permet de répondre à l'augmentation croissante du nombre de déchets tout en réduisant leur taux d'incinération et en apportant des nutriments aux sols (Stan et al., 2009). Cependant, peu de règles encadraient alors cette pratique dans les années 1990, notamment sur le tri des déchets avant broyage et compostage. Les premières normes et réglementations ont été publiées en France en 2006 (NF U 44-051). Ce manque de réglementation explique la présence de nombreux déchets plastiques et de verre dans la parcelle d'étude. Ce compost, épandus en 1990, a été mélangé au sol par un labour profond à la charrue de 30 à 40 cm. Des débris plastiques sont ainsi également visibles dans la colonne de sol sur les 30 premiers cm (Figure 1.2).



Figure 1.2: Profil de sol de la parcelle contaminée. Les cercles mettent en évidence des débris plastiques.

La parcelle agricole a ensuite été cultivée en rotation de seigle et de tournesol jusqu'en 2005, et labourée tous les ans. Une herse rotative était également utilisée lors des semis, dont la profondeur de travail est de 15 cm environ. Des apports de chaux ont été réalisés tous les ans à hauteur de 300 à 350 kg ha⁻¹, ainsi que d'engrais minéraux N-P-K (azote, phosphore et potassium) de l'ordre de 100 kg ha⁻¹. Depuis 2005, la parcelle est laissée en prairie de ray-grass pour la production de foin.

Une parcelle juxtaposée à la parcelle contaminée a été utilisée comme témoin. Sa proximité géographique permet d'assurer une continuité du sol. Son historique parcellaire n'est cependant pas connu, elle est actuellement en jachère.

1.1. Échantillonnage des sols

Les sols ont été échantillonnés en novembre 2019. La parcelle contaminée (C), ainsi que la parcelle non-contaminée, faisant office de témoin (T), ont été échantillonnées selon le plan d'échantillonnage suivant (Figure 1.3). Trois zones de prélèvement ont été définies par parcelle afin d'obtenir des échantillons représentatifs de l'ensemble de chaque parcelle. Au sein de chaque zone, 8 sondages ont été réalisés à la tarière sur 60 cm de profondeur. Cette profondeur ne correspond pas à la profondeur du sol mais a été choisie pour répondre aux besoins de cette étude. Ce choix a été guidé par la profondeur d'apparition des débris plastiques visibles, d'environ 30 cm. Les 30 cm inférieurs ont ainsi été échantillonnés afin d'obtenir une partie du profil de sol sans débris. Les 8 sondages extraits ont été divisés en tronçons de 5 cm. Tous les tronçons d'une même couche (0-5 cm, 5-10 cm, etc) ont été mélangés afin d'obtenir un profil « composite » représentatif de chaque zone de prélèvement.

Trois profils de sol ont ainsi été échantillonnés par parcelle, comptant chacun 12 couches de 5 cm de 0 à 60 cm de profondeur. Les échantillons de sol ont ensuite été séchés à l'air libre, puis tamisés à 5 et 2 mm.

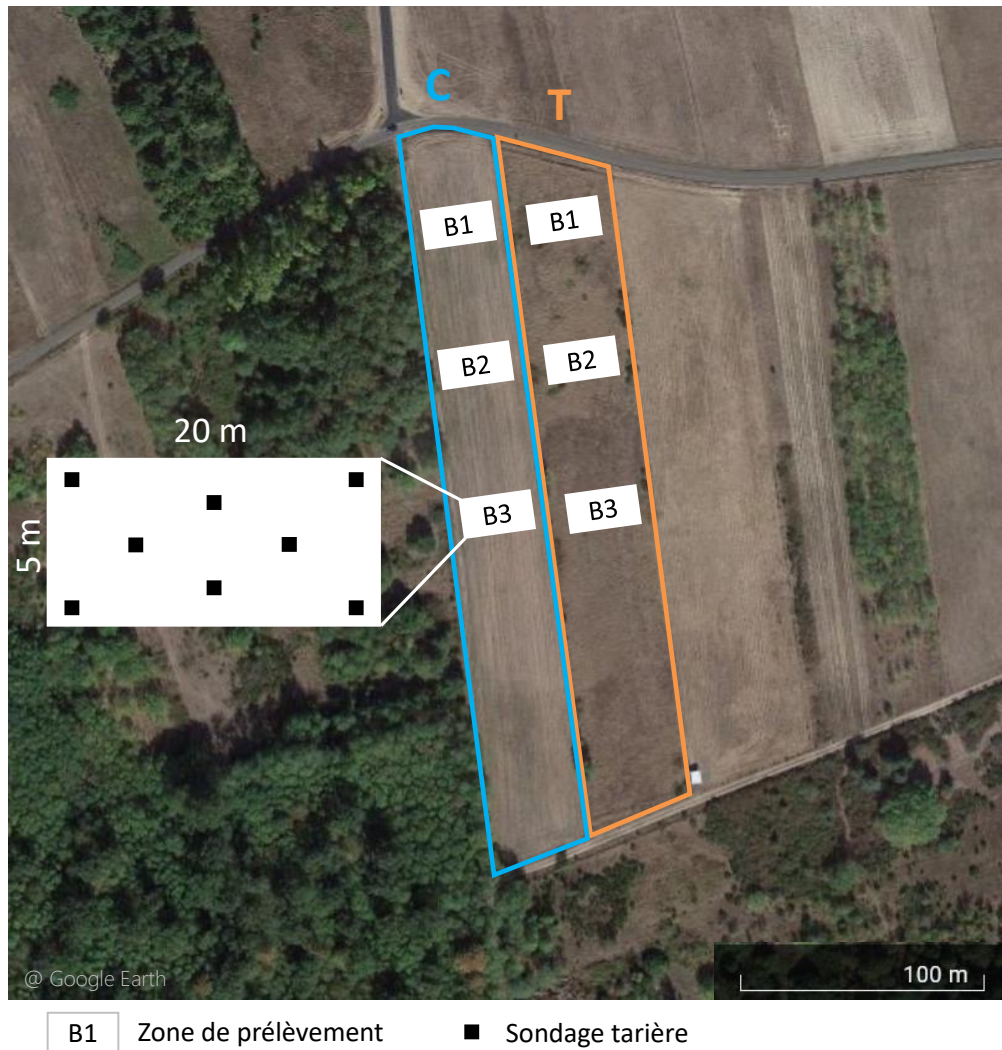


Figure 1.3: Plan d'échantillonnage des sols. La parcelle C en bleu correspond à la parcelle contaminée, tandis que T, en orange, correspond à la parcelle témoin n'ayant pas reçu de compost.

1.2. Caractérisation des sols

Les sols sont des cambisols (WRB). Il s'agit de sol épais, sableux à sablo-limoneux, enrichis en cailloux, et bien drainés. Ils sont développés sur des alluvions. Les 60 cm de sol échantillonnés dans le sol contaminé sont composés de trois horizons organo-minéraux : A1 de 0 à 10 cm de profondeur, marron foncé, plus riche en matière organique, sableux ; A2 de 10 à 40 cm de profondeur, plus clair à texture sablo-limoneuse ; et A3 de 40 cm à 60 cm, sablo limoneux, moins riche en matière organique et humide. Le sol de référence présente également trois horizons organo-minéraux : A1 de 0 à 20 cm de profondeur, marron foncé, sablo limoneux ; A2 de 20 à 50 cm de profondeur, plus clair, plus sableux ; et A3 de 50 à 60 cm de profondeur, plus clair, à la texture sablo-limoneuse avec l'apparition parfois de tâches orange d'oxydo-réduction.

Des analyses granulométriques et géochimiques ont été réalisées par le Laboratoire d'Analyses des Sols (LAS ; INRAE) et le Service d'Analyses des Roches et Minéraux (SARM ; CNRS). Les analyses géochimiques ont été effectuées sur 1 g de sol tamisé à 2 mm et broyé. Les échantillons ont subi une fusion au LiBO_3 , puis ont été analysés par ICPMS (spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif) afin de déterminer les concentrations en éléments majeurs et traces. Les teneurs en carbone organique et inorganique ont été déterminées par analyseur carbone-soufre (Horiba EMIA320V2).

De 0 à 40 cm de profondeur, le sol contaminé est plus riche en aluminium (Al), fer (Fe), manganèse (Mn), calcium (Ca), et sodium (Na), tandis qu'il est moins riche en silicium (Si) et phosphore (P) (**Table 1.1**). La même tendance est observée pour le carbone organique (Corg) et inorganique, et certains éléments traces (**Figure 1.4**, **Table 1.2**). Le Cd, le Cu, le Pb et le Zn dépassent alors les valeurs du fond géochimique national (programme ASPITET, **Table 1.2**). Puis, à partir de 40 cm de profondeur, les deux sols (C et T) ont une composition en éléments majeurs similaires, indiquant un fond géochimique identique. La chute des concentrations en Corg et éléments traces montre une composition majoritairement minérale, pauvre en éléments traces.

Table 1.1: Composition géochimique en éléments majeurs des sols contaminé (C) et témoin (T).

		SiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2	P2O5	PF	Total
		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
C	0 - 5 cm	80.69	6.39	0.97	0.040	0.26	0.96	0.94	2.94	0.32	0.18	5.36	99.03
	5 - 10 cm	82.02	6.36	0.91	0.037	0.26	0.87	1.09	2.97	0.28	0.16	4.37	99.31
	10 - 15 cm	82.79	6.18	0.88	0.035	0.23	0.75	0.91	2.92	0.27	0.16	4.02	99.14
	15 - 20 cm	81.66	6.19	1.24	0.059	0.33	0.85	0.98	2.87	0.27	0.16	4.45	99.06
	20 - 25 cm	79.91	6.96	1.05	0.042	0.33	1.11	1.13	3.22	0.30	0.18	5.08	99.30
	25 - 30 cm	82.28	6.36	0.96	0.039	0.22	0.83	0.94	2.86	0.31	0.15	4.14	99.09
	30 - 35 cm	83.09	6.83	1.05	0.040	0.18	0.49	0.85	3.20	0.31	0.12	2.98	99.14
	35 - 40 cm	84.96	6.50	0.92	0.038	0.14	0.32	0.80	3.05	0.31	0.10	1.91	99.04
	40 - 45 cm	84.70	6.79	0.93	0.038	0.15	0.31	0.83	3.19	0.31	< L.D.	1.85	99.09
	45 - 50 cm	83.99	7.00	1.02	0.040	0.16	0.33	0.82	3.27	0.34	0.10	1.91	98.97
	50 - 55 cm	84.61	6.92	1.04	0.040	0.15	0.27	0.78	3.10	0.34	0.10	1.80	99.15
	55 - 60 cm	84.16	7.32	0.99	0.031	0.15	0.23	0.73	3.34	0.28	< L.D.	1.72	98.96
T	0 - 5 cm	83.27	6.33	0.81	0.036	0.13	0.25	0.75	3.13	0.29	< L.D.	4.33	99.33
	5 - 10 cm	85.07	6.38	0.80	0.031	0.12	0.20	0.79	3.12	0.29	< L.D.	2.60	99.40
	10 - 15 cm	84.86	6.65	0.84	0.033	0.13	0.20	0.79	3.22	0.30	< L.D.	2.13	99.15
	15 - 20 cm	85.31	6.45	0.88	0.034	0.13	0.20	0.79	3.07	0.30	< L.D.	2.14	99.29
	20 - 25 cm	85.13	6.69	0.85	0.033	0.12	0.19	0.79	3.35	0.29	< L.D.	1.83	99.27
	25 - 30 cm	84.91	6.68	0.88	0.035	0.13	0.20	0.82	3.23	0.32	< L.D.	1.96	99.14
	30 - 35 cm	85.66	6.35	0.84	0.037	0.12	0.22	0.77	3.02	0.30	< L.D.	1.80	99.12
	35 - 40 cm	85.12	6.72	0.92	0.042	0.14	0.30	0.78	3.16	0.33	0.16	1.73	99.40
	40 - 45 cm	84.40	7.03	0.93	0.037	0.14	0.21	0.79	3.35	0.33	< L.D.	1.81	99.02
	45 - 50 cm	84.95	6.81	0.92	0.035	0.14	0.20	0.78	3.20	0.32	< L.D.	1.82	99.17
	50 - 55 cm	84.89	6.89	0.97	0.036	0.15	0.19	0.76	3.21	0.32	< L.D.	1.62	99.04
	55 - 60 cm	84.63	7.17	1.03	0.030	0.16	0.18	0.74	3.10	0.33	< L.D.	1.76	99.13

Table 1.2: Concentrations en certains éléments traces métalliques. C correspond au sol contaminé et T au sol de référence.

		Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
		$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$
C	0 - 5 cm	0.41	3.68	42.14	43.04	8.95	86.49	138.91
	5 - 10 cm	0.35	3.40	47.08	225.20	10.00	83.83	130.80
	10 - 15 cm	0.40	3.28	38.25	40.18	8.75	85.39	118.54
	15 - 20 cm	0.37	3.47	43.83	41.71	10.89	81.34	659.69
	20 - 25 cm	0.44	3.94	45.65	168.99	9.97	92.62	171.69
	25 - 30 cm	0.30	3.52	33.02	38.36	8.77	78.39	107.11
	30 - 35 cm	0.21	3.90	40.73	25.07	7.92	53.83	76.41
	35 - 40 cm	0.10	3.58	24.05	15.14	7.16	29.86	32.74
	40 - 45 cm	0.09	3.54	22.99	13.93	6.30	28.93	34.75
	45 - 50 cm	0.11	3.89	25.14	15.97	7.20	30.06	36.00
	50 - 55 cm	0.10	4.03	31.40	10.58	7.26	24.58	26.54
	55 - 60 cm	0.06	3.93	27.08	7.95	8.37	24.10	22.33
T	0 - 5 cm	0.10	3.03	21.18	12.09	5.71	25.93	24.39
	5 - 10 cm	0.07	2.93	24.21	12.35	5.69	25.76	21.76
	10 - 15 cm	0.07	3.16	21.43	15.84	5.28	27.55	21.17
	15 - 20 cm	0.07	3.17	25.80	17.37	5.68	29.01	22.24
	20 - 25 cm	0.07	3.13	21.70	18.55	5.39	29.91	20.76
	25 - 30 cm	0.07	3.23	25.13	17.71	5.95	27.32	22.43
	30 - 35 cm	0.35	3.37	20.53	16.41	5.24	24.35	21.67
	35 - 40 cm	0.08	3.59	23.39	15.19	6.19	24.21	24.33
	40 - 45 cm	0.07	3.55	23.30	10.82	6.68	23.97	22.72
	45 - 50 cm	0.06	3.37	26.12	9.92	6.62	22.24	22.63
	50 - 55 cm	0.05	3.94	23.32	7.12	7.48	22.12	20.72
	55 - 60 cm	0.05	3.97	33.60	8.21	7.99	22.30	21.65
Fond géochimique *		0.16	14	66.3	12.8	31	34.1	80

* Teneurs médianes en éléments traces métalliques dans les sols français, programme ASPITET

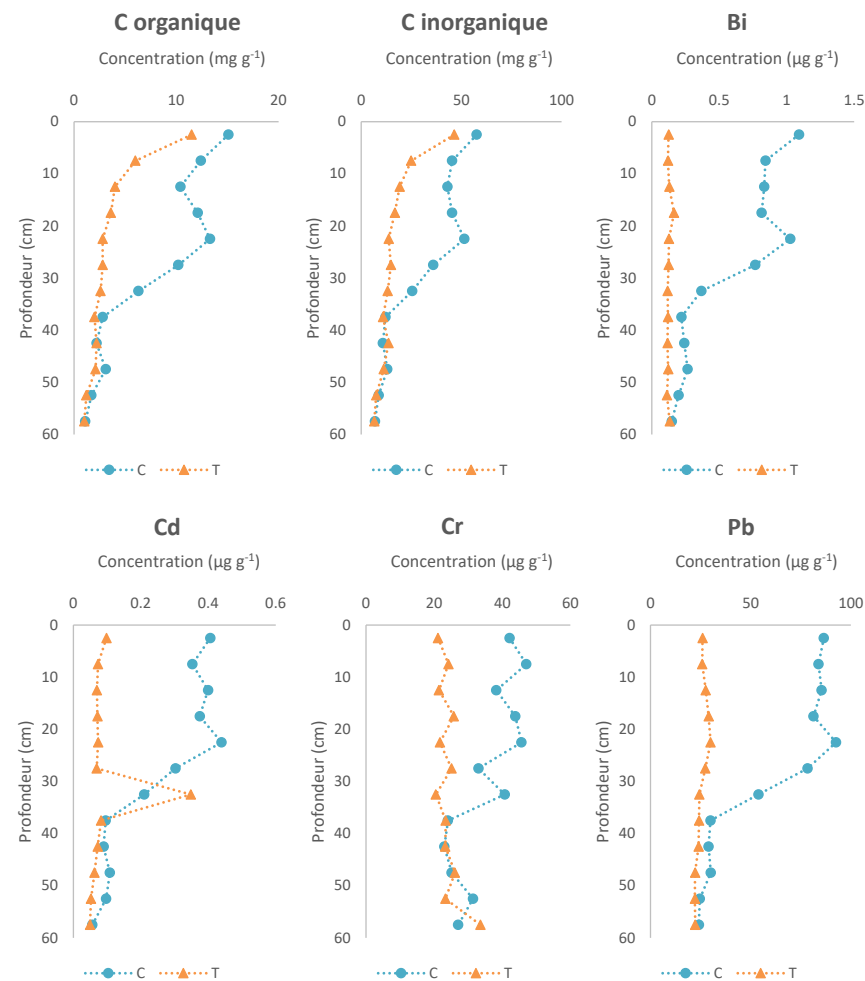


Figure 1.4: Comparaison des concentrations entre le sol contaminé (C) et témoin (T) pour le carbone et quelques éléments traces.

Du point de vue de la granulométrie, les deux profils de sol sont très similaires avec une texture sableuse à sablo-limoneuse sur l'ensemble du profil (*Annexe 1*). Le sol témoin est cependant légèrement plus limoneux et le trait sableux apparaît plus haut dans le sol.

Le sol contaminé en débris plastiques présente une composition géochimique plus riche en minéraux, Corg et éléments traces que le sol témoin. Des débris plastiques sont visibles en surface et dans les 30 premiers cm du sol. La profondeur d'apparition correspond à la profondeur de labour et laisse supposer que les débris observés sont enfouis depuis un maximum de 30 ans. Ce site est donc particulièrement bien adapté à l'étude du devenir des déchets plastiques dans les sols, et cela, pour une longue période de contact plastiques-matrice du sol.

Chapitre 2 :

Microplastiques : Caractérisation, distribution et état d'altération

La caractérisation des microplastiques marque le point de départ de ce travail de doctorat. La distribution verticale des microplastiques, ainsi que leur évolution à long terme dans les sols, ont été très peu décrites à ce jour. Des études récentes ont montré le potentiel des débris plastiques à libérer des contaminants dans l'environnement et à générer des particules nanométriques (*Kedzierski et al., 2018; Kwak and An, 2021; Nakashima et al., 2012; Scopetani et al., 2022*). Cette première étude vise à déterminer l'étendue de la contamination en microplastiques dans ce sol et évaluer leur altération, afin d'estimer leur capacité à libérer d'autres contaminants dans les sols.

Ce chapitre correspond à un article en préparation, intitulé « *Vertical distribution and degradation condition of microplastics: insights from 30 years of burying* », Aurélie Wahl, Mélanie Davranche, Murielle Rabiller-Baudry, Mathieu Pédrot, Imane Khatib, Fabian Labonne, Marion Canté, Candice Cuisinier, Julien Gigault.

Vertical distribution and degradation condition of composted microplastics: insights from 30 years of burying

Aurélie Wahl ¹, Mélanie Davranche ¹, Murielle Rabiller-Baudry ², Mathieu Pédrot ¹, Imane Khatib ¹, Fabian Labonne ¹, Marion Canté ¹, Candice Cuisinier ¹, Julien Gigault ^{1,3*}

¹ Univ. Rennes, CNRS, Geosciences Rennes, UMR 6118, F-35000 Rennes, France.

² Univ Rennes, CNRS, ISCR (Institut des Sciences Chimiques de Rennes) – UMR 6226, F-35000 Rennes, France

³ TAKUVIK CNRS/ULaval, UMI3376, Université Laval, Quebec City, QC, Canada

*Corresponding author: julien.gigault@takuvik.ulaval.ca

Résumé :

Les microplastiques (MPs) dans les sols suscitent un intérêt croissant ces dernières années. Le compostage des déchets ménagers a récemment été considéré comme une source supplémentaire potentielle de MPs dans les agroécosystèmes. Le compost étant utilisé en grande partie comme engrais organique, le cycle de vie des débris plastiques dans et à partir du compost n'a pas été pris en compte dans une approche globale du devenir environnemental des MPs. Dans ce contexte, nous avons étudié la distribution verticale et les voies de dégradation de MPs enfouis depuis 30 ans dans un sol amendé avec du compost de déchets ménagers. Les MPs sont présents dans toute la zone de culture du sol (0 -35 cm de profondeur) mais n'ont pas été transférés dans les horizons inférieurs. Suite à une caractérisation détaillée de la composition des MPs par ATR-FTIR, le PVC, le PE, le PS et le PP ont représenté 90% du total des MPs identifiés parmi des fragments, des films et des fibres. Une altération avancée apparente a été démontrée, que l'on suppose être principalement due au compostage. Dans une moindre mesure, une dégradation supplémentaire a pu se produire dans la matrice du sol. L'importante dégradation observée démontre le potentiel de ces MPs à une plus grande contamination du sol.

Abstract:

Microplastics (MPs) in soils have recently raised growing concerns. Composting household wastes has recently been considered as a potential input for MPs to agroecosystems. Used in priority as fertiliser, the life cycle of plastic debris in and from compost has not been considered a sustainable approach to the environmental fate of MPs. In this context, we investigated the vertical distribution and degradation pathways of MPs buried for 30 years in soil amended with household waste compost. The MPs are present in the cultivated depth but are not transferred in the deeper soil layers. After careful characterisation of the MPs composition with ATR-FTIR, PVC, PE, PS and PP accounted for 90% of the total MPs identified as heterogeneous fragments, films, and fibres. An apparent advanced alteration was demonstrated that is assumed to be mainly due to composting. To a lesser extent, an additional degradation may have occurred in the soil matrix. The high level of degradation highlighted the potential to further contamination.

Keywords: Microplastics, Household wastes, compost, Soil, ATR-FTIR, Plastic degradation

1.1 Introduction

Global plastic production has reached nearly 370 Mt in 2019 (*PlasticsEurope, 2021*), and with it, the number of generated wastes. Around 79 % of the wastes have been estimated to end up in landfills or the environment (*Geyer et al., 2017*), leading to their accumulation in all environmental compartments (*Barnes et al., 2009; Andrady, 2015; Allen et al., 2019; Bergmann et al., 2019*). Plastics are designed to be durable, but they become persistent contaminants once they reach the environment (*Worm et al., 2017*). Several negative effects on organisms and ecosystems have been highlighted (*Besseling et al., 2014; Bosker et al., 2019; de Souza Machado et al., 2018b; Laist, 1987; Rillig et al., 2021*). Although plastic debris is ubiquitous, its investigation in terrestrial environments, especially in soils, is recent. Plastic sources and inputs to soils are numerous. However agricultural practices such as plastic mulching (*Gao et al., 2019; Steinmetz et al., 2016*), greenhouses use (*Zhang and Liu, 2018*), irrigation (*He et al., 2018*), sewage sludge (*Carr et al., 2016; Corradini et al., 2019*), and organic fertiliser applications (*Weithmann et al., 2018*) were particularly singled out.

As part of organic fertilisers, compost is an increasingly common practice. Composting reduces the overall amount of wastes that are either incinerated or landfilled (*Stan et al., 2009*), especially for household wastes (HW). Soil fertilisation with HW compost has many recognised benefits, such as stabilising soil structure, improved water retention and organic matter (OM) and essential nutrients increase; all decreasing chemical fertiliser applications (*Bresson et al., 2001; Roghanian et al., 2012; Stan et al., 2009; Weber et al., 2007*). However, when this practice became popular in the 1990s, HW was composted without prior sorting, leading to the occurrence of plastics, glass and metals (*ADEME, 2015*). Recent developments in policies and regulations emphasised thus the sorting of wastes before composting and the control of the compost quality. As an example, in France, films and expanded polystyrene > 5 mm, as well as other plastics > 5 mm, should not exceed 0.3 % and 0.8 % of dry matter (DM), respectively (*NF U 44-051*). But no regulation exists for plastics < 5 mm. Nonetheless, plastic investigations in HW compost are recent (*Braun et al., 2021; Edo et al., 2022; Gui et al., 2021; Watteau et al., 2018a; Weithmann et al., 2018*). Plastic debris abundance is variable, *Gui et al. (2021)* determined an average abundance of 2400 ± 358 plastic particles kg^{-1} DM in the 0.05 to 5 mm size range. By contrast, *Edo et al. (2022)* determined 5 to 20×10^3 plastic particles kg^{-1} of DM for the same size range. That plastic debris is mainly microplastics (MPs; < 5 mm), dominated by fibres, fragments, and films, of which 85 to 90 % are < 2 mm (*Edo et al., 2022; Watteau*

et al., 2018a). The composting process enhances plastic degradation and increases smaller particles number (*Gui et al.*, 2021; *Sun et al.*, 2021; *Xing et al.*, 2022).

However, MPs fate in soils amended with HW composts was only reported in two studies (*Cattle et al.*, 2020; *Watteau et al.*, 2018a). *Watteau et al.* (2018) highlighted the presence of MPs in fractions > 50 µm in soil amended with HW compost for 10 years. In an experimental study of the MPs spatial distribution in agricultural soils amended with a compost made of municipal solid wastes, business and commercial wastes, *Cattle et al.* (2020) observed the presence of fragments and films within the cultivation depth. However, no information on the encountered polymers, their state, or their abundance was provided. More studies are thus needed to fully characterise and understand the extent of the contamination in soil, especially in the long term.

The present study was conducted on soil amended with HW compost 30 years ago. Initial sorting of the wastes was not achieved, leading to a compost-enriched in plastics debris, among other anthropic particles and contaminants (i.e., glass, metals). Large proportions of degraded plastic debris are expected. Therefore, this soil represents an excellent opportunity to investigate MPs fate in soil. In addition, long-term MPs condition in soils was only reported by *Otake et al.* (1995). The present study was then aimed at investigating the fate of MPs in soils in the long term from the perspective of their vertical distribution and degradation processes. For this purpose, MPs were extracted from the 2 to 5 mm soil fraction according to the soil depth. Infrared measurements were performed to identify and characterise MPs at different depths and discuss their potential migration. Finally, their degradation condition was assessed from the analysis of carbonyl functions from the infrared spectra.

1.2 Materials and Methods

1.2.1 Site description and soil sampling

The sampling site is located in Cléry-Saint-André, in central France. In the 1990s, to answer the growing amount of urban waste, the local authorities allowed a waste management company to compost them. Before composting, HW was crushed but not sorted. A considerable amount of plastics and glass remained therefore in the compost. Several agricultural parcels were fertilised with this compost and then tilled, leading to the spread of the plastic debris. This study was carried out on a parcel that received the HW compost in spring 1990. The soil is a well-drained cambisol (WRB), enriched in pebbles and developed from alluvial deposits. Each year, the soil was ploughed and then sown with a drill coupled to a rotary harrow. The average depth of tillage was approximately 35 cm and 15 cm for the rotary harrow. The land was grown for 15 years in rotation with sunflower and rye, with an annual ploughing. Since 2005, the parcel has been used as a meadow. The parcel was divided into three 20 m x 5 m plots to get a suitable representation of the entire field. A composite soil profile was performed on each plot from 8 sub-profiles from 0 to 60 cm depth. Sampling was carried out every 5 cm in depth (i.e., 0 to 5 cm, 5 to 10 cm). Hence, three composite soil profiles were collected. The same protocol was used to sample a neighbouring soil free of compost and considered as the soil reference. Soil samples were dried at ambient air and sieved at 5- and 2 mm. Geochemical and granulometric analyses were performed by the Service des Roches et Minéraux (SARM) and the Laboratoire d'Analyses des Sols (LAS). The two soils present the same sandy to sandy-silty texture and the same geochemistry from 40 cm depth. However, the amended soil is enriched in major and same trace elements on the first 35 cm of the soil profile (See details in *Annexe 2*).

1.2.2 Microplastic extraction and sorting

Microplastics were manually extracted with a binocular loupe from the 5 to 2 mm soil fraction in all the layers of the 3 soil profiles (**Figure 1.5**). They were washed with ultrapure water and an ultrasonic bath for 30 min. Organic matter was removed under stirring using 1 M NaOH for 24 h. Then, MPs were washed using ultrapure water followed by a 30 min ultrasonic bath two times. Although Fenton reagent is recognized as the most suitable for removing soil OM from MPs (*Thomas et al., 2020*), the addition of Fe^{2+} could disturb our further analysis (i.e., metal). Microplastics were rinsed with ultrapure water, dried at 50°C, and sorted a second time. They were finally weighed

to determine their distribution in g kg^{-1} soil. Finally, MPs of each layer were mixed to obtain a composite per layer. The detailed characterisation using infrared measurements was performed on three layers - where MPs were visually the most concentrated – 0-5, 15-20 and 30-35 cm depth.

The distribution of fragments, films and fibres was also determined in the sieved soil fraction. The recovered MPs shape is highly dependent on the sorting protocol. *Zhang and Liu (2018)* showed that 72 % of plastic particles are associated with soil aggregates. A preliminary disaggregation of soil (i.e., wet sieving, density separation) should release more particles and especially fibres (*Gui et al., 2021; Liu et al., 2018; Zhang and Liu, 2018*). However, in the present study, as performed in *Weithmann et al. (2018)*, the MPs sorting was carried out on the sieved soil fractions.

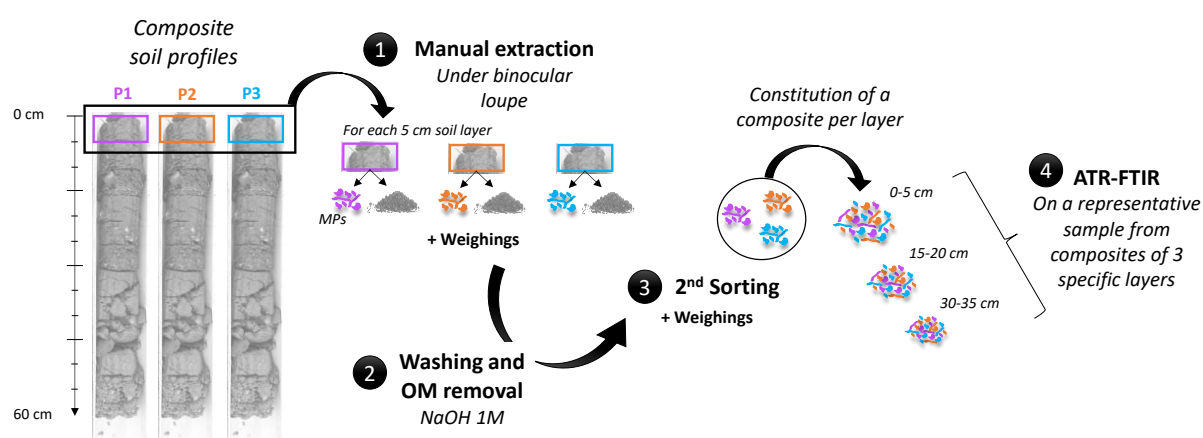


Figure 1.5: Microplastics (MPs) extraction and sorting protocol. P1, P2, and P3 correspond to the composite soil profiles

From the infrared analysis, the MPs distribution was also estimated as particle number kg^{-1} soil for the most encountered polymers, i.e. PE, PP, PS, and PVC (see details in

Annexe 3), considering only fragments and films.

1.2.3 Microplastic characterisation

Scanning electron microscopy (SEM-EDX)

The surface of the MPs extracted and washed was analysed by Scanning Electron Microscopy (SEM - JEOL-JSM 7100 F) at a working voltage of 10 kV. SEM is equipped with an Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX- Oxford Instruments AZtecEnergy) for the qualitative analysis of the elements on the surface. MPs studied were films or fragments of different colours (black, white, blue) from the soil surface layer (0-5 cm). Samples were deposited on a carbon scotch and a thin layer of Au-Pd was applied by cathode pulverisation.

Infrared spectroscopy (ATR-FTIR)

Identification

The MPs identification was performed using Attenuated Total Reflection-Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR). The ATR- module is composed of a ZnSe crystal with a fixed incident angle of 45°. ATR-FTIR spectra were recorded on a Jasco spectrophotometer (FT/IR-4100). Measurements were realised in 128 scans with a 2 cm⁻¹ resolution, between 600 and 3700 cm⁻¹ (Spectra Manager software), from which the background spectrum recorded in the air was subtracted. The identification was performed by comparing the spectra of the samples with a laboratory-made database (references to known plastic packaging and plastic standards from Sigma-Aldrich). Each plastic debris was identified based on matching the primary reference bands for each standard with the bands in the sample spectra.

Beforehand, a representative sample of the MPs from each composite was sampled with a dispatcher as one-third of the total MPs amount. This representative sample was sorted according to the texture, gloss and colour of the particles. Then, ATR-FTIR measurements were performed on the different groups to validate the selection. The MPs were sorted by polymers types for each layer and weighed to obtain the proportion of each class. This was realised for all the MPs from 0-5 cm, 15-20 cm, and 30-35 cm soil layers.

