

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



جامعة قاصدي مرباح - ورقلة

UNIVERSITÉ KASDI MERBAH - OUARGLA

Faculté des Mathématiques et des Sciences de la Matière

Département de chimie



N° Ordre :

N° Série :

THÈSE

En vue de l'obtention du diplôme de Master Académique

Spécialité : Chimie

Option : Chimie de l'Environnement

Thème

Niveau de contamination des matrices environnementaux par les
microplastiques : Review de la littérature

Présentée et soutenue publiquement le :

Par : M^{lle}. KOUIDRI Rokia

M^{lle} BENSALD Hadda

Devant le jury composé de :

Mr. BELFAR Mohamed Lakhdar	MCA	U.K.M. Ouargla	Président
Mr. HADEF Derradji	MCA	U.K.M. Ouargla	Examineur
Mr. MOUSSAOUI Yacine	Professeur	U.K.M. Ouargla	Encadreur

Année universitaire : 2021/2022

ملخص:

نقدم في هذا العمل مراجعة لجزء كبير من الأدبيات التي تتناول اللدائن الدقيقة (MPs) ، ولا سيما وجودها بكثرة، بالإضافة إلى الأجزاء البيئية الثلاثة، ووجودها في المحيط الحيوي (خاصة الأطعمة بشكل عام)، مثل الملوثات في كل مكان وتشكل خطرا جسيما يهدد في نفس الوقت البيئة وصحة الإنسان (مركبات مسرطنة). تتناول الأطروحة التقنيات المختلفة لأخذ العينات واستخراج وتحليل اللدائن الدقيقة. تم إيلاء اهتمام خاص لتقنيات أخذ العينات المختلفة ، تحضير العينة و/أو الهضم بالإضافة إلى الطرق المستخدمة في الكشف عنها.

الكلمات المفتاحية: اللدائن الدقيقة، التلوث البلاستيكي، أخذ العينات، الهضم، التحليل، المصفوفة البيئية.

Résumé :

On présente dans ce travail une revue d'une partie considérable de la littérature traitant les microplastiques (MPs), notamment leur présence en abondance, en plus dans les trois compartiments environnementaux, leurs présences dans la biosphère (notamment les aliments d'une façon générale), comme polluants omniprésents et posant un risque sérieux menaçant en même temps l'environnement et la santé humaine (composés cancérogènes). Le mémoire traite les différentes techniques d'échantillonnage, extraction et analyse des microplastiques. Une attention particulière a été attribuée aux différentes techniques d'échantillonnage, de préparation des échantillons et/ou leurs digestion ainsi que les méthodes employés pour leur détection.

Mots clés: Microplastiques, pollution par les plastiques, Echantillonnage, digestion, Analyse, Matrice environnementale.

Summary:

We present in this work a review of a considerable part of the literature dealing with microplastics (MPs), in particular their presence in abundance, in addition in the three environmental compartments, their presence in the biosphere (in particular foods in general), as ubiquitous pollutants and posing a serious risk threatening at the same time the environment and human health (carcinogenic compounds). The thesis deals with the different techniques of sampling, extraction and analysis of microplastics. Particular attention has been paid to the different sampling techniques, sample preparation and/or digestion as well as the methods used for their detection.

Keywords: Microplastics, plastic pollution, sampling, digestion, analysis, environmental matrix.

اهداء

الحمد لله وكفى والصلاة على الحبيب المصطفى واهله ومن وفى اما بعد:

الحمد لله الذي وفقنا لتثمين هذه الخطوة في مسيرتنا الدراسية

بمذكرتنا هذه ثمرة الجهد و النجاح بفضلته تعالى مهداة

الى الوالدين حفظهم الله وراعاهم ورحم الوالدة وغفر لها

لكلا العائلتين الكريمتين التي ساندتنا ولا تزالان من اخوة واخوات

الى رفيقات المشوار اللاتي قاسمننا لحظاته راعاهم الله ووفقهم

الى كل قسم الكيمياء وجميع دفعة 2022

جامعة قاصدي مرباح - ورقلة

الى كل من كان لهم اثر على حياتنا

والى كل من احبتهم قلوبنا

ونسيتهم اقلامنا

شكر وتقدير

الحمد لله الذي وهبنا التوفيق والسداد ومنحنا الثبات واعاننا على اتمام هذا العمل بعد ان سافرنا لنضع النقاط على الحروف ونكشف ما وراء ستار العلم والمعرفة فها هي ثمار علمنا قد اينعت وحن قفافها هذه كلماتنا المبعثرة تهمس بها في اذن كل من سيفتح هذه المذكرة لينهل معاه مايشاء ويشتهي وينقد مايرفض ويبتغي .

- الى كل من الاستاذ المشرف: البروفيسور ياسين موساوي الذي رافقنا طيلة انجازنا لهذه الدراسة وامننا بالمعلومات والنصائح القيمة لكي تظهر بحلتها النهائية راجين من الله عزوجل ان يسدد خطاه ويحقق مناه فجزاه الله عنا كل خير

- اعضاء لجنة المناقشة الكرام : الدكتور بلفار محمد الاخضر والدكتور الهادف دراجي حفظهما الله لتفضلهما بقبول مناقشة هذه الدراسة .

هي ايضا كلمات شكر الى كل من حثنا وغرس فينا الامل والارادة الى جميع من ساعدنا من قريب او بعيد

Liste des abréviations

A

AFM: Microscopie à force atomique

B, C, D

DEHP/DOP: Dioctylphtalate

DIOP: Diisooctylephtalate

DINP: Diisononylephtalate

DIDP: Diisodécylephtalate

DLS: Diffusion de lumière dynamique

E

EDX/EDS: spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie

F

FTIR: Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

G

GC-MS: Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

H, I

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

J, K, L

LOD:

LOQ:

M

MPs: Microplastiques

N

NPs: Nanoplastiques

NOAA: National Oceanic and Atmospheric Administration

O, P

PE: Polyéthylène

PVC: Polychlorure de Vinyle

PS: Polystyrène

PET: Polyéthylène Téréphtalate

PUR: Polyuréthane

PEHD: Polyéthylène haute densité

PEBD: Polyéthylène basse densité

Pyr-GC-MS: Pyrolysis Gas Chromatography coupled with mass spectrometer

Q, R

REACH: Registration, Evaluation, Authorization, and restriction of CHemicals

RMN: Résonance Magnétique Nucléaire

S

SEM: Microscopie électronique à balayage

T

TEM: Microscopie électronique à transmission

TBT: Tributylétain

U

UV: Ultraviolet

V, W

WWF: World Wide Fund

X, Y, Z

XPS: Spectroscopie photoélectronique aux rayons X

Figure I.1: Classification des principaux plastiques.....	05
Figure I.2 : Polymère plastique.....	08
Figure I.3 : La matrice polymère d'un plastique peut être fabriquée à partir de deux types polymères : les homopolymères et les copolymères.....	10
Figure I.4 : L'ajout d'additifs permet de passer d'un polymère natif à un plastique formulé.....	11
Figure I.5 : Formule topologique d'un phtalate.....	13
Figure I.6 : Contexte historique de l'étude des microplastiques.....	16
Figure I.7 : Représentation des tailles maximales d'un « microplastique » en fonction de la limite supérieure choisie dans la littérature.....	18
Figure I.8 : Exemple de trois nomenclatures de fragments de plastique.....	20
Figure II.1. Collecteurs de dépôt atmosphérique. A-B) système avec un récipient en verre surmonté d'un entonnoir, utilisé sur un toit de Paris [1]. C) échantillonneur humide et sec (MTX). D-E) collecteur simple.....	27
Figure II.2 : Comparaison des concentrations en MP flottant tirées de différentes études [7]. Les lettres indiquent la maille des filets : a=505 µm, b=450 µm, c=333 µm, d=280 µm, e=80 µm, f=SML µm, g=330 µm, h=50 µm et i=bulk surface water. Off southern California (États-Unis) et Southeast Bering Sea [9]; Gullmar Fjord [10]; Eastern tropical Pacific et North Pacific subtropical gyre [11]; Southern New England (États-Unis) [12]; Southern californica (États-Unis) [13-14]; North Pacific [15]; North Pacific central gyre [16]; North Atlantic (Scotland – Shetland) [8]; Inshore & harbor [10]; Singapore [17].....	28
Figure II.3 : Systèmes de prélèvements de MP dans le compartiment aquatique. A-B) Tamis [7]. C) Filet Manta [7]. D) Filet à main [7]. E) Enregistreur de plancton. F) Enregistrement obtenu par l'enregistreur de plancton. G) Rosette de bouteille Niskin. H) Filet Bongo. I) Filets verticalement alignés [22]. J) rotating drum sampler. K) Système de pompage [23].....	29
Figure II.4 : Systèmes de prélèvements de MP dans la colonne d'eau. A-B) Filet multi-niveaux [26]. C) Système de filtration encapsulé relié à la pompe in-situ sous la surface du navire. D) Montage utilisé pour les collecter les MP dans la colonne d'eau.....	30
Figure II.5 : Systèmes de prélèvements de MP dans les terrestres. A) Quadrat sur les berges Têt. B) Quadrat sur la plage Crouste. C) Quadrat et matériels de prélèvement sur la plage Fourrat.....	31
Figure II.6 : Systèmes de prélèvements de MP dans les sédiments marins. A) Carottier multi-tube. B) Benne de type Van Veen. C) Carottier boîte.....	31
Figure II.1 : Comparaison des spectres de référence FTIR (à gauche) et Raman (à droite) collectés pour les plastiques courants. Pour FTIR, la région bleue contient des pics clés utilisés pour identifier PE, PP, (PS), PA, (PVC) et EVA tandis que les régions jaunes et vertes sont pertinentes pour l'identification du PC, du PET, d'autres polyesters aliphatiques et acryliques, et de l'EVA et la région rouge est utilisé pour l'identification du PTFE. Pour Raman, la région rouge contient des pics clés pertinents pour l'identification du PTFE tandis que la région verte est pertinente pour l'identification du PS, PET, PC et PU et la région bleue est pertinente pour PE, PP, PA, PVC, EVA, PMMA et PU.....	49

Figure II.2 : Spectre de référence RMN collecté pour PE mesuré dans du toluène-d8 à 60 °C (a), PET mesuré dans CDCl ₃ /TFA 4:1 à 25 °C (b) et PS mesuré dans CDCl ₃ à 25 °C avec la plage élargie de 7,20 à 6,20 ppm illustrée (c).....	52
Figure III.3 : Une comparaison des images de particules plastiques obtenues avec la microscopie à fluorescence (en haut à gauche), la microscopie hyperspectrale à fond noir (en haut à droite) et la transmission microscopie électronique (MET) (en bas).....	57
Figure III.4 : Une comparaison des données obtenues avec Pyr-GC-MS pour les particules de PE et PS environnementales (à gauche) et par SP-ICP-MS pour les particules de PS conjuguées à l'or (à droite) [33, 121].....	65 81
Figure IV.1 : Voie d'entrée et transfert des MP le long d'un continuum terre-mer [20].....	
Figure IV.2: Estimation des concentrations de déchets plastiques (particules km ⁻²) pour 4 classes de taille. En haut, les MP (0,33-4,75 mm) et en bas, les macroplastiques (> 4,75 mm) [36].....	84
Figure IV.3 : Concentration des MP en surface de la mer Méditerranée (depuis le site LITTERBASE consulté le 10 octobre 2018). A) Nombre de MP par mètre cube (items m ⁻³). B) Nombre de MP par kilomètre carré (items km ⁻²). A) Masse de MP par mètre cube (mg m ⁻³).....	85
Figure IV.4 : Sites d'échantillonnage des MP sur les plages de la mer Méditerranée (depuis le site LITTERBASE; consulté le 10 octobre 2018). A) Nombre de MP par gramme de sédiment (items g ⁻¹). B) Nombre de MP par kilomètre carré (items km ⁻²).....	87
Figure IV.5: Sites d'échantillonnage des MP sur le fond de la mer méditerranée (depuis le site LITTERBASE consulté le 10 octobre 2018). A) Nombre de MP par mètre cube (items m ⁻³). B) Nombre de MP par kilomètre carré (items km ⁻²). A) Masse de MP par mètre cube (mg m ⁻³).....	88

Liste des Tableaux

Tableau I.1 : Les caractéristiques des plastiques de grande diffusion selon leur usage dans la société (densité eau de mer en surface : 1,027, pour une salinité de 35 à 10°C) [7, 11-12].....	07
Tableau II.1 : Les protocoles de digestion courants avec leurs avantages et limites.	35
Tableau III.1 : Différentes techniques utilisées pour obtenir des informations sur les différentes propriétés des particules.....	46
Tableau III.2 : Résumé des avantages et des limites de chaque technique de caractérisation discutée.....	67
Tableau IV.1 : Synthèse d'études portant sur l'élimination des microplastiques par les stations d'épuration (STEP).....	80
Tableau IV.2 . Concentrations en MP mesurées dans les lacs (surface, bord et fond) du bassin méditerranéen.....	83

Sommaire

Sommaire	
Liste des abréviations.....	i
Liste des Figures.....	iii
Liste des Tableaux.....	v
Sommaire.....	vi
Introduction Générale	
Introduction Générale.....	01
Chapitre I : Généralités sur les microplastiques	
I. 1. Introduction.....	03
I.2. Histoire de la chimie macromoléculaire.....	03
I.3. L'industrie des polymères.....	04
I.3.1. Classification des polymères.....	04
I.3.2. Les domaines d'application des polymères.....	06
I.4. Les polymères plastiques.....	07
I.4.1. Définition.....	07
I.4.2. Classification.....	08
I.4.3. Composition.....	09
I.4.3.1. La matrice.....	09
I.4.3.2. Les charges et les renforts.....	11
I.4.3.2.1. Charge neutre (Carbonate de calcium).....	11
I.4.3.2.2. Charges renforçantes et fibres.....	12
I.4.3.3. Les modifiants.....	12
I.4.3.3.1. Les plastifiant.....	12
I.4.3.3.2. Les stabilisants.....	14
I.4.3.3.3. Biocides.....	14
I.4.3.3.4. Les pigments et les colorants.....	15
I.5. Microplastiques.....	15
I.5.1. Pollutions par les plastiques.....	15
I.5.2. Notion de «microplastique».....	17
I.5.2.1. Limite de taille.....	18
I.5.2.2. Nomenclatures.....	19
I.5.2.3. Microplastiques primaires et secondaires.....	20
I.5.2.4. Autres nomenclatures existantes.....	21
I.6. Conclusion.....	21
Références Bibliographiques.....	22
Chapitre II : Techniques d'échantillonnage et extraction des microplastiques	
II.1. Introduction.....	26
II.2. Collecte des micro-plastiques.....	26
II.2.1. Echantillonnage de l'air atmosphérique.....	26
II.2.2. Echantillonnage des milieux aqueux.....	27

II.2.2.1. Surface et colonne d'eau.....	27
II.2.3. Echantillonnage des sédiments.....	31
II.3. Extraction de la matrice et séparation des particules.....	32
II.3.1. Digestion.....	32
II.3.2. Méthodes générales de séparation basées sur la densité.....	32
II.3.3. Elutriation.....	33
II.3.4. Séparateur de sédiments en plastique de Munich.....	33
II.3.5. Séparation électrostatique.....	34
II.3.6. Séparation magnétique.....	34
II.3.7. Techniques de séparation basées sur le flux.....	34
II.4. Conclusion.....	40
Références Bibliographiques.....	41
Chapitre III:	
Techniques de détection des microplastiques dans les matrices environnementales	
III.1. Introduction.....	46
III.2. Analyse des particules avec les techniques spectroscopiques	47
III.2.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	47
III.2.2. Spectroscopie Raman.....	48
III.2.3. Techniques basées sur les rayons X.....	50
III.2.4. Résonance magnétique nucléaire.....	51
III.3. Techniques microscopique.....	52
III.3.1. Techniques de microscopie optique.....	53
III.3.2. Microscopie électronique.....	56
III.3.3. Microscopie à force atomique et techniques hybrides AFM.....	58
III.4. Techniques de diffusion de la lumière.....	59
III.4.1. Diffusion de lumière dynamique.....	59
III.4.2. Analyse de suivi des nanoparticules.....	60
III.5. Techniques thermiques.....	61
III.5.1. Calorimétrie à balayage différentiel.....	61
III.5.2. Spectrométrie de masse.....	62
III.5.2.1. Chromatographie en phase gazeuse pyrolyse.....	63
III.5.2.2.Extraction thermique désorption chromatographie en phase gazeuse et thermique Désorption – Réaction de transfert de protons.....	64
III.5.2.3. Temps de vol de désorption/ionisation laser assistée par matrice.....	65
III.5.2.4.Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif à une seule particule.....	65
III.6. Conclusion.....	70
Références Bibliographiques.....	71
Chapitre IV :	
Niveaux de contamination des matrices environnementaux par les microplastiques	
IV.1. Introduction.....	79
IV.2. Voies d'entrées des MP dans l'environnement.....	79
IV.3. Transfert.....	80

IV.4. Distribution des MP terrestres.....	80
IV.4.1. Milieux urbains.....	81
IV.4.2. Milieux naturels.....	81
IV.4.3. Milieux aquatiques.....	82
IV.5. Distribution des MP marins.....	83
IV.5.1. Surface.....	83
IV.5.2. Colonne d'eau.....	85
IV.5.3. Plages.....	86
IV.5.4. Fond.....	87
IV.5.5. Biota.....	88
IV.6. Solutions de réduction des MP dans les océans.....	89
Références Bibliographiques.....	90
Conclusion Générale	
Conclusion Générale.....	96

Introduction Générale

Introduction Générale

Nous vivons maintenant à une époque que certains appellent familièrement « l'Âge du plastique », en raison de la forte prévalence de produits à base de polymères ; variant des sacs et films en PELD à usage unique pour l'emballage alimentaire aux bouteilles en PET aux tuyaux en PVC ; dans notre vie quotidienne. Celles-ci matériaux polymères, communément appelés plastiques, ont été rapportés se dégrader du fait de leur utilisation et/ou de la manière dont leur gestion en fin de vie est prise en charge. Quelques causes clés du plastique dégradation sont relativement largement acceptés et discutés dans la littérature.

L'exposition à la lumière ultraviolette (UV) et aux températures élevées dans combinaison avec l'oxygène atmosphérique est connue pour entraîner la photo-oxydation et thermo-oxydation des plastiques ; causant finalement scission de chaîne du squelette polymère qui conduit à un polymère réduit longueur de chaîne (c.-à-d. poids moléculaires inférieurs) et est communément appelée fragilisation. Plastiques ayant subi des réactions photo-oxydatives ou une hydrolyse ont des caractéristiques mécaniques réduites les rendant sensibles à dégradation supplémentaire par exposition à l'abrasion ou le vent et les vagues. Tel la dégradation est signalée comme étant fortement dépendante des propriétés du polymère utilisé pour produire le plastique.

Ces dernières années, de nombreux groupes se sont tournés vers l'étude micro- (5 mm – 1 µm), submicronique (1 µm – 100 nm) et nanoplastique (<100 nm) particules, avec un accent particulier sur leur détection dans l'échantillon matrices qui contiennent des niveaux élevés de substances organiques ou inorganiques supplémentaires matière susceptible de modifier le comportement des particules de plastique ou d'interférer avec des mesures. Des exemples de telles matrices incluent l'eau de mer, eau douce, sédiments, des échantillons atmosphériques, neige et glace, aliments et boissons destinées à la consommation humaine, cultures cellulaires in vitro, et in-vivo après leur inhalation ou leur ingestion par divers organismes, y compris les humains. Descriptions détaillées des plastiques dans aliments et leur impact potentiel sur la santé humaine se trouve dans la littérature. De plus, plusieurs groupes de recherche ont travaillé pour compiler leurs propres critiques et informations sur les particules de plastique dans des matrices d'échantillons spécifiques telles que le traitement des eaux usées les plantes, l'atmosphère, les écosystèmes marins, et milieux

terrestres. D'autres ont présenté des informations spécifiques sur des sujets tels que la biodégradation, ou des aperçus plus généraux du domaine des plastiques en tant qu'entier.

Cependant, de nombreux défis analytiques subsistent en raison de la nature organique et petite taille de ces particules plastiques ; particulièrement pour ceux à l'échelle nanométrique. Concentrations environnementales estimées de ces les particules sont de l'ordre du micro au nanogramme. Les tentatives pour séparer ces particules de leur environnement organique matrices entraînent souvent des dommages aux particules ou une séparation incomplète qui peuvent modifier leurs tailles, leurs formes, leur stabilité colloïdale et empreintes chimiques. Enfin, la présence d'additifs, de biofilms ou les produits chimiques adsorbés dans ou sur les surfaces des particules peuvent en outre avoir un impact négatif sur les données de caractérisation obtenues. Ainsi, les chercheurs utiliser plusieurs techniques pour caractériser les particules de plastique présentes dans leurs échantillons ; avec un fort accent sur la microscopie et la spectroscopie. Pourtant, beaucoup reste inconnu sur le sort, comportement et propriétés des particules micro, submicroniques et nanoplastiques présents dans les environnements complexes susmentionnés.

Cette revue vise à (i) résumer les informations pertinentes sur le plastique propriétés en plus de l'état de l'art pour les techniques actuellement utilisé sur le terrain pour la collecte, la purification, l'identification et caractérisation des petites particules de plastique (ii) présent validé en laboratoire protocoles de création de particules de référence nécessaires pour la validation des méthodes analytiques (iii) donner un aperçu des connaissances et les lacunes de normalisation dans le domaine (par exemple, le manque de détails techniques signalés pour l'analyse.

Chapitre I

Généralités sur les microplastiques

I. 1. Introduction

Cette partie vise à rappeler les notions de base de la science des polymères. Le but est de souligner l'immense variété d'organisation des chaînes macromoléculaires, de fabrication et de composition engendrant des matériaux très complexes. Tout d'abord, il est nécessaire de définir le terme « polymère » qui sera utilisé tout au long de ce manuscrit comme synonyme de matériaux plastiques. La définition proposée ici correspond aux recommandations de l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC, 1996). Un polymère est un matériau organique défini comme une macromolécule essentiellement composée d'une succession d'entités moléculaires de grande taille. Celles-ci sont générées par l'assemblage covalent d'un grand nombre d'unités répétitives plus communément appelées monomères, eux-mêmes constitués d'un certain nombre d'atomes.

I.2. Histoire de la chimie macromoléculaire

L'histoire de la chimie macromoléculaire (chimie des polymères) peut se résumer en trois avancées majeures : la découverte des polymères naturels directement issus de la biomasse, la réalisation des polymères artificiels après la modification chimique des polymères naturels, tout en préservant leur squelette macromoléculaire, et enfin la création des polymères synthétiques entièrement créés par l'Homme [1]. Parmi les polymères naturels, les principaux matériaux organiques sont de la famille des polysaccharides (cellulose, amidon) et des protéines (laine, soie). Cependant, la rareté et le coût de certains matériaux (soie, ivoire) ont amené les scientifiques à modifier chimiquement les polymères naturels et créer ainsi les polymères artificiels (celluloïd, soie artificielle, acétate de cellulose, galalithe) [1].