Carbonyl index (CI)

Polymer oxidation involves the formation of carbonyl functions C=O that can be used to estimate their oxidation degree. This degree of oxidation/degradation can be calculated for a given polymer by determining the carbonyl index (CI) from the ATR-FTIR spectra. The CI is the ratio of the carbonyl function bands to a reference band specific to the polymer. Different calculations are described in the literature, either the single-band method (*Barbeş et al., 2014; Mylläri et al., 2015; Xing et al., 2022*) or the integrative method (*Almond et al., 2020; Ter Halle et al., 2017*) that consider all the carbonyl area bands. While the single band method provides information on a specific function related to a particular degradation reaction, the integrative method provides an overview of the degradation. According to the literature and the spectra, we chose the integrative method of *Almond et al. (2020)* by considering the carbonyl functions area, from 1700 to 1600 cm⁻¹ (details in **Annexe 4**). A baseline correction was applied to samples and references spectra before calculations. The baseline was taken from 1800 to 1900 cm⁻¹ for all. The CI was calculated for PE, PP, PVC, and PS - following the equations (1) to (4).

$$(1) \quad CI_{PE} = \frac{Abs(1600 - 1700 \text{ cm}^{-1})}{Abs(1450 - 1475 \text{ cm}^{-1})} \quad (3) \quad CI_{PVC} = \frac{Abs(1600 - 1700 \text{ cm}^{-1})}{Abs(1400 - 1450 \text{ cm}^{-1})}$$

$$(2) \quad CI_{PP} = \frac{Abs(1600 - 1700 \text{ cm}^{-1})}{Abs(1425 - 1477 \text{ cm}^{-1})} \quad (4) \quad CI_{PS} = \frac{Abs(1610 - 1700 \text{ cm}^{-1})}{Abs(1425 - 1460 \text{ cm}^{-1})}$$

Statistical Analysis

The differences in the average of the CI calculated for the three soil layers were assessed using one-way ANOVA (Welch's tests). The Tukey or the Games-Howell post-hoc test, according to the homogeneity of variances or equal sample sizes, was used to separate the treatment average. In the post-hoc tests, the differences were considered statistically significant for $P < 0.05$. The extreme values higher than or less than 1.5 times the interquartile range were excluded. The normality of the data and the homogeneity of the variance were tested following the Shapiro-Wilk test and Levene's test.

1.3 Results and discussion

1.3.1 Microplastic composition, shape, and concentration

Nine different polymers were identified in the 2-5 mm fractions: polyethylene (PE), polypropylene (PP), polystyrene (PS), polyvinyl chloride (PVC), polyethylene terephthalate (PET), polyester, polyamide (PA), polycarbonate (PC) and polyurethane (PU) (Table 1.3). No MPs were observed in the reference soil. The number of debris impossible to identify was low (N.I, Table 1.3).

Table 1.3: Concentration of each identified polymer.

	g kg ⁻¹ Dry Matter										
	MPs tot.	PVC	PP	PS	PE	PA	PET	Polyester	PC	PU	N.I
0-5 cm	2.923	1.763	0.522	0.428	0.103	0.049	0.024	0.021	0.000	0.000	0.015
15-20 cm	2.544	1.868	0.202	0.199	0.213	0.000	0.001	0.029	0.031	0.000	0.002
30-35 cm	0.949	0.492	0.208	0.046	0.106	0.000	0.023	0.019	0.000	0.001	0.053

The PVC, PP, PS, and PE accounted for around 90 % of the total MPs, PVC being the most abundant (52 – 73 %). By contrast, the most identified polymers in the literature are PS, PE, PP, Polyester and, in a lower amount, PVC (Gui et al., 2021; Weithmann et al., 2018). Only two studies were performed on soils amended with similar composts (Cattle et al., 2020; Watteau et al., 2018a), but neither polymer identification nor quantification was provided. It is worth noting that packaging is the main source of PE, PP, PS, and PET in HW (Geyer et al., 2017). By contrast, PVC mainly originates from the building and construction sectors, leading to its limited occurrence in recent municipal

wastes, while it was most likely a common waste in 1990. Microplastics are mainly composed of fragments (83 to 94%), films (4 to 14%), and fibres (< 2%) in fewer amounts.

An average of 2.92 g of MPs kg⁻¹ soil DM was determined in the uppermost 5 cm of the soil representing 291 plastic (films and fragments) particles kg⁻¹ soil DM. To our knowledge, no other quantification exists for agricultural soils amended with HW compost. In soils with different agricultural practices, fewer MPs were observed under plastic mulching (Table 1.4, Liu et al. 2018; Hu et al. 2022) but a lot more were identified under cumulative agricultural practices (Table 1.4, Zhang and Liu, 2018). However, if only fragments and films are considered, Zhang and Liu (2018) recovered 75 plastic particles kg⁻¹ soil DM. Therefore, the plastic abundance in the studied soil is much higher than in soils with other agricultural plastic sources, while fibres were not even considered.

Table 1.4: Concentrations of microplastics from different agricultural soils.

Sources of microplastics	Microplastic concentration <i>Particles kg⁻¹ dry matter of soil</i>	Microplastic sizes	References
HW compost	291	2-5 mm	<i>This study</i>
Mulching films	78	1-5 mm	<i>Liu et al., 2018</i>
Mulching films	154	1-5 mm	<i>Hu et al., 2022</i>
Greenhouses, irrigation with WWTP effluents, inorg. and org. fertilisation (i.e., sewage sludge)	938	> 1 mm	<i>Zhang and Liu, 2018</i>

Finally, in the uppermost 5 cm of the soil, considering the polymer distribution relative to the particle number (not masses), and as PE is exclusively films, its abundance is equivalent to that of PVC. On a mass basis, Cattle et al. (2020) demonstrated that fragments are dominant, but in abundance, films are prevalent. Therefore, depending on their shape, the polymer proportions differ (Hu et al., 2022). Both mass and particle number have thus to be determined to characterise the potential plastic contamination.

1.3.2 MPs distribution in the soil profile

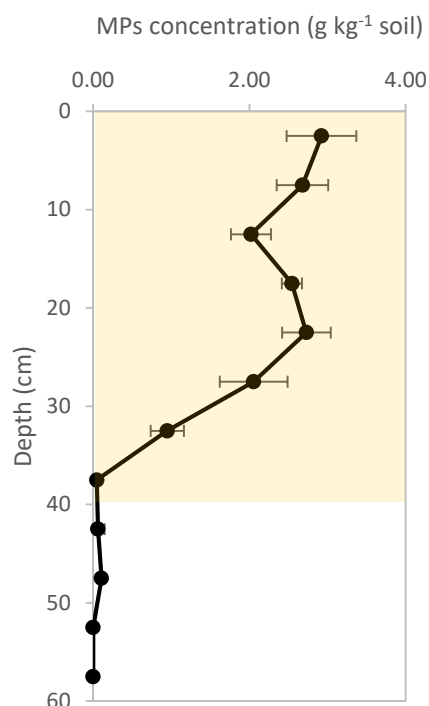


Figure 1.6: Total average MPs distribution through the soil profile. The yellow area corresponds to the cultivation zone. Average was made from 3 concentrations at each layer, with the corresponding error bars.

The average 2-5 mm MPs distribution is plotted relative to the soil depth in **Figure 1.6**. Microplastics were present in the first 35 cm of the soil profile. Their concentration decreases with depth, except at 25 cm, where the concentration is similar to the surface (2.73 and 2.92 g kg⁻¹ soil, respectively, **Figure 1.6**). Therefore, the MPs occurrence has not exceeded the cultivation depth as previously observed elsewhere (*Cattle et al., 2020*). The 2-5 mm MPs are not transferred deeper into the soil. *Zhang et al., 2022* observed that the soil pore size restricts the mobility of the 1-5 mm MPs while smaller MPs are mobilised via water flows. Recent studies also suggested that MPs mobility could be enhanced by bioturbation

involved by i) burrowing fauna like earthworms (*Huerta Lwanga et al., 2017; Rillig et al., 2017*) ii) collembolans (*Maaß et al., 2017*), iii) the action of plant roots (*Li et al., 2021*), even for > 2 mm MPs (*Li et al., 2021; Rillig et al., 2017*). The bioactivity also promotes the MPs transfer through the attachment to organisms' bodies, the ingestion, and indirectly by forming preferential water pathways. Soil tillage also leads to the formation of a plough sole hard to cross by roots and earthworms that could explain this MPs distribution, rather than the soil porosity. A varying roughness was also observed by secondary electronic microscopy with cracks and small holes at the surface (**Figure 1.7**). Clay particles and Fe oxides were identified by Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX). These soil particles can increase the MPs density and surface charge, leading to a potential vertical migration (*Yan et al., 2020*). Hence, soil particles associated with the MPs surface may control their mobility depending on the soil composition.

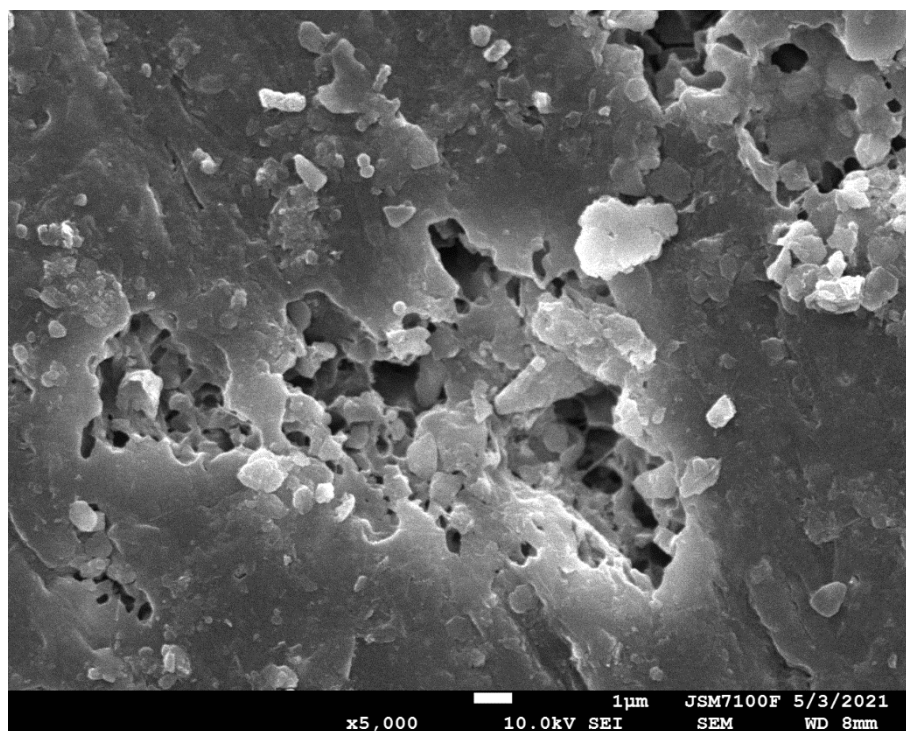


Figure 1.7: SEM image of a plastic debris surface

However, considering the MPs shape, two trends can be observed (Figure 1.8. A). While the concentration of fragments decreases with depth, films show similar concentrations at 0-5 cm and 30-35 cm depth and an accumulation at 15-20 cm. The use of a rotary harrow could explain such a difference. When the plough blades penetrate the soil, rigid fragments are spread out while films are more easily captured and carried away. The fragment distribution can also result from the vibrations exerted on the soil surface by the passage of agricultural engines and, to a lesser extent, by rain episodes. Such oscillations can lead to the upwelling of large particles as with gravels and enhance the downward migration of the smaller ones. Several factors and/or their combination can thus control the MPs distribution inside the soils. The rotary harrow penetrates up to 15 cm into the soil and could explain the film accumulation in the 15-20 cm layer. *Li et al. (2021)* showed that plastic films are more retained by roots that act as a net. Plastic films were, indeed, found entangled in the roots (Figure 1.9). Therefore, the films could be mixed with the soil, spread over the cultivation area, and blocked by the root system. Another assumption is a loss of films from the surface rather than an accumulation at 15-20 cm. They may have been transported by water runoff and soil erosion (*Liu et al., 2018; Rezaei et al., 2019*). They may have been also preferentially degraded compared to the fragments. Films are mostly made of PE while fragments are mainly composed of PVC, less sensitive to degradation (*Otake et al., 1995; Scalenghe, 2018*).

Finally, the distribution of films and fragments also conditions the distribution of the different polymers. As PVC is largely represented by fragments, its proportion decreases with the soil depth (Figure 1.8. B). By contrast, PE is exclusively supported by films. In proportion, its distribution then increases with depth as the proportion of PVC decreases (Figure 1.8. C).

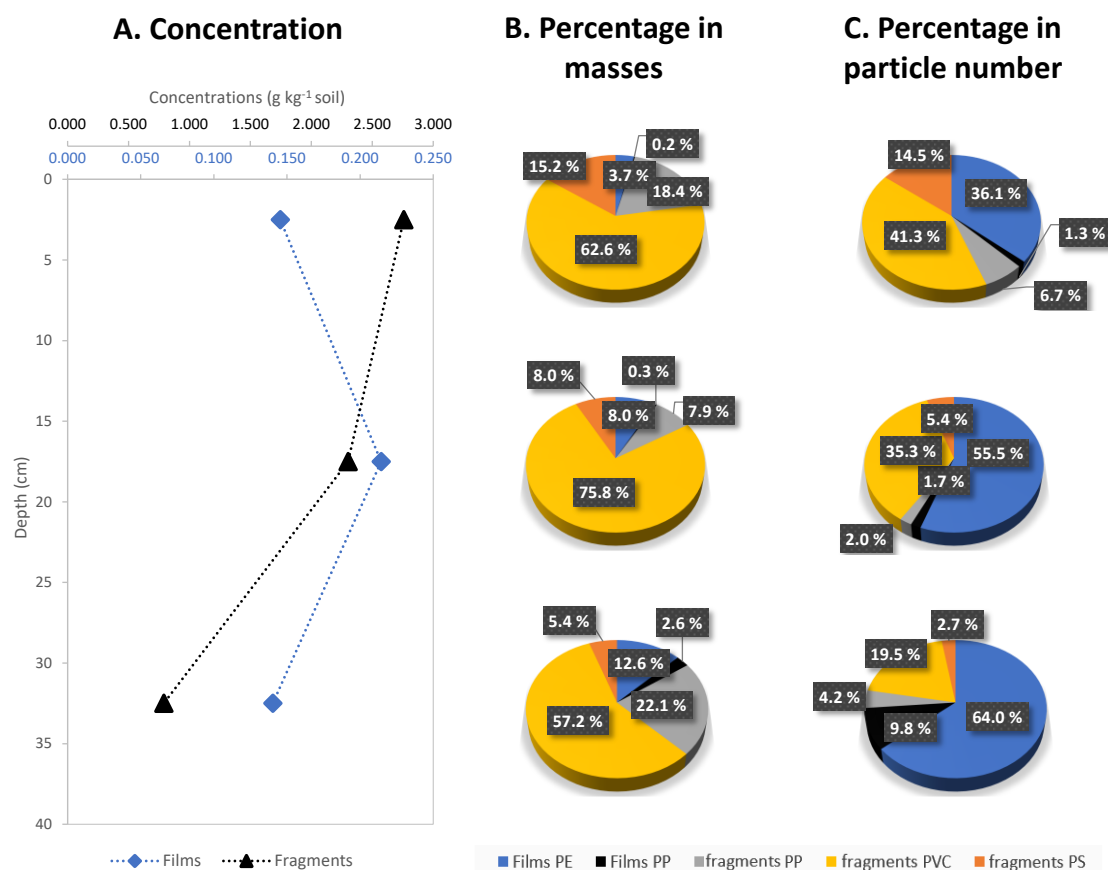


Figure 1.8: MPs detailed distribution. Analysis was made on 3 soil layers: 0-5 cm, 15-20 cm, and 30-35 cm. A presents the evolution of the concentrations for both fragments (black) and films (blue). In contrast, B and C illustrate the evolution of the proportions for the main identified polymers, in masses for B, and the number of particles for C



Figure 1.9: Plastic films (in blue) entangled in ray-grass roots.

1.3.3 Microplastic alteration

Microplastics underwent mechanical abrasion when crushing, and biochemical degradation during composting. Finally, they were buried into the soil matrix for almost 30 years. A high level of alteration was thus expected. The MPs observation by SEM showed cracks and small holes at their surface (**Figure 1.7**). Those features confirm the MPs alteration, which is variable between particles.

The alteration was investigated via ATR-FTIR on the 4 main polymers, namely PE, PP, PS and PVC. The ATR-FTIR spectra of soil MPs showed more bands than no-altered polymer references and standards (**Fig. S 4, Annexe 4**). Spectra of the 4 polymers exhibited new large absorption bands between 1600 to 1700 cm^{-1} and around 1030 cm^{-1} . A new band between 3200 to 3500 cm^{-1} was also obtained for PE and PP. Finally, PVC showed an additional band between 1750 and 1715 cm^{-1} on all spectra, appearing on some PE, PP, and PS spectra. The same features were obtained for PP and PE since they are chemically close (*Scalenghe, 2018*). Some authors observed the band at 1030 cm^{-1} for composted PE and PS after 60 and 40 days (*Sun et al., 2021; Xing et al., 2022*). However, *Sun et al. (2021)* did not observe this band for PVC. Debris of PE buried in soil for 32 years also exhibited this band at 1030 cm^{-1} (*Otake et al., 1995*). All these authors attributed this band to the formation of C-O functions. Interestingly, this band was not observed for plastics submitted to photodegradation (*Almond et al., 2020; Moldovan et al., 2012; Mylläri et al., 2015*). Bands between 3200 and 3400 cm^{-1} obtained for PE were consistent with the literature. *Otake et al. (1995)* (band at 3400 cm^{-1}) related it to hydroperoxide groups, while *Sun et al. (2021)* (bands at 3435 and 3240 cm^{-1}) attributed them to alcohol hydroxyl and phenolic hydroxyl groups. Here, the broadband from 3200 to 3500 cm^{-1} could result from the overlapping of all these bands. Several studies also observed the development of a band at 1715 cm^{-1} (*Gulmine et al., 2003; Jakubowicz and Enebro, 2012; Mylläri et al., 2015; Otake et al., 1995; Xing et al., 2022*), which can be attributed to the development of carbonyl functions. Here, bands were observed in this area (1715-1750 cm^{-1}). However, they were also observed on some spectra from coloured or flexible reference MPs and in all the PVC samples, while they did not appear on colourless and rigid standards (**Fig. S 4, Annexe 4**). These bands could therefore correspond to additives. *Atek and Belhaneche-Bensemra (2005)* showed that PVC additives are observed on FTIR spectra at ~1715-1730 cm^{-1} . This wavenumber corresponds to esters, which many common additives are (*Hahladakis et al., 2018*). Hence, bands from 1700 to 1800 cm^{-1} could correspond to polymer alteration and additive. These bands were then no longer considered. Carbonyl functions are described from 1600 to 1850 cm^{-1} in the literature. Here, bands from 1600 and 1700 cm^{-1} can be

attributed to carbonyl functions. They are not single bands but a large pattern from 1600 to 1700 cm^{-1} . They likely correspond to the overlap of carbonyl functions from several carbonyl compounds such as ketone, aldehyde, or carboxylic acid. However, *Otake et al. (1995)* and *Xing et al. (2022)* observed bands at 1640 and 1600 cm^{-1} , respectively, that they associated with unconjugated C=C resulting from biodegradation processes. Therefore, our MPs spectra showed consistent similarities with MPs exposed to composting or burying in soil. However, our PVC spectra exhibited an additional band at 1030 cm^{-1} , which was not observed for PVC exposed to the soil for 32 years (*Otake et al., 1995*) or after 60 days of composting (*Sun et al., 2021*). These results suggested that the studied MPs were strongly altered compared to literature data.

Additionally, Carbonyl Index (CI) was calculated for the major polymers, namely PE, PP, PS, and PVC, for layers at 0-5 cm, 15-20 cm, and 30-35 cm (**Figure 1.10**). Because bands at 1700 and 1800 cm^{-1} might result from additives, and since no specific band were identified for the 4 polymers in the carbonylation zone, CI was calculated using a wide range instead of a single band by adapting the integrative method from *Almond et al. (2020)*. that consist of using all the bands present in the carbonylation area. For all the layers, CI varied from 0.29 to 1.41 ± 0.09 for PE, from -0.040 to 0.75 ± 0.09 for PP, from 0.10 to 1.18 ± 0.09 for PS and from 0.07 to 1.86 ± 0.09 for PVC. The CI variations can only be attributed to the variation of the intensity of a large massif, likely the overlap of different bands. Very little literature is available using the integrative method. *Ter Halle et al. (2017)* determined CI ranging from 0.13 to 0.74 for PE and PP debris (92% of PE) collected in the North Atlantic gyre (NAG). From an experimental study, *Almond et al. (2020)* calculated a CI of 0.44 for PE exposed to UVA for 28 days. By contrast, the range of CI determined for PP in our study corresponds to the CI determined by *Almond et al. (2020)* for PP exposed to UVA for 0 to 9 days. The present PP debris seemed therefore less altered than PE debris. No comparison is available for PS and PVC carbonyl index (*Mylläri et al., 2015; Yousif et al., 2019*). Finally, no CI data exists for composted plastic debris.

The occurrence and diversity of the functional groups observed in the present study and the CI values suggest that the composting process could firmly control the alteration degree of our MPs samples. The ATR-FTIR spectra exhibited specific bands related to particular functions that can only be formed subsequently during the composting process. Plastic degradation seems then higher from composting process than from photooxidation occurring in open environments. Carbonyl indexes of MPs collected in the studied soil are around 2 times higher than that of *Ter Halle et al. (2017)* for MPs collected in the North Atlantic gyre. The variety of the functional groups is also higher in the present study. During the composting process, *Xing et al. (2022)* demonstrated the production

of $\cdot\text{OH}$ free radicals through Fenton-like reactions promoted by the oxidation of Fe (II) by Fe-oxidising bacteria. Bacterial activity produces a few micrometre holes onto MPs surface (Xing *et al.*, 2022), similar to the holes observed in **Figure 1.7**. These $\cdot\text{OH}$ free radicals promote chain scission and oxidation of the polymers. This process is enhanced by high temperature, moisture, and aeration of the compost which stimulate the bacterial activity.

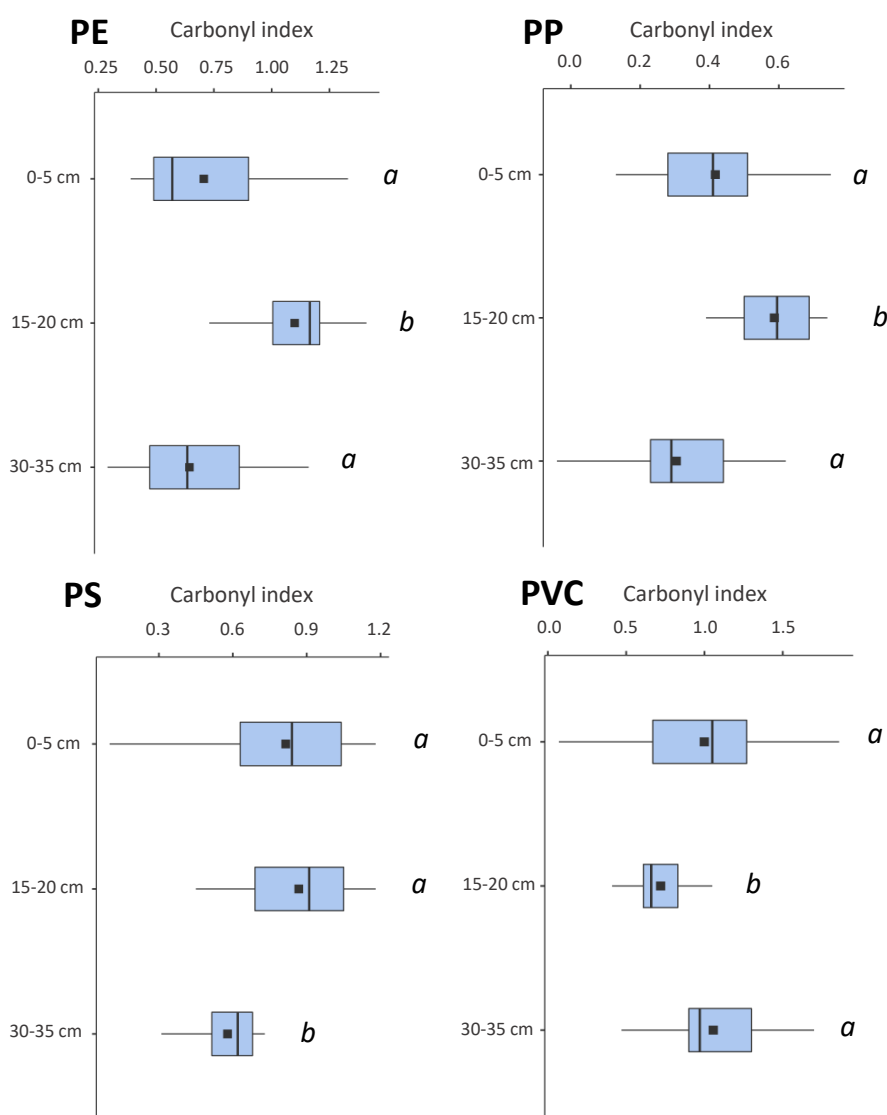


Figure 1.10: Carbonyl Index according to the depth. Carbonyl index were calculated at 0-5 cm, 15-20 cm and 30-35 cm for PE ($n=11, 14, 14$), PP ($n=19, 10, 9$), PS ($n=25, 9, 7$) and PVC ($n=29, 22, 21$). Different letters indicate significant differences ($p < 0.05$)

Evolutions of the CI for the 4 main polymers were plotted relative to the soil depth (**Figure 1.10**). Carbonyl indexes of PE were significantly higher at 15-20 cm depth ($p=0.002$ between 0-5 and 15-20 cm and $p < 0.001$ between 15-20 and 30-35 cm) but no significant differences were obtained between 0-5 and 30-35 cm ($p = 0.823$). Carbonyl indexes of PP were also significantly higher at 15-

20 cm depth ($p = 0.012$ between 0-5 and 15-20 cm and $p = 0.006$ between 15-20 and 30-35 cm) and no significant differences were determined between 0-5 and 30-35 cm ($p = 0.334$). By contrast, CI of PVC also present no significant differences between 0-5 and 30-35 cm ($p = 0.846$) but were significantly lower at 15-20 cm depth ($p = 0.008$ between 0-5 and 15-20 cm and $p < 0.001$ between 15-20 and 30-35 cm). Finally, CI of PS were not significantly different between 0-5 to 15-20 cm ($p = 0.859$) but significantly lower at 30-35 cm depth ($p = 0.016$ between 0-5 and 30-35 cm and $p = 0.034$ between 15-20 and 30-35 cm).

Evolutions in the CI with depth suggest that an additional alteration likely occurred after burial in the soil; which was expected after almost 30 years. *Sullivan et al. (2019)* and *Otake et al. (1995)* showed that PE and PP alteration is possible when buried in the soil. While *Otake et al. (1995)* observed no alteration for PS and PVC MPs after 30 years, our results suggest, nonetheless, that both underwent degradation in the soil. Very scarce information is available on the degradation of PS and PVC (*Chamas et al., 2020*), but *Sullivan et al. (2019)* also observed PVC degradation in sandy soil under moisture conditions. The high alteration produced by composting of the MPs has probably increased their sensitivity to further degradation. They could have undergone biodegradation by soil microorganisms. This biodegradation is controlled by the occurring bacterial strains (*Janczak et al., 2020*), which are affected by root exudates, depending on the plant species and the soil composition (*Uren, 2000*). In addition, root exudates are composed of organic acids and protons, which could also participate in the degradation of MPs. Finally, the root exudates, associated with the rhizosphere activity, modify significantly the physicochemical parameters next to the roots (e.g. pH, moisture) that can affect the hydrolysis or oxidative reaction rates and lead to an increase in the degradation of MPs in the rhizosphere. Hence, the rhizosphere may be highly involved in the plastic degradation in soils. Its depth varies according to vegetation and land uses. The studied soil has been a meadow of ray grass for 15 years. Ray-grass roots can reach 25 cm in depth (*Li et al., 2021*). Microplastics within the rhizosphere may have been then preferentially exposed to soil microorganisms and, thus, subjected to biological processes (*Janczak et al., 2020; Kumar et al., 2007; Mercier et al., 2017; Otake et al., 1995*). By contrast, below 25 cm depth, all these processes are less important and may not be able to alter MPs. Finally, MPs from the uppermost 5 cm were expected to be more altered than at depth in response to UV exposure. Microplastics were then expected to show a decreasing degradation with depth.

However, PE and PP present higher oxidation at 15-20 cm depth but no significant difference between the 0-5 and 30-35 cm depths (**Figure 1.10**). Thus, photooxidative degradation either did not

occur/is not substantial at the soil surface. Or, by contrast, PE and PP underwent a high degradation with oxidised surfaces, which increase their surface charge and then, their potential for vertical migration (Yan *et al.*, 2020). It would increase the average degradation condition of MPs in the lower soil layers and the number of particles, which is what is observed for PE MPs. An accumulation of films (mainly PE) and a higher degradation were observed at 15-20 cm. Runoff and wind erosion at the soil surface could also induce surface abrasion on MPs, leading to the loss of the alteration layer and an apparent lighter alteration degree. Microplastics made from PVC also present no significant difference between the 0-5 and 30-35 cm depths but a lower unexpected degradation at 15-20 cm. Finally, PS MPs degradation profile suggests that they did not undergo photo degradation at the soil surface and were only submitted to degradation in the rhizosphere.

1.4 Environmental implications

The present MPs originated from household wastes. They were crushed and subjected to composting process, promoting a high level of alteration. The SEM observations highlighted the surface embrittlement favourable to the release of nanoparticles and leading to an increase in the specific surface area (**Figure 1.7**). The MPs embrittlement and the $\cdot\text{OH}$ free radicals action also promote the MPs oxidation and the subsequent formation of surface functional groups (Tourinho *et al.*, 2019; Q. Wang *et al.*, 2020; Xing *et al.*, 2022), as well as their surface hydrophilicity, which promotes their mobility and vertical downward (Yan *et al.*, 2020).

This plastic-enriched compost was mixed to the soil where MPs likely underwent transfers through the soil where the 2-5 mm MPs remained in the cultivation depth. Although they were not quantified here, smaller particles are expected to be produced from degradation processes. Their abundance can be greater than that of > 2 mm MPs (Gui *et al.*, 2021; Hu *et al.*, 2022; Zhang and Liu, 2018). Such smaller particles are prone to downward mobility (Zhang *et al.*, 2022b) and could reach deeper soil layers. Besides, MPs migration in the soil may enhance the release of small MPs and even nanoplastics (NPs) by mechanical abrasion from the altered layer of MPs. Soil biota, especially earthworms, can also participate in the production of small MPs and NPs (Kwak and An, 2021). Hence, small MPs and NPs fate transfers should be further assessed.

The quantified MPs represent only the tip of the iceberg. In this respect, Zhang and Liu (2018), showed that MPs > 1 mm represented only 5 % of the total MPs sampled in Chinese farmland soils and fibres accounted for 92 % of the total amount. Quantifying the remaining smaller MPs and fibres is, therefore, crucial. The MPs degradation involves also the release of additives, especially

PVC (Scalenghe, 2018; Sullivan et al., 2019; Sun et al., 2021). The prevalence of degraded PVC, here, raises the question of the contamination by additives in this soil with all the known negative effects it generates.

The potential impacts of MPs are then shape-, size-, concentration- and polymer-dependent (Lozano et al., 2021), which reinforce the need to characterise the MPs contamination as a whole and the need for further research in the present soil.

1.5 Conclusion

In 1990, to counter the increasing amount of incinerated or landfilled wastes, HW composting was promoted to use as organic fertiliser. No pre-sorting was performed, leading to an abundance of plastics. Those plastics first underwent mechanical abrasion from crushing, leading to the formation of microplastics. Investigations on their distribution in the soil suggested vertical transfer, which is likely controlled by fieldwork, soil uses, and soil biota. Microplastics from 2-5 mm were not transferred below the cultivation depth. However, a more significant occurrence of smaller particles is expected, which could present a higher ability to transfer deeper in soils, which requires further research. Polyvinyl chloride and PE were the most abundant polymers in mass and particle numbers. They are followed by PP and PS. All together accounted for 90% of the total identified polymers. Their composting promoted their oxidation and subsequent fragmentation into smaller particles. The oxidation involved the formation of oxygenated surface functions which have potentially increased their surface reactivity regarding the environment components and pollutants. The burial of MPs resulting from the soil tilling for 30 years also participated in their degradation to a lesser degree. Hence, fertilising the soil with this compost promoted the input of highly degraded MPs, which could be even more harmful to soil biota, and announced the fragmentation and addition of smaller particles to the soil.

This study also reinforced the general claim about the difficulty of comparing different studies because of the lack of standardisation in methods, data treatment, or unit systems. It also showed the necessity to consider both the particle number and masses to characterize the MPs contamination in the environment. Their shape, size, polymer type, and density would determine their fate in the environment in terms of mobility, ageing, and environmental impacts.

Chapitre 3 :

Du micro- aux nanoplastiques : première évidence

Le chapitre précédent a montré la présence de microplastiques fortement altérés dans le sol. Cette forte altération, héritée majoritairement du procédé de compostage, est susceptible d'avoir libéré dans le sol des quantités importantes de nanoplastiques. *Besseling et al., (2014)* ont estimé que la concentration de nanoplastiques (particules <100 nm issues de la dégradation des déchets plastiques) pourrait être 10^{14} fois plus élevée que celle actuellement mesurée pour les microplastiques. Une moyenne de 251 MPs kg^{-1} de sol a été déterminée dans ce sol. D'après l'estimation de *Besseling et al., (2014)*, un maximum de $2,5 \cdot 10^{16}$ nanoplastiques kg^{-1} de sol pourraient ainsi être produits dans ce sol agricole. Se pose alors la question de savoir si des nanoplastiques sont réellement présents. Jusqu'alors, ils n'ont été mis en évidence que dans des eaux, des sables et de la neige (*Davranche et al., 2020; Materić et al., 2022b, 2020; Ter Halle et al., 2017*). Cependant, le sol est une matrice bien plus hétérogène, puisque composée de solides organiques et minéraux subissant des écoulements, et dont le fonctionnement est en partie contrôlé par des processus biologiques, eux-mêmes très complexes. En dehors de cette complexité, un des verrous majeurs à la détection des nanoplastiques dans les sols est la composition carbonée des polymères noyés dans une matrice elle-même organique. De ce fait, discriminer les nanoplastiques des colloïdes organiques dans les sols constitue un véritable challenge analytique auquel nous avons tenté de répondre dans ce chapitre.

Ce chapitre correspond à un article publié en 2021 dans *Chemosphere*, intitulé « *Nanoplastic occurrence in a soil amended with plastic debris* » Aurélie Wahl, Corentin Le Juge, Mélanie Davranche, Hind El Hadri, Bruno Grassl, Stéphanie Reynaud & Julien Gigault.

Nota bene : cet article a été la première étude réalisée durant cette thèse de doctorat. Nos connaissances sur l'histoire du site, ainsi que nos réflexions et conclusions ont pu, entre temps, évoluer.

Nanoplastic occurrence in a soil amended with plastic debris

Aurélie Wahl¹, Corentin Le Juge¹, Mélanie Davranche¹, Hind El Hadri², Bruno Grassl²,
Stéphanie Reynaud², Julien Gigault^{1*}

¹ CNRS/ Univ. Rennes, Geosciences Rennes, UMR 6118, F35000 Rennes, France.