Le XIX^{ème} siècle est marqué par la découverte de la transformation d'un polymère naturel, le caoutchouc naturel qui est un matériau organique issu de la coagulation du latex provenant principalement de l'hévéa. Sa description remonte au XVIII^{ème} siècle avec les naturalistes français C.M. de La Condamine et F.F. de la Gataudière [2]. Ce polymère naturel a d'abord été utilisé, après dissolution dans du naphta, pour ses propriétés d'élasticité, de souplesse et d'imperméabilisation. Cependant, il ne supportait pas les variations thermiques et devenait soit cassant à faible température, soit se transformait en une masse gluante à des températures élevées. En 1839, C. et N. Goodyear ont mis au point le procédé de vulcanisation du caoutchouc naturel en chauffant ce dernier avec du soufre, ce qui a permis de conférer au caoutchouc une résistance thermique plus importante le rendant ainsi résistant à la chaleur tout en maintenant son élasticité à basse

température [3]. Un autre exemple de la modification d'un polymère naturel est celui de la cellulose. La cellulose a été découverte par un pionnier dans l'industrie des polysaccharides et de l'agriculture chimique, le chimiste français A. Payen (1838) [4]. La cellulose est un polymère naturel extrait à partir du bois et des plantes, et isolé de la lignine après ajout d'acide nitrique. En 1846, les travaux du chimiste allemand C F. Schönbein ont mené à la découverte de la nitrocellulose, polymère artificiel issu de la transformation de la cellulose en nitrate de cellulose par action d'un mélange sulfo-nitrique [5]. Ce polymère artificiel a été le principal composant utilisé dans la conception de collodions médicaux et de coton-poudre (ou poudre-B, explosif). Il a ensuite été mélangé avec le camphre pour créer le celluloid qui est utilisé dans la fabrication de collodions photographiques et a permis de remplacer l'ivoire très convoité pour la conception d'objets domestiques (boules de billard, touches de piano, boutons, manches des couverts) [5].

Le XXème siècle est marqué de grandes avancées scientifiques qui ont mené à la création des polymères synthétiques et au début de leur industrialisation. En 1907, le chimiste américain d'origine belge L.H. Baekeland découvrit le premier polymère synthétique thermodurcissable, la bakélite (polymère formo-phénolique), et mit en place le premier procédé industriel de production d'un polymère synthétique [3]. En 1919, H. Staudinger (Prix Nobel 1953) a introduit la notion de macromolécule et est à l'origine de la polymérisation de nombreux polymères couramment utilisés de nos jours. Les nombreuses découvertes qui suivirent furent récompensées par l'attribution de plusieurs Prix Nobel [1]. Cette période est marquée par le début de la production en masse de polymères synthétiques, dominants au sein des plastiques [1].

I.3. L'industrie des polymères

I.3.1. Classification des polymères

Les polymères sont classés en trois catégories : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères qui se distinguent par des comportements macroscopiques différents dus à leur structure et aux liaisons intermoléculaires [6]. Les polymères thermoplastiques sont les plus fréquents, ils représentent 90% des applications de matière plastique [7]. Ce sont des matériaux dont la forme est réversible, ils redeviennent malléables au-delà d'une certaine température, et retrouvent leur solidité en-dessous de celle-ci, tout cela grâce à la structure de la matrice où les molécules sont séparées les unes des autres et peuvent donc être déplacées à haute température [8]. Les principaux représentants de cette catégorie sont les polymères oléfiniques (polyéthylène et

polypropylène), vinyliques (polychlorure de vinyle, polyacétate de vinyle), styréniques (polystyrène réticulé et expansé, acrylonitrile-butadiène-styrène), polyamides et polyesters saturés (polyéthylène téréphthalate). Les polymères thermodurcissables correspondent à des matériaux dont la forme est obtenue sous l'action de la chaleur et est irréversible [9]. Contrairement aux thermoplastiques, les molécules de la matrice sont liées entre-elles via des liaisons additionnelles ce qui créé un réseau interconnecté. Ces polymères ne peuvent donc être remodelés à haute température ce qui engendrerait leur dégradation. Cette catégorie de polymères est majoritairement représentée par le polyuréthane, les polyesters insaturés, et les résines époxy. Les élastomères sont des polymères présentant des propriétés élastiques qui supportent de grandes déformations et peuvent retrouver leur forme après étirement. Les principaux élastomères sont le caoutchouc et le neoprene.

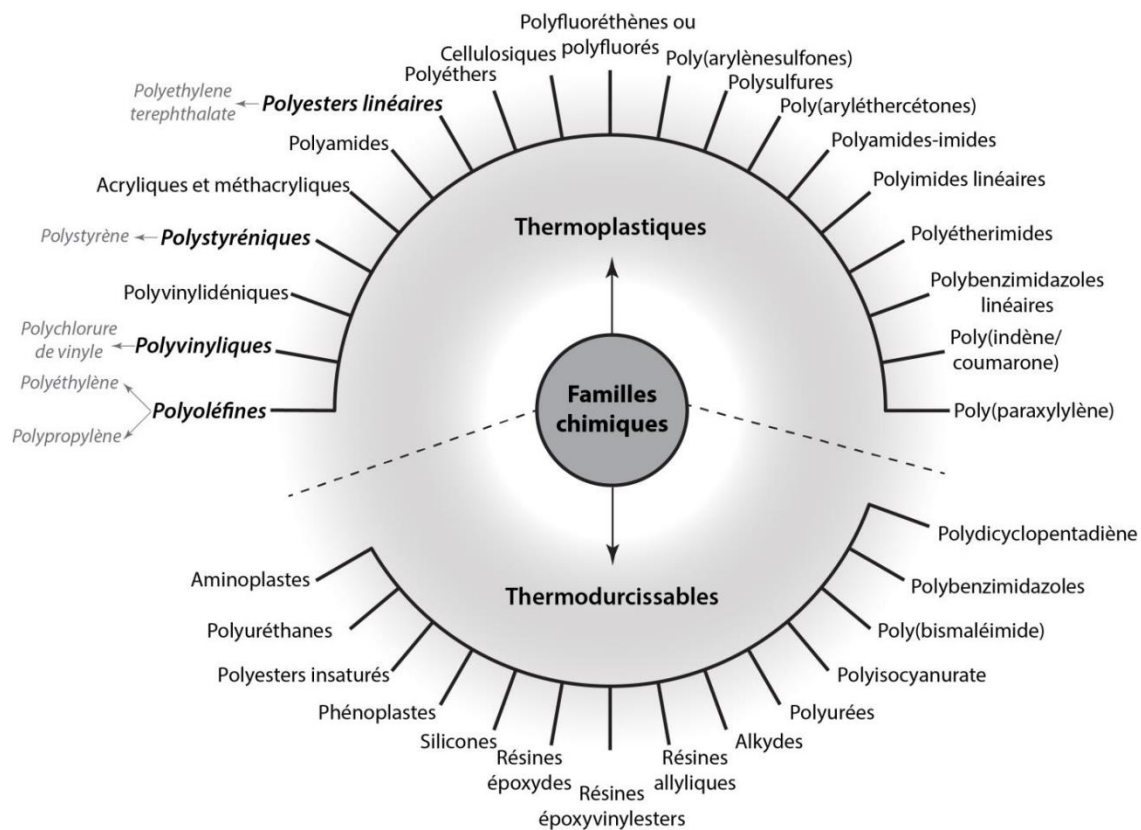









Figure I.1: Classification des principaux plastiques

I.3.2. Les domaines d'application des polymères

Leurs propriétés multiples ont permis aux polymères de conquérir le domaine domestique tout comme le domaine industriel. Parmi ces nombreuses propriétés, les principales sont la résistance (mécanique, thermique), la légèreté, la souplesse des formes (rigide, semi-rigide, souple), l'imperméabilité, la coloration aisée des matériaux et le faible coût de production. Selon leur domaine d'application, les polymères peuvent être séparés en trois catégories : les polymères de grande diffusion, les polymères techniques et les polymères spéciaux [1, 10]. Les polymères de grande diffusion, également appelés polymères de commodité, regroupent le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polychlorure de vinyle (PVC), le polystyrène (PS) et le polystyrène expansé (EPS), le polyéthylène téréphtalate (PET) et le polyuréthane (PUR). Ces six polymères (désignés plus communément «Big Six») représentent 80% de la demande totale de plastiques en Europe [7]. Des symboles sont utilisés pour les définir suivant la norme ISO 1043 qui prend en compte les polymères de base et leurs caractéristiques spéciales, les charges et matériaux de renforcement et les plastifiants. Ces polymères possèdent leur propre combinaison de propriétés les destinant à des utilisations différentes (Tableau I.1).

Certains polymères sont utilisés pour leurs qualités techniques permettant un travail sous des contraintes mécanique et thermique, ce sont les polymères techniques. Les principaux représentants sont les polyesters insaturés (PET), les polyamides (PA), les polycarbonates (PC), les polyoxyméthylènes (POM), les polyoxydes de phénolène (PPE) et les polysulfurés (PSU, PPS). Enfin la dernière catégorie, qui correspond aux polymères spéciaux, est constituée de polymères conducteurs, photoactifs, thermostables, adhésifs. Le principal représentant est un fluoropolymère, le polytétrafluoroéthylène (PTFE).

Tableau I.1 : Les caractéristiques des plastiques de grande diffusion selon leur usage dans la société (densité eau de mer en surface : 1,027, pour une salinité de 35 à 10°C) [7, 11-12]

Polymères	Densité	Utilisation	Demande Européenne en 2015 (%)	Symbole de recyclage
Polyéthylène téréphtalate (ou Polyester) (PET)	1,37	Bouteilles	7,1	
Polyéthylène haute densité (PEHD)	0,94	Sacs plastiques, filets, gaines de câbles électriques, pailles	12,1	
Polychlorure de vinyle (PVC)	1,38	Contenants produits ménagers, cosmétiques et alimentaires, emballages alimentaires, équipement médical, chaussures	10,1	
Polyéthylène basse densité (PEBD)	0,91-0,93	Bouteilles, contenants alimentaires	17,3	
Polypropylène (PP)	0,85-0,93	Cordes, bouchons de bouteilles, filets, pare-choc de voiture, pots de fleur, dossiers	19,1	
Polystyrène (PS) et polystyrène expansé (PS-E)	0,01-1,05	Vaisselle jetables, emballages alimentaires, emballages pharmaceutiques	6,9	
Autres (PUR, ABS, PBT, PC, PMMA, PTFE)	-	DVD, lunettes de soleil, coques d'ordinateurs, nylons, biberons, vêtements, équipement médical	27,4	

I.4. Les polymères plastiques

I.4.1. Définition

Les polymères organiques synthétiques sont appelés matières plastiques dès lors qu'ils sont additivés par certains adjuvants destinés à moduler leurs caractéristiques. Un polymère est généralement défini comme un « produit constitué de macromolécules caractérisées par un grand nombre de répétitions d'une ou de plusieurs espèces d'atomes ou de groupes d'atomes (motifs constitutionnels), reliées en quantité suffisante pour conduire à un ensemble de propriétés qui ne varient pratiquement pas avec l'addition ou l'élimination d'un seul ou d'un petit nombre de motifs constitutionnels » (ISO 472) (**Figure I.2**). La plupart des polymères sont dérivées de la polymérisation de molécules extraites du pétrole ou du gaz naturel.