² CNRS/ Univ Pau & Pays Adour/ E2S UPPA, Institut des sciences analytiques et de physicochimie pour l'environnement et les matériaux, UMR 5254, 64000, Pau, France

* Corresponding author (e-mail: julien.gigault@univ-rennes1.fr)

Résumé :

Bien que beaucoup d'études s'intéressent à l'impact potentiel des nanoplastiques, la preuve de leur présence dans l'environnement n'a été montrée que dans peu d'environnements (i.e océans, sables, neige). Dans cette étude, une stratégie analytique innovante a été développée permettant de démontrer la présence de nanoplastiques dans le sol. Compte tenu de la quantité de matière organique dans le sol, la discrimination et l'identification des nanoplastiques sont difficiles. Pour contourner l'impact de la matière organique, des analyses de fractionnement de la taille ont été couplées à des analyses moléculaires. Les nanoplastiques détectés présentent une taille variant de 20 à 150 nm et couvrent trois des familles de plastiques les plus courantes : le polyéthylène (PE), le polystyrène (PS) et le chlorure de polyvinyle (PVC). De plus, en fournissant une méthode d'extraction/analyse innovante et simple, cette étude ouvre la voie à d'autres études, notamment en ce qui concerne le devenir et les impacts environnementaux des nanoplastiques.

Abstract:

While several studies have investigated the potential impact of nanoplastics, proof of their occurrence in our global environment has not yet been demonstrated. In the present work, by developing an innovative analytical strategy, the presence of nanoplastics in soil was identified for the first time. Our results demonstrate the presence of nanoplastics with a size ranging from 20 to 150 nm and covering three of the most common plastic families: polyethylene, polystyrene and polyvinyl chloride. Given the amount of organic matter in the soil matrix, the discrimination and identification of large nanoplastic aggregates are challenging. However, we provided an innovative methodology to circumvent the organic matter impact on nanoplastic detection by coupling size fractionation to molecular analysis of plastics. While photodegradation has been considered the principal formation pathway of nanoplastics in the environment, this study provides evidence, for the first time, that plastic degradation and nanoplastic production can, however, occur in the soil matrix. Moreover, by providing an innovative and simple extraction/analysis method, this study paves the way to further studies, notably regarding nanoplastic environmental fate and impacts.

Key Words: Nanoplastics, soil, municipal wastes, Py-GCMS, AF4

2.1 Introduction

Despite a consensus that plastic debris will accumulate in the environment, its presence has drastically increased, reaching almost 360 million tons in 2018 (*PlasticsEurope, 2019*). Plastic pollution is now considered one of the main environmental challenges and represents an emerging threat for all living species, especially due to the chemical species (additives and other adsorbed elements) that are associated with plastics (*Alimi et al., 2018; Davranche et al., 2019; Shen et al., 2019; Velzeboer et al., 2014*). Leading governments have even classified plastic pollution as a critical problem comparable to climate change (*Programme, 2016*).

In marine systems, despite knowledge gaps regarding the occurrence and fate of microplastics, the recent discovery of nanoplastics (*Ter Halle et al., 2017*) has opened the door to new considerations in terms of their properties and environmental fate and behavior. Nanoplastics are defined as plastic particles with sizes covering the colloidal range (1 nm to 1 μ m) and with a Brownian motion in aqueous system (*Gigault et al., 2018*). By contrast, compared to marine systems, terrestrial systems are largely ignored, as noted by *Rillig (2012)*.

However, plastic-based materials such as plastic mulches and polytunnels are widely used to increase agricultural production efficiency or life duration (*Gao et al., 2019; Liu et al., 2018; Steinmetz et al., 2016*). Sewage sludge products also contribute to the incorporation of microplastics into soils (*Corradini et al., 2019; Habib et al., 1998*). Both inputs, together with many others (*Hurley and Nizzetto, 2018*), such as landfills (*He et al., 2019*), lead to the accumulation of plastics in soils, which could represent an even larger pollution pool than that in the oceans (*Horton et al., 2017*). Once plastic debris is present in soil, it mixes and reacts with soil organic matter (OM) and minerals and may persist for up to a few hundred years (*Bläsing and Amelung, 2018*). The prolonged residence time of plastics in soil could lead to the formation of micro- and nanodebris. The formation of such debris represents a severe challenge for environmental protection, especially for long-term farming based on plastics utilization (*Steinmetz et al., 2016*). Some recent studies have started investigating nanoplastic impacts on soil biota (*Awet et al., 2018; Zhu et al., 2018*), their interactions with contaminants (*Davranche et al., 2019; Velzeboer et al., 2014*) and their transport through model soils (*Hu et al., 2020; Pradel et al., 2020*). However, to the best of our knowledge, evidence of nanoplastics in a natural soil environment has never been demonstrated. This lack is clearly due to the need for appropriate analytical methodologies for the identification of nanoplastics in the complex and heterogeneous soil matrix (*Pinto da Costa et al., 2019*). The size, shape, concentration (at the trace

level) and carbon composition of nanoplastics make their identification and quantification highly challenging, especially due to the amount of natural OM, which is also composed of carbon and covers the entire colloidal size range.

Due to their small size and high surface reactivity, nanoplastics could exert a direct and indirect effect on soil ecosystems, including groundwaters. They could indirectly influence the soil physicochemical properties, whereas direct effects were already reported on soil microorganisms and fauna communities (Awet *et al.*, 2018; Zhu *et al.*, 2018). Since soils and groundwaters are major human resources, evaluating the occurrence, fate and impact of nanoplastics in soils is crucial and is a main political and governmental priority, leading to legislation such as the European Commission directive on plastics on soil regulation.

Regarding the difficulties to extract and detect nanoplastics in a soil matrix, our objective is not to realize an exhaustive study of nanoplastic presence in various kind of soils, but to demonstrate that nanoplastics are present and can be produced directly in the soil matrix. The challenge was here to find a soil sufficiently contaminated by plastics and for enough years to allow the potential production of nanoplastics. For this purpose, we chosen to work on a soil contaminated by plastic debris through several municipal waste amendments performed around fifteen to thirty years ago. Nanoplastics were extracted using a water extraction procedure and subsequently identified by an innovative high-resolution analytical method combining size fractionation and molecular analysis.

2.2 Methods

2.2.1 Soil sampling and geochemical analysis.

The soil samples are agricultural soils collected in central France in February 2018. They correspond to the upper most horizon (0 to 10 cm, organo-mineral (Ah) horizon) of a well-drained cambisol (*WRB classification*), enriched in pebbles and developed from alluvial deposits. The contaminated soil received two household wastes amendments mostly composed of plastics around thirty and fifteen years ago. The wastes were crushed and mixed with organic compost that was spread on the soil. The field was regularly tilled and used as a meadow for the last ten years. Plastic debris is thus clearly visible on and in the soil horizons from the surface to 40 cm depth. Plastic crushing has probably promoted the plastics degradation in the soil (*Ng et al., 2018*). Regarding the contamination origin, treatment and dates, this soil is therefore the ideal target for studying the potential nanoplastic production in a soil matrix.

A soil control was sampled from a non-amended plot close to the contaminated plot. The same extraction protocol and characterization methods were used for the amended and control soil samples. Soil samples were dried in ambient air, sieved at 2 mm and stored in ambient air in the dark. To ensure no plastic pollution, both soils were similarly stored and treated. The geochemical composition of both soil samples is summarized in **Annexe 5**. Geochemical analyses were performed at the "Service d'Analyse des Roches et des Minéraux" (SARM). The major element concentrations were determined by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES, Thermo ICap 6500). Trace element concentrations were determined by ICP-mass spectrometry (Thermo Elemental X7). The samples were digested by alkaline fusion using lithium metaborate (LiBO_2) as a fusion flux.

2.2.2 Nanoplastic water extraction experiments.

To extract nanoparticles from the soil samples, soil-water extraction was performed. Ultrapure water was added to soil at a soil/water ratio of 1:4 (200 g/800 g) and stirred at 300 r min^{-1} for 72 h without any pH adjustment. Soil solutions were sampled over time. After pH and conductivity measurements, each sample was filtered to $0.8 \mu\text{m}$ (Sartorius filters). Total organic carbon (TOC) was determined using a TOC analyzer (Shimadzu TOC-V CSH). The accuracy of the TOC measurements was estimated at $\pm 5\%$ for all samples using a standard solution of potassium hydrogen phthalate. The extraction experiments were performed in duplicate.

2.2.3 Nanoplastics identification and characterization.

Water-extract filtrates were fractionated by asymmetric flow-field flow fractionation coupled to UV spectroscopy and static light scattering (AF4-UV-SLS, Wyatt Technology, Germany, and Agilent Technologies, France). The AF4 channel thickness was fixed by a 250- μm Mylar film. The channel had a length of 26.5 cm and a width that narrowed from 2.1 to 0.6 cm. The accumulation wall was defined by a 10-kDa PES membrane purchased from Wyatt Technology. The method used was described by *Gigault et al. (2017)*. The detailed parameters are presented in the **Annexe 6**. Three hundred microliters of each sample were injected into the AF4 instrument. The sizes (gyration radius, R_g) obtained from SLS were determined by the first-order Berry model using ASTRA-6 software. The AF4 instrument was calibrated (**Annexe 7**) using polystyrene spherical models (PSL, NIST traceable standard) to convert the elution time for a sphere with the equivalent hydrodynamic diameter (d_{zH}). Both the AF4 extracts and $< 0.8 \mu\text{m}$ water extract fractions were analyzed by pyrolysis (PY-3030D - Frontier Lab, Japan) coupled to gas chromatography and mass spectrometry (Py-GCMS). For this experiment, 40 μL of sample was introduced into an analysis cup and placed on a heating table at 40°C until complete evaporation of the solvent. This step was repeated one time to concentrate the samples before injection. The method followed for Py-GC/MS was described by *Dehaut et al. (2016)*, and the corresponding settings are detailed in the **Annexe 6**. A blank control was performed to ensure that none of the instruments or materials contaminated the samples.

2.3 Results and Discussion

2.3.1 Extraction and aggregation of the nanoparticle fraction.

During soil-water extraction, pH, conductivity and TOC were monitored in the $<0.8 \mu\text{m}$ fraction of the soil water-extracts (**Figure 2.1**). For the contaminated soil (**Figure 2.1. I**), in the first 6 h, TOC increased from 24 to 30 mg L^{-1} and then decreased to reach a pseudo equilibrium from 24 h with an average concentration of $23.7 \pm 1.8 \text{ mg L}^{-1}$. The pH remained stable (7.35 ± 0.2), while the conductivity continuously increased along the experiment, from 59.0 to 325.7 $\mu\text{S cm}^{-1}$. The TOC variations could be explained by an aggregation. Aggregates were formed with the running time experiments and were removed by the filtration at 0.8 μm , leading to the TOC decrease. This hypothesis is also supported by the conductivity increase, which could be responsible of the colloids material aggregation. By contrast, the TOC, pH and conductivity of the control soil all increased along the experiment (**Figure 2.1. II**) but with values much lower than for the contaminated soil. The

control soil did not reach equilibrium during the experiment. Moreover, the control soil has lower concentrations of CaO and CO₂ total than the contaminated soil (*Annexe 5*). The contaminated soil is thus enriched in carbonates as compared to the control sample. Such carbonates are dissolved during the water-extraction which buffer the pH and involve the conductivity increase. This carbonates enrichment could be the result of agricultural practices such as liming but also of the presence of weathered plastics debris. *Hahladakis et al. (2018)* showed that plastics can have carbonate-based fillers representing until 50% of the total plastic weight.

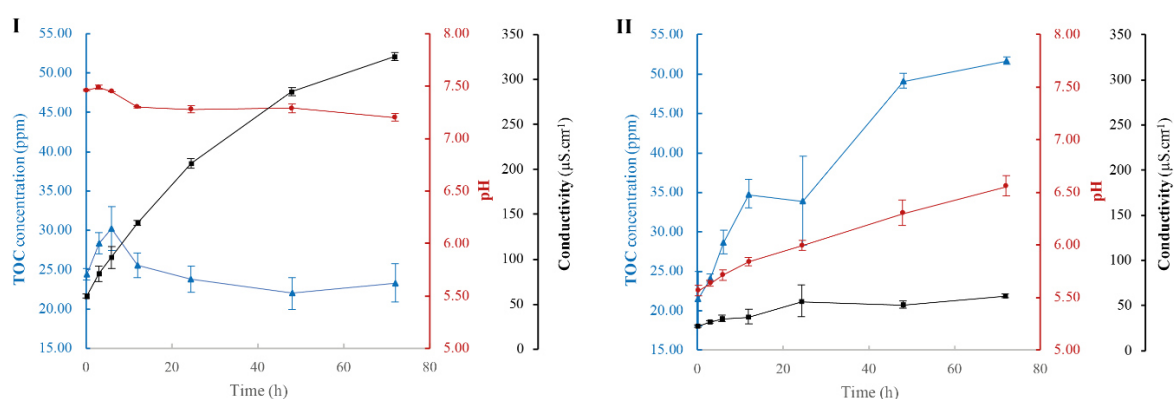


Figure 2.1: Evolution of TOC, pH, and conductivity with extraction time. I: contaminated soil, II: soil control. The error bars correspond to the standard deviation calculated from duplicates.

To verify such hypothesis and better understand the behaviors in presence, the soil water extracts were characterized by AF4-UV-SLS. Regarding the TOC evolution, only 3 samples were collected and analyzed at 3 extraction times (6 h, 24 h and 72 h). **Figure 2.2** presents the AF4-UV-SLS analysis results at different sampling times for the <0.8 µm solutions. According to the UV results, 3 populations (void time, A and B) were identified for all extraction times (**Figure 2.2. I**). The void time population from 0 to 2.5 min corresponds to small particles (0 to 5 nm) that are generally not colloidal (*Chevalier et al., 2018*) and correspond to low-molecular-weight OM. They were not considered in the present study. Two colloidal populations were identified: **A** from 7 to 12 min and **B** from 12 to 19 min, which correspond to hydrodynamic sizes (d_{ZH}) of 20 to 150 nm and 150 nm to 500 nm, respectively (*Annexe 7*). The variation in R_g (gyration radius), obtained by SLS, provides information on the particle size. From 6 h to 24 h, while R_g did not vary for **A**, R_g increased from 200 to 600 nm for **B** and finally decreased at 72 h to reach 200 nm, the initial value (**Figure 2.2. II**). Such R_g variations indicate particle aggregation (*Frimmel et al., 2007*). To characterize the nature of the particle aggregation, R_g was combined with the hydrodynamic radius (r_H – obtained from AF4 elution time, eq. (1)) to determine the shape factor S (i.e., R_g/r_H). While $S = 0.778$ corresponds to hard

spherical particles, a deviation to 1 indicates the presence of inhomogeneities on the sphere structure (Brewer and Striegel, 2011). Here, $S \gg 1$ indicates the formation of polymorphic aggregates. Our results therefore show the formation of large and polymorphic aggregates. This aggregation process can be confirmed by the UV signal evolution with time. From 6 to 72 h, the UV signal of **A** decreased, while it increased for **B**, indicating the aggregation and transfer of the **A** population to **B**. Moreover, from 6 to 72 h, the maximum of the peaks in the **B** population is shifted to the right, which means that the particles size increased. In addition, from 6 to 72h, the total UV signal decreased for the same elution time interval (7 to 20 min). The total area of the peaks was 367 at 6 h, 314 at 24 h and 213 at 72 h which correspond to the TOC decrease and particles loss. Thus, after 24 h, large aggregates with sizes $> 0.8 \mu\text{m}$ were formed, and the remaining particles in the $< 0.8 \mu\text{m}$ fraction were smaller, as confirmed by the R_g decrease.

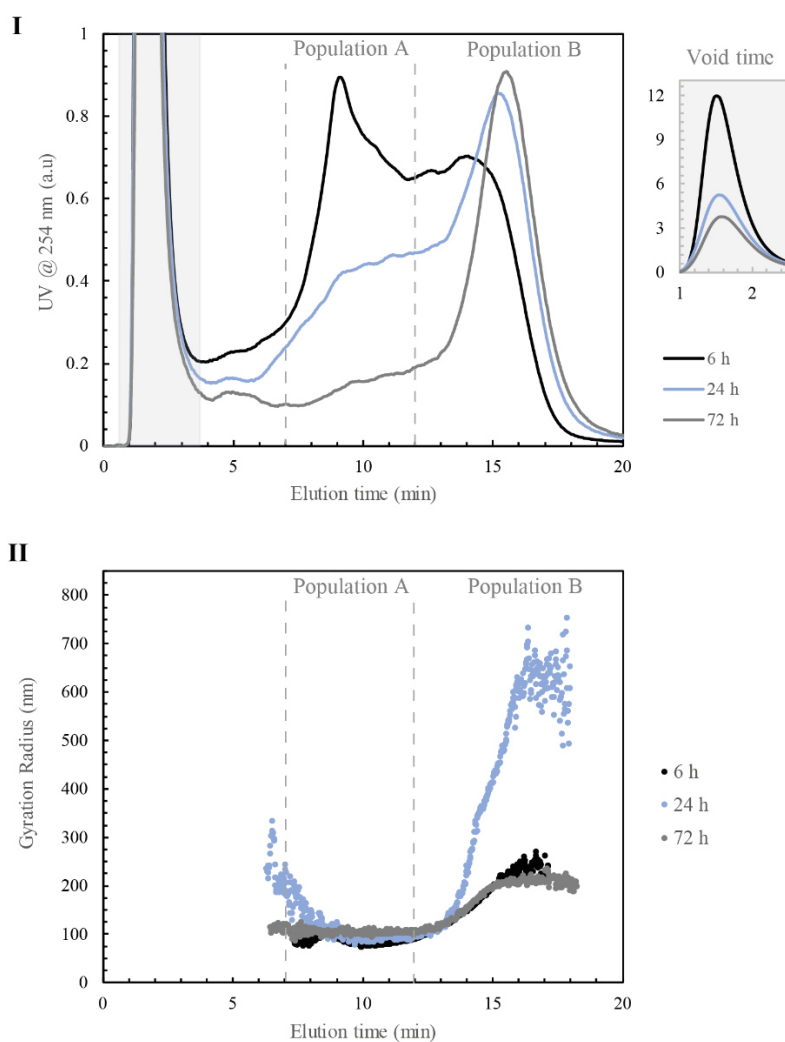


Figure 2.2: Fractograms (UV trace at 254 nm) of the soil water extracts at 6 h, 24 h and 72 h from the contaminated soil with respect to elution time. II: Evolution of the gyration radius (R_g) with the elution time for the 3 soil water extracts.

2.3.2 Are extracted nanoparticles, nanoplastics?

To discriminate the presence of anthropogenic nanoparticles, populations **A** and **B** identified by AF4 were collected and further analyzed by Py-GCMS. Analysis by Py-GCMS of different plastic materials provides specific molecular markers, which are reported in commercial databases (*Tsuge, Ohtani, et Watanabe 2011; Annexe 8*). **Figure 2.3** presents the pyrograms obtained at different extraction times for **A** only.

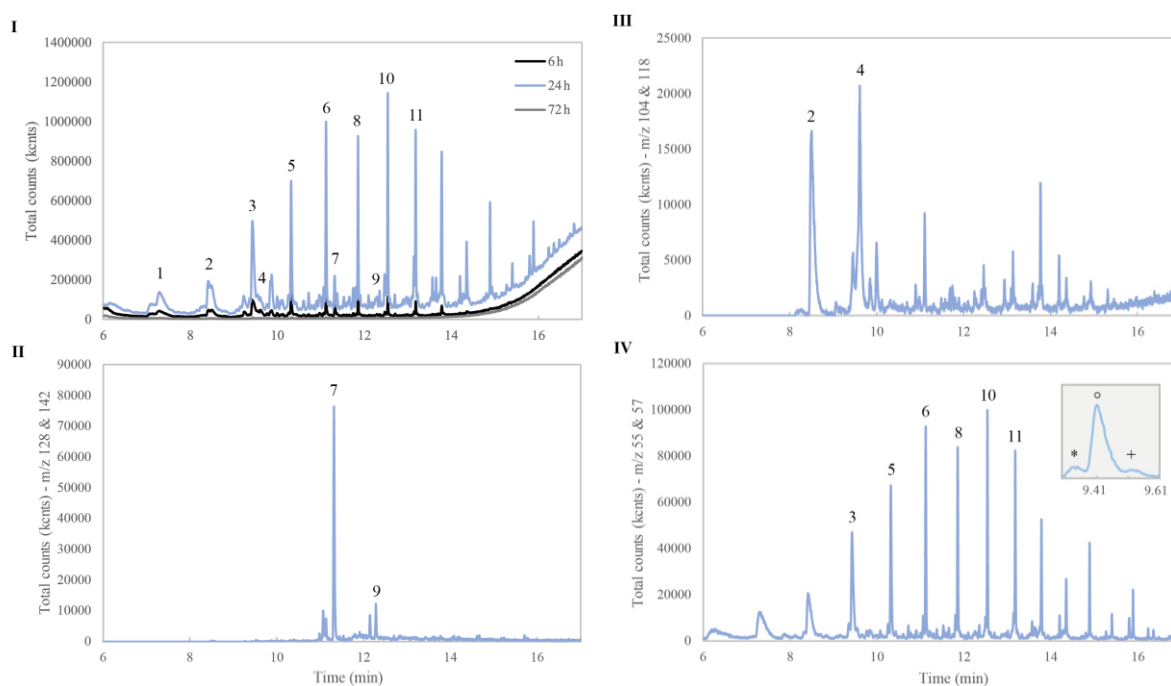


Figure 2.3 : Pyrograms of the 3 soil-water extracts at 6, 24 and 72 h. Numbers correspond to specific markers of plastic: 1: toluene, 2: styrene, 3: 1-decene, 4: *a*-methyl styrene, 5: 1-undecene, 6: 1-dodecene, 7: naphthalene, 8: 1-tridecene, 9: naphthalene 1-methyl, 10: 1-tetradecene, 11: 1-pentadecene. II, III and IV: Ion chromatograms at 24 h for $m/z=128$ and 142, $m/z=104$ and 118, and $m/z=55$ and 57, respectively. Finally, the box in the top right corner in IV details the triplet *n*-alkadiene *, *n*-alkene ° and *n*-alkane +.

The most abundant signal was obtained at 24 h (no signal at 72 h). At 6 h and 24 h, the global pyrograms present a series of multiple peaks at constant time intervals that are characteristic of polyethylene (PE) (*Tsuge et al., 2011*). By extracting the appropriate ion masses (m/z , **Annexe 8**), specific plastic molecular markers were identified at particular retention times (t_R), as follows:

- Naphthalene (m/z 128) at $t_R=11.3$ min and naphthalene-1-methyl (m/z 142) at $t_R=12.3$ min are characteristic of polyvinyl chloride (PVC; **Figure 2.3. II**)
- Styrene monomer (m/z 104) at $t_R=8.5$ min and toluene ($t_R=7$ min) are markers of polystyrene (PS; **Figure 2.3. III**).

- Finally, as previously described, the pyrogram (**Figure 2.3. IV**) shows the presence of PE with a series of alkenes: 1-decene (C10), 1-undecene (C11), 1-dodecene (C12), 1-tridecene (C13), 1-tetradecene (C14) and 1-pentadecene (C15).

Moreover, as demonstrated by *Ter Halle et al. (2017)*, the presence of the triplet n-alkadiene, n-alkene and n-alkane with a bimodal distribution indicates a typical molecular formation pathway of PE during pyrolysis, rather than OM (**Figure 2.3. IV**). Considering the Py-GCMS results and by comparison with the control soil, nanoplastics are effectively present in the amended soil. Indeed, for the control soil, 24 h of extraction time also allowed the most important signals to be obtained, but these signals had typical markers that are characteristic of natural organic matter (**Annexe 9**). No specific markers of plastics were determined in the control soil water extracts at any time.

For the contaminated soil, a first approximation gives a size ranging from 20 to 150 nm (**A** population) with heterogeneous shapes. Surprisingly, no signal was obtained for **B** despite the aggregation suggested by the AF4 results and TOC evolution. Different hypotheses could be made: (i) the nanoparticles identified in **A** aggregated to form micrometric particles that were transferred to **B** while the nanoplastics remained stable; or (ii) OM became predominant in **B** and interfered with the pyrolysis signal. Nanoplastics could be stabilized by their bindings with organic macromolecules or present a different aggregation behavior. However, the comparison of the water extracts with and without AF4 analysis and fraction collection (**Figure 2.4**) showed that the pyrolysis signals were enhanced after size fractionation despite sample dilution.

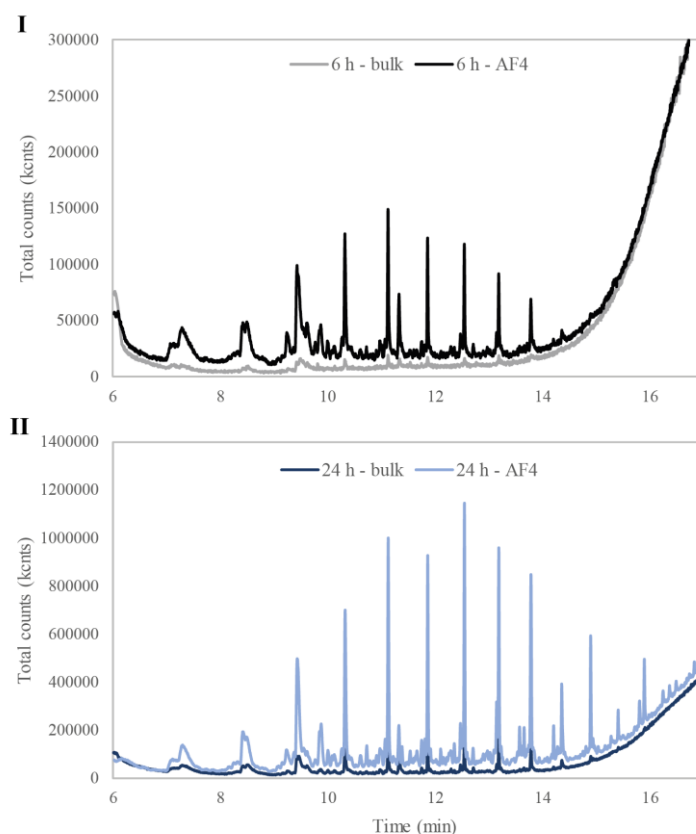


Figure 2.4: Comparison between bulk solutions and solutions fractionated by AF4. I: 6 h, II: 24 h.

Therefore, AF4 can be used as a purification technique to remove organic and dissolved species that may interfere with detection. The amplification of the Py-GCMS signal of plastics after AF4 purification demonstrates that OM mitigates the detection of plastics. A higher proportion of OM than plastics could hide the plastic signature in the Py-GCMS results for the **B** population. This assumption explains the higher pyrolysis signal at 24 h than at 6 h and the plastic disappearance at 72 h. To summarize, in the first 6 h, OM was quickly released and aggregated after 24 h. In both cases, OM was present in a higher proportion than plastics and interfered with the plastic pyrolysis signal until plastic detection became impossible at 72 h. By contrast, at 24 h, OM had just begun to aggregate, and its proportion was less than that of nanoplastics, enhancing the plastic PY-GCMS signal.

Finally, despite the increase in detection sensitivity achieved using A4F or other colloidal purification techniques (ultracentrifugation and ultrafiltration), it is still challenging to attribute specific markers to nanoplastics or OM. An interesting way to discriminate the OM contribution from that of plastics is the toluene-to-styrene ratio (Tol/Sty). Styrene and toluene are also produced during the pyrolysis of OM (Fabbri et al., 1998). Tol/Sty ranges from 4 to 5 for substrates of OM origin, in

contrast to values of 0.001 to 1 for polystyrene plastics (Fabbri *et al.*, 1998; Watteau *et al.*, 2018b). This difference in ratios was confirmed by analyzing polystyrene nanoplastics and humic acid standards (Dignac *et al.*, 2005). Tol/Sty did not exceed 0.03 for the polystyrene standards, while 6.3 was obtained for the humic acids. In the soil-water extracts, for **A**, Tol/Sty was 2.8. Recently, Watteau *et al.* (2018) compared the Tol/Sty values of leachates from a soil amended with household wastes. For the 0-2 μm fraction, potentially containing nanoplastics, Tol/Sty was approximately 3 to 5 for their nonamended soil sample (Watteau *et al.*, 2018b). Despite this difference in range from typical values, the authors claimed no plastic occurrence since Tol/Sty was over 1. However, the confidence of the nanoplastics detection in our samples is based on (i) the coherent polystyrene detection associated with PE and PVC nanoplastics identification and (ii) the contribution of OM to plastics markers at the nanoscale (i.e., high specific surface area). Note that in the literature, Tol/Sty ratios were determined from microplastic debris with sizes generally $>500 \mu\text{m}$. Nevertheless, plastic debris (micro- and millimetric) is generally coated by biofilms and OM with a thickness less than $0.4 \mu\text{m}$ (Besseling *et al.*, 2017). Therefore, the mass proportion of OM on large debris is insignificant. Nanoplastics (like other nanoparticles) are also associated with OM (surface sorption, heteroaggregate formation, surfactant-type associations, etc.) (Hotze *et al.*, 2010). However, regarding the high specific surface area and similar size of OM and nanoplastics, the OM mass contribution to core materials (i.e., plastics) is substantially larger (Delay *et al.* 2011). Indeed, by decreasing the size from $200 \mu\text{m}$ to 200 nm , the OM volume on plastic increases by more than 4 000 times (**Annexe 10**). This OM distribution on nanoplastics leads to different Tol/Sty values from those of large microplastics.

To summarize, in our experiment, nanoplastics are released into the soil solution concomitantly with OM, which controls the stability and aggregation pathways of nanoplastics (Hotze *et al.*, 2010). OM-nanoplastics associations are thus a key factor in their detection in complex environmental matrices. This study demonstrated the mandatory use of AF4 or other size-separation techniques for proper detection. The development of an analytical strategy based on Py-GCMS is therefore needed (pyrolysis temperature optimization, ramp program, etc.). Preliminary sample treatment (UV or H_2O_2) to separate nanoplastics from OM is also of major concern in such analytical strategies. Finally, this study also raises the question of plastics impacts on soil chemical properties. The occurrence of plastic debris seems indeed to involve different geochemical behaviors of both studied soils.

2.4 Environmental implications

In addition to the first proof of nanoplastic presence in a soil contaminated by plastic debris, this study demonstrates that such debris is formed from larger pieces of plastic directly in the soil matrix. While the main degradation pathways of plastics in ocean and surface waters are mechanical abrasion and photo-thermo-oxidative degradation (*Andrady, 2015*), these mechanisms only occur in the first centimeters of the soil. Unfortunately, experimental data on plastic degradation in soils are limited and rather scattered, as is knowledge of the parameters that control these degradation processes (*Scalenghe, 2018*). To elucidate this uncertainty concerning nanoplastic formation pathways, the degradation of carrier plastic bags in soil, open-air and marine environments was recently compared over a 3-year period (*Napper and Thompson, 2019*). After 3 years, plastic bags were still functional after exposure to soil and marine environments but had degraded into microplastics under open-air conditions. Therefore, degradation is slower in soil and marine environments than under open-air conditions. Our results suggest that in a 30-year time frame, plastic degradation in soil occurs to produce nanoplastics, which is similar to the degradation time observed in oceanic systems. This degradation pathway in soil thus suggests the implication of mechanisms other than photo-thermo-oxidative processes. *Scalenghe (2018)* reported that plastics degradation in soil could be enhanced by microorganisms.

Nanoplastics production in soil also raises the question of their environmental fate and their final impact on living organisms. The nanoscale of nanoplastics allows them to pass through the cell membranes (*Bouwmeester et al., 2015*). As soils support our food sources, there is an urgent need to investigate the fate of nanoplastics: Are they taken up by plants? Do they accumulate in the food chain? Are they transferred to surface and groundwater? Their ability to cotransport contaminants (*Davranche et al., 2019; Velzeboer et al., 2014*) as well as to release additives in the environment (*Shen et al., 2019*) could also impact water quality. These issues represent considerable societal and economic impacts that need to be urgently characterized to better anticipate them.

To conclude, it is important to note that the aim of the present study was not to provide an exhaustive study of the nanoplastic occurrence in various soil families and pedo-climatic conditions. Regarding that no study has already provided evidence of the potential nanoplastic production and presence in natural soil under environmental conditions, we chose to study a soil sample contaminated in plastics during a sufficient timeframe to be able to prove that nanoplastics can be produced directly in a soil matrix. For this, we developed an innovative and single

extraction/analytical procedure allowing to detect nanoplastics even with a high amount of OM. Moreover, the present results suggest that nanoplastic production in soil seems to be rather slow, 30 years maximum, since photo-degradation is only limited to the first cm of the uppermost soil horizon.

Chapitre 4 :

Comportement et distribution des nanoplastiques

Précédemment, il a été montré que les processus de compostage induisent une forte dégradation des MPs, et notamment de leur surface. Cette altération de la couche de surface se traduit par des ruptures des chaînes de polymères et par la formation de fractures, qui résultent finalement en la libération de micro- et nanoparticules dans le milieu.

Une méthode d'extraction/détection de NPs dans une solution de sol a ensuite été développée. Elle a permis de mettre en évidence la présence de NPs dans la couche organique de surface d'un sol amendé en compost enrichi en débris plastiques. Il est maintenant important de savoir si ces NPs sont présents dans tout le profil de sol ou uniquement dans les 35 premiers cm correspondant à la profondeur de labour, comme cela a été démontré pour les microplastiques. Ces informations constituent une première étape indispensable pour évaluer la mobilité et le potentiel de transfert des NPs dans le réseau hydrographique sous-jacent ou de surface.

L'extraction des NPs a ainsi été réalisée à plusieurs profondeurs dans le profil de sol. L'identification des nanoplastiques s'est basée sur la nouvelle méthode de détermination récemment publiée par *Blanco et al. (2021b)* afin de s'affranchir du fractionnement par A4F. Cette dernière technique requiert des conditions de fractionnement propres à chaque colloïde considéré. Les colloïdes naturels des sols évoluant avec la profondeur, il aurait été nécessaire d'adapter les conditions en fonction de la composition des couches de sol étudiées. La nouvelle méthode va permettre également de déterminer si l'absence de PP lors de la première étude résulte d'une limitation analytique ou non.

Ce chapitre correspond à un article en préparation, intitulé « *First insights on nanoplastic mobility in soil* », Aurélie Wahl, Mélanie Davranche, Imane Khatib, Caroline Guilmette & Julien Gigault.

First insights on nanoplastic mobility in soil

Aurélie Wahl¹, Mélanie Davranche¹, Imane Khatib¹, Caroline Guilmette², Julien Gigault^{1,2*}

¹ Univ. Rennes, CNRS, Geosciences Rennes, UMR 6118, F-35000 Rennes, France.

² TAKUVIK CNRS/ULaval, UMI3376, Université Laval, Quebec City, QC, Canada

*Corresponding author: julien.gigault@takuvik.ulaval.ca

Résumé :

Ce travail vise à documenter les voies de transport des nanoplastiques dans un sol contaminé en échantillonnant et en explorant la distribution verticale de leur occurrence. Bien que la présence de nanoplastiques dans les sols soit maintenant admise, les voies de transport et d'accumulation du sol vers les eaux souterraines sont encore inconnues dans l'environnement in-situ. Il est maintenant bien reconnu que la taille des particules est la clé du contrôle de leur transport à travers les milieux poreux. Le sol contaminé est une parcelle agricole amendée en compost de déchets ménagers enrichi en débris plastiques. Nous avons extrait les colloïdes du sol contaminé à différentes profondeurs. Après filtration à 0.8 μm , nous nous sommes concentrés sur la caractérisation de la phase colloïdale restante. La présence des plastiques a été caractérisée à l'aide de la pyrolyse-chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse d'après la méthode de détection développée par *Blanco et al. (2021b)*. Alors que la présence de matière organique est contrastée entre ces différentes profondeurs, le polystyrène (PS) et le polypropylène (PP) ont été identifiés dans toutes les couches de sol analysées, même à la plus grande profondeur où aucun microplastique n'a été détecté. L'implication de la matière organique dans la stabilisation des nanoplastiques (NPs) dans la fraction colloïdale de la solution du sol est suggérée. Contrairement aux microplastiques, ces résultats ont démontré que les NPs sont mobiles dans le sol. Une telle mobilité pourrait potentiellement contribuer à leur présence dans le système marin par le biais du transport des eaux souterraines et des eaux douces.

Abstract:

This work aims to document the transport pathways of nanoplastics in real contaminated soil by sampling and exploring the vertical distribution of their presence. While the presence of nanoplastics in soils is now accepted, the transport and accumulation pathways from soil to groundwater are still unknown in the real environment. It is now well recognised that particle size is the key to controlling their transport through porous media. The contaminated soil is an agricultural field amended with household waste compost-enriched in plastic debris. We extracted colloidal material from the contaminated soil at different depths. After filtration at 0.8 μm , we focused on the characterisation of the remaining colloidal phase. The presence of plastics was characterised using Pyrolysis-Gas Chromatography coupled with mass spectrometry according to the detection method developed by *Blanco et al. (2021b)*. While the presence of organic matter is contrasted between these different depths, polystyrene (PS) and polypropylene (PP) were identified in all soil layers, even at the deepest depth where no microplastic (MPs) were detected. The involvement of OM in the stabilisation of NPs in the colloidal fraction of the soil solution is suggested. In contrast to microplastics, these results showed that NPs are mobile in soil. Such mobility could potentially contribute to their presence in the marine system through groundwater and freshwater transport.

3.1 Introduction

Microplastic occurrence in agricultural soils is now widely documented, but that of nanoplastics (NPs) is very recent (*Wahl et al., 2021*). Detecting NPs under environmental conditions, particularly in soil, stays a real challenge. As nanosized particles, extraction/identification methodologies used for microplastics cannot be applied to NPs (*Jakubowicz et al., 2021; Nguyen et al., 2019*). Moreover, NPs are carbon-based, and soil contains large organic matter (OM) concentrations. Nanoplastics can (homo- or hetero-) aggregate with the soil organic and inorganic particles, challenging their extraction and identification from the soil matrices. Nevertheless, by developing a method based on the combination of size fractionation by asymmetric flow-field flow fractionation (AF4) and polymer detection by Py-GCMS, *Wahl, et al. (2021)* succeeded in demonstrating the presence of polystyrene (PS), polyvinyl chloride (PVC) and polyethylene (PE) NPs in a water-extract of a soil amended with household waste compost-enriched in plastic debris. This first method, while efficient, is however time-consuming and the use of the AF4 requires technicity which prevents its routine use. Furthermore, the heterogeneity of natural colloids from surface to depth would require specific fractionation conditions for each type of colloid. *Blanco et al., 2021b*, from experimental samples mixing NPs representative of those encountered in the environment (similar size, shape, and charge, *Blanco et al., 2021a*) and OM from various sources, proposed a simplified alternative for the determination of polypropylene (PP) NPs. They demonstrated that with any previous size-fractionation step, it is possible to identify PP NPs in an organic matrix by using specific PP markers (C9, C12, and C15) not produced by OM pyrolysis.

Moreover, while *Wahl et al. (2021)* demonstrated the occurrence of NPs, their study was restricted to the uppermost layer of the soil (0-5 cm). But, to constrain the impact and the risk posed by the presence of NPs in the soil, it is essential to evaluate their potential mobility in the soil porosity. Are NPs trapped in the first organic soil layer? Are they transported by vertical water flow to reach the deepest horizons? This mobility concerns their transportation and their ability to reach the various environmental compartments, whether they are biotic or abiotic. For their transportation, several elements were provided by *Pradel et al. (2020)*. A sand-column experiment demonstrated that NPs transport in the soil porosity does not depend on the NPs amount and size but more on their shape. They displayed that standard spherical NPs are less retained in the soil porosity than heterogeneous-shaped NPs produced by milling polymer pellets. *Liu et al. (2019)* also showed that the NPs mobility is controlled by their hydrophobicity and surface charge, both influenced by the

surface oxidation and the level of alteration of the NPs. Besides, soil components and properties also affect their transport. *Pradel et al. (2021)* and *Brewer et al. (2021)* demonstrated that OM stabilises NPs and enhances their deposition and hetero-aggregation to the soil matrix. The presence of Fe and Al oxides also participate in their retention in soils due to electrostatic attraction between the negatively charged NPs and the positively charged minerals (*Wu et al., 2020*). The electrostatic attraction also occurs with clay particles which present variable surface charge. Depending on the pH and ionic strength of the soil solution, interactions between NPs and soil charge elements vary (*Lu et al., 2021; Wu et al., 2020*). Those two parameters are the key control factor for the NPs transport in soils. Indirectly, their transport is also impacted by the presence of microplastics according to their shape (*Han et al., 2022*). While their transport is improved by fibres that enhance the pore connections, films participate in blocking the flow path and alter their transport.

The objective of this study was not to identify the mechanisms responsible for the NPs transport but to evaluate the NPs mobility in a natural soil profile where NPs can interact with all the soil components (organic and inorganic particles, molecules, and colloids). For this purpose, we tested the methodology proposed by *Blanco et al. (2021b)*, avoiding a size-fractionation step. The NPs detection was performed on water extracts of soil samples collected at 3 depths, 2 of which contained sizeable organic matter and microplastics (15-20 and 30-35 cm). The deepest corresponded to a mineral horizon without microplastics (50-55 cm). We were able to determine PS and PP NPs in organic-rich matrices.

3.2 Material and methods

3.2.1 Soil sampling

The sampling site is located in Cléry-Saint-André (Loiret, France). The sampling area comprises two agricultural soils, one amended in 1990 with household wastes compost-enriched in plastics debris and another one without any amendment, and used as a reference. The 30-year-old compost was not constrained by current norms and was not sorted according to the number of plastics that were found. The sampling consisted of soil profiles distributed over 3 areas for each soil, all mixed every 5 cm layer to obtain a composite soil profile of 60 cm depth (for more details, see **Chapitre 1** :). Soil samples were dried at ambient air and sieved at 2 mm.

3.2.2 Nanoplastic extractions and identification

Water extractions

Nanoplastics were extracted from the <2 mm soil fractions using water extractions, adapting the method from *Wahl et al. (2021)*. To recover the easily soluble fraction, water extractions were performed with a low ionic strength (IS) water (4 mM NaCl), similar to the IS of natural rainwater. The used soil/water ratio was 1:4 (in w/w, respectively 20 g for 80 g) in glass containers and stirred at 300 r min⁻¹ for 24 h. Conductivity and pH were measured, and the suspensions were filtered at 0.8 µm (Sartorius filters) to recover the colloidal fraction expected to contain nanoplastics. Total organic carbon (TOC) was determined using a TOC analyser (Shimadzu TOC-V CSH). The accuracy of the TOC measurements was estimated at ± 5 % for all samples using a standard solution of potassium hydrogen phthalate. Soil water extracts (<0.8µm) were analysed by Dynamic Light Scattering (DLS - Vasco-Flex, Cordouan Technologies) to characterise the sizes of the extracted colloids and determine their hydrodynamic diameter (d_H). UV measurements were also performed using a UV-VIS spectrophotometer (UV-2600, Shimadzu). From the absorbance obtained at 254 nm, the SUVA (Specific UltraViolet Absorbance) was calculated in the soil water extracts, following the equation $SUVA = A_{254\text{ nm}} / \text{TOC}$.

Nanoplastic identification

The soil solutions were analysed by pyrolysis (PY-3030, Frontier Lab) coupled with gas chromatography and mass spectrometry (GCMS, Agilent Technologies). Before analysis, soil solutions were freeze-dried, and 200 µg of powder was introduced into the pyrolysis cup. The method was set according to *Dehaut et al. (2016)*. Pyrolysis was performed at 600°C, and samples were injected with a split of 20:1 (split-flow: 20.98 mL min⁻¹) into a 60 m DB5 column (Agilent Technologies) with helium as a carrier gas. The temperature of the column was initially set to 50°C for 2 min, increased at a rate of 10°C/min until 180°C, then 5°C/min until 310°C, and held at this final temperature for 19 min. MS interface temperature was set to 310 °C, the ion source at 230 °C. Masses from 35 to 500 were scanned. Polymer identification was performed using a total ion current (TIC), first identified using GC-MS data analysis (Mass-Hunter, Agilent), interrogating the NIST database for molecular identification. The identification was established based on spectrum similarities (in %). Under 85-90 %, similarities are not significant. All analysis cups used were brand new and checked before use to prevent any possible contamination. A particular focus has been held on

polypropylene (PP) and its markers based on the method developed by *Blanco et al. (2021)*. Analysis was performed on 3 soil layers: 15-20 cm, 30-35 cm, and 50-55 cm.

3.3 Results and discussion

Pyrolysis-GCMS was used on the colloidal fraction of the soil water extracts for the 15-20, 30-35, and 50-55 cm depths. All the pyrograms presented pyrolyzates characteristic of the natural organic matter (NOM): Toluene, Benzene, Phenol, and Pyrrolidone. Therefore, it was challenging to identify specific markers of plastics because pyrolyzates of polystyrene (PS), polyvinyl chloride (PVC) and polyethylene (PE) are similar to those of NOM. We also noticed that the 15-20 cm depth had higher pyrolyzates indicating an abundant and heterogeneous OM, coherent with the total organic carbon (TOC) amount (**Table 3.1**). However, as previously demonstrated (*Wahl et al., 2021; Watteau et al., 2018a*), the toluene/styrene ratio (Tol/Sty) could indicate plastic presence depending on the PS concentration in soil. A Tol/Sty ratio approaching 2 could indicate plastic, while a ratio > 3 and higher is clearly due to NOM whatever its source. The Tol/Sty ratio values were reported in **Table 3.1** for the three studied depths. The contaminated soil water extracts had lower ratios than in the reference soil. At 30-35 cm, the ratio increased significantly, indicating an increase in the NOM signal. This depth (30-35 cm) corresponded to the cultivation depth, where OM was accumulated. Due to this NOM dominance in the first 35 cm of soil, discrimination between polystyrene (PS) and other plastics was quite impossible. However, at 50-55 cm, the NOM concentration decreased in the amended soil. As a result, the Tol/Sty ratio was close to 2, suggesting a contribution of PS NPs into the pyrograms. Further investigation is needed to separate the plastics from NOM by using, for example, a selective digestion process.

Table 3.1: DOC and Tol/Sty ratios of the water extracts of the amended and reference soils for the 3 studied depths

Depth (cm)	Amended soil		Reference soil	
	TOC (mg L ⁻¹)	Tol/Sty	TOC (mg L ⁻¹)	Tol/Sty
15-20	37.8	3.4	20.6	4.7
30-35	40.6	3.8	20.9	9.1
50-55	20.3	2.5	21.5	5.3

Blanco et al. (2021b) demonstrated that PP has specific markers not produced by NOM pyrolysis, such as the 2,4-dimethyl-1-heptene (C12). As NOM mostly dominated the TOC, we focused on this particular ion among the PP markers. **Figure 3.1** illustrates the m/z 70 pyrograms obtained

for the soil 3 depths. By looking at $t_R=8.6$ min, C12 was identified for all soil depths while not for the reference. For the reference soil, the t_R of the nonene-1-ol marker was close to that of C12 identified for the amended soil but did not overlap. We also observed that the C12 PP marker signal was enhanced at the deeper soil depth, where NOM was less abundant and less interfered with the signal. This confirms the result obtained with the Tol/Sty ratio, namely the presence of NPs in the 3 soil layers and even at the deeper depth.

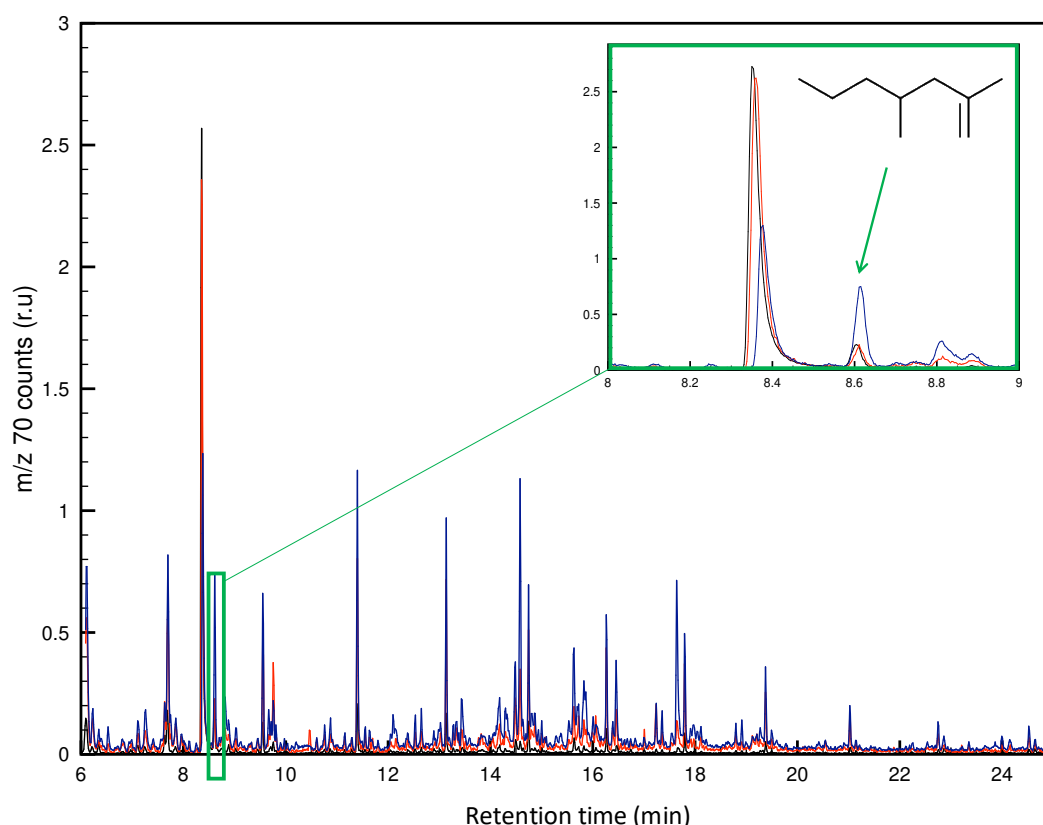


Figure 3.1: Polypropylene pyrograms, m/z 70. The blue corresponds to 15-20 cm, the red to 30-35 cm and the black to 50-55cm. The box highlights the pic associated with the specific marker 2,4-dimethyl-1-heptene (C12).

While the Py-GCMS is attractive in characterising MPs, it is more challenging for NPs. *Blanco et al. (2021b)* explained that only PP can be directly detected in organic samples, even if the PP identification is still limited in detection limits, for the high amount of NOM that controls the baseline. The other polymers, such as PS, PE, PVC, and other fractionation approaches (physical and chemical), could be detrimental to the plastic integrity. Further investigations need to be performed to detect indirectly the ultra-trace concentration of NPs using, for example, the inorganic additives associated with the plastic debris. Nevertheless, the present results validate the method developed by *Blanco et al. (2021b)* for natural heterogeneous and complex samples and demonstrate its ability to identify the occurrence of NPs in environmental matrices. The PP NPs identification could be

further considered as an indicator of NPs occurrence in environmental organic matrices. Another interesting point is that we succeeded in by-pass the size fractionation (A4F) to identify NPs.

Combined with the previous results of *Wahl et al. (2021)*, the present data showed that the main 4 polymers used in plastic formulation occurred as NPs in the amended soil. All the polymers detected in the soil as highly degraded MPs are thus able to release/produce NPs in the soil matrix. Particularly interesting is that PP NPs were identified within the deepest soil depth. Nanoplastics were not only present in the uppermost soil layer exposed to UV or in the layers where MPs were found but also in the deepest mineral layers exempt from MPs. Nanoplastics are therefore mobile in the soil porosity and transported by the water flow along with the soil profile. This outcome was not intuitive. Nanoplastics, as charged nanoparticles could indeed (1) interact with the opposite charge components (i.e. Fe and Al oxyhydroxides, *Wu et al., 2020*) or (2) homo and hetero-aggregate which alter their colloidal stability and result in their deposition in the soil porosity. Hetero-aggregation with NOM in the soil is expected to be promoted by the high molecular and colloidal NOM amount.

However, recently, *Pradel et al. (2021)* demonstrated that NOM enhanced NPs stability with various mechanisms depending on the ionic strength and the OM sources. At high ionic strength, NPs homo-aggregate and form larger particles, but humic acid provides steric hindrance, keeping them in suspension. At low ionic strength, electrostatic repulsion between the negatively charged NPs and humic acid maintains NPs stable in solution. By contrast, non-humic organic molecules (i.e. alginate) are sorbed onto NPs and stabilised into the solution by steric hindrance. The value of pH slowly impacts these processes. The SUVA value obtained for the amended soil water extracts varied between 1.7 to 2.83 in the first 35 cm, suggesting biologic OM in the uppermost soil layers and more terrestrial (humic substances) at 35 cm. Below 35 cm, the SUVA was around 3 indicating the presence of more humic OM. Therefore, in the amended soil rich in OM, whose properties varied between biological and humic OM, all these processes could occur and maintain in the soil solution the NPs, which could then be transported by the water flow through the whole soil profile. A part of the NPs released/produced by the degradation of MPs could thus reach the groundwater and therefore be transported to the freshwaters.

3.4 Conclusion

As the occurrence of NPs in the soil is now demonstrated, it is crucial to investigate their potential to be transported through the soil porosity to evaluate the associated risks to the ecosystem finally. Using a new PP and PS identification methodology in organic-rich matrices, contrary to microplastics, we demonstrated that NPs occur in all contaminated soil depths. The NPs occurred even in the deepest soil layer, while microplastics were only detected in the soil cultivation depth. Due to the large concentrations of NOM in the soil, and based on preliminary experimental works previously published, we suggested that the hetero-association of the NPs with the NOM is the crucial mechanism governing such mobility. Therefore, an NPs mobilised in the soil can be transported to the surrounding groundwater and potentially the whole hydrosystem. This result shed new light on the need to develop a method to trace their presence from soil to aqueous systems. This study also demonstrated that the methodology developed by *Wahl et al. (2021)* could dispense with the size-fractionation step as the NOM implication in the soil is too important. Considering this NOM interference for the primary plastics in soils, we validated that PP NPs can be identified directly in natural soil samples. As polypropylene is one of the primary plastics found in the various environmental ecosystems, PP NPs could be an exciting marker for the global NPs occurrence. The method used in the present study represents a new step toward developing a more operational or even standardised approach.

Chapitre 5 :

Contamination métallique et traçage des plastiques

Les chapitres précédents ont démontré le niveau d'altération avancé des microplastiques enfouis dans ce sol et leur capacité à libérer des nanoparticules. Il est donc attendu qu'une libération concomitante des additifs entrants dans la composition de ces plastiques se soit produite. Des études ont, en ce sens, montré le rejet d'additifs lors de leur altération dans différents environnements (*Fasano et al., 2012; Nakashima et al., 2012; Scopetani et al., 2022*).

Ce chapitre s'est particulièrement intéressé aux métaux, pour lesquels certains ont montré une distribution similaire à celle des microplastiques (**Chapitre 1** :). Premièrement, dans le but d'estimer si les plastiques sont responsables de ces contaminations relevées ou même s'ils y participent. Pour cela, des analyses élémentaires (ICPMS) ont été réalisées sur les sols, les solutions de sol et des microplastiques. Deuxièmement, pour évaluer le potentiel de ces métaux à tracer la présence de nanoplastiques grâce à l'utilisation de l'outil l'isotopique.

Ce chapitre correspond à un article en préparation, intitulé « *Is plastic a source of metals for soil contaminated with plastic debris ?* », Aurélie Wahl, Mélanie Davranche, Aline Dia, David Vilbert, Imane Khatib, Charlotte Catrouillet, Maxime Pattier, Martine Bouhnik-Le Coz, Julien Gigault

Is plastic a source of metals for soil contaminated with plastic debris?

Aurélie Wahl¹, Mélanie Davranche^{1}, Aline Dia¹, David Vilbert¹, Imane Khatib¹, Charlotte Catrouillet¹, Maxime Pattier¹, Martine Bouhnik-Le Coz¹ and Julien Gigault^{1,2}*

¹ Univ. Rennes, CNRS, Geosciences Rennes, UMR 6118, F-35000 Rennes, France.

² TAKUVIK CNRS/ULaval, UMI3376, Université Laval, Quebec City, QC, Canada

*Corresponding author: melanie.davranche@univ-rennes1.fr

Résumé :

Des contaminations métalliques ont été mises en évidence dans un sol amendé avec du compost de déchets ménagers enrichi en débris plastiques. Comme de nombreux métaux sont utilisés comme additifs dans la formulation des plastiques, l'impact des plastiques sur la contamination métallique du sol a été étudié. Des analyses élémentaires des sols et des microplastiques (MPs) ont confirmé une corrélation entre la distribution des MPs et les concentrations de métaux dans le profil du sol. Les métaux aux concentrations les plus élevées correspondent également aux additifs significatifs des plastiques. Étant donné que la quantité totale de débris plastiques et la perte en métaux et en particules de plastique (autres classes de MPs et nanoplastiques, NPs) sont inconnues, la pleine responsabilité des débris plastiques à la contamination en métaux dans le sol ne peut être avérée avec certitude. Les plastiques et le sol amendé sont également enrichis en calcium, qui est largement utilisé comme charge dans la formulation des plastiques. Puisque des enrichissements en strontium (Sr) ont également été mis en évidence, les rapports isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ont été testés pour tracer la présence de MPs et surtout de NPs. Les rapports isotopiques du strontium du sol amendé étaient moins radiogéniques que ceux du sol de référence non contaminé et ont montré une corrélation intéressante avec la distribution des MPs en profondeur. La signature isotopique en Sr des MPs était également significativement moins radiogénique. Cependant, les amendements d'engrais N-K-P et de chaux empêchent de statuer sur le seul impact des MPs sur la signature en Sr. Pour les NPs, la méthode d'extraction à

l'eau n'a pas libéré suffisamment de NPs pour observer un effet de leur signature isotopique en Sr. Cependant, ces résultats sont prometteurs et soulignent la nécessité d'améliorer l'extraction des NPs pour permettre l'utilisation du fractionnement isotopique du Sr comme un traceur fiable des NPs.

Abstract:

Metal contaminations were highlighted in soil amended with household wastes compost-enriched in plastic debris. As many metals are used as additives in the plastic formulation, the impact of plastics on the soil metal contamination was investigated. Elemental analyses of soils and microplastics (MPs) confirmed a correlation between the MPs distribution and the metal concentrations throughout the soil profile. Metals in the highest concentrations also correspond to the significant additives of plastics. Because the total amount of plastic debris and the loss of metals and plastic particles (other MPs classes and nanoplastics, NPs) are unknown, it is unclear to attribute full responsibility of the plastic debris for the metal contamination in the soil. Plastics and amended soil are also enriched in Ca, which is used mainly as filler in the plastic formulation. Since strontium (Sr) enrichments were also evidenced, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratios were tested for tracing MPs and especially NPs occurrence. Strontium isotopic ratios of the amended soil were less radiogenic than the uncontaminated reference soil and exhibited an interesting correlation with the MPs distribution through depth. The MPs Sr isotopic signature was also significantly less radiogenic. However, amendments of N-K-P fertiliser and lime avoid state on the only impact of MPs on Sr fingerprinting. For the NPs, the water-extraction method did not release enough NPs to observe an effect of their Sr isotopic signature. However, these results are promising and highlight the need to improve the NPs extraction to allow Sr isotopic fractionation to be used as a reliable NPs tracer.

4.1 Introduction

Plastics are widely accumulated in all environmental compartments. Under environmental conditions, they undergo degradation in response to various parameters that can be abiotic (i.e., UV radiation, mechanical abrasion, thermal degradation) and biotic. Such degradation processes lead to the release of the additives embedded in their polymer matrix (*Alimi et al., 2018; Horton et al., 2017; Koelmans et al., 2014*). Various kinds of additives (including nano-additives) are used to increase the plastic durability, resistance and other properties. A significant part of those additives is metals used in UV stabilisers, colourants, heat stabilisers, or flame retardants (*Hahladakis et al., 2018*). Many additives are hazardous to the environment and living organisms (*Hahladakis et al., 2018; Stenmarck et al., 2017*). In recent years, the role of microplastics (MPs) in enriching heavy metals has then been paid attention to. Several studies demonstrated the release of metal additives from plastics (*Boyle et al., 2020; Long et al., 2011; Nakashima et al., 2012; Whitt et al., 2016*). Different mechanisms control their release from the plastic polymer matrices. They can diffuse within the plastic matrices and be released into the aqueous medium. This process is rate limiting as long as the dissociation rate of potential adsorbed metal complexes is greater (*Town et al., 2018*). Microplastics are, indeed, able to adsorb external toxicants on their surface, or on minerals or biofilms coating their surface (*Catrouillet et al., 2021; Davranche et al., 2020; Prunier et al., 2019*). However, the polymer degradation is the process the most involved in the additive release in the environment. Additives are trapped in the plastics matrices, no chemical binding exist between additives and the polymer (*Bolgar et al., 2007*). Degradation of the polymer modifies their properties and produces smaller plastic particles in response to the polymer chain breaking, resulting in the release of additives, and notably metals, in the environment. But very little is known concerning terrestrial environments. For compost as a source of plastic in soil, *Scopetani et al. (2022)* investigated the transfer of contaminants including metals from plastics to compost. By comparing the metal concentrations in a compost with or without plastics, they did not find significant differences. But they could not determine the amount released during the composting process before the compost was sampled and collected. To our knowledge, no data are available for soils amended or not with compost.

Very recently, *Catrouillet et al. (2021)* demonstrated that metals adsorbed onto the altered surface of MPs mainly correspond to additive metals released by the plastic alteration. This altered layer is the source of further nanoplastics that will be released in the environment with their metal load as residual additives or adsorbed on their surface. These metals could thus be further used for

tracing NPs. The extraction/identification of NPs in environmental matrices is indeed difficult in response to their carbon-based composition as well as their size and peculiar properties (*Blanco et al., 2021b; Gigault et al., 2021; Nguyen et al., 2019*), which is even more pronounced in the heterogeneous and complex soil matrix. The NPs identification is thus restricted to the determination of a few polymers (*Blanco et al., 2021b; Wahl et al., 2021*). Further developments are needed to facilitate the NPs detection. Using a reliable tracer to identify the occurrence of NPs in such natural media could be an alternative. Metals are particularly interesting candidates since there are present as additives adsorbed at the surface of NPs. The combination of elemental concentration and isotopic composition of specific metallic or inorganic plastic additives could be interesting in such an approach. Conservative isotopes can be used to trace sources based on the isotopic signature of each pool present (*Clow et al., 1997; Drouet et al., 2005*).

In this context, this study aims to assess the plastic impact on soil metal contamination. The present work was performed on an agricultural soil amended with household waste compost-enriched in plastics. Previous studies conducted on this soil highlighted the presence of highly degraded MPs and concomitant high levels of metals (*Wahl et al., 2022a, b – in prep.*). Besides, nanoplastics were also evidenced on the uppermost soil layer and within the soil profile, even in the deepest soil depth (*Wahl et al., 2021, 2022 – in prep.*). We also investigated the potential of elemental concentration combined with isotopic composition of inorganic additives (metals and Sr) to be used as a tracer of plastics, and especially of NPs, in soils. To achieve these objectives, elemental and Sr isotope analyses were performed on microplastics, soil samples, and soil water extracts to assess the plastic inputs to the metal contamination.

4.2 Material and methods

4.2.1 Soil sampling and geochemical analysis

The sampling site located in Central France consists of two agricultural soils. One received an amendment of household waste compost in 1990. Composting, at this date, was not regulated, and manufactured wastes were not sorted from the organic components. Hence, the compost was enriched in crushed plastic and glass debris, clearly visible on the soil surface and within 30 cm depth in the soil profile. A non-amended soil, beside the contaminated soil, and thus with the same geochemical background, was sampled as an uncontaminated reference. A composite soil sample was performed for both soils from three soil profiles extracted per 3 sampling zones distributed along with the parcels. The composite soil samples were divided into sub-samples every 5 cm from 0 to 60 cm depth, dried at ambient air, and sieved at 2 mm (Wahl *et al.*, 2022 - *in prep.*).

Geochemical characterisation was performed at the National Analytical Service des Roches et Minéraux (SARM – CNRS). Major and trace element concentrations were determined by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (Thermo Elemental X7). Samples were digested by alkaline fusion using lithium metaborate (LiBO_2) as a fusion flux. They were carried out with 1 g of the 12 depth samples of the composite soil profile (0 to 60 cm depth).

4.2.2 Water extractions

To mimic the release of the most exchangeable metals and nanoparticles from rain-water permeation, water extraction experiments (water with rainwater-like ionic strength, 4 mM NaCl) were performed following the procedure described in **Chapitre 4** :. The soil samples were stirred with rain-like water at a 1:4 soil/water ratio (mass) for 24 h. To separate the colloidal fraction, soil solutions were centrifugated at 1422 g force for 15 min and filtered at 0.8 μm to separate the colloidal fraction. Water-extraction experiments were performed for the 12 contaminated soil samples and the 12 reference soil samples.

4.2.3 Trace elements loading of microplastics and soil-water extracts

Acidic digestions were performed to determine the trace element loading of the MPs collected in the contaminated soils (Wahl *et al.*, 2022 - *in prep.*). Microplastics were homogenised using cryo-ball milling before acidic digestion. Three replicates per layer (0-5 cm, 15-20 cm, 30-35 cm) of 160 ± 3 mg of MPs powder were mixed with 1 mL of ultrapure water and 5 mL 14.6 N HNO_3

in PTFE tubes. Acidic digestions were performed using a microwave (Multiwave 7000, Anton-Paar). The temperature was increased for 35 min at $6.6^{\circ}\text{C min}^{-1}$ until 250°C , reaching a pressure of 80 bar. The temperature of 250°C was maintained constant for 25 min and then cooled for approximately 15 min. Blanks were performed to ensure no contamination. Standards (ERM-680 and ERM-681) from the Joint Research Centre of the European Commission (JRC, Ispra, Italy) were used to validate the protocol. For the soil-water extracts, 20 ml of the solution were mixed with 3 mL of 14.6 N HNO_3 in PTFE tubes, and the same protocol was applied. Trace metal concentrations were measured by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS, 7700x Model, Agilent). Helium gas was introduced into a collision cell to suppress Argon interferences. Calibration curves were performed and validated using certified references (SLRS-6, National Research Council). An internal standard (Rhodium) was used to correct the instrumental drift and potential matrix effects.

4.2.4 Strontium (Sr) isotope ratio analysis

Strontium isotope ratios ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) were measured for the soil samples and soil water extracts relative to the soil depth, and the MPs. An additional soil sample was analysed before and after MPs removal. For this, MPs were manually sorted under a binocular magnifier. Soil samples were manually ground with an agate mortar. Triplicates of MPs were mixed to obtain a MPs composite of around 450 mg for the 0-5, 15-20, and 30-35 cm depth. The soil solutions and the MPs were digested with 1/3 14.6 M HNO_3 and 2/3 23M HF at 90°C , while soil samples were digested with HNO_3/HCl . After complete evaporation, samples were solubilised with 6M HCl. The Sr separation was carried out by cationic exchange chromatography using a BioRad AG50W-X8 resin. Analyses were performed using a multi-collector Thermal Ionisation Mass Spectrometer (TIMS; Finnigan MAT 262). Samples were analysed with a standard (NBS-987), and their reported $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values were normalised to the standard reference value (0.71025 ± 0.00001). Mass fractionation was monitored and corrected using the value $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 8.3752$. All Blanks were < 300 pg and therefore considered negligible.

4.3 Results and discussion

4.3.1 Metal contamination and the potential to fingerprint plastic occurrence

Figure 4.1 illustrates the difference in the trace element concentrations between the amended and reference soils. For all the studied soil depths, the amended soil was enriched in 19 trace elements, including metals such as Cr, Co, Ni, Cu, Cd, and Pb.