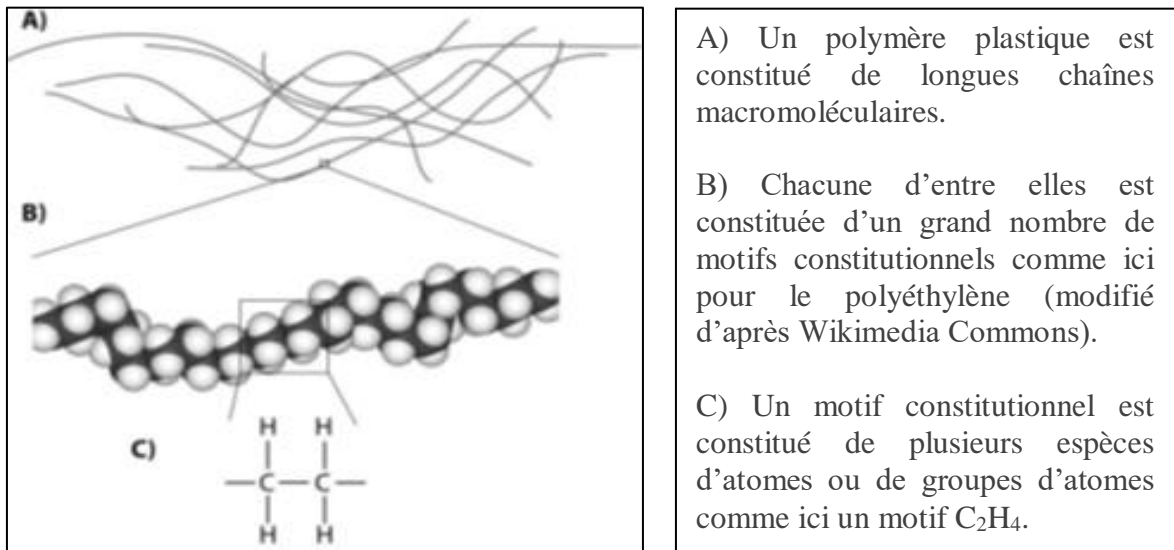


Figure I.2 : Polymère plastique

I.4.2. Classification

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

I.4.3. Composition

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

I.4.3.1. La matrice

La matrice d'un plastique est constituée d'un polymère. Dans le cas des plastiques, la matrice est réalisée par polymérisation de produits intermédiaires issus principalement de l'industrie pétrochimique. En fonction des monomères utilisés (ex. éthylène, propylène, styrène), différentes familles de plastiques peuvent être définies. La Figure II.1 présente les principales familles de plastiques, Six principaux polymères plastiques sont produits dans le monde. Tous sont des thermoplastiques. Ce sont tout d'abord les polyéthylènes (PE) et les polypropylènes (PP), appartenant à la famille des polyoléfines. Ces deux types de polymères sont synthétisés à partir d'une oléfine telle que l'éthylène pour le premier et le propylène pour le second. Les polyéthylènes sont généralement divisés en trois grandes catégories en fonction de leur taux de cristallinité lié à la taille et au nombre de ramifications que contient la chaîne principale : le polyéthylène basse densité (PEBD), le polyéthylène haute densité (PEHD) et le polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL). Le polychlorure de vinyle (PVC) est un polymère obtenu par polymérisation du chlorure de vinyle. Les polystyrènes (PS) appartiennent à la famille des polystyréniques existant sous différentes formes (cristal, expansé, etc.) et sont obtenus par polymérisation du styrène. Enfin, le polyéthylène téréphtalate (PET) appartient à la famille des polyesters linéaires. Il est obtenu par polycondensation de deux monomères : l'éthylène glycol et l'acide téréphtalique.

- **Homopolymères et copolymères**

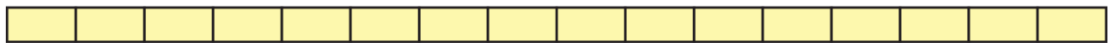
Certains polymères plastiques obtenus par copolymérisation d'au moins deux monomères différents, sont appelés copolymères. Ils sont donc constitués d'au minimum deux motifs de répétition. Les copolymères se distinguent en deux grands types de copolymères : ceux à

structure homogène et ceux à structure hétérogène (**Figure I.3**). Dans le premier cas, le copolymère peut être à structure aléatoire, périodique ou statistique et dans le second à blocs ou à greffons. La distinction entre ces deux types de copolymères peut être faite par l'étude de la température de transition vitreuse (T_g) : les copolymères à structure homogène ne possèdent qu'une seule T_g tandis que ceux à structure hétérogène en possèdent au moins deux. La copolymérisation permet d'obtenir un matériau possédant des propriétés physico-chimiques et mécaniques intermédiaires ou additionnelles par rapport à celles des deux homopolymères correspondants.

Homopolymère

Monomère 

Homopolymère 1



Homopolymère 2



Copolymère

Copolymère à structure homogène

Aléatoire



Périodique



Copolymère à structure hétérogène

Blocs



Greffons

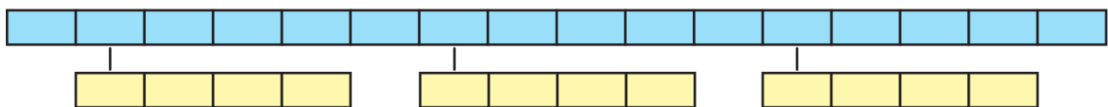


Figure I.3 : La matrice polymère d'un plastique peut être fabriquée à partir de deux types polymères : les homopolymères et les copolymères.

Les propriétés d'un polymère peuvent également être modifiées par l'ajout d'additifs. Deux grandes catégories peuvent être définies, ce sont les charges et renforts d'une part et les modifiants d'autre part (**Figure I.4**).

I.4.3.2. Les charges et les renforts

Les charges et les renforts, dont le diamètre est généralement compris entre quelques micromètres et quelques centaines de micromètres, permettent d'augmenter la densité, la rigidité, la résistance à la température ou encore à la flexion. Ils peuvent également diminuer d'autres propriétés telles que la tenue au feu ou l'aspect de surface [13]. Certaines charges sont également utilisées pour diminuer le coût du polymère. Un grand nombre de charges et renforts différents sont utilisés dans la formulation d'un polymère plastique. Ces charges peuvent être regroupées en trois grandes familles :

- ✓ Les charges neutres ;
- ✓ Les charges renforçantes ;
- ✓ Les fibres.

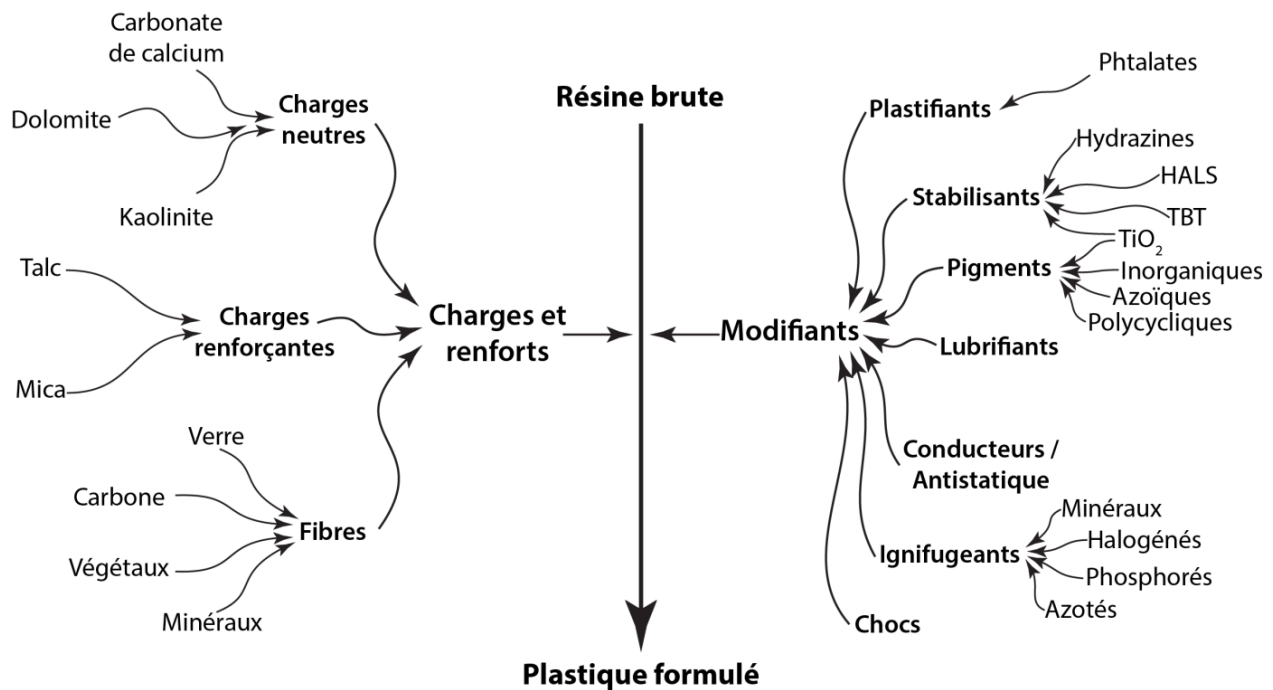


Figure I.4 : L'ajout d'additifs permet de passer d'un polymère natif à un plastique formulé.

I.4.3.2.1. Charge neutre (Carbonate de calcium)

Parmi les charges neutres, il est possible de citer le carbonate de calcium (CaCO_3) qui est le minéral le plus couramment utilisé par l'industrie des matières plastiques [14]. Il est principalement utilisé comme charge (jusqu'à 80 % en masse) afin de réduire le coût du polymère. Il permet également d'augmenter la processabilité des thermoplastiques notamment lors de la fabrication d'un PVC

rigide. Chez les thermodurcissables, il est employé pour donner une couleur blanche et contrôler la matité des peintures.

I.4.3.2.2. Charges renforçantes et fibres

Les charges renforçantes et les fibres sont utilisées pour améliorer les propriétés mécaniques de la matrice. Les charges inorganiques à structure lamellaire sont essentiellement le talc, les argiles et les micas [13]. L'utilisation de micas permet ainsi d'obtenir un plastique plus résistant à la traction et à la flexion. L'utilisation de fibres pour renforcer les plastiques est également très importante. Parmi celles-ci, les fibres de verre textiles sont particulièrement appréciées. Ainsi, en 2006, 2710 kT de fibres de verre textiles ont été produites pour servir à 65 % de renfort pour des résines thermodurcissables et à 35 % pour des résines thermoplastiques [15].

I.4.3.3. Les modifiants

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

I.4.3.3.1. Les plastifiants

Les additifs permettant d'augmenter la souplesse d'un polymère sont appelés plastifiants. Ceux-ci sont par exemple utilisés à hauteur de 85 % dans la fabrication de PVC souples [16]. Si plus de 20.000 molécules à effets plastifiants ont été mises en évidence, une cinquantaine seulement se trouve encore sur le marché au début des années 1990 réparties en cinq principales familles :

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

Les phtalates sont les plastifiants du PVC les plus courants permettant la fabrication de tuyaux PVC flexibles, de cuirs synthétiques, de câbles électriques ou encore les dalles rigides de revêtement de sol [16]. Le pourcentage en masse de phtalate dans un PVC est souvent important, de l'ordre de 40 % par exemple dans les cuirs synthétiques [16]. Ces phtalates, issus de l'acide phtalique, sont composés d'un noyau benzénique et de deux groupements carboxylates placés en ortho (**Figure I.5**).

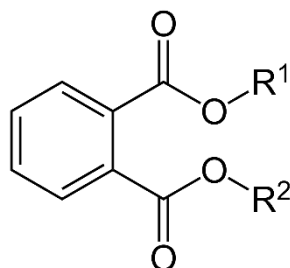


Figure I.5 : Formule topologique d'un phtalate

La taille des deux chaînes alkyles varie entre 6 et 12 carbones chez les phtalates utilisés dans la plastification du PVC [16]. Les phtalates impliqués dans la plastification les plus courants sont au nombre de quatre :

- ✓ Dioctylphtalate (DEHP/DOP) ;
- ✓ Diisooctylephtalate (DIOP) ;
- ✓ Diisononylephtalate (DINP) ;
- ✓ Diisdécylephtalate (DIDP).

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

I.4.3.3.2. Les stabilisants

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

Pour cela, ces additifs disposent de différents modes d'action possibles [17] en :

- ✓ Renforçant la stabilité initiale du polymère ;
- ✓ Inhibant les résidus prodégradants présents initialement dans le polymère ;
- ✓ Bloquant les molécules prodégradantes se formant lors de la dégradation du plastique ;
- ✓ Limitant l'autoaccélération de l'oxydation ;
- ✓ Protégeant contre les attaques extérieures.

Ainsi, certains métaux de transition présents en quantité résiduelle dans la matrice polymère accélèrent significativement leur dégradation. Des composés organiques, tels que des hydrazines, des oxamides, des oxazoles ou encore des triazoles, sont alors utilisés pour bloquer les réactions en complexant ces ions métalliques tout en les rendant inactifs [17]. Les stabilisants sont également très utilisés pour protéger les plastiques des effets des rayons ultraviolets (dégradation photochimique). Des familles de molécules organiques telles que les HALS (Hindered Amine Light Stabiliser), les hydroxybenzophénones et les benzotriazoles sont couramment utilisés pour protéger les plastiques des rayonnements UV. Des pigments sont également employés à cette fin, en particulier les noirs de carbone et le dioxyde de titane [17].