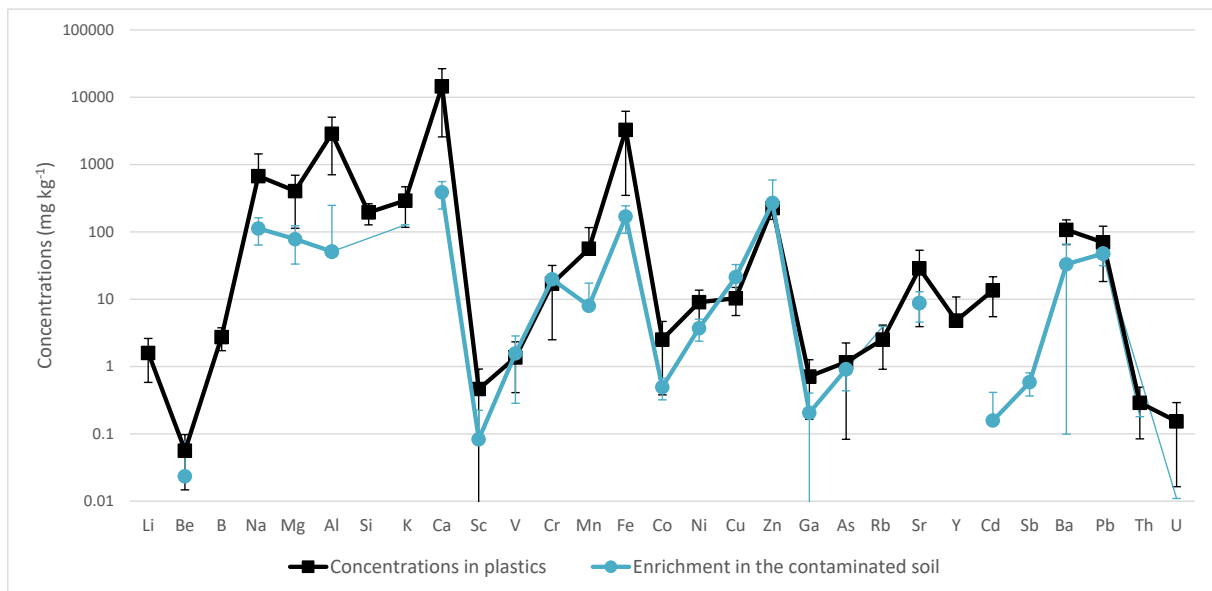


Figure 4.1: Difference of trace element concentrations between the amended and the reference soils for the 0-5, 15-20, and 30-35 cm soils depths. Concentrations are expressed in a log scale. Error bars were calculated from triplicate samples.

The most concentrated elements in soils were the most concentrated elements in the MPs samples (Figure 4.1). Two hypotheses could explain these results, (i) enriched elements are provided by the amended soil (namely from compost) and are adsorbed or precipitated at the MPs surface, or (ii) are sourced in the plastic debris in which they occur as additives. For example, Ca is primarily used as filler, Mg, Na, and Al as antioxidants and UV stabilisers, and metals (Cr, Cu, Fe, Zn, Cd, Pb) as colourants, stabilisers or heat stabilisers in the formulation of plastics (Bolgar *et al.*, 2007; Hahladakis *et al.*, 2018).

To localise the extent of such metal contamination, the most relevant elements (highest concentrations and potential plastic additives) - Cd, Pb, Cr, Ni - were plotted according to the depth for both soils (Figure 4.2). The amended soil's highest concentrations were obtained in the uppermost 35 cm depth. From 40 to 60 cm, the concentrations of the amended and reference soils were rather similar, corresponding to the local geochemical background. The organic carbon (Corg) concentrations followed the same evolution (Figure 4.2. e). The uppermost 35 cm of the amended soil corresponds to the cultivation depth where the compost was tilled and included in the soil matrix.

In the amended soil, the concomitant increased amounts of Corg and trace metals confirm that HW compost components enrich soils in micronutrients and metals (*Achiba et al., 2009; Long et al., 2011; Roghanian et al., 2012; Scopetani et al., 2022*). *Achiba et al. (2009)* also observed an increase in Pb, Cd, Ni and Cr in a soil amended with HW compost for 5 years at three different rates (i.e., 40, 80, or 120 t ha⁻¹). In the 0-20 cm soil layer, the differences in measured concentrations between the amended and their reference soil were ranging from 25.2 to 49.0 mg kg⁻¹, 0.2 to 1.6 mg kg⁻¹, 4.7 to 8.5 mg kg⁻¹ and 3.3 to 7.0 in Pb, Cd, Ni and Cr, respectively. In the present study, from 0 to 20 cm, the concentration differences between the amended and the reference soils were 57.2 mg kg⁻¹, 0.3 mg kg⁻¹, 4.06 mg kg⁻¹, and 19.67 mg kg⁻¹ for Pb, Cd, Ni and Cr, respectively. Here, the metal inputs are thus similar (Cd, Ni) or higher (Pb, Cr) than in *Achiba et al. (2009)*, where soils were amended for 5 years. Hence, even after 30 years and for only one amendment, the geochemical composition of the soil is still affected by the HS compost addition. Metal contamination can also be assessed by calculating the geoaccumulation index I_{geo} described by *Muller (1969)* as $I_{geo} = \log_2 (Cn/1.5Bn)$. Where Cn is the measured concentration and Bn is the geochemical background, corresponding here to the concentrations in the reference soil. All the values of I_{geo} calculated for Cd, Cr, Pb, and Ni are < 2, corresponding to a moderately polluted soil.

The first 35 cm of the soil also corresponds to the accumulation zone of MPs (for 2-5 mm MPs) provided by the HW compost (**Figure 4.2. f**; *Wahl et al., 2022 - in prep.*). These MPs were described as highly degraded (*Wahl et al., 2022 - in prep.*) and mainly composed of PVC, which has the highest content of heat stabilisers and additives which are rapidly released from the polymer by alteration processes (*Bolgar et al., 2007; Guillemot and Patrascu, 2019; Hahladakis et al., 2018*). Hence, metal contamination could be originated from the compost's plastic debris load. To estimate the participation of plastic additives in the metal contamination, trace element inputs from the total degradation of plastics were calculated. The estimation was made considering the complete degradation of the 2 to 5 mm MPs (considering their masses) and the full release of their metals loading (**Table 4.1**).

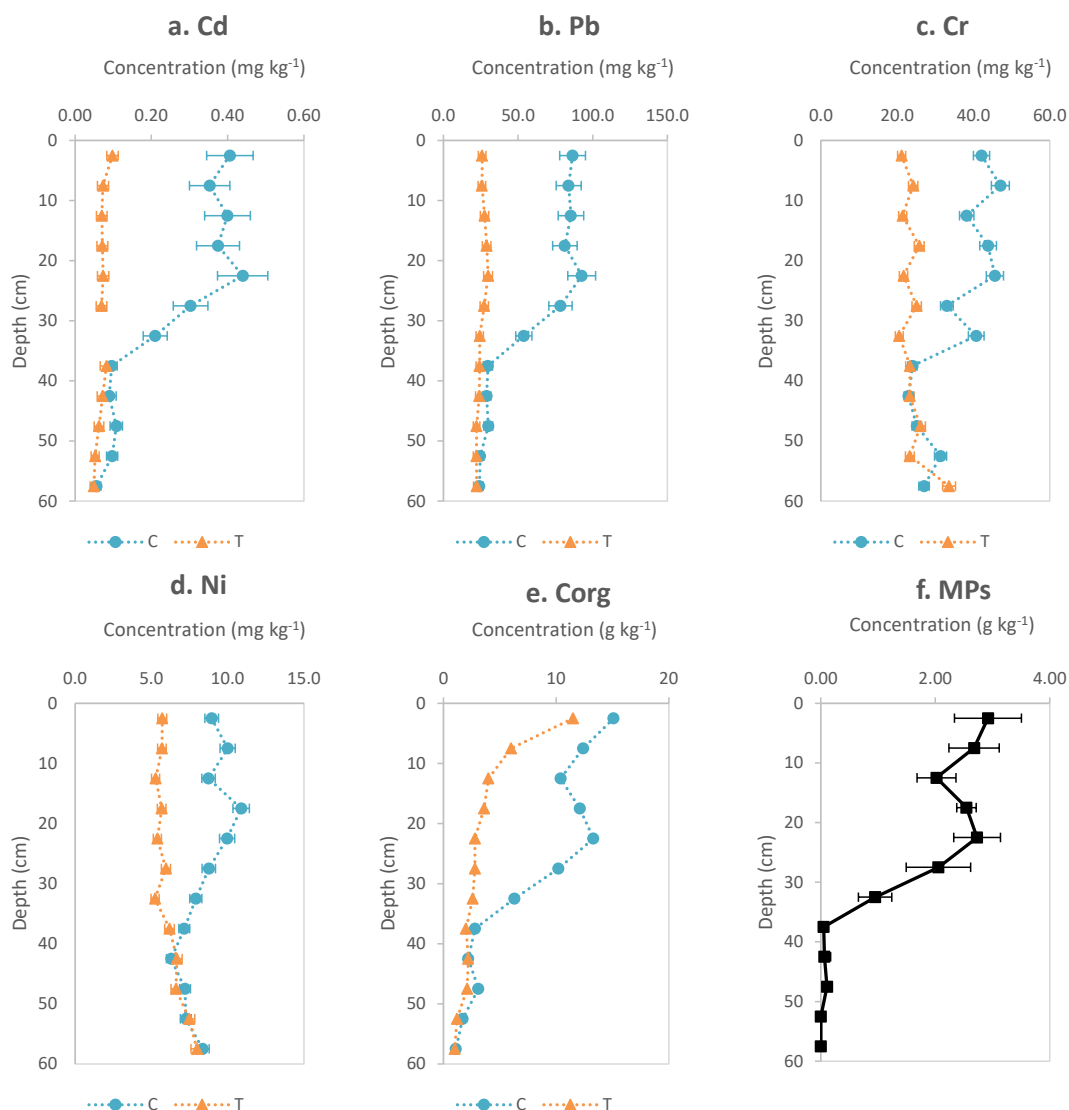


Figure 4.2: Concentration evolution of major and trace elements with the soil depth. **a - d** metal concentration evolutions through depth in the amended (C) and reference (T) soils; **e** shows the variations in organic carbon (Corg), whereas **f** presents the distribution in microplastics (MPs) through the soil depth.

Table 4.1: Estimating the metal inputs from the complete microplastic (2 - 5 mm) degradation. Results are given in mg kg^{-1} of dry soil. Values correspond to the average of three replicates for each soil layer.

	Cd (mg kg^{-1})	Pb (mg kg^{-1})	Cr (mg kg^{-1})	Ni (mg kg^{-1})
0-5 cm	0.051 ± 0.002	0.356 ± 0.024	0.015 ± 0.001	0.040 ± 0.052
15-20 cm	0.011 ± 0.001	0.174 ± 0.006	0.085 ± 0.010	0.022 ± 0.001
30-35 cm	0.018 ± 0.001	0.018 ± 0.003	0.012 ± 0.001	0.004 ± 0.0004

The contents of metals generated from the degradation of the 2 to 5 mm MPs are negligible as compared to the differences in the concentrations between amended and reference soils (Figure 4.1, Table 4.2). This approach suggested that the additives released cannot explain the soil metal contamination. *Scopetani et al. (2022)*, comparing metal concentrations in compost with (in respect of the actual policy regulations) or without plastics, did not observe significant differences. However, calculations were made considering only the 2 - 5 mm MPs without considering the biggest or lowest plastic debris. Moreover, as previously stated, the plastic debris was highly degraded, releasing their additive loading and smaller, probably more mobile, particles. Both could have been leached from the soil by the (sub)surface runoff and the rainwater infiltration. Soil surface erosion could also provide a bias in quantifying the plastic debris. Finally, the release rates of additives from plastics are not known. Thereby, the amounts of already lost metal and plastic particles, in the last 30 years, are impossible to determine. This estimation has therefore to be considered with caution. To state the metal sources in the amended soil, the metal quantification has thus to be combined with methods specific to the metal source identification such as, for example, stable metal isotope fractionations.

Table 4.2: Differences in concentration between the amended and the reference soils. Results are given in mg kg^{-1} of dry soil.

	Cd (mg kg^{-1})	Pb (mg kg^{-1})	Cr (mg kg^{-1})	Ni (mg kg^{-1})
0-5 cm	0.308	60.561	20.964	3.238
15-20 cm	0.303	52.335	18.030	5.210
30-35 cm	-0.138	29.484	20.202	2.674

In non-contaminated soils, metals are generally distributed in the residual fraction of the soils, in the Fe – Mn oxides or the soil organic pool. *Achiba et al. (2009)* recovered less than 6 % of the total metal concentrations in the water-soluble fraction. Metals bound to NPs could be significant in the water-soluble fraction and be used for tracing the NPs presence. As explained in *Gigault et al. (2021)*, due to their size, nanoplastics may present an increased diffusive release of additives which is expected to be many orders of magnitude greater than in microplastics. *Blanco et al. (2021)* observed the presence of TiO_2 , a plastic additive, on the surface of NPs generated from MPs collected on a beach. *Catrouillet et al. (2021)* have demonstrated that a large part of the additives leached is re-adsorbed at the MPs degraded surface, the one at the origin of the NPs production and release. Therefore, even if metals are no longer part of their structure, they are expected to be strongly linked to NPs. The Cd, Pb, Cr, and Ni concentrations of the water-extract colloidal fraction

(<0.8 μm) relative to the soil depth were plotted in **Figure 4.3**. Amended and reference soils exhibited significant differences with almost higher metals concentrations for the amended soil.

Nevertheless, the Cr and Ni concentrations tended to increase through depth, whereas Cd and Pb concentrations tended to be higher within the first 35 cm. Cadmium and Pb showed then similar distributions with regards to MPs, whereas the Cr and Ni distributions differ. These results suggested that (i) the increasing Cr and Ni concentrations with depth are more related to the soil matrix or that (ii) Cr and Ni are less water-extractable (namely as soluble ions, molecules, or colloids) in response to their respective different speciation in soil. However, the concomitant distribution of MPs and Cd and Pb suggested that Cd and Pb could be potential candidates for NPs tracing. However, Cd concentrations in MPs are lower than the other elements. By contrast, Pb was the most prevalent metal in MPs. The Pb enrichment allowed us to conduct further studies still in progress to assess the ability of Pb isotope ratios to fingerprint NPs occurrence.

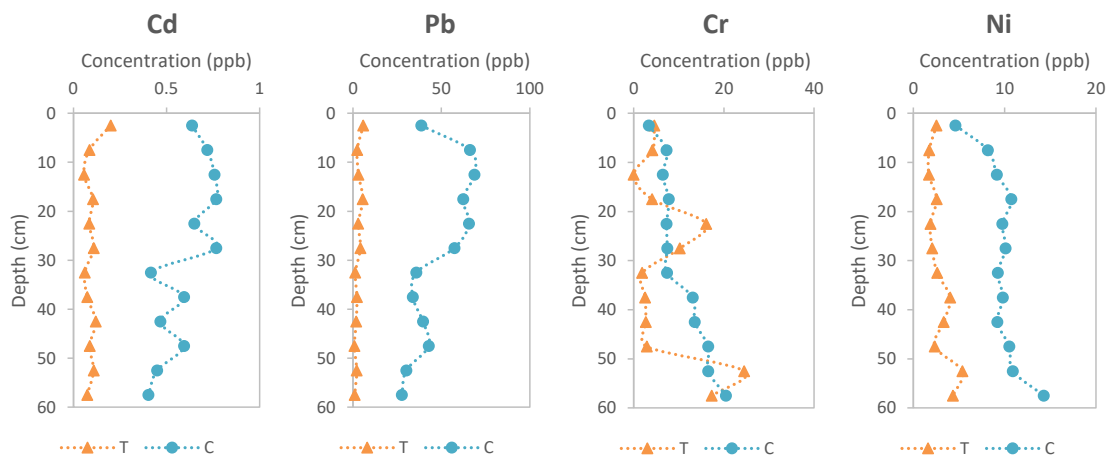


Figure 4.3: Trace metal profiles in the <0.8 μm soil solutions. Soil solutions were extracted from the contaminated soil (C) and the reference one (T).

4.3.2 Sr isotopes as a contamination tracer

Amongst the elements entering the MPs composition, calcium (Ca) was the most abundant (**Figure 4.1**). Up to 24.5 g kg^{-1} of MPs were measured. Calcium is generally accompanied by Sr since Sr substitutes Ca in crystal lattices. Strontium concentrations ranged from 4.7 to 54.0 mg kg^{-1} . Their concentrations were higher in the amended than in the reference soil, both in the soil matrices and the soil solutions (**Figure 4.4**). Calcium and Sr distribution with soil depth even follows the MPs distribution. Since Sr isotopes can be used to trace Ca sources (Brazier, 2018; Clow et al., 1997; Drouet et al., 2005), $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ were then measured in both MPs, the soils and soil solutions.

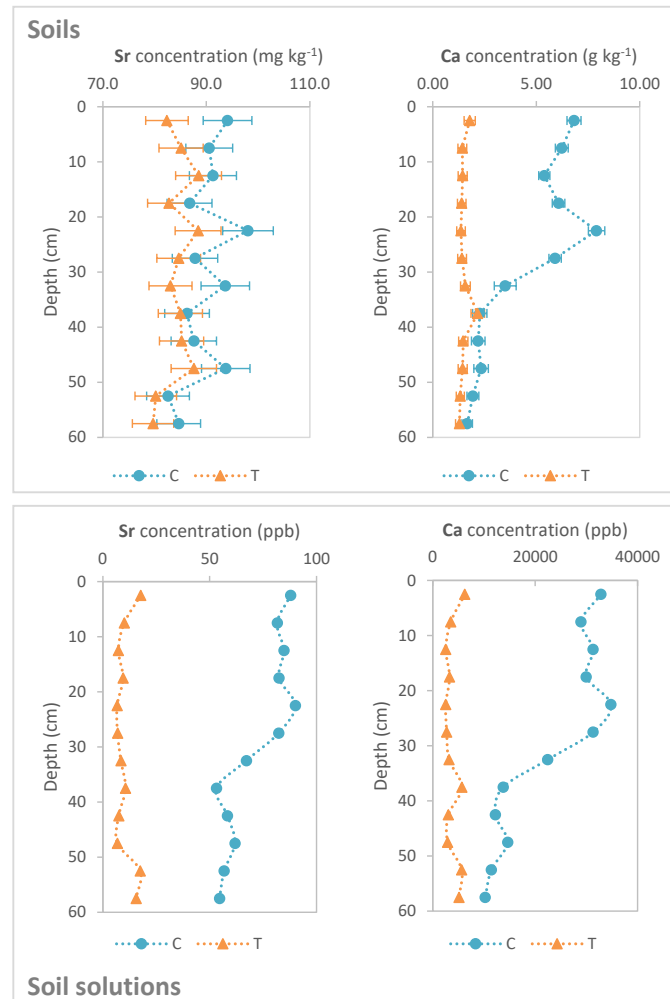


Figure 4.4: Sr and Ca concentrations in soils and soil solutions. 'C' corresponds to the contaminated soil and 'T' the reference soil.

Significant variations of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios were obtained throughout the soil depth and in between both soils as well (Figure 4.4). Variations through depth are commonly observed in soils. The uppermost soil layers are enriched in organic matter and allochthonous inputs from water runoff and the atmosphere. By contrast, the Sr isotope signature of the deepest soil layers more reflects that of the bedrock and its first alteration steps (Shalev *et al.*, 2013). The amended soil $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ evolution was more heterogeneous than that of the reference soil (Figure 4.4). All the values are lower in the amended soil, i.e., less radiogenic, especially within the uppermost 35 cm (0.724 - 0.725 for the amended against >0.726 for the reference). Interestingly, the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ evolution in the amended soil was negatively correlated to the MPs distribution (Figure 4.5. A). Where MPs were the most abundant, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ was lower. Below 35 cm depth, where no more MPs occurred, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in the amended soil tended to the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of the reference soil. Furthermore, the isotopic signature of MPs was much less radiogenic than for the soil (around 0.710; Figure 4.5. B). The MPs could then be responsible for the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variations in the amended soil. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ would be a combination

of two pools, the soil background (represented by the reference soil) and the MPs, expressed as follow (Eq. 1):

$$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{tot}} \times [\text{Sr}]_{\text{tot}} = (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{reference soil}} \times [\text{Sr}]_{\text{reference soil}} \times f + (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{MPs}} \times [\text{Sr}]_{\text{MPs}} \times (1-f) \quad (1)$$

with f the proportion of the reference soil and $1-f$ the proportion of MPs.

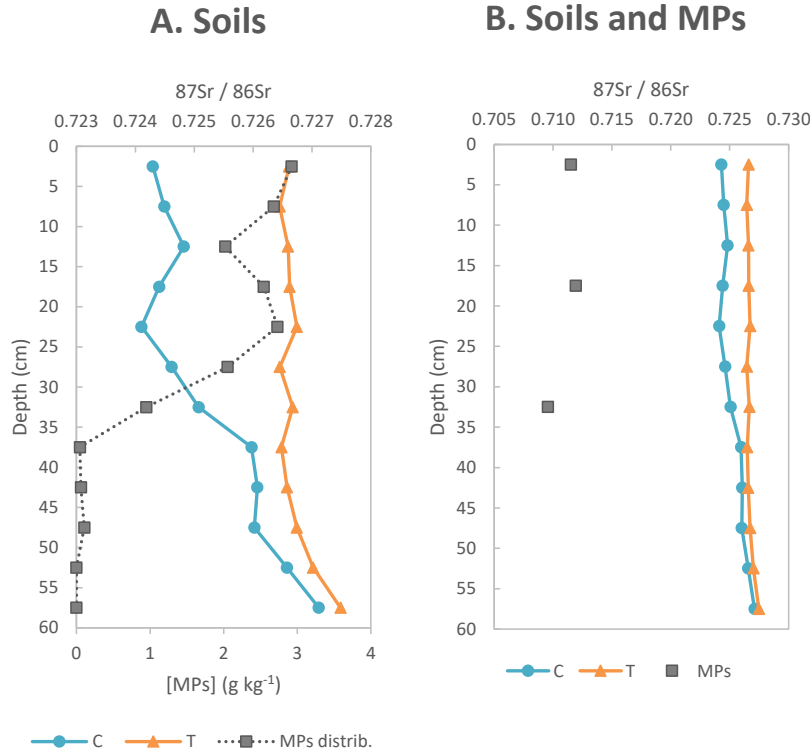


Figure 4.5: Strontium isotope evolution within the soil profiles. A displays the Sr isotope evolution in the amended soil (C) and the reference (T) as compared to the MPs distribution. **B** displays the Sr isotope variations measured in both soils and the MPs.

We measured the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ for a soil sample (0-5 cm) from which MPs were manually extracted to confirm this result. The expected ratios for a two-pool mixing were calculated (Table 4.3). The measured ratios are much lower than the calculated ratios indicating that MPs were not the only source responsible for the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values and especially the lower $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ specific signature as compared to that of uncontaminated soil. The MPs-sorted soil $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ was 0.724433, higher than the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of the amended soil with plastics debris but, lower than the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of the corresponding reference soil with $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.726610$. Therefore, we can conclude that MPs influence the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signature, but since the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ without MPs did not reach the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of the reference, fewer radiogenic sources (from other amendments) existed in the amended soil. The MPs cannot thus be the unique source responsible for the low $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signature.

Table 4.3: Comparison of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ between the measured and calculated values following Eq. 1

Depth	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ calculated from Eq. 1	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ measured in the contaminated soil
0 - 5 cm	0,726263	0,724296
15 - 20 cm	0,725146	0,724404
30 - 35 cm	0,725581	0,725075

The amended soil was fertilised with N-K-P and lime ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) for several years until 2005. Both are sources of Ca, and Sr. *Thomsen and Andreasen, (2019)* demonstrated that lime amendment could durably impact the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of soils. Concentrations in Ca (**Figure 4.4**) and P in the amended soil confirmed the inputs of both elements (**Figure 4.6**). Four pools of Sr, therefore, existed in the soil, modifying the *eq. 1* as:

$$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{tot}} \times [\text{Sr}]_{\text{tot}} = (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{reference soil}} \times [\text{Sr}]_{\text{reference soil}} \times f1 + (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{MPs}} \times [\text{Sr}]_{\text{MPs}} \times f2 + (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{lime}} \times [\text{Sr}]_{\text{lime}} \times f3 + (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{fertiliser}} \times [\text{Sr}]_{\text{fertiliser}} \times f4 \quad (2)$$

With $f1+f2+f3+f4 = 1$

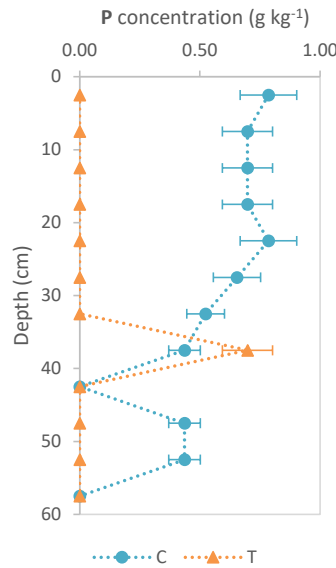


Figure 4.6: Variations in P concentrations with depth between the contaminated and the reference soil. Note that in the reference soil, P concentrations were below the detection limit of the method

Unfortunately, the respective used amount and the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of the N-K-P fertiliser and lime are unknown. Nevertheless, they can be approximated from the literature (*Gassama et al., 2012; Négrel and Deschamps, 1996; Thomsen and Andreasen, 2019*). But, it is still difficult to evaluate the

proportions and concentrations of Sr in each pool. However, the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ appears to be a promising tool since the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of MPs were significantly distinct from the other possible sources. Here, our main objective was not the tracing of the MPs, which can be easily collected in the soil sample, but rather the NPs occurrence. We, therefore, determined the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in the colloidal fraction of soil water extracts where NPs are expected to occur (Figure 4.7. A).

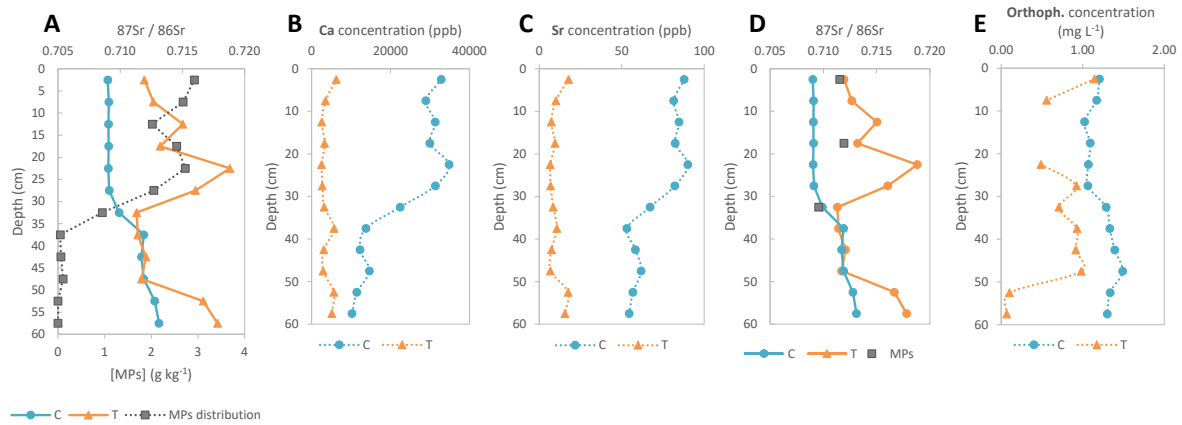


Figure 4.7: Evolution of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios, Ca, Sr, and orthophosphate concentration in the colloidal fraction of the soil water extracts through soil depth.

Globally, the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ were less radiogenic than in both soils, which is explained by the low ability of soil minerals to be dissolved by water (namely silicates). In the uppermost 35 cm of soils, the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of the amended soil water extract were also less radiogenic than those from the reference soil, indicating a less radiogenic pool. By contrast, below 35 cm, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of the amended soil water extracts reached the same values as the reference, showing that the soil background controlled the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. As for the amended soil, the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of the water extracts evolved inversely with the MPs distribution and the Ca and Sr concentration (Figure 4.7 A, B, C). However, the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of MPs being higher than that of the amended soil demonstrated that the Sr signature of NPs did not influence the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of the water extract (Figure 4.7 D). Moreover, the presence and higher orthophosphate concentration in the amended compared to the reference soil water extracts suggest that fertilisation controlled the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Figure 4.7 E).

The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variations observed between soils and MPs were significant and promising. These results do not challenge the potential of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ to be used as a NPs tracer. But, the methodology used for extracting the NPs, with low ionic strength water, solubilised probably a too low quantity of NPS, notably to control the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of the solution significantly. By contrast, components from N-K-P fertiliser and lime are highly soluble. Further studies are, therefore, to be performed to promote the NPs extractions. However, Sr isotopic fingerprinting will be difficult to use

for agricultural soils receiving mineral fertilisers, unless quantification and characterisation of the added amendments can be obtained. But, it could be applied to water samples, soils without any mineral amendments, or soils whose sources of N-K-P fertiliser or lime can be identified and quantified.

4.4 Conclusion

This study investigated the metal contamination in an agricultural soil amended with household waste compost-enriched in plastic debris. Elemental analysis revealed a correlation between the metal concentrations and the MPs distribution. Besides, metals in the highest concentrations in the amended soil corresponded to the metals used as additives in the plastic formulation and to the highest concentrations of metal determined in the MPs. However, estimations of the potential inputs of metals coming from the total degradation of MPs failed to explain the discrepancies observed between the amended and the reference soils. However, this estimation has to be taken with caution since made only with the 2 - 5 mm class of the soil MPs, and because the amounts of already lost plastic particles and metals were unknown. Results also displayed that the original compost must have been metal-enriched since the present metal levels obtained after only one compost application, 30 years ago, reached equal concentrations measured after 5 years of applications by *Achiba et al. (2009)*. According to the geoaccumulation index, the metal contamination is moderate (*Muller, 1969*). We also tested the potential to trace the presence of NPs with the metals most used as additives in plastics and exhibiting the highest concentration in soil and MPs. The Pb appeared to be the most promising element, but its sources in soil have to be identified to state its potential. We expected that further determination of the Pb isotope characteristic signature could be helpful.

As both amended soil and MPs had high Ca and Sr concentrations, and as Ca distribution fitted that of MPs, we tested the possibility of using the Sr isotopic signature as a plastics debris tracer. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in the amended soil had less radiogenic values than the reference soil, and their evolution coincided with the MPs distribution. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of MPs was less radiogenic than that of soils. However, a two-pool equation including the reference soil and the MPs could not explain entirely the discrepancies between the amended and uncontaminated soils. The amended soil was fertilised with N-K-P amendment and lime; a four-pool equation would be more accurate but impossible to solve. The Sr isotopes need to be further explored but could be a promising tool for tracing the plastics in soils in the light of the proportion of Ca entering the plastic composition. The

Sr isotopic signature was also tested for NPs. Still, the expected low solubilisation of NPs in the water extracts avoids using this tool and instead highlights the need for optimising the extraction methods of NPs from the soil.

Conclusion et perspectives

Conclusion

Dans un contexte d'accumulation croissante de déchets plastiques dans l'environnement et un manque de connaissances sur leur comportement et leur devenir, ce travail de doctorat a permis d'apporter de nouveaux éléments de connaissance dans l'un des compartiments environnementaux les moins étudiés dans cette problématique en relevant des défis analytiques. Ces travaux ont été menés sur un sol agricole fortement contaminé en débris plastiques suite à un amendement en compost de déchets ménagers dans les années 1990. Préalablement broyés et compostés puis enfouis pendant 30 ans dans le sol, ces déchets plastiques, et le site d'étude, ont représenté une véritable opportunité afin de mieux appréhender les processus mis en jeu dans la dégradation, les facteurs de contrôle de la distribution des déchets plastiques et des polluants possiblement associés.

L'évaluation du degré de dégradation par ATR-FTIR des microplastiques a montré un état de dégradation avancé. Les spectres infra-rouges ont confirmé le rôle majeur du compostage dans leur dégradation. Cette dégradation apparaît même plus importante que celle obtenue par photooxydation dans les océans. Pourtant, jusqu'à présent, la photooxydation était reconnue comme le mécanisme majeur de dégradation des plastiques en conditions environnementales. Cela s'explique en partie par le fait que la grande majorité des études consacrées à la contamination plastique s'est concentrée sur les océans et les milieux aquatiques en général. Le compostage dégrade donc fortement les déchets plastiques, augmentant ainsi leur sensibilité à la dégradation une fois épandus avec le compost puis enfouis dans les sols via le labour. L'estimation de leur altération par la détermination de l'indice carbonyle (CI) a montré des différences d'altération suivant les polymères considérés et la profondeur d'enfouissement dans le sol. Ces évolutions de CI suggèrent qu'un autre processus de dégradation se produit après l'enfouissement. La biodégradation, la dégradation mécanique par le travail du sol, ou encore l'altération par les exsudats racinaires sont les processus les plus susceptibles d'être mis en jeu dans ce deuxième processus de dégradation. **Les microplastiques (2 à 5 mm) sont identifiés uniquement sur les premiers 35 cm du sol correspondant à la profondeur de labour.** Cette distribution verticale s'explique par le travail aratoire et est également influencée par la faune et la flore du sol. Néanmoins, un manque de recul sur ces données vis-à-vis de celles disponibles dans la littérature est à noter. En effet, il n'y a pas encore de consensus établi sur les stratégies et méthodes d'analyse ne permettant pas de comparer les résultats ou les unités de mesures. Ces travaux viennent renforcer

la nécessité de développer des méthodes standardisées afin de permettre et de faciliter la comparaison des données.

La seconde partie de ce travail de doctorat s'est concentrée sur le développement d'une méthode d'extraction et d'identification des nanoplastiques dans un sol. La présence de nanoplastiques a été démontrée dans plusieurs écosystèmes (*Davranche et al., 2020; Materić et al., 2020; Ter Halle et al., 2017*). Contrairement aux microplastiques, les nanoplastiques présentent un comportement physico-chimique propre à la fraction colloïdale et nécessitent donc des approches analytiques et expérimentales différentes. Comme tout autre colloïde, la taille nanométrique des nanoplastiques leur permet d'être mobilisés sur de plus longues distances et de traverser les différentes interfaces environnementales. Or, dans les sols, aucune donnée n'existait à ce jour. Ainsi, une méthode analytique a été développée pour identifier la présence de nanoplastiques dans le sol contaminé et a été appliquée sur la couche de surface où les microplastiques sont les plus présents. Après une étape d'extraction à l'eau, la fraction colloïdale ($<0.8 \mu\text{m}$) a subi un fractionnement en taille par fractionnement par couplage flux-force (A4F) afin de séparer les colloïdes et potentiellement les nanoplastiques, des matières organiques et inorganiques solubles et de plus petite taille. L'A4F est couplée à des détecteurs UV et de diffusion statique de la lumière (SLS) qui permettent d'avoir des informations de taille et de forme sur les colloïdes présents dans les différentes fractions. Celles-ci ont été collectées et analysées par pyrolyse couplée à de la chromatographie gazeuse et de la spectrométrie de masse (Py-GCMS). Ce couplage (off-line) de technique analytique a permis d'identifier des nanoplastiques de PE, PVC et PS malgré la présence résiduelle de matière organique colloïdale dans les fractions. Leurs tailles varient de 20 et 150 nm (en rayon hydrodynamique) et leurs formes sont hétérogènes. Le rapport colloïdes organiques/nanoplastiques optimal pour la détection des nanoplastiques est obtenu au bout de 24h d'extraction à l'eau. Au-delà, la quantité de colloïdes organiques augmente et limite considérablement leur détection. L'addition d'une étape de digestion de la matière organique semble être indispensable pour compléter la méthode et faciliter la détection des polymères par la Py-GCMS. Si cette méthode semble intéressante pour la détection de nanoplastiques, elle reste limitée en matière de sensibilité, limite de détection, et de mise en œuvre. Contrairement aux eaux océaniques et/ou certaines eaux de rivières, la forte abondance de matière organique amène une infinité de signaux dans lesquels peuvent se trouver des plastiques et des interférences lors de la pyrolyse. La **Figure 6** illustre une estimation du nombre de pièces de plastique nécessaires dans un échantillon environnemental (contenant de la matière organique) en fonction de la taille de l'objet.