I.4.3.3.3. Biocides

Si la plupart des polymères synthétiques sont très résistants face aux attaques d'origine microbiologique, certains, comme les polyuréthanes, le polyéthylène haute densité, les polyesters, les polyamides et le PVC plastifié y sont plus sensibles [17]. Ces attaques peuvent être particulièrement importantes dans certains environnements favorables (ex. chaleur, humidité) pouvant entraîner des pertes de propriétés mécaniques par exemple. Les biocides utilisés peuvent être regroupés en trois grandes familles [17] :

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

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

I.4.3.3.4. Les pigments et les colorants

Les pigments et les colorants sont des additifs très utilisés pour modifier l'aspect des polymères plastiques. Ces additifs se divisent en deux groupes [18]:

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

Les particules utilisées pour modifier la couleur des plastiques sont généralement comprises entre 10 nm et 1 µm [18]. Ainsi, la taille des particules des colorants est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Les pigments se scindent en deux groupes selon qu'ils sont d'origine organique ou inorganique. Les pigments organiques sont généralement plus grands, de quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres. Les pigments azoïques (liaison : — N=N —) représentent environ 70 % des pigments organiques [18]. Les pigments azoïques regroupent une large gamme de structures chimiques ayant pour point commun d'être généralement composées de systèmes de cycles aromatiques. La quasi-totalité des pigments organiques de couleur bleue et verte sont obtenus sur la base d'une structure de phthalocyanine du cuivre [18]. Enfin, les pigments inorganiques recouvrent l'ensemble des gammes de tailles de quelques dizaines de nanomètres à des valeurs proches du micromètre. Les polymorphes du dioxyde de titane, en particulier le rutile, sont les additifs les plus souvent utilisés pour colorer les thermoplastiques notamment du fait d'un indice de réfraction élevé et d'une très bonne tenue aux UV [18]. Pour cette raison, ces pigments sont très utilisés dans les plastiques à usage extérieur.

I.5. Microplastiques

I.5.1. Pollutions par les plastiques

Les études sur les risques associés aux plastiques se développent dès les années 1950 (**Figure I.6**). En effet, en 1953, une publication paraît sur le contrôle de la poussière de plomb dans une usine de fabrication de plastiques vinyliques [19]. C'est donc au plus près du travailleur ouvrier, premier exposé à certains additifs toxiques lors de la fabrication du plastique, que sont mis en évidence les premiers risques associés aux plastiques. Le tournant des années 1970 est marqué par une prise de

conscience progressive de l'importance des questions environnementales. En 1971, Greenpeace et le World Wide Fund (WWF), deux organismes non gouvernementaux s'impliquant dans la protection de l'environnement, sont créés. En juin 1972, a lieu la première conférence des Nations Unies consacrée aux questions environnementales : la conférence de Stockholm. La même année, le rapport *The limits to growth*, évoquant pour la première fois la finitude des ressources terrestres, est publié par le Club de Rome [20]. Ainsi, à partir de 1973, le nombre de publications sur les déchets plastiques [21-23], les risques [24-26] et les impacts associés aux plastiques [27-30] augmentent jusqu'à 77 publications en 1974. Les menaces physiques que représentent les plastiques pour les oiseaux marins sont mises en évidence dès 1973 [31].

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

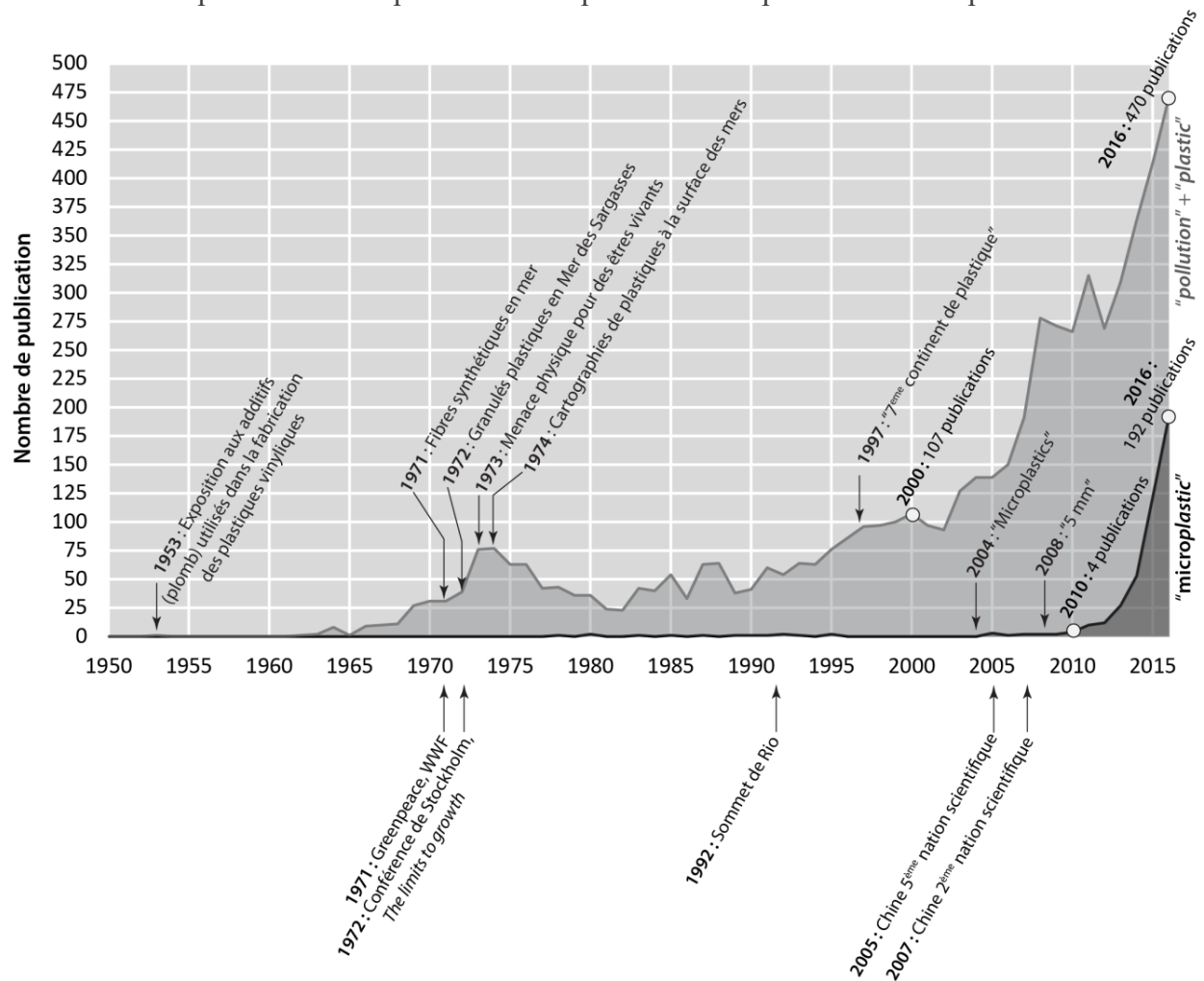


Figure I.6 : Contexte historique de l'étude des microplastiques.

Si de 1977 à 1992, le nombre de publications sur les pollutions associées aux plastiques a eu tendance à se stabiliser autour de 30 à 100 publications par an, ce chiffre augmente de nouveau très fortement sur la période 1990 à 2000 (base de données Scopus). En 1992, le sommet de la Terre de Rio au Brésil et l'adoption de la Déclaration de Rio sur l'environnement et le développement, qui affirme notamment le principe de précaution en matière d'environnement et le principe du pollueur payeur, ont impulsé un nouvel élan à l'étude des pollutions par les plastiques. Cependant, c'est probablement l'arrivée de la Chine parmi les grandes nations scientifiques au cours des années 2000 [32] qui a permis d'augmenter significativement le nombre de publications sur cette période. Ainsi, sur près de 275 publications qui sont référencées sur la base de données SCOPUS sous les termes « plastic » et « pollution » pour la seule année 2010, 20,0 % sont des publications chinoises contre seulement 5,6 % en l'an 2000. De la même manière, le développement de la recherche scientifique indienne a permis à cette nation de passer en troisième position dans ce domaine de recherche après les États-Unis et la Chine sur la période 2010-2017. Enfin, le nombre de publications parues chaque année augmente encore depuis 2010, en lien avec l'accroissement très important du nombre de publications scientifiques sur les pollutions par les « microplastiques ».

I.5.2. Notion de « microplastique »

Les premières mises en évidence de l'existence de particules de plastique d'une taille inférieure à quelques millimètres sont réalisées dès le début des années 1970. En 1971, des fibres synthétiques sont pour la première fois identifiées dans des prélèvements d'eau réalisés à proximité des côtes anglaises [33]. En 1972, ce sont des granulés de préproduction industrielle compris entre 0,25 et 0,5 mm qui sont identifiés en mer des Sargasses [34]. En 1974, les premières cartographies de l'état de pollution de surface par des plastiques de l'ordre de quelques millimètres sont publiées pour l'Atlantique nord-ouest [19] et le Pacifique [35]. En 1997, la situation est telle que le navigateur Charles Moore traversant le gyre Pacifique Nord développe l'expression de «Great Pacific Garbage Patch» (« grande poubelle du Pacifique ») qui sera médiatisée plus tard sous la forme du « 7^{ème} continent de plastique ». Ce n'est cependant qu'à partir de 2004 que le terme de « microplastique » est pour la première fois utilisé pour parler de ces particules de plastique inférieures à quelques millimètres et retrouvées dans l'environnement [36].

I.5.2.1. Limite de taille

Les particules de plastique dans le milieu marin sont principalement décrites et classées en fonction du paramètre taille. Cependant, en dépit des nombreuses publications réalisées sur les pollutions par les particules de plastique, il n'existe pas de consensus absolu sur la définition de ce qu'est un « micro » plastique en termes de taille. Ceci est probablement dû au fait qu'en 2004, lors de première mention du terme « microplastique » (document donc de référence pour l'ensemble de la communauté des chercheurs travaillant sur les microplastiques), Thompson et collaborateurs ne donnent pas de définition du terme « microplastiques » [36]. Il faut attendre 2008 pour que soit proposée la première limite permettant de différencier « macrodébris » de « microdébris » de plastique : celle de 5 mm. Ainsi, lorsque le nombre de publications sur les microplastiques a commencé à s'accroître, entre 2010 et 2013, un nombre important de limites supérieures ont été proposées (**Figure I.7**) :

- ❖ < 10 mm [37] ;
- ❖ < 5 mm [38-39] ;
- ❖ < 2 mm [40] ;
- ❖ < 1 mm [41-42].

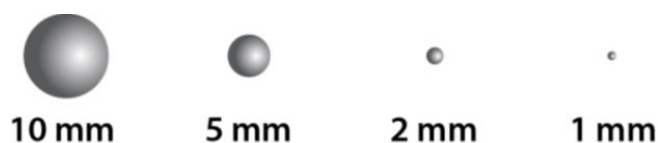


Figure I.7 : Représentation des tailles maximales d'un « microplastique » en fonction de la limite supérieure choisie dans la littérature.

Si certaines de ces limites de taille continuent encore de coexister, la limite supérieure la plus couramment utilisée reste celle de 5 mm. C'est une définition par usage, pragmatique et sans autres justifications [43]. Elle est par exemple utilisée par des organismes importants tels que le National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) [44]. Cependant, depuis le début des années 2010, certains auteurs se sont posés la question de la pertinence de cette limite [42, 45-46] et sur l'importance d'une définition scientifiquement plus rigoureuse [43]. En ce sens, la limite de 1 mm paraît plus pertinente scientifiquement pour certains auteurs [42-43] dans le sens où le préfixe « micro- », dans le système international des unités, se rapporte à des longueurs comprises entre 1 μm et 1 mm.