Il apparaît nettement en dessous de 10 μm un changement de régime et il est alors nécessaire d'avoir un nombre important de particules plastiques pour que celles-ci soient détectées.

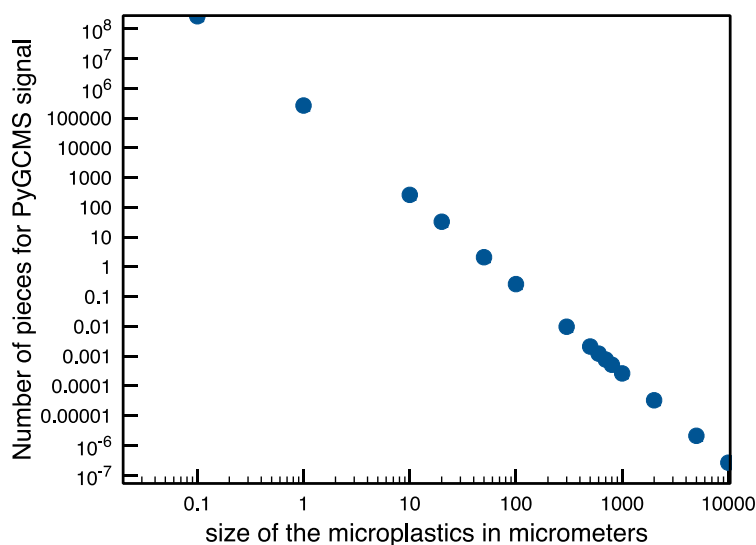


Figure 6: Estimation du nombre de particules nécessaire à la détection en Py-GCMS en fonction de la taille des MPs considérés

De plus, l'utilisation de l'A4F n'est pas triviale et requière une certaine technicité. Cette étude est la première à mettre en évidence la présence de nanoplastiques dans un sol en conditions environnementales et propose une première méthode pour leur identification. **Elle a démontré que les microplastiques préalablement dégradés et intégrés dans le sol ont été en capacité de libérer/produire des nanoplastiques.** Elle soulève également un certain nombre de questions notamment sur la distribution et la mobilité de ces nanoplastiques. Sont-ils restreints aux couches de sols dans lesquelles se trouvent les microplastiques ou peuvent-ils être mobilisés plus en profondeur ?

Le chapitre 4 a ainsi tenté de répondre à ces questions en évaluant la présence de nanoplastiques dans les couches plus profondes du sol amendé en compost de déchets ménagers. Un autre objectif de cette étude était de simplifier la méthode d'extraction/identification des nanoplastiques en supprimant l'étape de fractionnement en taille par A4F, difficilement exploitable étant donné la grande hétérogénéité des colloïdes naturels de la surface à la profondeur du sol. Chaque type de colloïde nécessite des conditions de fractionnement qui lui sont propres. Cette technique présente une technicité qui contraint son utilisation en routine pour de futures standardisations. Le choix a été fait de se focaliser sur les processus plutôt que sur le développement de cet outil. De plus, l'utilisation de l'A4F avait déjà fourni la gamme de taille des nanoplastiques et des informations sur l'hétérogénéité de leur forme, qui sont parmi les caractéristiques principales de

définition des nanoplastiques. Simultanément, au sein de notre équipe, une nouvelle méthode de détection spécifique de nanoplastiques de polypropylène (PP) et polystyrène (PS) au sein de matrices organiques a été mise au point (Blanchon *et al.*, 2021b). Nous avons décidé d'utiliser cette méthode pour savoir si l'absence de PP lors de la première étude était due à une limitation analytique ou pas. Pour trois profondeurs, 15-20, 30-35 et 50-55 cm, une extraction à l'eau au pH du sol a été effectuée. La force ionique de l'eau a été fixée (4mM NaCl) afin d'extraire les éléments facilement mobilisables. Les profondeurs ont été choisies suivant la distribution en microplastiques et notamment leur absence dans la couche la plus profonde. Les solutions de sols obtenues ont ensuite été filtrées à 0.8 µm afin de récupérer la fraction colloïdale, puis lyophilisées et enfin directement analysées par Py-GCMS. Les conditions analytiques de la PY-GCMS ont permis d'identifier les nanoparticules de PP grâce au 2,4-diméthyl-1-heptène (m/z 70) spécifique au PP (Blanchon *et al.*, 2021b). **C'est avec succès que cette nouvelle méthode met en évidence la présence de nanoplastiques de PP aux trois profondeurs étudiées**, notamment dans la couche de sol située en dessous de la profondeur de labour et exempte de microplastiques. **Ces résultats sont totalement nouveaux car ils démontrent que les nanoplastiques sont mobiles** dans le sol, pouvant atteindre potentiellement les eaux souterraines. Ces résultats valident également la méthode développée par Blanchon *et al.* (2021b) pour des échantillons issus d'une matrice naturelle, hétérogène et complexe.

A la présence de plastiques, s'ajoutent également des concentrations en métaux plus importantes dans le sol amendé que dans le sol de référence. La détermination de l'Igeo indique que ce sol est faiblement à modérément pollué en métaux. Cette contamination métallique a déjà été mise en évidence suite à l'application de composts de déchets ménagers sur des sols (Achiba *et al.*, 2009; Scopetani *et al.*, 2022). En revanche, la distribution de certains métaux (e.g. Cd, Pb, Cr, Ni) coïncide avec la distribution des microplastiques. Or, ces métaux sont parmi les principaux additifs métalliques utilisés dans la formulation des plastiques. Une estimation de la quantité de métaux apportés par une dégradation totale des microplastiques montre que la participation de ces microplastiques à cette pollution est néanmoins faible. Mais cette estimation est à considérer avec précaution puisqu'elle ne tient compte que d'une seule classe de tailles (ni les macroplastiques, ni toute les classes de microplastiques, ni les nanoplastiques) et ne tient pas compte des relargages de métaux et de particules plastiques qui pourraient s'être opérées entre le compostage, l'épandage datant de 30 ans et la campagne de prélèvement. Les résultats montrent que le Pb est l'un des métaux les plus concentrés dans les microplastiques. Il pourrait offrir de nouvelles perspectives pour tracer les sources et l'âge des débris plastiques en couplant son analyse élémentaire à sa signature

isotopique spécifique à ses sources. Le Calcium est également présent en forte concentration dans le sol amendé comme dans les plastiques. La possibilité d'utiliser la signature isotopique du Sr, analogue au Ca, a donc été testée pour tracer la présence de micro-, et surtout de nanoplastiques. Les rapports isotopiques mesurés dans le sol amendé ont des valeurs plus faibles et donc moins radiogéniques que le sol de référence. La signature isotopique en Sr des microplastiques est également bien différenciée et moins radiogénique. Cependant, le sol ayant été fertilisé à l'aide de fertilisant N-K-P et de chaux Ca(OH)_2 , deux autres sources de Ca et Sr moins radiogéniques sont elles aussi à prendre en compte. Quatre pôles de Sr participent donc à la signature isotopique du sol. Puisque les signatures isotopiques du fertilisant et de la chaux, ainsi que les concentrations ne sont pas connues, la participation des plastiques n'a pu être estimée et ni valider l'utilisation de Sr comme traceur de microplastiques. La signature isotopique du Sr a également été déterminée dans les solutions de sol. Si la signature des solutions est moins radiogénique car moins contrôlée par les silicates du sol (faible solubilisation), la forte solubilisation des phosphates n'a pas permis de valider ce traceur pour les nanoplastiques non plus. Cependant, si l'isotopie du Sr n'a pas été validée spécifiquement pour ces échantillons, cette étude ne remet pas en cause la pertinence de ce traceur pour des échantillons d'eau ou de sols qui n'auraient pas reçu de fertilisants inorganiques ou dont la signature isotopique en Sr des fertilisants seraient connue. Cette étude a également mis en évidence le caractère contaminé en métaux et déchets plastiques du compost utilisé il a 30 ans. Son impact sur la géochimie du sol à partir d'une seule application est comparable à celui de 5 années d'applications de composte moderne soumis aux réglementations actuelles (NF U44-051).

Ce site a ainsi permis de déterminer la distribution de débris plastiques après 30 ans d'enfouissement dans un sol et de mettre en évidence le rôle important du processus de dégradation dans la libération/production de nanoplastiques. Il a également permis de démontrer que les nanoplastiques peuvent se distribuer sur toute la profondeur du sol et donc potentiellement atteindre les nappes d'eau sous-jacentes. Ce travail offre également de nouvelles perspectives en matière de traçage de micro et nanoplastiques. Le traçage est d'autant plus important pour les nanoplastiques qui sont plus largement distribués dans les sols et dont la détection et l'identification en matrices environnementales restent un challenge. Ce travail de doctorat a aussi permis de valider pour des échantillons naturels une méthode d'identification des nanoparticules de PP.

Perspectives

Ce travail de doctorat a permis des avancées significatives mais il ouvre également la voie vers de nouvelles perspectives sur l'étude des micro- et nanoplastiques dans les sols.

1. Mieux appréhender le continuum de taille

La présence de nanoplastiques dans la colonne de sol n'a pour le moment été étudiée que sur trois couches et pour deux polymères. Des données sont en cours de traitement sur l'ensemble du profil de sol et d'autres polymères afin de savoir si leur distribution, et donc leur potentiel à la mobilité, sont dépendants de la composition du plastique et des propriétés physico-chimiques qui lui sont propres, comme cela a été montré pour la distribution des microplastiques (**Chapitre 2**). De plus, la mobilité des nanoplastiques est fortement contrôlée par leurs propriétés de surface. *Liu et al. (2019)* ont montré que la mobilité des nanoplastiques résulte de l'oxydation de la surface des nanoplastiques qui augmente à la fois leur charge et surtout leur hydrophobicité. Nos études, ainsi que d'autres (*Sullivan et al., 2019; Sun et al., 2021*), ont démontré une oxydation de surface différente pour chaque type de plastique,

L'extraction des microplastiques pourrait être réalisée avec le protocole proposé par *Thomas et al. (2020)* (**Chapitre 1**) afin de pouvoir comparer nos résultats avec la littérature et caractériser l'ensemble du continuum de taille, tout particulièrement les fibres qui manquent à ce travail et dont l'occurrence est bien plus importante. Les fibres peuvent représenter jusqu'à 70% des microplastiques échantillonnés dans un composte de déchets ménagers (*Gui et al., 2021*). Par ailleurs, *Han et al. (2022)* ont montré que la présence de fibres facilite le transport des nanoplastiques en créant des connexions entre les pores. La caractérisation des méso- et macroplastiques est également importante car ils représentent une part significative des déchets plastiques retrouvés dans le sol étudié.

Pour réellement évaluer l'étendue de la problématique des nanoplastiques dans ce sol, il est crucial de considérer l'ensemble du continuum de taille des déchets plastiques puisque ce sont eux qui sont à l'origine de la libération/production de ces nanoplastiques.

2. Améliorer la méthode d'extraction des nanoplastiques et mieux contraindre leurs interactions avec les constituants du sol

L'extraction des nanoplastiques de la matrice du sol a été réalisée à l'aide d'une simple extraction à l'eau. Au moins deux autres méthodes peuvent apporter des résultats complémentaires, qui permettraient également de mieux comprendre les interactions des nanoplastiques avec les constituants du sol, et obtenir des solutions plus concentrées en nanoplastiques. La première présentée ci-après a été testée durant ce travail de doctorat.

Extraction des nanoplastiques à différents pH

L'extraction à différents pH permet d'appréhender les interactions des NPs avec les deux types de constituants du sol, à savoir les minéraux ou la matière organique. En réalisant une extraction à pH acide (pH = 4), les minéraux sont dissous tandis que la matière organique floccule. Les colloïdes extraits reflètent alors les éléments liés aux minéraux (si tant est que la floculation de la MO ne piège pas certains éléments). De plus, à pH 4, la floculation de la matière organique doit permettre de diminuer la quantité de MO en solution et faciliter l'identification des NPs. Au contraire, à pH basique (pH = 9), la matière organique est cette fois solubilisée tandis que les oxyhydroxides de Fe et Al s'agrègent. Les colloïdes alors extraits sont liés à la matière organique.

Les premiers résultats de cette étude sont présentés en **Figure 4.8**. Le pH influence bien l'ensemble des paramètres ; les valeurs les plus fortes de TOC sont obtenues à pH 9 par solubilisation de la MO, et notamment des substances plus aromatiques (SUVA > 4, substances humiques). Au pH du sol, la quantité de TOC libérée est plus faible pour le sol contaminé et s'accompagne d'une chute du SUVA, suggérant une diminution de matières organiques humiques dans la solution. Cette chute s'explique par leur agrégation (Wahl et al., 2021). A pH 4, les solutions sont moins concentrées en TOC, avec des MO moins humiques, qui potentiellement faciliteront la détection des nanoplastiques.

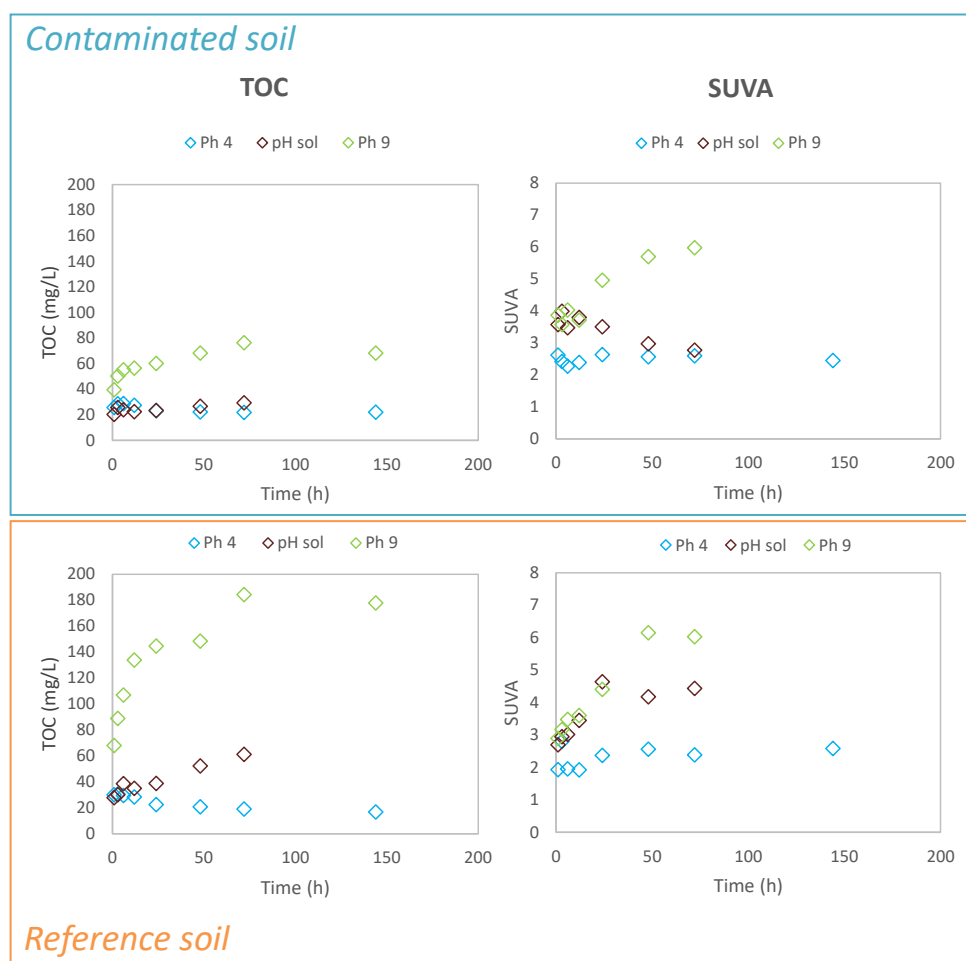


Figure 4.8: Evolution du TOC et du SUVA en fonction du pH pour le sol contaminé et le sol de référence.

Extractions séquentielles

Les extractions séquentielles sont très souvent employées pour la caractérisation des métaux dans les sols. La disponibilité et la mobilité des métaux étant influencée par la composition du sol et ses propriétés (pH, potentiel redox), la distribution des métaux est déterminée dans les différentes fractions du sol (Achiba *et al.*, 2009; Narwal *et al.*, 1999). Les nanoplastiques, grâce leur charge de surface, présentent la même sensibilité aux facteurs qui contrôlent la mobilité des métaux. Ainsi, le recours à une extraction séquentielle permettrait de mieux contraindre la distribution des nanoplastiques dans les différentes fractions du sol et peut-être de mieux les extraire. Une méthode standardisée a été développée, la méthode BCR (Thomas *et al.*, 1994). Par l'utilisation successive de différents agents, trois fractions du sol sont étudiées : La fraction soluble, correspondant aux éléments facilement mobilisés tels que les carbonates, la fraction réductible correspondant aux oxyhydroxides, et la fraction oxydable correspondant à la matière organique. Il faudra cependant être vigilant sur le choix des réactifs et les conditions d'extraction, surtout la température de la

digestion. Munno *et al.* (2018) ont en effet montré une dégradation des plastiques pour des température dépassant 60°C. La troisième étape de l'extraction séquentielle se faisant à 85°C, il faudra prévoir d'adapter la méthode.

3. Améliorer la méthode d'identification dans les sols

Pour cela, deux points sont à envisager : 1) le développement de l'identification directement dans la matrice, comme proposé par Blacho *et al.* (2021). C'est-à-dire en trouvant des marqueurs propres aux plastiques ou le recours à des ratios qui permettent de discriminer l'apport de la MO de l'apport des plastiques, ou 2) l'ajout d'une étape de dégradation de la matière organique afin de se soustraire aux interférences qu'elle crée en Py-GCMS, tout en prenant en compte les risques de dégradation des polymères lors de cette étape.

4. Mieux caractériser la matière organique du sol

La matière organique influence la mobilité des nanoplastiques (Brewer *et al.*, 2021; Pradel *et al.*, 2021). En présence d'acide humique, Pradel *et al.* (2021) ont montré la stabilisation en suspension des NPs. Selon le type de matière organique, les processus de stabilisation varient entre répulsion électrostatique et encombrement stérique. Puisque les analyses géochimiques montrent des différences de quantité et de qualité de la matière organique entre le sol contaminé et le sol de référence, mieux caractériser la matière organique permettra de mieux contraindre les processus de stabilisation ou agrégation des nanoplastiques et mieux appréhender leur mobilité. Cette matière organique influençant également la détection des nanoplastiques, mieux la caractériser faciliterait la compréhension des interférences lors de la recherche de marqueurs de référence pour la détection des nanoplastiques.

5. Développement de traceurs des NPs : traçage isotopique

Comme présenté dans la dernière étude, l'isotopie pourrait être un outil prometteur pour le traçage de la présence des plastiques dans le sol. Etant donné que les plastiques sont riches en calcium et possèdent une signature propre en strontium, mais aussi que le plomb s'est révélé être prédominant dans les plastiques. De plus, les signatures isotopiques de ces deux éléments ne sont pas modifiées par les réactions d'adsorption/désorption et permettent ainsi un traçage des sources. Il est cependant à noter que l'isotopie du Pb serait adaptée uniquement pour des plastiques ayant été rejetés dans l'environnement il y a plusieurs années, puisqu'il n'est plus autorisé dans la formulation des plastiques.

6. Transport en colonne

Le transport en colonne serait également une suite intéressante à ce travail. En partant d'un milieu poreux très simplifié comme du sable et en complexifiant au fur-et-à-mesure sa composition avec par exemple de la matière organique représentative de celle du sol, et des minéraux, jusqu'à utiliser le sol lui-même dans la colonne comme *Wu et al. (2020)*. Il s'agirait en revanche d'utiliser des nanoplastiques environnementalement représentatifs comme ceux proposés par *Blanco et al. (2021a)*.

7. Etudier la distribution des nanoplastiques dans des sols présentant d'autres sources de plastiques

Il serait crucial d'appréhender la distribution des nanoplastiques dans les sols de façon plus globale, pour mieux comprendre l'étendue de la contamination en nanoplastiques dans les sols.

8. Étudier les processus d'altération dans les sols

Des hypothèses ont été soulevées dans ce travail de doctorat quant aux processus d'altération pouvant intervenir dans les sols. L'altération des plastiques via les exsudats racinaires serait par exemple une piste à étudier, ainsi que par la faune du sol et principalement par les communautés lombriciennes.

9. Étudier la mobilité des nanoplastiques vers l'hydrosphère et la faune du sol

Références

- Achiba, W.B., Gabteni, N., Lakhdar, A., Laing, G.D., Verloo, M., Jedidi, N., Gallali, T., 2009. Effects of 5-year application of municipal solid waste compost on the distribution and mobility of heavy metals in a Tunisian calcareous soil. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 130, 156–163. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2009.01.001>
- ADEME, 2015. Le compostage (Fiche technique).
- Alimi, O.S., Farner Budarz, J., Hernandez, L.M., Tufenkji, N., 2018. Microplastics and Nanoplastics in Aquatic Environments: Aggregation, Deposition, and Enhanced Contaminant Transport. *Environ. Sci. Technol.* 52, 1704–1724. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05559>
- Allen, S., Allen, D., Phoenix, V.R., Le Roux, G., Durántez Jiménez, P., Simonneau, A., Binet, S., Galop, D., 2019. Atmospheric transport and deposition of microplastics in a remote mountain catchment. *Nat. Geosci.* 12, 339–344. <https://doi.org/10.1038/s41561-019-0335-5>
- Almond, J., Sugumaar, P., Wenzel, M.N., Hill, G., Wallis, C., 2020. Determination of the carbonyl index of polyethylene and polypropylene using specified area under band methodology with ATR-FTIR spectroscopy. *e-Polymers* 20, 369–381. <https://doi.org/10.1515/epoly-2020-0041>
- Andrady, A.L., 2015. Persistence of Plastic Litter in the Oceans. *Marine Anthropogenic Litter*. Springer, Cham 57–72.
- Andrady, A.L., 2003. *Plastics and the Environment*. John Wiley & Sons.
- ARCADIS, 2010. Assessment of the Options to Improve the Management of bio-waste in the European Union-Final Report.
- Arini, A., Gigault, J., Venel, Z., Bertucci, A., Baudrimont, M., 2022. The underestimated toxic effects of nanoplastics coming from marine sources: A demonstration on oysters (*Isognomon alatus*). *Chemosphere* 295, 133824. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133824>
- Atek, D., Belhaneche-Bensemra, N., 2005. FTIR investigation of the specific migration of additives from rigid poly(vinyl chloride). *European Polymer Journal* 41, 707–714. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.10.043>
- Awet, T.T., Kohl, Y., Meier, F., Straskraba, S., Grün, A.-L., Ruf, T., Jost, C., Drexel, R., Tunc, E., Emmerling, C., 2018. Effects of polystyrene nanoparticles on the microbiota and functional diversity of enzymes in soil. *Environ Sci Eur* 30, 11. <https://doi.org/10.1186/s12302-018-0140-6>
- Barbeș, L., Rădulescu, C., Stih, C., 2014. ATR-FTIR SPECTROMETRY CHARACTERISATION OF POLYMERIC MATERIALS. *Romanian Reports in Physics* 66, 13.
- Barnes, D.K.A., Galgani, F., Thompson, R.C., Barlaz, M., 2009. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Phil. Trans. R. Soc. B* 364, 1985–1998. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0205>
- Barnes, D.K.A., Milner, P., 2005. Drifting plastic and its consequences for sessile organism dispersal in the Atlantic Ocean. *Marine Biology* 146, 815–825. <https://doi.org/10.1007/s00227-004-1474-8>
- Beltrán-Sanahuja, A., Benito-Kaesbach, A., Sánchez-García, N., Sanz-Lázaro, C., 2021. Degradation of conventional and biobased plastics in soil under contrasting environmental conditions. *Science of The Total Environment* 787, 147678. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147678>
- Bergmann, M., Mützel, S., Primpke, S., Tekman, M.B., Trachsel, J., Gerdts, G., 2019. White and wonderful? Microplastics prevail in snow from the Alps to the Arctic. *Sci. Adv.* 5, eaax1157. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aax1157>

- Besseling, E., Quik, J.T.K., Sun, M., Koelmans, A.A., 2017. Fate of nano- and microplastic in freshwater systems: A modeling study. *Environmental Pollution* 220, 540–548. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.10.001>
- Besseling, E., Redondo-Hasselerharm, P., Foekema, E.M., Koelmans, A.A., 2019. Quantifying ecological risks of aquatic micro- and nanoplastic. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 49, 32–80. <https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1531688>
- Besseling, E., Wang, B., Lürling, M., Koelmans, A.A., 2014. Nanoplastic Affects Growth of *S. obliquus* and Reproduction of *D. magna*. *Environ. Sci. Technol.* 48, 12336–12343. <https://doi.org/10.1021/es503001d>
- Blanco, F., Davranche, M., Fumagalli, F., Ceccone, G., Gigault, J., 2021a. A reliable procedure to obtain environmentally relevant nanoplastic proxies. *Environ. Sci.: Nano* 8, 3211–3219. <https://doi.org/10.1039/D1EN00395J>
- Blanco, F., Davranche, M., Hadri, H.E., Grassl, B., Gigault, J., 2021b. Nanoplastics Identification in Complex Environmental Matrices: Strategies for Polystyrene and Polypropylene. *Environ. Sci. Technol.* 55, 8753–8759. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c01351>
- Bläsing, M., Amelung, W., 2018. Plastics in soil: Analytical methods and possible sources. *Science of The Total Environment* 612, 422–435. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.086>
- Bolgar, M., Hubball, J., Groeger, J., Meronek, S., 2007. Handbook for the Chemical Analysis of Plastic and Polymer Additives, CRC Press. ed.
- Bosker, T., Bouwman, L.J., Brun, N.R., Behrens, P., Vijver, M.G., 2019. Microplastics accumulate on pores in seed capsule and delay germination and root growth of the terrestrial vascular plant *Lepidium sativum*. *Chemosphere* 226, 774–781. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.163>
- Bouwmeester, H., Hollman, P.C.H., Peters, R.J.B., 2015. Potential Health Impact of Environmentally Released Micro- and Nanoplastics in the Human Food Production Chain: Experiences from Nanotoxicology. *Environ. Sci. Technol.* 49, 8932–8947. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b01090>
- Boyle, D., Catarino, A.I., Clark, N.J., Henry, T.B., 2020. Polyvinyl chloride (PVC) plastic fragments release Pb additives that are bioavailable in zebrafish. *Environmental Pollution* 263, 114422. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114422>
- Braun, M., Mail, M., Heyse, R., Amelung, W., 2021. Plastic in compost: Prevalence and potential input into agricultural and horticultural soils. *Science of The Total Environment* 760, 143335. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143335>
- Brazier, J.-M., 2018. Rôle des phases minérales des sols en tant que réservoirs de nutriments: approche expérimentale (abiotique), en milieu naturel et multi-isotopique (isotopes stables Ca-Sr).
- Bresson, L.M., Koch, C., Le Bissonnais, Y., Barriuso, E., Lecomte, V., 2001. Soil Surface Structure Stabilization by Municipal Waste Compost Application. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65, 1804–1811. <https://doi.org/10.2136/sssaj2001.1804>
- Brewer, A., Dror, I., Berkowitz, B., 2021. The Mobility of Plastic Nanoparticles in Aqueous and Soil Environments: A Critical Review. *ACS EST Water* 1, 48–57. <https://doi.org/10.1021/acsestwater.0c00130>
- Brewer, A.K., Striegel, A.M., 2011. Characterizing a spheroidal nanocage drug delivery vesicle using multi-detector hydrodynamic chromatography. *Anal Bioanal Chem* 399, 1507–1514. <https://doi.org/10.1007/s00216-010-4073-1>

- Cai, H., Xu, E.G., Du, F., Li, R., Liu, J., Shi, H., 2021. Analysis of environmental nanoplastics: Progress and challenges. *Chemical Engineering Journal* 410, 128208. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128208>
- Carpenter, E.J., Anderson, S.J., Harvey, G.R., Miklas, H.P., Peck, B.B., 1972. Polystyrene Spherules in Coastal Waters. *Science* 178, 749–750. <https://doi.org/10.1126/science.178.4062.749>
- Carpenter, E.J., Smith Jr., K.L., 1972. Plastics on the Sargasso Sea Surface. *Science* 175, 1240–1241. <https://doi.org/10.1126/science.175.4027.1240>
- Carr, S.A., Liu, J., Tesoro, A.G., 2016. Transport and fate of microplastic particles in wastewater treatment plants. *Water Research* 91, 174–182. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.002>
- Catrouillet, C., Davranche, M., Khatib, I., Fauny, C., Wahl, A., Gigault, J., 2021. Metals in microplastics: determining which are additive, adsorbed, and bioavailable. *Environ. Sci. Processes Impacts* 6. <https://doi.org/10.1039/d1em00017a>
- Cattle, S.R., Robinson, C., Whatmuff, M., 2020. The character and distribution of physical contaminants found in soil previously treated with mixed waste organic outputs and garden waste compost. *Waste Management* 101, 94–105. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.09.043>
- Chamas, A., Moon, H., Zheng, J., Qiu, Y., Tabassum, T., Jang, J.H., Abu-Omar, M., Scott, S.L., Suh, S., 2020. Degradation Rates of Plastics in the Environment. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 8, 3494–3511. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06635>
- Chen, Z., Zhao, W., Xing, R., Xie, S., Yang, X., Cui, P., Lü, J., Liao, H., Yu, Z., Wang, S., Zhou, S., 2020. Enhanced in situ biodegradation of microplastics in sewage sludge using hyperthermophilic composting technology. *Journal of Hazardous Materials* 384, 121271. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121271>
- Chevalier, Q., El Hadri, H., Petitjean, P., Bouhnik-Le Coz, M., Reynaud, S., Grassl, B., Gigault, J., 2018. Nano-litter from cigarette butts: Environmental implications and urgent consideration. *Chemosphere* 194, 125–130. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.158>
- Clow, D.W., Mast, M.A., Bullen, T.D., Turk, J.T., 1997. Strontium 87/strontium 86 as a tracer of mineral weathering reactions and calcium sources in an Alpine/Subalpine Watershed, Loch Vale, Colorado. *Water Resour. Res.* 33, 1335–1351. <https://doi.org/10.1029/97WR00856>
- Corradini, F., Meza, P., Eguiluz, R., Casado, F., Huerta-Lwanga, E., Geissen, V., 2019. Evidence of microplastic accumulation in agricultural soils from sewage sludge disposal. *Science of The Total Environment* 671, 411–420. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.368>
- Crossman, J., Hurley, R.R., Futter, M., Nizzetto, L., 2020. Transfer and transport of microplastics from biosolids to agricultural soils and the wider environment. *Science of The Total Environment* 724, 138334. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138334>
- Cundell, A.M., 1974. Plastics in the Marine Environment. *Environmental Conservation* 1, 6.
- da Costa, J.P., Duarte, A.C., Rocha-Santos, T.A.P., 2017. Microplastics – Occurrence, Fate and Behaviour in the Environment, in: *Comprehensive Analytical Chemistry*. Elsevier, pp. 1–24. <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2016.10.004>
- Das, S., Thiagarajan, V., Chandrasekaran, N., Ravindran, B., Mukherjee, A., 2022. Nanoplastics enhance the toxic effects of titanium dioxide nanoparticle in freshwater algae *Scenedesmus obliquus*. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology* 256, 109305. <https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2022.109305>
- Davranche, M., Lory, C., Juge, C.L., Blanco, F., Dia, A., Grassl, B., El Hadri, H., Pascal, P.-Y., Gigault, J., 2020. Nanoplastics on the coast exposed to the North Atlantic Gyre: Evidence and traceability. *NanoImpact* 20, 100262. <https://doi.org/10.1016/j.impact.2020.100262>

- Davranche, M., Veclin, C., Pierson-Wickmann, A.-C., El Hadri, H., Grassl, B., Roweczyk, L., Dia, A., Ter Halle, A., Blancho, F., Reynaud, S., Gigault, J., 2019. Are nanoplastics able to bind significant amount of metals? The lead example. *Environmental Pollution* 249, 940–948. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.03.087>
- de Souza Machado, A.A., Kloas, W., Zarfl, C., Hempel, S., Rillig, M.C., 2018a. Microplastics as an emerging threat to terrestrial ecosystems. *Glob Change Biol* 24, 1405–1416. <https://doi.org/10.1111/gcb.14020>
- de Souza Machado, A.A., Lau, C.W., Till, J., Kloas, W., Lehmann, A., Becker, R., Rillig, M.C., 2018b. Impacts of Microplastics on the Soil Biophysical Environment. *Environ. Sci. Technol.* 52, 9656–9665. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b02212>
- Dehaut, A., Cassone, A.-L., Frère, L., Hermabessiere, L., Himber, C., Rinnert, E., Rivière, G., Lambert, C., Soudant, P., Huvet, A., Duflos, G., Paul-Pont, I., 2016. Microplastics in seafood: Benchmark protocol for their extraction and characterization. *Environmental Pollution* 215, 223–233. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.05.018>
- Delay, M., Dolt, T., Woellhaf, A., Sembritzki, R., Frimmel, F.H., //, Interactions and stability of silver nanoparticles in the aqueous phase: Influence of natural organic matter (NOM) and ionic strength. *Journal of Chromatography A* 1218, 4206–4212.
- Dignac, M.-F., Houot, S., Francou, C., Derenne, S., 2005. Pyrolytic study of compost and waste organic matter. *Organic Geochemistry* 36, 1054–1071. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2005.02.007>
- Dris, R., Gasperi, J., Rocher, V., Saad, M., Renault, N., Tassin, B., 2015. Microplastic contamination in an urban area: a case study in Greater Paris. *Environmental Chemistry* 12, 592. <https://doi.org/10.1071/EN14167>
- Drouet, Th., Herbauts, J., Gruber, W., Demaiffe, D., 2005. Strontium isotope composition as a tracer of calcium sources in two forest ecosystems in Belgium. *Geoderma* 126, 203–223. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.09.010>
- Edo, C., Fernández-Piñas, F., Rosal, R., 2022. Microplastics identification and quantification in the composted Organic Fraction of Municipal Solid Waste. *Science of The Total Environment* 813, 151902. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151902>
- El Hadri, H., Gigault, J., Maxit, B., Grassl, B., Reynaud, S., 2020. Nanoplastic from mechanically degraded primary and secondary microplastics for environmental assessments. *NanoImpact* 17, 100206. <https://doi.org/10.1016/j.impact.2019.100206>
- EUR-Lex - 32011L0065 - EN - EUR-Lex [WWW Document], n.d. URL <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2011/65/oj> (accessed 1.27.20).
- Fabbri, D., Trombini, C., Vassura, I., 1998. Analysis of Polystyrene in Polluted Sediments by Pyrolysis—Gas Chromatography—Mass Spectrometry. *Journal of chromatographic science* 36, 600–604.
- Fabra, M., Williams, L., Watts, J.E.M., Hale, M.S., Couceiro, F., Preston, J., 2021. The plastic Trojan horse: Biofilms increase microplastic uptake in marine filter feeders impacting microbial transfer and organism health. *Science of The Total Environment* 797, 149217. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149217>
- Fasano, E., Bono-Blay, F., Cirillo, T., Montuori, P., Lacorte, S., 2012. Migration of phthalates, alkylphenols, bisphenol A and di(2-ethylhexyl)adipate from food packaging. *Food Control* 27, 132–138. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2012.03.005>
- Frimmel, F.H., Kammer, F. von der, Flemming, H.-C., 2007. *Colloidal Transport in Porous Media*. Springer Science & Business Media.

- Fuller, S., Gautam, A., 2016. A Procedure for Measuring Microplastics using Pressurized Fluid Extraction. *Environ. Sci. Technol.* 50, 5774–5780. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00816>
- Gao, H., Yan, C., Liu, Q., Ding, W., Chen, B., Li, Z., 2019. Effects of plastic mulching and plastic residue on agricultural production: A meta-analysis. *Science of The Total Environment* 651, 484–492. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.105>
- Gao, J., Pan, S., Li, P., Wang, L., Hou, R., Wu, W.-M., Luo, J., Hou, D., 2021. Vertical migration of microplastics in porous media: Multiple controlling factors under wet-dry cycling. *Journal of Hazardous Materials* 419, 126413. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126413>
- Gassama, N., Dia, A., Violette, S., 2012. Origin of salinity in a multilayered aquifer with high salinization vulnerability. *Hydrol. Process.* 26, 168–188. <https://doi.org/10.1002/hyp.8125>
- Geyer, R., Jambeck, J.R., Law, K.L., 2017. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci. Adv.* 3, e1700782. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>
- Gigault, J., El Hadri, H., Nguyen, B., Grassl, B., Roweczyk, L., Tufenkji, N., Feng, S., Wiesner, M., 2021. Nanoplastics are neither microplastics nor engineered nanoparticles. *Nat. Nanotechnol.* 16, 501–507. <https://doi.org/10.1038/s41565-021-00886-4>
- Gigault, J., El Hadri, H., Reynaud, S., Deniau, E., Grassl, B., 2017. Asymmetrical flow field flow fractionation methods to characterize submicron particles: application to carbon-based aggregates and nanoplastics. *Anal. Bioanal. Chem.* 409, 6761–6769. <https://doi.org/10.1007/s00216-017-0629-7>
- Gigault, J., Halle, A., ter, Baudrimont, M., Pascal, P.-Y., Gauffre, F., Phi, T.-L., El Hadri, H., Grassl, B., Reynaud, S., 2018. Current opinion: What is a nanoplastic? *Environmental Pollution* 235, 1030–1034. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.01.024>
- Gijsman, P., Meijers, G., Vitarelli, G., 1999. Comparison of the UV-degradation chemistry of polypropylene, polyethylene, polyamide 6 and polybutylene terephthalate. *Polymer Degradation and Stability* 65, 433–441. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(99\)00033-6](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(99)00033-6)
- Godoy, V., Blázquez, G., Calero, M., Quesada, L., Martín-Lara, M.A., 2019. The potential of microplastics as carriers of metals. *Environmental Pollution* 255, 113363. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113363>
- Gui, J., Sun, Y., Wang, J., Chen, X., Zhang, S., Wu, D., 2021. Microplastics in composting of rural domestic waste: abundance, characteristics, and release from the surface of macroplastics. *Environmental Pollution* 274, 116553. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116553>
- Guillemot, M., Patrascu, C., 2019. Plastiques, risque et analyse thermique: Les additifs. INRS.
- Gulmine, J.V., Janissek, P.R., Heise, H.M., Akcelrud, L., 2003. Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering. *Polymer Degradation and Stability* 79, 385–397. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00338-5](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00338-5)
- Habib, D., Locke, D.C., Cannone, L.J., 1998. Synthetic Fibers as Indicators of Municipal Sewage Sludge, Sludge Products, and Sewage Treatment Plant Effluents. *Water, Air, and Soil Pollution* 103, 1–8. <https://doi.org/10.1023/A:1004908110793>
- Hahladakis, J.N., Velis, C.A., Weber, R., Iacovidou, E., Purnell, P., 2018. An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. *Journal of Hazardous Materials* 344, 179–199. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.014>
- Han, N., Zhao, Q., Ao, H., Hu, H., Wu, C., 2022. Horizontal transport of macro- and microplastics on soil surface by rainfall induced surface runoff as affected by vegetations. *Science of The Total Environment* 831, 154989. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154989>

- Han, W., Hou, Y., Yu, Y., Lu, Z., Qiu, Y., 2022. Fibrous and filmy microplastics exert opposite effects on the mobility of nanoplastics in saturated porous media. *Journal of Hazardous Materials* 434, 128912. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128912>
- Hartmann, N.B., Hüffer, T., Thompson, R.C., Hassellöv, M., Verschoor, A., Daugaard, A.E., Rist, S., Karlsson, T., Brennholt, N., Cole, M., Herrling, M.P., Hess, M.C., Ivleva, N.P., Lusher, A.L., Wagner, M., 2019. Are We Speaking the Same Language? Recommendations for a Definition and Categorization Framework for Plastic Debris. *Environ. Sci. Technol.* 53, 1039–1047. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05297>
- He, D., Luo, Y., Lu, S., Liu, M., Song, Y., Lei, L., 2018. Microplastics in soils: Analytical methods, pollution characteristics and ecological risks. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 109, 163–172. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.10.006>
- He, P., Chen, L., Shao, L., Zhang, H., Lü, F., 2019. Municipal solid waste (MSW) landfill: A source of microplastics? -Evidence of microplastics in landfill leachate. *Water Research* 159, 38–45. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.04.060>
- Heinze, W.M., Mitrano, D.M., Lahive, E., Koestel, J., Cornelis, G., 2021. Nanoplastic Transport in Soil via Bioturbation by *Lumbricus terrestris*. *Environ. Sci. Technol.* 55, 16423–16433. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c05614>
- Hermabessiere, L., Dehaut, A., Paul-Pont, I., Lacroix, C., Jezequel, R., Soudant, P., Duflos, G., 2017. Occurrence and effects of plastic additives on marine environments and organisms: A review. *Chemosphere* 182, 781–793. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.096>
- Horton, A.A., Walton, A., Spurgeon, D.J., Lahive, E., Svendsen, C., 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. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.190>
- Hotze, E.M., Phenrat, T., Lowry, G.V., 2010. Nanoparticle Aggregation: Challenges to Understanding Transport and Reactivity in the Environment. *Journal of Environment Quality* 39, 1909. <https://doi.org/10.2134/jeq2009.0462>
- Hu, E., Shang, S., Fu, Z., Zhao, X., Nan, X., Du, Y., Chen, X., 2020. Cotransport of naphthalene with polystyrene nanoplastics (PSNP) in saturated porous media: Effects of PSNP/naphthalene ratio and ionic strength. *Chemosphere* 245, 125602. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125602>
- Hu, J., He, D., Zhang, X., Li, X., Chen, Y., Wei, G., Zhang, Y., Ok, Y.S., Luo, Y., 2022. National-scale distribution of micro(meso)plastics in farmland soils across China: Implications for environmental impacts. *Journal of Hazardous Materials* 424, 127283. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127283>
- Huerta Lwanga, E., Gertsen, H., Gooren, H., Peters, P., Salánki, T., van der Ploeg, M., Besseling, E., Koelmans, A.A., Geissen, V., 2017. Incorporation of microplastics from litter into burrows of *Lumbricus terrestris*. *Environmental Pollution* 220, 523–531. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.09.096>
- Huerta Lwanga, E., Thapa, B., Yang, X., Gertsen, H., Salánki, T., Geissen, V., Garbeva, P., 2018. Decay of low-density polyethylene by bacteria extracted from earthworm's guts: A potential for soil restoration. *Science of The Total Environment* 624, 753–757. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.144>
- Hüffer, T., Metzelder, F., Sigmund, G., Slawek, S., Schmidt, T.C., Hofmann, T., 2019. Polyethylene microplastics influence the transport of organic contaminants in soil. *Science of The Total Environment* 657, 242–247. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.047>

- Hurley, R.R., Nizzetto, L., 2018. Fate and occurrence of micro(nano)plastics in soils: Knowledge gaps and possible risks. *Current Opinion in Environmental Science & Health* 1, 6–11. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2017.10.006>
- Jakubowicz, I., Enebro, J., 2012. Effects of reprocessing of oxobiodegradable and non-degradable polyethylene on the durability of recycled materials. *Polymer Degradation and Stability* 97, 316–321. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.12.011>
- Jakubowicz, I., Enebro, J., Yarahmadi, N., 2021. Challenges in the search for nanoplastics in the environment—A critical review from the polymer science perspective. *Polymer Testing* 93, 106953. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106953>
- Jambeck, J.R., Geyer, R., Wilcox, C., Siegler, T.R., Perryman, M., Andrady, A., Narayan, R., Law, K.L., 2015. Plastic waste inputs from land into the ocean 5.
- Janczak, K., Dąbrowska, G.B., Raszewska-Kaczor, A., Kaczor, D., Hryniewicz, K., Richert, A., 2020. Biodegradation of the plastics PLA and PET in cultivated soil with the participation of microorganisms and plants. *International Biodeterioration & Biodegradation* 155, 105087. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2020.105087>
- Kedzierski, M., D’Almeida, M., Magueresse, A., Le Grand, A., Duval, H., César, G., Sire, O., Bruzard, S., Le Tilly, V., 2018. Threat of plastic ageing in marine environment. Adsorption/desorption of micropollutants. *Marine Pollution Bulletin* 127, 684–694. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.12.059>
- Knight, L.J., Parker-Jurd, F.N.F., Al-Sid-Cheikh, M., Thompson, R.C., 2020. Tyre wear particles: an abundant yet widely unreported microplastic? *Environ Sci Pollut Res* 27, 18345–18354. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08187-4>
- Koelmans, A.A., Besseling, E., Foekema, E.M., 2014. Leaching of plastic additives to marine organisms. *Environmental Pollution* 187, 49–54. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.12.013>
- Kumar, S., Hatha, A.A.M., Christi, K.S., 2007. Diversity and effectiveness of tropical mangrove soil microflora on the degradation of polythene carry bags. *RBT* 55. <https://doi.org/10.15517/rbt.v55i3-4.5954>
- Kwak, J.I., An, Y.-J., 2021. Microplastic digestion generates fragmented nanoplastics in soils and damages earthworm spermatogenesis and coelomocyte viability. *Journal of Hazardous Materials* 402, 124034. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124034>
- Laist, D.W., 1987. Overview of the biological effects of lost and discarded plastic debris in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin* 18, 319–326. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(87\)80019-X](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(87)80019-X)
- Law, K.L., Moret-Ferguson, S., Maximenko, N.A., Proskurowski, G., Peacock, E.E., Hafner, J., Reddy, C.M., 2010. Plastic Accumulation in the North Atlantic Subtropical Gyre. *Science* 329, 1185–1188. <https://doi.org/10.1126/science.1192321>
- Lebreton, L., Slat, B., Ferrari, F., Sainte-Rose, B., Aitken, J., Marthouse, R., Hajbane, S., Cunsolo, S., Schwarz, A., Levivier, A., Noble, K., Debeljak, P., Maral, H., Schoeneich-Argent, R., Brambini, R., Reisser, J., 2018. Evidence that the Great Pacific Garbage Patch is rapidly accumulating plastic. *Sci Rep* 8, 4666. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-22939-w>
- Li, H., Lu, X., Wang, S., Zheng, B., Xu, Y., 2021. Vertical migration of microplastics along soil profile under different crop root systems. *Environmental Pollution* 278, 116833. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116833>
- Liu, J., Zhang, T., Tian, L., Liu, X., Qi, Z., Ma, Y., Ji, R., Chen, W., 2019. Aging Significantly Affects Mobility and Contaminant-Mobilizing Ability of Nanoplastics in Saturated Loamy Sand. *Environ. Sci. Technol.* 53, 5805–5815. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b00787>

- Liu, K., Wu, T., Wang, X., Song, Z., Zong, C., Wei, N., Li, D., 2019. Consistent Transport of Terrestrial Microplastics to the Ocean through Atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 53, 10612–10619. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03427>
- Liu, M., Lu, S., Song, Y., Lei, L., Hu, J., Lv, W., Zhou, W., Cao, C., Shi, H., Yang, X., He, D., 2018. Microplastic and mesoplastic pollution in farmland soils in suburbs of Shanghai, China. *Environmental Pollution* 242, 855–862. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.07.051>
- Long, Y.-Y., Shen, D.-S., Wang, H.-T., Lu, W.-J., Zhao, Y., 2011. Heavy metal source analysis in municipal solid waste (MSW): Case study on Cu and Zn. *Journal of Hazardous Materials* 186, 1082–1087. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.106>
- Lozano, Y.M., Lehnert, T., Linck, L.T., Lehmann, A., Rillig, M.C., 2021. Microplastic Shape, Polymer Type, and Concentration Affect Soil Properties and Plant Biomass. *Front. Plant Sci.* 12, 616645. <https://doi.org/10.3389/fpls.2021.616645>
- Lu, T., Giffedder, B.S., Peng, H., Niu, G., Frei, S., 2021. Effects of clay minerals on the transport of nanoplastics through water-saturated porous media. *Science of The Total Environment* 796, 148982. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148982>
- Luo, H., Zhao, Y., Li, Y., Xiang, Y., He, D., Pan, X., 2020. Aging of microplastics affects their surface properties, thermal decomposition, additives leaching and interactions in simulated fluids. *Science of The Total Environment* 714, 136862. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136862>
- Maaß, S., Daphi, D., Lehmann, A., Rillig, M.C., 2017. Transport of microplastics by two collembolan species. *Environmental Pollution* 225, 456–459. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.03.009>
- Mason, S.A., Garneau, D., Sutton, R., Chu, Y., Ehmann, K., Barnes, J., Fink, P., Papazissimos, D., Rogers, D.L., 2016. Microplastic pollution is widely detected in US municipal wastewater treatment plant effluent. *Environmental Pollution* 218, 1045–1054. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.08.056>
- Materić, D., Kasper-Giebl, A., Kau, D., Anten, M., Greilinger, M., Ludewig, E., van Seville, E., Röckmann, T., Holzinger, R., 2020. Micro- and Nanoplastics in Alpine Snow: A New Method for Chemical Identification and (Semi)Quantification in the Nanogram Range. *Environ. Sci. Technol.* 54, 2353–2359. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b07540>
- Materić, D., Kjær, H.A., Vallelonga, P., Tison, J.-L., Röckmann, T., Holzinger, R., 2022a. Nanoplastics measurements in Northern and Southern polar ice. *Environmental Research* 208, 112741. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.112741>
- Materić, D., Peacock, M., Dean, J., Futter, M., Maximov, T., Moldan, F., Röckmann, T., Holzinger, R., 2022b. Presence of nanoplastics in rural and remote surface waters. *Environ. Res. Lett.* <https://doi.org/10.1088/1748-9326/ac68f7>
- Mercier, A., Gravouil, K., Aucher, W., Brosset-Vincent, S., Kadri, L., Colas, J., Bouchon, D., Ferreira, T., 2017. Fate of Eight Different Polymers under Uncontrolled Composting Conditions: Relationships Between Deterioration, Biofilm Formation, and the Material Surface Properties. *Environ. Sci. Technol.* 51, 1988–1997. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03530>
- Mitrano, D., 2019. Nanoplastic should be better understood. *Nat. Nanotechnol.* 14, 299–299. <https://doi.org/10.1038/s41565-019-0437-7>
- Moldovan, A., Pa, S., Buican, R., 2012. CHARACTERIZATION OF POLYOLEFINS WASTES BY FTIR SPECTROSCOPY 5, 8.
- Moore, C.J., 2019. Invasion of the biosphere by synthetic polymers: What our current knowledge may mean for our future. *Acta Oceanol. Sin.* 38, 161–164. <https://doi.org/10.1007/s13131-019-1424-4>
- Muller, G., 1969. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geojournal* 2, 108–118.

- Munno, K., Helm, P.A., Jackson, D.A., Rochman, C., Sims, A., 2018. Impacts of temperature and selected chemical digestion methods on microplastic particles. *Environ Toxicol Chem* 37, 91–98. <https://doi.org/10.1002/etc.3935>
- Mylläri, V., Ruoko, T.-P., Syrjäla, S., 2015. A comparison of rheology and FTIR in the study of polypropylene and polystyrene photodegradation. *J. Appl. Polym. Sci.* 132, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/app.42246>
- Nakashima, E., Isobe, A., Kako, S., Itai, T., Takahashi, S., 2012. Quantification of Toxic Metals Derived from Macroplastic Litter on Ookushi Beach, Japan. *Environ. Sci. Technol.* 46, 10099–10105. <https://doi.org/10.1021/es301362g>
- Napper, I.E., Thompson, R.C., 2019. Environmental Deterioration of Biodegradable, Oxo-biodegradable, Compostable, and Conventional Plastic Carrier Bags in the Sea, Soil, and Open-Air Over a 3-Year Period. *Environmental Science & Technology* 53, 4775–4783. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b06984>
- Narwal, R.P., Singh, B.R., Salbu, B., 1999. Association of cadmium, zinc, copper, and nickel with components in naturally heavy metal-rich soils studied by parallel and sequential extractions. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 30, 1209–1230. <https://doi.org/10.1080/00103629909370279>
- Négrel, P., Deschamps, P., 1996. Natural and anthropogenic budgets of a small watershed in the massif central (France): Chemical and strontium isotopic characterization of water and sediments. *Aquatic Geochemistry* 27.
- Nematollahi, M.J., Keshavarzi, B., Mohit, F., Moore, F., Busquets, R., 2021. Microplastic occurrence in urban and industrial soils of Ahvaz metropolis: A city with a sustained record of air pollution. *Science of The Total Environment* 152051. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152051>
- Ng, Ee-Ling, Huerta Lwanga, E., Eldridge, S.M., Johnston, P., Hu, H.-W., Geissen, V., Chen, D., 2018. An overview of microplastic and nanoplastic pollution in agroecosystems. *Science of The Total Environment* 627, 1377–1388. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.341>
- Ng, E.-L., Huerta Lwanga, E., Eldridge, S.M., Johnston, P., Hu, H.-W., Geissen, V., Chen, D., 2018. An overview of microplastic and nanoplastic pollution in agroecosystems. *Science of the Total Environment* 627, 1377–1388. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.341>
- Nguyen, B., Claveau-Mallet, D., Hernandez, L.M., Xu, E.G., Farner, J.M., Tufenkji, N., 2019. Separation and Analysis of Microplastics and Nanoplastics in Complex Environmental Samples. *Acc. Chem. Res.* 52, 858–866. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00602>
- Nizzetto, L., Futter, M., Langaas, S., 2016. Are Agricultural Soils Dumps for Microplastics of Urban Origin? *Environmental Science & Technology* 50, 10777–10779. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04140>
- O'Connor, D., Pan, S., Shen, Z., Song, Y., Jin, Y., Wu, W.-M., Hou, D., 2019. Microplastics undergo accelerated vertical migration in sand soil due to small size and wet-dry cycles. *Environmental Pollution* 249, 527–534. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.03.092>
- Okamoto, Y., Ueda, K., Kojima, N., 2011. Potential Risks of Phthalate Esters: Acquisition of Endocrine-disrupting Activity during Environmental and Metabolic Processing. *JOURNAL OF HEALTH SCIENCE* 57, 497–503. <https://doi.org/10.1248/jhs.57.497>
- Otake, Y., Kobayashi, T., Asabe, H., Murakami, N., Ono, K., 1995. Biodegradation of low-density polyethylene, polystyrene, polyvinyl chloride, and urea formaldehyde resin buried under soil for over 32 years. *J. Appl. Polym. Sci.* 56, 1789–1796. <https://doi.org/10.1002/app.1995.070561309>

- Peng, G., Bellerby, R., Zhang, F., Sun, X., Li, D., 2020. The ocean's ultimate trashcan: Hadal trenches as major depositories for plastic pollution. *Water Research* 168, 115121. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115121>
- Pinto da Costa, J., Paço, A., Santos, P.S.M., Duarte, A.C., Rocha-Santos, T., 2019. Microplastics in soils: assessment, analytics and risks. *Environmental Chemistry* 16, 18. <https://doi.org/10.1071/EN18150>
- PlasticsEurope, 2021. Plastics – The Facts 2020: An analysis of european plastics production, demand and waste data. PlasticsEurope: Association of Plastics Manufacturer, Brussels.
- PlasticsEurope, 2019. Plastics—The Facts 2019: An analysis of European plastics production, demand and waste data.
- Pradel, A., Ferreres, S., Vecclin, C., El Hadri, H., Gautier, M., Grassl, B., Gigault, J., 2021. Stabilization of Fragmental Polystyrene Nanoplastic by Natural Organic Matter: Insight into Mechanisms. *ACS EST Water* 1, 1198–1208. <https://doi.org/10.1021/acsestwater.0c00283>
- Pradel, A., Hadri, H. el, Desmet, C., Ponti, J., Reynaud, S., Grassl, B., Gigault, J., 2020. Deposition of environmentally relevant nanoplastic models in sand during transport experiments. *Chemosphere* 255, 126912. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126912>
- Programme, U.N.E., 2016. Marine Plastic Debris and Microplastics: Global Lessons and Research to Inspire Action and Guide Policy Change. <https://doi.org/DEP/2010/nA>
- Prunier, J., Maurice, L., Perez, E., Gigault, J., Pierson Wickmann, A.-C., Davranche, M., Halle, A. ter, 2019. Trace metals in polyethylene debris from the North Atlantic subtropical gyre. *Environmental Pollution* 245, 371–379. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.10.043>
- Qi, Y., Yang, X., Pelaez, A.M., Huerta Lwanga, E., Beriot, N., Gertsen, H., Garbeva, P., Geissen, V., 2018. Macro- and micro- plastics in soil-plant system: Effects of plastic mulch film residues on wheat (*Triticum aestivum*) growth. *Science of The Total Environment* 645, 1048–1056. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.229>
- Ragusa, A., Svelato, A., Santacroce, C., Catalano, P., Notarstefano, V., Carnevali, O., Papa, F., Rongioletti, M.C.A., Baiocco, F., Draghi, S., D'Amore, E., Rinaldo, D., Matta, M., Giorgini, E., 2021. Plasticenta: First evidence of microplastics in human placenta. *Environment International* 146, 106274. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106274>
- Raju, S., Carbery, M., Kuttykattil, A., Senathirajah, K., Subashchandrabose, S.R., Evans, G., Thavamani, P., 2018. Transport and fate of microplastics in wastewater treatment plants: implications to environmental health. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 17, 637–653. <https://doi.org/10.1007/s11157-018-9480-3>
- Rezaei, M., Riksen, M.J.P.M., Sirjani, E., Sameni, A., Geissen, V., 2019. Wind erosion as a driver for transport of light density microplastics. *Science of The Total Environment* 669, 273–281. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.382>
- Rillig, M.C., 2012. Microplastic in Terrestrial Ecosystems and the Soil? *Environ. Sci. Technol.* 46, 6453–6454. <https://doi.org/10.1021/es302011r>
- Rillig, M.C., de Souza Machado, A.A., Lehmann, A., Klümper, U., 2019. Evolutionary implications of microplastics for soil biota. *Environmental Chemistry* 16, 3. <https://doi.org/10.1071/EN18118>
- Rillig, M.C., Leifheit, E., Lehmann, J., 2021. Microplastic effects on carbon cycling processes in soils. *PLoS Biol* 19, e3001130. <https://doi.org/10.1371/journal.pbio.3001130>
- Rillig, M.C., Ziersch, L., Hempel, S., 2017. Microplastic transport in soil by earthworms. *Sci Rep* 7, 1362. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-01594-7>
- Roghaniyan, S., Hosseini, H.M., Savaghebi, G., Halajian, L., Jamei, M., Etesami, H., 2012. EFFECTS OF COMPOSTED MUNICIPAL WASTE AND ITS LEACHATE ON SOME SOIL CHEMICAL PROPERTIES AND CORN PLANT RESPONSES 14.

- Scalenghe, R., 2018. Resource or waste? A perspective of plastics degradation in soil with a focus on end-of-life options. *Heliyon* 4, e00941. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e00941>
- Scheurer, M., Bigalke, M., 2018. Microplastics in Swiss Floodplain Soils. *Environmental Science & Technology* 52, 3591–3598. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b06003>
- Scopetani, C., Chelazzi, D., Cincinelli, A., Martellini, T., Leiniö, V., Pellinen, J., 2022. Hazardous contaminants in plastics contained in compost and agricultural soil. *Chemosphere* 293, 133645. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133645>
- Shalev, N., Lazar, B., Halicz, L., Stein, M., Gavrieli, I., Sandler, A., Segal, I., 2013. Strontium Isotope Fractionation in Soils and Pedogenic Processes. *Procedia Earth and Planetary Science* 7, 790–793. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2013.03.074>
- Shen, M., Zhang, Y., Zhu, Y., Song, B., Zeng, G., Hu, D., Wen, X., Ren, X., 2019. Recent advances in toxicological research of nanoplastics in the environment: A review. *Environmental Pollution* 252, 511–521. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.102>
- Sikora, L.J., 1998. Benefits and Drawbacks to Composting Organic By-Products, in: Brown, S., Angle, J.S., Jacobs, L. (Eds.), *Beneficial Co-Utilization of Agricultural, Municipal and Industrial by-Products*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 69–77. https://doi.org/10.1007/978-94-011-5068-2_6
- Singh, B., Sharma, N., 2008. Mechanistic implications of plastic degradation. *Polymer Degradation and Stability* 93, 561–584. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.11.008>
- Sintim, H.Y., Flury, M., 2017. Is Biodegradable Plastic Mulch the Solution to Agriculture's Plastic Problem? *Environ. Sci. Technol.* 51, 1068–1069. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06042>
- Sol, D., Laca, Amanda, Laca, Adriana, Díaz, M., 2020. Approaching the environmental problem of microplastics: Importance of WWTP treatments. *Science of The Total Environment* 740, 140016. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140016>
- Sommer, F., Dietze, V., Baum, A., Sauer, J., Gilge, S., Maschowski, C., Gieré, R., 2018. Tire Abrasion as a Major Source of Microplastics in the Environment. *Aerosol Air Qual. Res.* 18, 2014–2028. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2018.03.0099>
- Song, Y.K., Hong, S.H., Jang, M., Han, G.M., Jung, S.W., Shim, W.J., 2017. Combined Effects of UV Exposure Duration and Mechanical Abrasion on Microplastic Fragmentation by Polymer Type. *Environ. Sci. Technol.* 51, 4368–4376. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06155>
- Stan, V., Virsta, A., Dusa, E.M., Glavan, A.M., 2009. Waste Recycling and Compost Benefits 5.
- Steinmetz, Z., Wollmann, C., Schaefer, M., Buchmann, C., David, J., Tröger, J., Muñoz, K., Frör, O., Schaumann, G.E., 2016. Plastic mulching in agriculture. Trading short-term agronomic benefits for long-term soil degradation? *Science of The Total Environment* 550, 690–705. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.153>
- Stenmarck, A., Belleza, E.L., Frane, A., Busch, N., Larsen, A., Wahlström, M., 2017. Hazardous substances in plastics: ways to increase recycling, Nordic Council of Ministers. ed.
- Sullivan, C., Thomas, P., Stuart, B., 2019. An atomic force microscopy investigation of plastic wrapping materials of forensic relevance buried in soil environments. *Australian Journal of Forensic Sciences* 51, 596–605. <https://doi.org/10.1080/00450618.2018.1450893>
- Sun, C.-C., Zhao, S., Chu, L.-L., Zhang, S.-Y., Li, Y.-L., Sun, M.-F., Wang, Q.-N., Huang, Y., Zhang, J., Wang, H., Gao, L., Xu, D.-X., Zhang, S.-C., Xu, T., Zhao, L.-L., 2022. Di (2-ethyl-hexyl) phthalate disrupts placental growth in a dual blocking mode. *Journal of Hazardous Materials* 421, 126815. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126815>
- Sun, Y., Ren, X., Rene, E.R., Wang, Z., Zhou, L., Zhang, Z., Wang, Q., 2021. The degradation performance of different microplastics and their effect on microbial community during

- composting process. *Bioresource Technology* 332, 125133. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125133>
- Sundt, P., 2018. SOURCES OF MICROPLASTIC POLLUTION TO THE MARINE ENVIRONMENT.
- Ter Halle, A., Jeanneau, L., Martignac, M., Jardé, E., Pedrono, B., Brach, L., Gigault, J., 2017. Nanoplastic in the North Atlantic Subtropical Gyre. *Environmental Science & Technology* 51, 13689–13697. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03667>
- Thomas, D., Schütze, B., Heinze, W.M., Steinmetz, Z., 2020. Sample Preparation Techniques for the Analysis of Microplastics in Soil—A Review. *Sustainability* 12, 9074. <https://doi.org/10.3390/su12219074>
- Thomas, R.P., Ure, A.M., Davidson, C.M., Littlejohn, D., Rauret, G., Rubio, R., López-Sánchez, J.F., 1994. Three-stage sequential extraction procedure for the determination of metals in river sediments. *Analytica Chimica Acta* 286, 423–429. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(94\)85088-7](https://doi.org/10.1016/0003-2670(94)85088-7)
- Thompson, R.C., 2006. Plastic debris in the marine environment: consequences and solutions. *Marine Nature Conservation in Europe 2006* 107–116.
- Thomsen, E., Andreasen, R., 2019. Agricultural lime disturbs natural strontium isotope variations: Implications for provenance and migration studies. *SCIENCE ADVANCES* 12.
- Touchaleaume, F., Martin-Closas, L., Angellier-Coussy, H., Chevillard, A., Cesar, G., Gontard, N., Gastaldi, E., 2016. Performance and environmental impact of biodegradable polymers as agricultural mulching films. *Chemosphere* 144, 433–439. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.09.006>
- Tourinho, P.S., Kočí, V., Loureiro, S., van Gestel, C.A.M., 2019. Partitioning of chemical contaminants to microplastics: Sorption mechanisms, environmental distribution and effects on toxicity and bioaccumulation. *Environmental Pollution* 252, 1246–1256. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.06.030>
- Town, R.M., van Leeuwen, H.P., Blust, R., 2018. Biochemodynamic Features of Metal Ions Bound by Micro- and Nano-Plastics in Aquatic Media. *Front. Chem.* 6, 627. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00627>
- Tsuge, S., Ohtani, H., Watanabe, C., 2011. Pyrolysis-GC/MS data book of synthetic polymers: pyrograms, thermograms and MS of pyrolyzates, 1st ed. ed. Elsevier, Amsterdam; Boston.
- Uren, N., 2000. Types, amounts, and possible functions of compounds released into the rhizosphere by soil-grown plants. *The Rhizosphere* 35–56.
- van den Berg, P., Huerta-Lwanga, E., Corradini, F., Geissen, V., 2020. Sewage sludge application as a vehicle for microplastics in eastern Spanish agricultural soils. *Environmental Pollution* 261, 114198. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114198>
- van Sebille, E., Wilcox, C., Lebreton, L., Maximenko, N., Hardesty, B.D., van Franeker, J.A., Eriksen, M., Siegel, D., Galgani, F., Law, K.L., 2015. A global inventory of small floating plastic debris. *Environ. Res. Lett.* 10, 124006. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/10/12/124006>
- Velzeboer, I., Kwadijk, C.J.A.F., Koelmans, A.A., 2014. Strong Sorption of PCBs to Nanoplastics, Microplastics, Carbon Nanotubes, and Fullerenes. *Environ. Sci. Technol.* 48, 4869–4876. <https://doi.org/10.1021/es405721v>
- Verschoor, A., Poorter, L., Dröge, R., Kuenen, J., Valk, E., 2016. Emission of microplastics and potential mitigation measures. Institute for Public Health and the Environment, Netherlands 26.
- Vithanage, M., Ramanayaka, S., Hasinthara, S., Navaratne, A., 2021. Compost as a carrier for microplastics and plastic-bound toxic metals into agroecosystems. *Current Opinion in Environmental Science & Health* 24, 100297. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2021.100297>