La limite inférieure est encore plus variable d'une étude à l'autre. Dans certains cas, la limite est placée à 1 μm [42-43], permettant ainsi de rester cohérent avec la signification du préfixe « micro ». Cependant, peu d'études ont été consacrées aux nanoplastiques. Ainsi, si cette limite a déjà été

utilisée dans le cadre d'une étude impliquant des nanoplastiques, une autre utilise une taille de 100 nm. En effet, la norme ISO TS/27 687 définit une nanoparticule comme un objet dont les trois dimensions sont inférieures à 100 nm. Enfin, il reste que le plus souvent la limite inférieure des microplastiques étudiés est étroitement liée à la méthode d'extraction utilisée [43]. Le meilleur exemple en est le prélèvement des microplastiques à la surface de l'eau. En effet, l'utilisation de système de piégeage de microplastiques tel que les chaluts Manta limite la récupération des microplastiques au diamètre des mailles. Ainsi, des limites basses à 50 μm [47], 80 μm [48], 300 μm [49-51], 330 μm [47], 333 μm [52-54], 335 μm [49], 500 μm [55] sont observées dans la littérature scientifique et illustrent l'hétérogénéité des limites basses dans ce seul contexte. C'est donc souvent le pragmatisme lié à la disponibilité du matériel de collecte et d'analyse qui domine le choix de la limite inférieure de la classe « microplastique ».

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

I.5.2.2. Nomenclatures

La création du terme de microplastique en 2004 [36] a été rapidement induite la création de termes tels que « macroplastique », « mésoplastique » ou encore « nanoplastique » entre la fin des années 2000 et le début 2010. Ainsi, se sont développées les premières nomenclatures intégrant différents termes nouveaux et permettant de nommer les plastiques en fonction de leur taille. Par exemple, Lee et collaborateurs [56] proposent de catégoriser les débris plastiques tels que :

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

En 2014, Mohamed Nor et Obbard [57] proposent une classification plus complète intégrant dix classes de plastiques (**Figure I.8**). En 2015, Van Cauwenberghe et collaborateurs [42] proposent

une classification des plastiques s'appuyant sur le travail réalisé par les experts du MFSD Technical Subgroup on Marine Litter (MSFD GES Technical Subgroup on Marine Litter, 2013). La même année une autre proposition de classification, relativement similaire, est suggérée par les experts du GESAMP [43]. Ces classifications restent cependant relativement peu utilisées, car peu d'études prennent en compte des gammes de particules aussi larges.

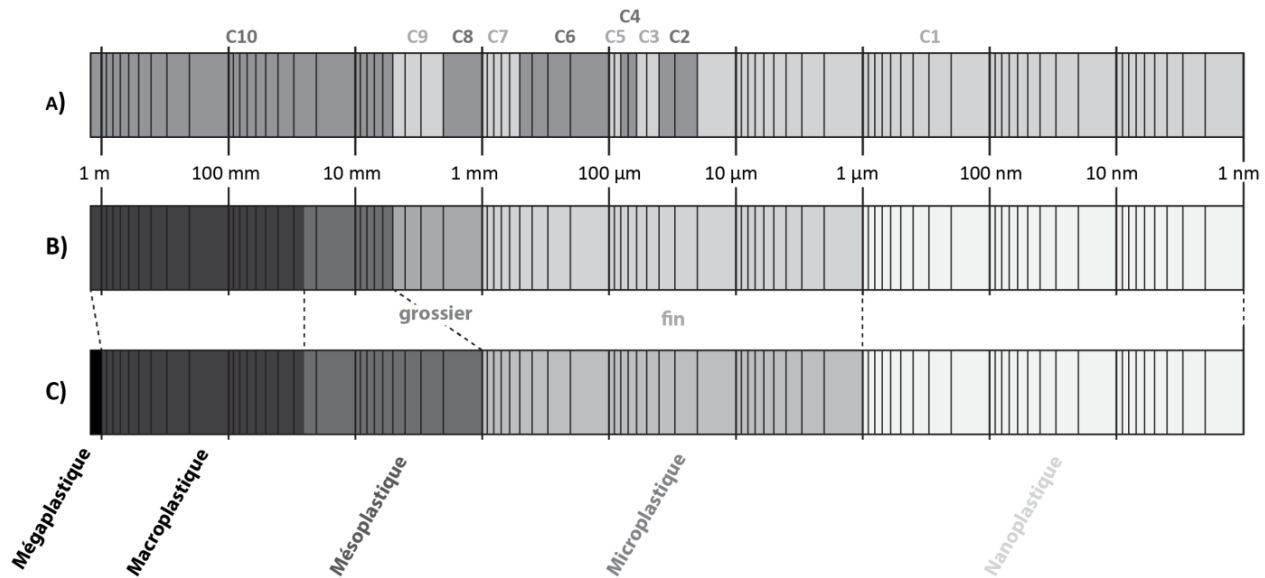


Figure I.8 : Exemple de trois nomenclatures de fragments de plastique.

A) Mohamed Nor et Obbard proposent en 2014 de créer dix classes de taille (notées de c1 à c10) [57]. B) Van Cauwenberghe et collaborateurs séparent en deux sous-classes les microplastiques [42]: microplastiques fins (< 1mm) et microplastiques grossiers (> 1mm). Dans cette nomenclature, les nanoplastiques sont inférieurs à 1 nm et les mésoplastiques sont compris entre 5 mm et 25 mm. Au-delà, les particules de plastique sont appelées macroplastiques. C) La nomenclature proposée par les experts du MFSD Technical Subgroup on Marine Litter (MSFD GES Technical Subgroup on Marine Litter, 2013) présente beaucoup de similarité avec celle de Van Cauwenberghe et collaborateurs. Cependant, dans cette troisième nomenclature, la limite entre méso et microplastique est égale à 1 mm. De plus, au-delà de 1 m, les fragments de plastique sont appelés « mégaplastiques ».

I.5.2.3. Microplastiques primaires et secondaires

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

Les plastiques possédant une taille microscopique dès leur arrivée dans le milieu naturel sont appelés microplastiques primaires [58]. Ceux-ci sont par exemple utilisés pour leurs propriétés abrasives soit dans certains produits cosmétiques [59], mais aussi dans certains équipements de

nettoyage par jet d'air [60]. Ils peuvent également être générés sous forme de microfibrilles lors du lavage de vêtements synthétiques [61-62]. Au total, selon une estimation réalisée en 2011, la production journalière par habitant de microplastiques primaires est de 2,4 mg aux États-Unis [63]. Ainsi, en dépit des systèmes de traitement, une eau sortante de station d'épuration est susceptible de contenir plus de 100 microplastiques par litre [64].

Cependant, la première source de microplastiques dans l'environnement semble être liée à la formation de plastiques directement dans le milieu naturel à partir de plastique plus grands [65]. Ces particules sont appelées « plastiques secondaires ». Ils sont issus de la fragmentation d'un plastique d'une taille supérieure sous l'action de processus physiques, chimiques et/ou biologiques [66].

I.5.2.4. Autres nomenclatures existantes

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

- ✓ La forme [67-68];
- ✓ Le type d'artefact [69];
- ✓ La couleur [67-70].

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

I.6. Conclusion

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

Références Bibliographiques

- [1] Fontanille, M., Gnanou, Y., 2014. Chimie et physico-chimie des polymères. Dunod.
- [2] Patterson, G., 2012. *Materia Polymerica*, in: *A Prehistory of Polymer Science*, Springer Briefs in Molecular Science. Springer Berlin Heidelberg, pp. 3–24. doi:10.1007/978-3-642-21637-4_2.
- [3] Seymour, R.B., Mark, H.F., Pauling, L., Fisher, C.H., Stahl, G.A., Sperling, L.H., Marvel, C.S., Jr, C.E.C., 1989a. The Development of Thermosets by Lee Baekeland and Other Early 20th Century Chemists, in: Seymour, R.B. (Ed.), *Pioneers in Polymer Science, Chemists and Chemistry*. Springer Netherlands, pp. 81–92. doi:10.1007/978-94-009-2407-9_7.
- [4] Fisher, C.H., 1989. Anselm Payen Pioneer in Natural Polymers and Industrial Chemistry, in: Seymour, R.B. (Ed.), *Pioneers in Polymer Science, Chemists and Chemistry*. Springer Netherlands, pp. 47–61. doi:10.1007/978-94-009-2407-9_5
- [5] Seymour, R.B., Mark, H.F., Pauling, L., Fisher, C.H., Stahl, G.A., Sperling, L.H., Marvel, C.S., Jr, C.E.C., 1989b. Pre-Twentieth Century Polymer Pioneers, in: Seymour, R.B. (Ed.), *Pioneers in Polymer Science, Chemists and Chemistry*. Springer Netherlands, pp. 1–11. doi:10.1007/978-94-009-2407-9_1.
- [6] Aucher, J., 2009. Etude comparative du comportement composite à matrice thermoplastique ou thermodurcissable (PhD Thesis). INSA de Rouen.
- [7] PlasticsEurope, 2016. *Plastics - the Facts 2016* [WWW Document]. URL <http://www.plasticseurope.fr/Document/plastics---the-facts-2016-15787.aspx?FoIID=2>
- [8] Chatain, M., 1987a. *Matières thermoplastiques*. Techniques de l'Ingénieur.
- [9] Chatain, M., 1987b. *Matières thermodurcissables*. Techniques de l'ingénieur.
- [10] Reyne, M., 1998. Aspects technico-économiques de l'utilisation des plastiques - tiaam-am3020- version1.pdf. Techniques de l'ingénieur.
- [11] Andrady, A.L., 2011. Microplastics in the marine environment. *Mar. Pollut. Bull.* 62, 1596–1605. doi:10.1016/j.marpolbul.2011.05.030
- [12] Lithner, D., Larsson, Å., Dave, G., 2011. Environmental and health hazard ranking and assessment of plastic polymers based on chemical composition. *Sci. Total Environ.* 409, 3309–3324. doi:10.1016/j.scitotenv .2011.04.038.
- [13] Bitsch, B. (2003). Amélioration des thermoplastiques Rôle du compoundeur. Techniques de l'ingénieur Adjuvants des plastiques base documentaire : TIB138DUO.
- [14] Cavalier, K. (2007). Carbonate de calcium, additif multifonctionnel. Techniques de l'ingénieur Adjuvants des plastiques base documentaire : TIB138DUO.
- [15] Berthereau, A. & Dallies, E. (2008). Fibres de verre de renforcement. Techniques de l'ingénieur Matériaux composites : présentation et renforts base documentaire : TIB142DUO.
- [16] Verrier, P. (1992). Plastifiants. Techniques de l'ingénieur Adjuvants des plastiques base documentaire : TIB138DUO.
- [17] Girois, S. (2013). Stabilisation des plastiques Principes généraux. Techniques de l'ingénieur Adjuvants des plastiques base documentaire : TIB138DUO.
- [18] Wyart, D. (2010). Colorants et pigments. Techniques de l'ingénieur Adjuvants des plastiques base documentaire : TIB138DUO.
- [19] Colton, J. B., Burns, B. R. & Knapp, Frederick D. (1974). Plastic Particles in Surface Waters of the Northwestern Atlantic. *Science* 185, 491-497.
- [20] Meadows, D. H., Meadows, D. L., Randers, J. & Behrens III, W. W. (1972). The limits to growth.
- [21] Cundell, A. M. (1974). Plastics in the marine environment. *Environm. Conservat.* 1, 63-67.
- [22] Okera, W. (1974). Tar pollution of Sierra Leone beaches. *Nature* 252, 682.

- [23] Van Grimbergen, M., Reybrouck, G. & Van De Voorde, H. (1973). Problems posed by the plastic substances in the waste products of homes and hospitals. *Archives Belges de Medecine Sociale Hygiene Medecine du Travail et Medecine Legale* 31, 326-342.
- [24] Autian, J. (1973). Toxicity and health threats of phthalate esters: review of the literature. *Environ. Health Perspect.* 4, 3-26.
- [25] Peakall, D. B. (1975). Phthalate esters: Occurrence and biological effects. *Residue Reviews* Vol. 54, 1-41.
- [26] Volsky, E. V., Tsarinnikov, V. V., Bartenev, V. D. & Naletov, V. V. (1973). Emission of volatile substances by plastic furniture on boats (Russian). *GIG.SAN.* 38, 27-31.
- [27] Lawrence, J. R. (1973). Measuring environmental impact of plastics packaging.
- [28] Oberbacher, B. (1975). Analyses of utilizability of plastic packaging materials from the ecologic and economic standpoints. *INDUSTR.ANZ.* 97, 1272-1274.
- [29] Sittig, M. (1975). *Pollution Control in the Plastics and Rubber Industry.* Noyes Data Corp. 36.
- [30] Van Grimbergen, M., Reybrouck, G. & Van De Voorde, H. (1975). Air pollution due to the burning of thermoplastics II. *ZBL.BAKT.REIHE B* 160, 139-147.
- [31] Gochfeld, M. (1973). Effect of artefact pollution on the viability of seabird colonies on Long Island, New York. *Environ. Pollut.* 4, 1-6.
- [32] OECD (2014). *OECD Science, Technology and Industry Outlook 2014.* OECD.
- [33] Buchanan, J. B. (1971). Pollution by synthetic fibres. *Mar. Pollut. Bull.* 2, 23.
- [34] Carpenter, E. J. & Smith, K. L. (1972). Plastics on the Sargasso sea surface. *Science* (New York, N.Y.) 175, 1240-1241.
- [35] Wong, C. S., Green, D. R. & Cretney, W. J. (1974). Quantitative tar and plastic waste distributions in the Pacific Ocean. *Nature* 247, 30-32.
- [36] Thompson, R. C., Olsen, Y., Mitchell, R. P., Davis, A., Rowland, S. J., John, A. W. G., McGonigle, D. & Russell, A. E. (2004). Lost at sea: where is all the plastic? *Science* 304, 838-838.
- [37] Carson, H. S., Colbert, S. L., Kaylor, M. J. & McDermid, K. J. (2011). Small plastic debris changes water movement and heat transfer through beach sediments. *Mar. Pollut. Bull.* 62, 1708-1713.
- [38] Frias, J. P. G. L., Sobral, P. & Ferreira, A. M. (2010). Organic pollutants in microplastics from two beaches of the Portuguese coast. *Mar. Pollut. Bull.* 60, 1988-1992.
- [39] Moore, C. J. (2008). Synthetic polymers in the marine environment: A rapidly increasing, long-term threat. *Environ. Res.* 108, 131-139.
- [40] Rosevelt, C., Los Huertos, M., Garza, C. & Nevins, H. M. (2013). Marine debris in central California: Quantifying type and abundance of beach litter in Monterey Bay, CA. *Mar. Pollut. Bull.* 71, 299-306.
- [41] Claessens, M., Meester, S. D., Landuyt, L. V., Clerck, K. D. & Janssen, C. R. (2011). Occurrence and distribution of microplastics in marine sediments along the Belgian coast. *Mar. Pollut. Bull.* 62, 2199-2204.
- [42] Van Cauwenberghe, L., Devriese, L., Galgani, F., Robbens, J. & Janssen, C. R. (2015b). Microplastics in sediments: A review of techniques, occurrence and effects. *Mar. Environ. Res.* 111, 5-17.
- [43] GESAMP (2015). Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: a global assessment, IMO/FAO/UNESCO IOC/UNIDO/WMO/IAEA/UN/UNEP/UNDP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection).
- [44] Wright, S. L., Thompson, R. C. & Galloway, T. S. (2013). The physical impacts of microplastics on marine organisms: a review. *Environ. Pollut.* 178, 483-492.

- [45] Van Cauwenberghe, L., Claessens, M., Vandegehuchte, M. B., Mees, J. & Janssen, C. R. (2013a). Assessment of marine debris on the Belgian Continental Shelf. *Mar. Pollut. Bull.* 73, 161-169.
- [46] Van Cauwenberghe, L., Vanreusel, A., Mees, J. & Janssen, C. R. (2013b). Microplastic pollution in deep-sea sediments. *Environ. Pollut.* 182, 495-499.
- [47] Kang, J. H., Kwon, O. Y., Lee, K. W., Song, Y. K. & Shim, W. J. (2015). Marine neustonic microplastics around the southeastern coast of Korea. *Mar. Pollut. Bull.* 96, 304-312.
- [48] Gewert, B., Ogonowski, M., Barth, A. & MacLeod, M. (2017). Abundance and composition of near surface microplastics and plastic debris in the Stockholm Archipelago, Baltic Sea. *Mar. Pollut. Bull.* In Press
- [49] Fischer, E. K., Paglialonga, L., Czech, E. & Tamminga, M. (2016). Microplastic pollution in lakes and lake shoreline sediments – A case study on Lake Bolsena and Lake Chiusi (central Italy). *Environ. Pollut.* 213, 648-657.
- [50] Hidalgo-Ruz, V., Gutow, L., Thompson, R. C. & Thiel, M. (2012). Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Methods Used for Identification and Quantification. *Environ. Sci. Technol.* 46, 3060-3075.
- [51] Ivar do Sul, J. A., Costa, M. F., Barletta, M. & Cysneiros, F. J. A. (2013). Pelagic microplastics around an archipelago of the Equatorial Atlantic. *Mar. Pollut. Bull.* 75, 305-309.
- [52] Eriksen, M., Mason, S., Wilson, S., Box, C., Zellers, A., Edwards, W., Farley, H. & Amato, S. (2013). Microplastic pollution in the surface waters of the Laurentian Great Lakes. *Mar. Pollut. Bull.* 77, 177-182.
- [53] Gago, J., Henry, M. & Galgani, F. (2015). First observation on neustonic plastics in waters off NW Spain (spring 2013 and 2014). *Mar. Environ. Res.* 111, 27-33.
- [54] Setälä, O., Magnusson, K., Lehtiniemi, M. & Norén, F. (2016). Distribution and abundance of surface water microlitter in the Baltic Sea: A comparison of two sampling methods. *Mar. Pollut. Bull.* 110, 177-183
- [55] de Lucia, G. A., Caliani, I., Marra, S., Camedda, A., Coppa, S., Alcaro, L., Campani, T., Giannetti, M., Coppola, D., Cicero, A. M., Panti, C., Bains, M., Guerranti, C., Marsili, L., Massaro, G., Fossi, M. C. & Matiddi, M. (2014). Amount and distribution of neustonic micro-plastic off the western Sardinian coast (Central- Western Mediterranean Sea). *Mar. Environ. Res.* 100, 10-16.
- [56] Lee, J., Hong, S., Song, Y. K., Hong, S. H., Jang, Y. C., Jang, M., Heo, N. W., Han, G. M., Lee, M. J., Kang, D. & Shim, W. J. (2013). Relationships among the abundances of plastic debris in different size classes on beaches in South Korea. *Mar. Pollut. Bull.* 77, 349-354.
- [57] Mohamed Nor, N. H. & Obbard, J. P. (2014). Microplastics in Singapore's coastal mangrove ecosystems. *Mar. Pollut. Bull.* 79, 278-283.
- [58] Cole, M., Lindeque, P., Halsband, C. & Galloway, T. S. (2011). Microplastics as contaminants in the marine environment: A review. *Mar. Pollut. Bull.* 62, 2588-2597.
- [59] Fendall, L. S. & Sewell, M. A. (2009). Contributing to marine pollution by washing your face: Microplastics in facial cleansers. *Mar. Pollut. Bull.* 58, 1225-1228.
- [60] Gregory, M. R. (1996). Plastic 'scrubbers' in hand cleansers: a further (and minor) source for marine pollution identified. *Mar. Pollut. Bull.* 32, 867-871.
- [61] Browne, M. A., Crump, P., Niven, S. J., Teuten, E., Tonkin, A., Galloway, T. & Thompson, R. (2011). Accumulation of Microplastic on Shorelines Worldwide: Sources and Sinks. *Environ. Sci. Technol.* 45, 9175-9179.
- [62] Dubaish, F. & Liebezeit, G. (2013). Suspended Microplastics and Black Carbon Particles in the Jade System, Southern North Sea. *Water, Air, Soil Pollut.* 224.
- [63] Gouin, T., Roche, N., Lohmann, R. & Hodges, G. (2011).

- [64] Leslie, H. A. (2014). Review of Microplastics in Cosmetics.
- [65] Barnes, D. K. A., Galgani, F., Thompson, R. C. & Barlaz, M. (2009). Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 364, 1985-1998.
- [66] Ryan, P. G., Moore, C. J., van Franeker, J. A. & Moloney, C. L. (2009). Monitoring the abundance of plastic debris in the marine environment. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 364, 1999-2012.
- [67] Akhbarizadeh, R., Moore, F., Keshavarzi, B. & Moeinpour, A. (2017). Microplastics and potentially toxic elements in coastal sediments of Iran's main oil terminal (Khark Island). *Environ. Pollut.* 220, 720-731.
- [68] Moore, C. J., Moore, S. L., Weisberg, S. B., Lattin, G. L. & Zellers, A. F. (2002). A comparison of neustonic plastic and zooplankton abundance in southern California's coastal waters. *Mar. Pollut. Bull.* 44, 1035-1038.
- [69] Doyle, M. J., Watson, W., Bowlin, N. M. & Sheavly, S. B. (2011). Plastic particles in coastal pelagic ecosystems of the Northeast Pacific ocean. *Mar. Environ. Res.* 71, 41- 52.
- [70] Guven, O., Gokdag, K., Jovanovic, B. & Kideys, A. E. (2017). Microplastic litter composition of the Turkish territorial waters of the Mediterranean Sea, and its occurrence in the gastrointestinal tract of fish. *Environ. Pollut.* 223, 286-294.

Chapitre II
Techniques d'échantillonnage et
extraction des microplastiques

II.1. Introduction

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

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

II.2. Collecte des micro-plastiques

II.2.1. Echantillonnage de l'air atmosphérique

Peu d'études se sont penchées sur les microplastiques dans l'atmosphère ou les dépôts atmosphériques [1-4] (**Figure II.1 A-B**). En théorie, rien ne s'oppose à l'utilisation de méthodes classiques d'échantillonnages de particules atmosphériques, telles que les pompes à air, comme celle utilisée par Dris et al. [2] pour quantifier les MP dans des environnements d'intérieurs et d'extérieurs à Paris. Pour les dépôts, des échantillonneurs standardisés et semi-automatisés, tels que les échantillonneurs humides et secs (**MTX, Figure II.1 C**) pourraient être employés. Dris et al. [1] et Cai et al. [3] utilisent également de simples récipients en verre surmontés d'entonnoirs, pour échantillonner les dépôts atmosphériques à Paris et à Dongguan (Chine). Dehghani et al. [4] se sont intéressés aux MP présents dans les poussières des rues de Téhéran (Iran), simplement en balayant 60 m² de trottoir à l'aide d'une pelle et d'une balayette.



Figure II.1. Collecteurs de dépôt atmosphérique. A-B) système avec un récipient en verre surmonté d'un entonnoir, utilisé sur un toit de Paris [1]. C) échantillonneur humide et sec (MTX). D-E) collecteur simple.