- Wahl, A., Le Juge, Corentin, Davranche, M., El Hadri, Hind, Grassl, B., Reynaud, S., Gigault, J., 2021. Nanoplastic occurrence in a soil amended with plastic debris. *Chemosphere* 262, 7.
- Wan, Y., Wu, C., Xue, Q., Hui, X., 2019. Effects of plastic contamination on water evaporation and desiccation cracking in soil. *Science of The Total Environment* 654, 576–582. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.123>
- Wang, C., Xian, Z., Jin, X., Liang, S., Chen, Z., Pan, B., Wu, B., Ok, Y.S., Gu, C., 2020. Photo-aging of polyvinyl chloride microplastic in the presence of natural organic acids. *Water Research* 183, 116082. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116082>
- Wang, Q., Zhang, Y., Wangjin, X., Wang, Y., Meng, G., Chen, Y., 2020. The adsorption behavior of metals in aqueous solution by microplastics effected by UV radiation. *Journal of Environmental Sciences* 87, 272–280. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.07.006>
- Watteau, F., Dignac, M.-F., Bouchard, A., Revallier, A., Houot, S., 2018a. Microplastic Detection in Soil Amended With Municipal Solid Waste Composts as Revealed by Transmission Electronic Microscopy and Pyrolysis/GC/MS. *Front. Sustain. Food Syst.* 2, 81. <https://doi.org/10.3389/fsufs.2018.00081>
- Watteau, F., Dignac, M.-F., Bouchard, A., Revallier, A., Houot, S., 2018b. Microplastic Detection in Soil Amended With Municipal Solid Waste Composts as Revealed by Transmission Electronic Microscopy and Pyrolysis/GC/MS. *Front. Sustain. Food Syst.* 2. <https://doi.org/10.3389/fsufs.2018.00081>
- Weber, C.J., Opp, C., 2020. Spatial patterns of mesoplastics and coarse microplastics in floodplain soils as resulting from land use and fluvial processes. *Environmental Pollution* 267, 115390. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115390>
- Weber, J., Karczewska, A., Drozd, J., Licznar, M., Licznar, S., Jamroz, E., Kocowicz, A., 2007. Agricultural and ecological aspects of a sandy soil as affected by the application of municipal solid waste composts. *Soil Biology and Biochemistry* 39, 1294–1302. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2006.12.005>
- Weithmann, N., Möller, J.N., Löder, M.G.J., Piehl, S., Laforsch, C., Freitag, R., 2018. Organic fertilizer as a vehicle for the entry of microplastic into the environment. *Sci. Adv.* 4, eaap8060. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aap8060>
- White, J.R., Turnbull, A., 1994. Weathering of polymers: mechanisms of degradation and stabilization, testing strategies and modelling. *Journal of Materials Science* 29, 584–613. <https://doi.org/10.1007/BF00445969>
- Whitt, M., Brown, W., Danes, J.E., Vorst, K.L., 2016. Migration of heavy metals from recycled polyethylene terephthalate during storage and microwave heating. *Journal of Plastic Film & Sheeting* 32, 189–207. <https://doi.org/10.1177/8756087915590190>
- Worm, B., Lotze, H.K., Jubinville, I., Wilcox, C., Jambeck, J., 2017. Plastic as a Persistent Marine Pollutant. *Annu. Rev. Environ. Resour.* 42, 1–26. <https://doi.org/10.1146/annurev-environ-102016-060700>
- Wu, X., Lyu, X., Li, Z., Gao, B., Zeng, X., Wu, J., Sun, Y., 2020. Transport of polystyrene nanoplastics in natural soils: Effect of soil properties, ionic strength and cation type. *Science of The Total Environment* 707, 136065. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136065>
- Wypych, G., 2010. Handbook of fillers, 3. ed. ed. ChemTec Publ, Toronto, Ont.
- Xing, R., Chen, Zewei, Sun, H., Liao, H., Qin, S., Liu, W., Zhang, Y., Chen, Zhi, Zhou, S., 2022. Free radicals accelerate in situ ageing of microplastics during sludge composting. *Journal of Hazardous Materials* 429, 128405. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128405>
- Xu, G., Cheng, H., Jones, R., Feng, Y., Gong, K., Li, K., Fang, X., Tahir, M.A., Valev, V.K., Zhang, L., 2020. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Facilitates the Detection of Microplastics <1

- µm in the Environment. Environ. Sci. Technol. 54, 15594–15603. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c02317>
- Yan, X., Yang, X., Tang, Z., Fu, J., Chen, F., Zhao, Y., Ruan, L., Yang, Y., 2020. Downward transport of naturally-aged light microplastics in natural loamy sand and the implication to the dissemination of antibiotic resistance genes. Environmental Pollution 262, 114270. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114270>
- Yousif, E., Ahmed, D.S., Ahmed, A.A., Hameed, A.S., Muhamed, S.H., Yusop, R.M., Amamer Redwan, Mohammed, S.A., 2019. The effect of high UV radiation exposure environment on the novel PVC polymers. Environ Sci Pollut Res 26, 9945–9954. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04323-x>
- Yu, M., van der Ploeg, M., Lwanga, E.H., Yang, X., Zhang, S., Ma, X., Ritsema, C.J., Geissen, V., 2019. Leaching of microplastics by preferential flow in earthworm (*Lumbricus terrestris*) burrows. Environ. Chem. 16, 31. <https://doi.org/10.1071/EN18161>
- Yu, Y., Griffin-LaHue, D.E., Miles, C.A., Hayes, D.G., Flury, M., 2021. Are micro- and nanoplastics from soil-biodegradable plastic mulches an environmental concern? Journal of Hazardous Materials Advances 4, 100024. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2021.100024>
- Zhang, G.S., Liu, Y.F., 2018. The distribution of microplastics in soil aggregate fractions in southwestern China. Science of The Total Environment 642, 12–20. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.004>
- Zhang, K., Hamidian, A.H., Tubić, A., Zhang, Y., Fang, J.K.H., Wu, C., Lam, P.K.S., 2021. Understanding plastic degradation and microplastic formation in the environment: A review. Environmental Pollution 274, 116554. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116554>
- Zhang, M., Zhao, Y., Qin, X., Jia, W., Chai, L., Huang, M., Huang, Y., 2019. Microplastics from mulching film is a distinct habitat for bacteria in farmland soil. Science of The Total Environment 688, 470–478. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.108>
- Zhang, X., Chen, Y., Li, X., Zhang, Y., Gao, W., Jiang, J., Mo, A., He, D., 2022a. Size/shape-dependent migration of microplastics in agricultural soil under simulative and natural rainfall. Science of The Total Environment 815, 152507. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152507>
- Zhang, X., Chen, Y., Li, X., Zhang, Y., Gao, W., Jiang, J., Mo, A., He, D., 2022b. Size/shape-dependent migration of microplastics in agricultural soil under simulative and natural rainfall. Science of The Total Environment 815, 152507. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152507>
- Zhang, Y., Gao, T., Kang, S., Sillanpää, M., 2019. Importance of atmospheric transport for microplastics deposited in remote areas. Environmental Pollution 254, 112953. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.07.121>
- Zhu, B.-K., Fang, Y.-M., Zhu, D., Christie, P., Ke, X., Zhu, Y.-G., 2018. Exposure to nanoplastics disturbs the gut microbiome in the soil oligochaete *Enchytraeus crypticus*. Environmental Pollution 239, 408–415. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.017>
- Zubris, K.A.V., Richards, B.K., 2005. Synthetic fibers as an indicator of land application of sludge. Environmental Pollution 138, 201–211. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.04.013>

Annexes

Annexe 1: Analyses granulométriques des sols contaminé (C) et témoin (T).

		Argiles	Limons	Sables	Texture
		%	%	%	
C	0 - 5 cm	5.90	12.80	81.30	S
	5 - 10 cm	6.10	12.70	81.20	S
	10 - 15 cm	5.00	9.30	85.70	S
	15 - 20 cm	6.00	13.90	80.10	S/SL
	20 - 25 cm	7.40	17.70	74.90	SL
	25 - 30 cm	6.70	16.10	77.20	SL
	30 - 35 cm	5.70	13.30	81.00	S
	35 - 40 cm	6.00	16.70	77.30	SL
	40 - 45 cm	5.90	14.80	79.30	SL
	45 - 50 cm	5.60	13.80	80.60	S/SL
	50 - 55 cm	4.70	10.30	85.00	S
	55 - 60 cm	5.10	9.90	85.00	S
T	0 - 5 cm	5.00	15.20	79.80	SL
	5 - 10 cm	3.60	12.10	84.30	S
	10 - 15 cm	5.00	15.10	79.90	SL
	15 - 20 cm	5.20	13.70	81.10	S/SL
	20 - 25 cm	4.70	14.10	81.20	S/SL
	25 - 30 cm	5.70	17.80	76.50	SL
	30 - 35 cm	5.70	14.00	80.30	S/SL
	35 - 40 cm	6.40	14.90	78.70	SL
	40 - 45 cm	6.30	14.20	79.50	SL
	45 - 50 cm	6.10	14.90	79.00	SL
	50 - 55 cm	6.10	15.60	78.30	SL
	55 - 60 cm	7.00	14.00	79.00	SL

Annexe 2: Geochemical composition in major elements. C: contaminated soil; T: reference soil

		SiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2	P2O5	PF	Total
		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
C	0 - 5 cm	80.69	6.39	0.97	0.040	0.26	0.96	0.94	2.94	0.32	0.18	5.36	99.03
	5 - 10 cm	82.02	6.36	0.91	0.037	0.26	0.87	1.09	2.97	0.28	0.16	4.37	99.31
	10 - 15 cm	82.79	6.18	0.88	0.035	0.23	0.75	0.91	2.92	0.27	0.16	4.02	99.14
	15 - 20 cm	81.66	6.19	1.24	0.059	0.33	0.85	0.98	2.87	0.27	0.16	4.45	99.06
	20 - 25 cm	79.91	6.96	1.05	0.042	0.33	1.11	1.13	3.22	0.30	0.18	5.08	99.30
	25 - 30 cm	82.28	6.36	0.96	0.039	0.22	0.83	0.94	2.86	0.31	0.15	4.14	99.09
	30 - 35 cm	83.09	6.83	1.05	0.040	0.18	0.49	0.85	3.20	0.31	0.12	2.98	99.14
	35 - 40 cm	84.96	6.50	0.92	0.038	0.14	0.32	0.80	3.05	0.31	0.10	1.91	99.04
	40 - 45 cm	84.70	6.79	0.93	0.038	0.15	0.31	0.83	3.19	0.31	< L.D.	1.85	99.09
	45 - 50 cm	83.99	7.00	1.02	0.040	0.16	0.33	0.82	3.27	0.34	0.10	1.91	98.97
	50 - 55 cm	84.61	6.92	1.04	0.040	0.15	0.27	0.78	3.10	0.34	0.10	1.80	99.15
	55 - 60 cm	84.16	7.32	0.99	0.031	0.15	0.23	0.73	3.34	0.28	< L.D.	1.72	98.96
T	0 - 5 cm	83.27	6.33	0.81	0.036	0.13	0.25	0.75	3.13	0.29	< L.D.	4.33	99.33
	5 - 10 cm	85.07	6.38	0.80	0.031	0.12	0.20	0.79	3.12	0.29	< L.D.	2.60	99.40
	10 - 15 cm	84.86	6.65	0.84	0.033	0.13	0.20	0.79	3.22	0.30	< L.D.	2.13	99.15
	15 - 20 cm	85.31	6.45	0.88	0.034	0.13	0.20	0.79	3.07	0.30	< L.D.	2.14	99.29
	20 - 25 cm	85.13	6.69	0.85	0.033	0.12	0.19	0.79	3.35	0.29	< L.D.	1.83	99.27
	25 - 30 cm	84.91	6.68	0.88	0.035	0.13	0.20	0.82	3.23	0.32	< L.D.	1.96	99.14
	30 - 35 cm	85.66	6.35	0.84	0.037	0.12	0.22	0.77	3.02	0.30	< L.D.	1.80	99.12
	35 - 40 cm	85.12	6.72	0.92	0.042	0.14	0.30	0.78	3.16	0.33	0.16	1.73	99.40
	40 - 45 cm	84.40	7.03	0.93	0.037	0.14	0.21	0.79	3.35	0.33	< L.D.	1.81	99.02
	45 - 50 cm	84.95	6.81	0.92	0.035	0.14	0.20	0.78	3.20	0.32	< L.D.	1.82	99.17
	50 - 55 cm	84.89	6.89	0.97	0.036	0.15	0.19	0.76	3.21	0.32	< L.D.	1.62	99.04
	55 - 60 cm	84.63	7.17	1.03	0.030	0.16	0.18	0.74	3.10	0.33	< L.D.	1.76	99.13

Annexe 3: Conversion in a particle number

	PE	PP		PVC	PS	
	Films	Films	Fragments	Fragments	Fragments	
Average number for 50 mg	45	33	2	3	4	
Masses (g kg ⁻¹)	0.103	0.005	0.517	0.428	1.760	Total
Total number (item kg ⁻¹)	92	3	17	26	153	291
Proportions according to total MPs (%)	3.54	0.18	17.68	14.62	60.22	96

From the infrared analysis, microplastics were separated per polymer. For the most encountered, i.e PE, PP, PS and PVC, the number of particles in a 50 mg aliquot for film and/or fragment shapes for each polymer was counted (Fig. S 1). This was done in triplicates, except for the PP films which were not in a sufficient amount. The average particle number per 50 mg was applied to the polymer masses (g kg⁻¹ soil) (Annexe 3). The total number obtained represent 96 % of the total MPs.



Fig. S 1: Particles in 50 mg aliquot in triplicates for PE films, PP films, PP fragments, PVC fragments and PS fragments

Annexe 4: Carbonyl index calculations

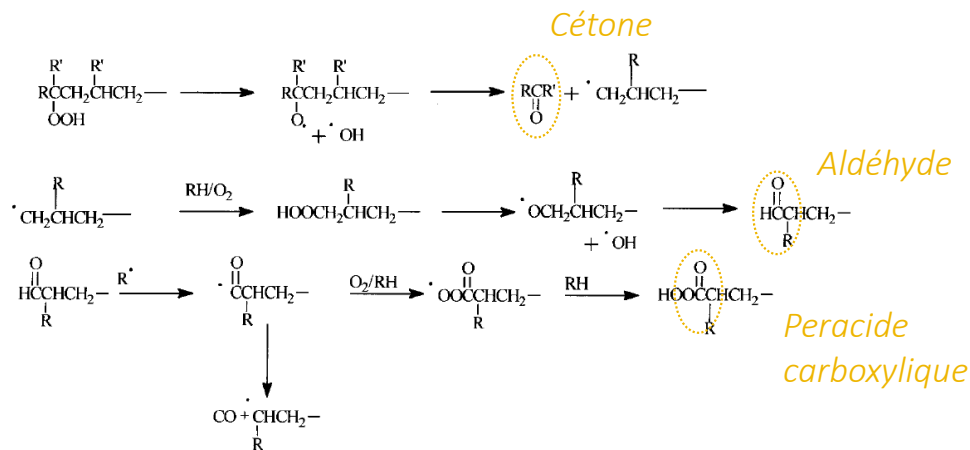


Fig. S 2: Polymer oxidation, adapted from Gijssman et al., (1999).

The major degradation pathway for plastics is a radical-based autooxidation, leading to the formation of free radicals and chain scissions (Gijssman et al., 1999). Different species are generated during this process (Fig. S 2), depending on the stage of degradation. Those species formed involve carbonyl functions (C=O) that can be used to estimate the oxidation degree of plastic surfaces. In ATR-FTIR spectra, those functions lead to new bands which can be related to a specific compound (Gulmine et al., 2003) (Fig. S 3).

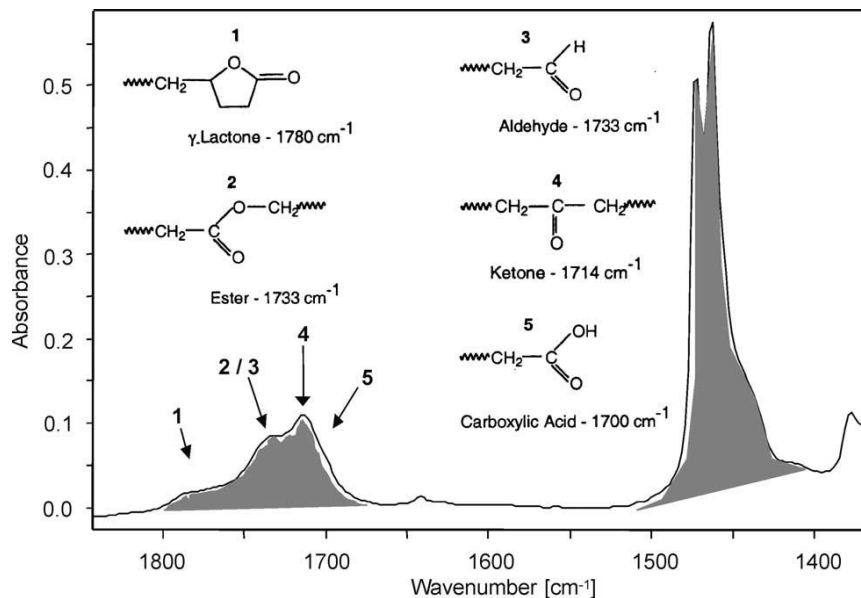


Fig. S 3: Carbonyl functions, from Gulmine et al., (2003)

From the ATR-FTIR spectra, the degree of oxidation can be estimated for a given polymer by determining the carbonyl index (CI). It consists of the ratio of the carbonyl function bands to a reference band specific to the polymer. Different calculations are described in the literature, either the single-band method (Barbeş et al., 2014; Mylläri et al., 2015; Xing et al., 2022) or the integrative

method (*Almond et al., 2020; Ter Halle et al., 2017*). The first method provides information on a specific function related to a specific degradation reaction. The ratio is based on the maximum absorbance of one carbonyl band to a reference band. By contrast, the second method described by *Almond et al. (2020)* integrates all the bands in the carbonylation area. It then provides an overview of the degradation and considers the widening bands while this information is lost when considering only the maximum absorbance (i.e., single band method).

According the ATR-FTIR spectra of our samples (**Fig. S 4.A**), several bands are present for all the polymers. The integrative method was then preferred to the single band one. In addition, compared to authors who used this integrative method (**Fig. S 4**: in blue *Almond et al. 2020*, and in purple *Ter Halle et al. 2017*) the carbonyl functions present bands between 1600 and 1770 cm^{-1} in this study (**Fig. S 4.A**). However, the formulated PE, PP PVC and PS spectra each shows the presence of a band between 1700 and 1750 cm^{-1} (**Fig. S 4.B**). Those formulated plastics are either coloured or flexible while the standards are colourless and rigid and don't present any band between 1600 and 1800 cm^{-1} . Hence, those bands were attributed to additives (either colourants or plasticisers). In this respect, *Atek and Belhaneche-Bensemra, (2005)* demonstrated the occurrence of PVC plasticisers on ATR-FTIR spectra at $\sim 1750 \text{ cm}^{-1}$. The carbonylation area for PE, PP and PVC was then taken from 1600 to 1700 cm^{-1} . For PS, the carbonylation area was defined from 1610 to 1700 cm^{-1} as there is a reference band at 1600 cm^{-1} (**Fig. S 4.B**).

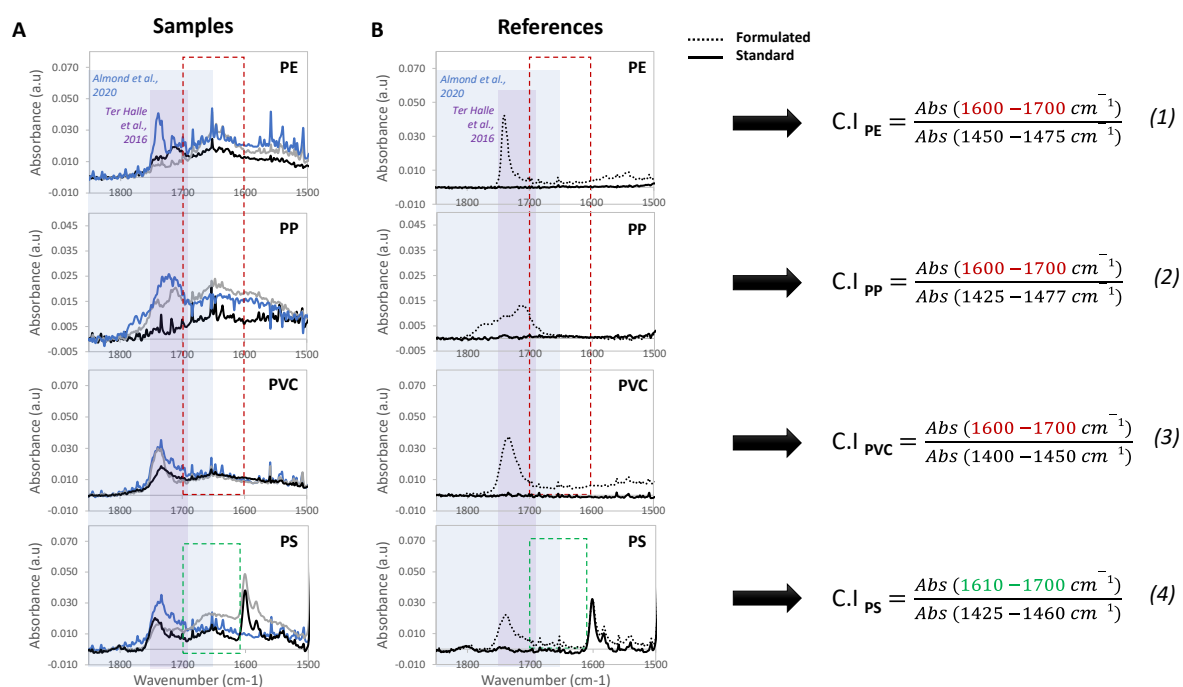


Fig. S 4: Carbonyl Index calculations. A and B are normalised ATR-FTIR spectra for microplastic samples and references, respectively. The dot lines in the reference spectra correspond to formulated plastics while the straight lines correspond to standards.

Finally, the reference band chosen was the same for all the polymers, which is the one corresponding to the methylene group ($\text{CH}_2=$) between 1400 and 1500 cm^{-1} , the most used in the literature. Equations for the calculation of the carbonyl index for each polymer are given in Fig. S 4 (1) to (4). A baseline correction was applied to samples and references spectra before calculations. The baseline was taken from 1800 to 1900 cm^{-1} for all.

Annexe 5: Elementary composition of the top soil (0-10 cm) of the contaminated soil and the control one

En $\mu\text{g/g}$	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	CO ₂ Total (%)	Corg (%)
Contam. Soil	81.70	6.46	1.01	0.04	0.25	1.04	1.00	3.05	0.30	0.15	6.56	1.30
Control	86.07	5.83	0.70	0.03	0.12	0.23	0.73	2.90	0.24	0.07	4.77	0.89

Annexe 6: Detailed methods Chapter 3

Chemicals

All solutions were prepared with ultrapure deionized water (18.2 MΩ cm, at 25°C) obtained from a Milli-Q system (Millipore, France). Sample cups for the pyrolyze (Catalog n°PY1-EC80F) were purchased from Frontier Lab (SRA, France). For calibrating AF4, PSL beads (Thermo Scientific NIST traceable nanosphere size standards) were purchased from Fischer Scientific (Illkirch-Graffenstaden, France) with diameters of 80 nm (catalog no.3080A), 125 nm (catalog no. 3125A), 400 nm (catalog n°3400A), and 900 nm (catalog n°3900A). Polyethersulfone (PES) ultrafiltration membranes of 10-kDa molecular mass cutoff were used for the AF4 measurements, which was purchased from Wyatt technologies. The 0.8-μm filters made with PES membranes were purchased from VWR (Fontenay-sous-Bois, France). Sodium nitrate (catalog no. 229938) used to formulate the AF4 mobile phase was purchased from Sigma-Aldrich (Philadelphia, PA, USA).

Nanoplastics identification and characterisation

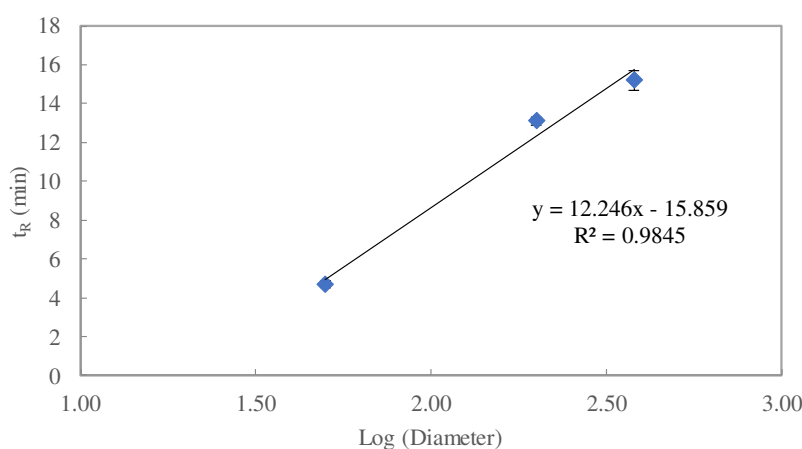
The flow-mode analysis system of the AF4 consisted of an Eclipse 3+ AF4 instrument (Wyatt Technology, Dernbach, Germany) and a 1200 series high-performance liquid chromatography pump (Agilent Technologies, Les Ulis, France). A UV-vis absorption detector (1200 series, Agilent Technologies, Les Ulis, France) and a multiangle laser light scattering (MALS) detector (DAWN HELEOS, Wyatt Technology, Santa Barbara, CA, USA) formed the online detection system. Data from the detectors were collected and analyzed by ASTRA version 6 (Wyatt Technology).

The method used was described by *Gigault et al. (2017)*. The flow rate was set at 0.5 mL min⁻¹, the injection flow rate at 0.2 mL min⁻¹, and the sodium nitrate concentration of the mobile phase at 0.5 mmol L⁻¹. The focus-flow rate was set at 0.5 mL min⁻¹ for 5 min during the relaxation and the cross-flow rate at $V_c = 2e^{-0.27t}$ for 25 min during the elution. 300 μl of the samples were injected into the AF4. Online SLS measurements were conducted in a proper cell maintained at 25.0 ± 0.1 °C. Online SLS measurements were conducted in a proper cell maintained at 25.0 ± 0.1 °C.

Sizes (gyration radius, R_g) obtained from the SLS were determined by the Berry model of the first order using ASTRA-6 software. The Berry model is the most appropriate formalism in terms of robustness and accuracy for determining size of hyperbranched materials. The different fractions were collected manually based on the UV signal from the beginning to the end of the peak (i.e. around 10% over the baseline) to be further analysed.

Both AF4-extracts and $< 0.8 \mu\text{m}$ water-extract fractions were analysed by pyrolysis (PY-3030D - Frontier Lab, Japan) coupled to gas chromatography and mass spectrometry (Py-GCMS). The gas chromatography instrument (GC) is a 7890-model from Agilent Technologies with an Agilent J&W DB-5 column (60 m, 0.25 mm, 25 μm thickness), and the mass spectrometer (MS) a 5977B from Agilent Technologies. For this experiment, 40 μL of the samples were introduced into an analysis cup and placed on a heating table at 40°C until complete evaporation of the solvent. This step was repeated one time in order to concentrate the samples before the injection. The method followed for the Py-GC/MS was described by *Dehaut et al. (2016)*. Pyrolysis was performed at 700°C for 1 min. Pyrolyzer interface and injection port were both set at 300°C. Pyrolysis products were injected in splitless mode with Helium as a carrier gas with a linear flow rate of 1 ml min^{-1} . The GC separation set-up used was: 40°C for 2 min, then increased to 320°C at 20°C min^{-1} and kept constant for 14 min. GC-MS interface temperature was set at 300°C, the ion source temperature at 250°C and a mass range from 50 to 800 was scanned. Polymer identification was performed using a total ion current (TIC), which was first identified using GC-MS data analysis (Mass-Hunter, Agilent), interrogating the NIST database for molecular identification. The identification was established based on spectrum similarities (in %). Under 85-90 %, similarities are not significant. All analysis cups used were brand new and checked before use to prevent any possible contamination. A control of the experiment was achieved ensuring that any of the instrument or materials contaminated the samples.

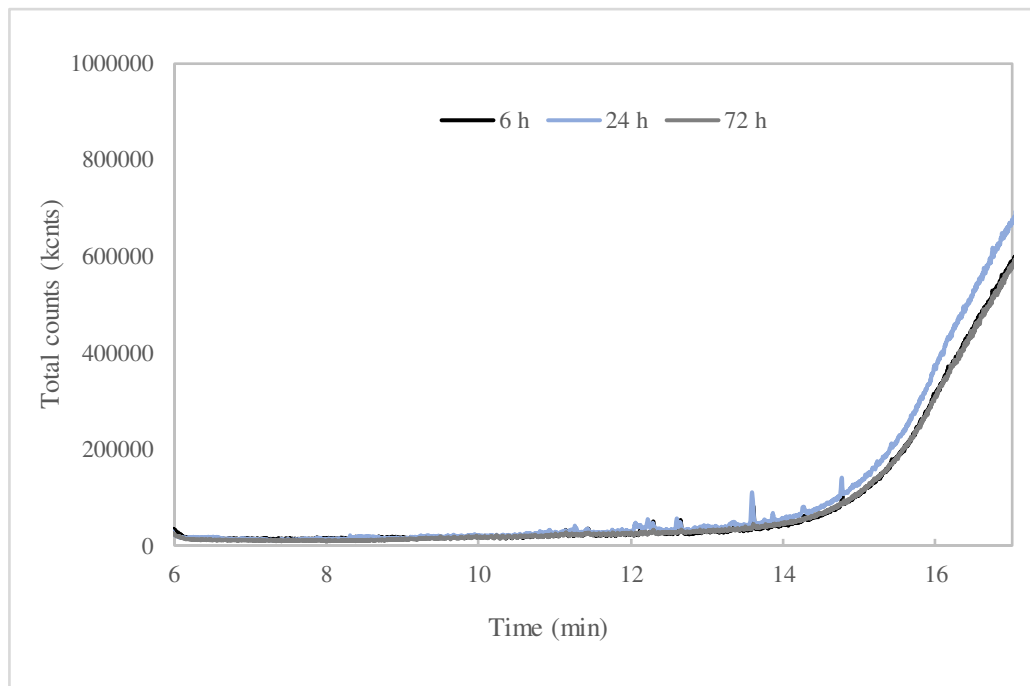
Annexe 7 : AF4 calibration using polystyrene spherical models (NIST traceable standards).
Models diameters were 50, 200 and 380 nm.



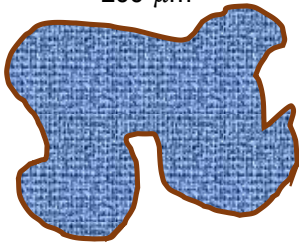
Annexe 8: Plastic markers for the Py-GCMS detection (from *Tsuge et al. (2011)*)

Plastics	Pyrolysis products	m/z	Retention Index
Polyethylene (PE)	1-undecene	55, 57	1091
	1-dodecene	55, 57	1192
	1-tridecene	55, 57	1292
	1-tetradecene	55, 57	1392
	1-pentadecene	55, 57	1492
	1-hexadecene	55, 57	1578
	1-octadiene	55, 57	1793
Polypropylene (PP)	2,4-dimethyl-1-heptene	70, 43	584
	n-pentane	43	500
Polystyrene (PS)	Styrene	104, 78	898
	Methyl-Styrene	118, 78	988
	Toluene	91	765
PolyVinyl Chloride (PVC)	Benzene	78, 52	651
	Toluene	91	766
	Styrene	104, 78	896
	Indene	116	1057
	Naphthalene	128	1204
	2-methylnaphthalene	142, 115	1320
	1-methylnaphthalene	142, 115	1338

Annexe 9 : Pyrograms of the soil water extracts at 6, 24 and 72h from the uncontaminated soil.



Annexe 10: Ratio of the organic matter volume (VNOM) on the plastic debris surface with a volume (Vplastic) according to the size of the plastic debris (200 μm , 2 μm , 200 nm).

Size of the plastic debris	Microplastic 200 μm	Small Microplastic 2 μm	Nanoplastic 200 nm
			
$V_{\text{NOM}}/V_{\text{plastic}}$	~ 0.006	~ 0.73	$\sim 2-30$

For the calculation, we consider a thickness of 0.4 μm for the microplastic and small microplastic according to literature data (Besseling et al., 2017). For 200 nm, we evaluated the nanoplastic coating from 100 up to 400 nm according to preliminary work. To calculate this value, V_{NOM} was determined by the difference between the total volume ($V_{\text{NOM+plastic}}$) (considering the surface covered) and the volume without NOM (V_{plastic})

Titre : Distribution et comportement de débris plastiques dans un sol agricole amendé en compost de déchets ménagers

Mots clés : Microplastiques, Nanoplastiques, Sol, Compost, Déchets ménagers, Métaux

Résumé : Les déchets plastiques s'accumulent dans tous les compartiments environnementaux, et cette présence suscite un vif intérêt de la part de la communauté scientifique. Pourtant, leur étude dans les sols n'est que très récente par rapport aux rivières et océans. Ce travail de doctorat s'est donc concentré sur le comportement des micro- et nanoplastiques et des contaminants associés issus de l'amendement en compost de déchets ménagers, enrichi en débris plastiques dans un sol agricole. Les microplastiques collectés dans le sol ont un degré d'altération avancé qui favorise la libération de petites particules plastiques telles que les nanoplastiques. Afin de les identifier, une méthode d'extraction /identification a été développée et a prouvé pour la première fois la présence de nanoplastiques composés des trois polymères les plus courants dans la couche de surface du sol.

Il a ensuite été démontré que ces nanoplastiques étaient présents dans les couches minérales en profondeur alors que les microplastiques n'étaient présents que dans la profondeur de labour. Les nanoplastiques sont donc mobiles dans les sols et ont la capacité d'atteindre les nappes d'eau souterraines sous-jacentes.

Enfin, le rôle de déchets plastiques dans la contamination concomitante en métaux relevée dans le sol a été étudié. Les plus fortes concentrations correspondent aux métaux utilisés comme additifs dans la formulation des plastiques mais les plastiques n'ont pu être mis en cause avec certitude dans la contamination du sol. Les métaux et leur signature isotopique représentent cependant de bons candidats pour le traçage des nanoplastiques dans les matrices naturelles complexes.

Title: Distribution and behaviour of plastic debris in a soil amended with household-waste compost

Keywords: Microplastics, Nanoplastics, Soil, Compost, Household waste, Metals

Abstract: Plastic waste is accumulating in all environmental compartments, and its presence is of great interest to the scientific community. However, plastic waste study in soils is only very recent compared to rivers and oceans. This PhD work therefore focused on the behaviour of micro- and nanoplastics and associated contaminants from the composting of household waste enriched with plastic debris in agricultural soil. The microplastics collected in soil have an advanced degree of weathering that favours the release of small plastic particles such as nanoplastics. In order to identify them, an extraction/identification method was developed and highlighted for the first time, the presence of nanoplastics containing the three most common polymers in the uppermost soil surface layer.

It was then demonstrated that these nanoplastics were present in the mineral layers at depth, whereas the microplastics were only present at ploughing depth. Nanoplastics are therefore mobile in soils and can reach the underlying groundwaters.

Finally, the role of plastic waste in the concomitant metal contamination found in soil was investigated. The highest concentrations correspond to metals used as additives in the formulation of plastics, but the plastic role could not be implicated with certainty in soil contamination. However, metals and their isotopic signatures are good candidates for tracing nanoplastics in complex natural matrices.