II.2.2. Echantillonnage des milieux aqueux

II.2.2.1. Surface et colonne d'eau

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

Dris et al., [5] ont échantillonné la surface de la Seine à partir de deux types de filet : un filet manta (**Figure II.3 C**) d'une maille de 300 μm et un filet à plancton d'une maille de 80 μm . Les volumes filtrés avec le filet à plancton furent inférieurs à 2 m^3 , contre 200 m^3 avec le filet manta. Les concentrations en MP étaient 10 à 300 fois supérieures avec le filet à plancton, qui n'a collecté que des fibres contrairement au filet manta qui a capturé une plus grande diversité de forme. La taille des particules collectées diffère également entre les filets : le filet à plancton collecte une majorité de particules inférieures à 1 mm et pas de plastiques >5 mm tandis que le filet manta ne collecte pas de particules inférieures à 0,5 mm mais quelques plastiques >5 mm. Kang et collaborateurs [6] ont également testé deux tailles de mailles (50 et 333 μm) pour échantillonner la surface des côtes de Corée du Sud dans l'océan Pacifique. Le volume filtré par le filet à main (50 μm ; **Figure II.2 D**) était de seulement 100 L contre plusieurs mètres cubes avec le filet manta (333 μm ; volume exact non précisé). Les concentrations observées sont considérablement plus faibles avec le filet manta avec 0,62 à 860 MP m^{-3} contre 210 à 15 560 MP m^{-3} avec le filet à main. Song et collaborateurs [7] ont utilisé quatre techniques de prélèvements différents, un tamis (2 mm), un collecteur (pas de maille), un filet à main (50 μm) et un filet manta (333 μm) pour collecter des échantillons dans la même zone de l'océan Pacifique. Le tamis fut utilisé pour échantillonner la

micro-couche de surface (surface microlayer : SML) en le déposant délicatement à la surface une centaine de fois dans l'eau et en récoltant l'eau coincée entre les mailles (**Figure II.3 A et B**). Cette technique permet d'échantillonner une surface de 3 m³ et un volume de 2-3 L. Les résultats de cette étude et de plusieurs autres sont présentés dans la **Figure II.2**, elle montre que suivant la méthode utilisée les concentrations varient de plusieurs ordres de grandeur pour un même site. Comme précédemment, le filet avec la plus petite maille a de plus grandes concentrations. Le filet à main obtient également de plus grandes concentrations que le collecteur pour un même volume (100 L) alors que le second retient toutes les particules. La **Figure II.2** semble montrer que les différences sont plus grandes entre les systèmes d'échantillonnages qu'entre les sites d'études utilisant une même méthode, à l'exception de Thompson et collaborateurs [8]. Ainsi, les études sur les MP ne peuvent être comparées que si elles utilisent la même méthode d'échantillonnage.

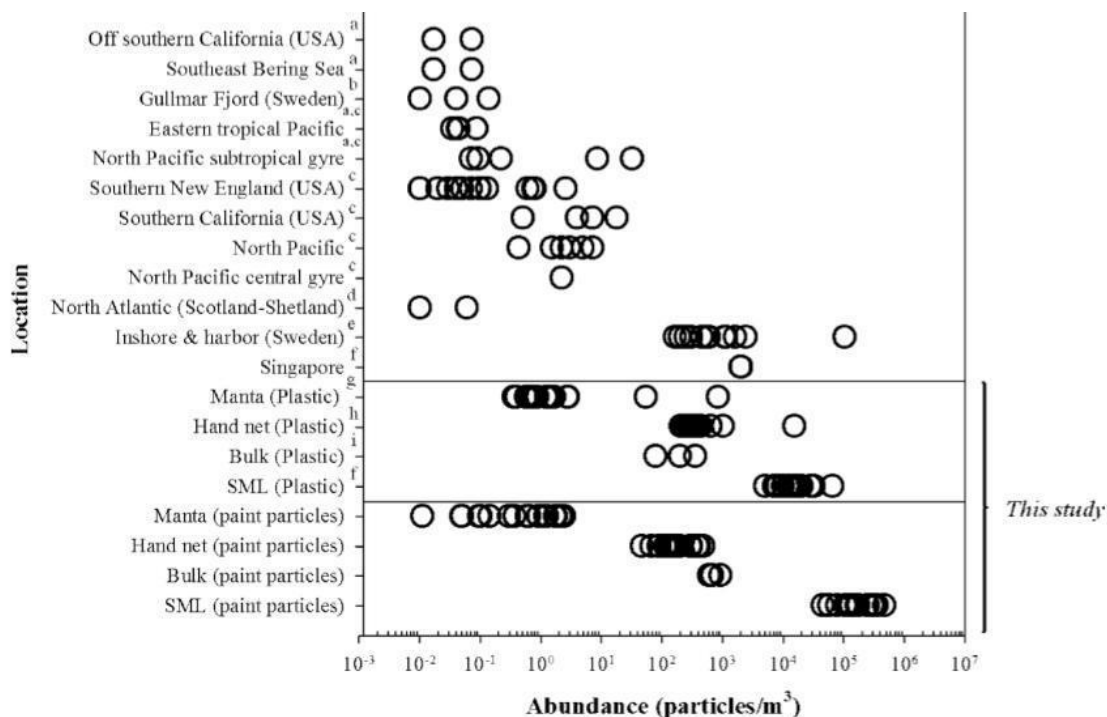


Figure II.2 : Comparaison des concentrations en MP flottant tirées de différentes études [7]. Les lettres indiquent la maille des filets : a=505 µm, b=450 µm, c=333 µm, d=280 µm, e=80 µm, f=SML µm, g=330 µm, h=50 µm et i=bulk surface water. Off southern California (États-Unis) et Southeast Bering Sea [9]; Gullmar Fjord [10]; Eastern tropical Pacific et North Pacific subtropical gyre [11]; Southern New England (États-Unis) [12]; Southern California (États-Unis) [13-14]; North Pacific [15]; North Pacific central gyre [16]; North Atlantic (Scotland – Shetland) [8]; Inshore & harbor [10]; Singapore [17].

La surface des océans a principalement été échantillonnée à l'aide d'un filet manta et ceci, dès les premières études en 1972 [12, 18-19]. Son ouverture est rectangulaire, comprise entre 15 et 50 cm de hauteur et de 50 cm à 1 m de largeur. Il possède des flotteurs lui permettant de rester en surface. Son filet peut atteindre 4,5 m et sa maille est généralement de 330 μm , mais peut varier entre 50 μm et 3 mm [19-20]. Des filets à plancton ou neuston sont souvent adaptés pour échantillonner la surface [5]. Leurs ouvertures peuvent être rectangulaires ou circulaires. D'autres systèmes ont été utilisés plus sporadiquement pour échantillonner la surface des milieux aquatiques, comme un tamis posé sur la micro-couche de surface [7, 21]. Ng et Obbard [17] ont collecté les MP de la micro-couche de surface proche des côtes de Singapour à l'aide d'un échantillonneur à tambour (rotating drum sampler ; **Figure II.3 J**).

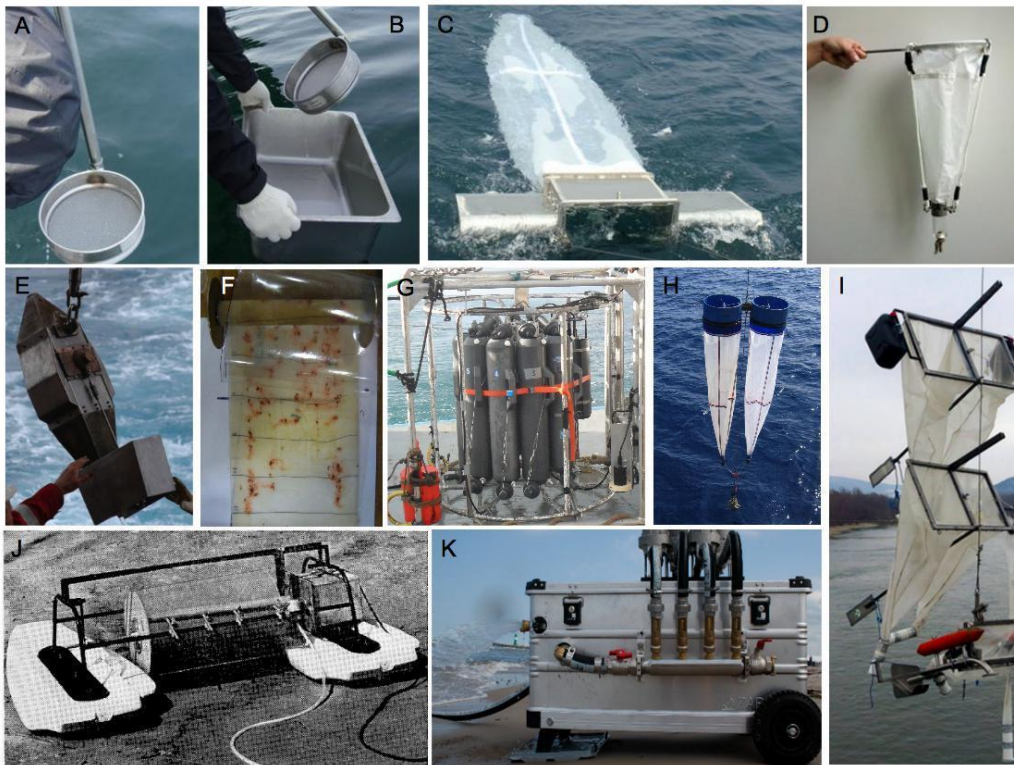


Figure II.3 : Systèmes de prélèvements de MP dans le compartiment aquatique. A-B) Tamis [7]. C) Filet Manta [7]. D) Filet à main [7]. E) Enregistreur de plancton. F) Enregistrement obtenu par l'enregistreur de plancton. G) Rosette de bouteille Niskin. H) Filet Bongo. I) Filets verticalement alignés [22]. J) rotating drum sampler. K) Système de pompage [23].

Concernant la colonne d'eau, d'autres types de filet ont également été utilisés, notamment les filets à plancton, les filets bongos (**Figure II.3 H**) et plus rarement les luges épibenthiques (epibenthic sled) [9, 13, 24]. Mais afin d'étudier cette colonne d'eau par couches verticales, des systèmes ingénieurs ont été déployés. Reisser, Kooi et leurs collaborateurs [25-26] ont ainsi utilisé dans le

gyre Nord Atlantique un système filet multi-niveaux pour échantillonner de la surface à 5 m sous la surface et ce, tous les 50 cm, à l'aide de 11 filets superposés verticalement (**Figure II.4 A-B**). Thompson et collaborateurs [8] ont utilisé les archives d'enregistreur de plancton (**Figure II.3 E-F**) pour estimer l'augmentation de la concentration en MP dans le Nord de l'Atlantique. Liedermann et collaborateurs [22] proposent, sur la même idée, d'attacher des filets à différentes profondeurs sur un câble, afin d'échantillonner simultanément la surface, la colonne d'eau et le fond (**Figure II.3 I**). Ce système, permettant d'ajuster la profondeur des filets (un de fond, deux au milieu et deux en surface), a été utilisé avec succès pour collecter des MP sur le Danube. D'autres systèmes de prélèvements peuvent être employés, tels que les pompes à eau sub-surface à bord des navires, qui permettent d'échantillonner en continu sans abaisser la vitesse du navire et donc sur de grandes distances, contrairement aux filets manta. Desforges, Lusher et leurs collaborateurs [27-29] ont tamisé (à 63 μm) l'eau de sub-surface (3-6 m) pompée par ce système dans Nord-est du Pacifique, le Nord de l'Atlantique et les eaux Arctiques. Le principal inconvénient tient aux faibles volumes prélevés (2000 L) [28]. Sur la même idée, Rodrigues et collaborateurs [30] ont utilisé une pompe pour collecter des MP dans deux rivières du Portugal. Lenz et Labrenz [23] proposent un système mobile de filtration fermé afin d'échantillonner de très petits MP (10 μm) avec la possibilité de changer les tamis (**Figure II.3 K**). Cette technique prélève également de faibles volumes ($\sim 1 \text{ m}^3$) mais elle permet de récolter que les MP les plus denses, contrairement à la centrifugeuse continue utilisée par Leslie et al. (2016) dans la Meuse et le Rhin. En océanographie, les bouteilles Niskins (**Figure II.3 G**) ont été utilisés pour la collecte de MP [31-33]. Les pompes in situ, et contrairement aux filets, ces bouteilles permettent de prélever à une profondeur exacte, mais les faibles volumes ($< 12\text{L}$) obligent les scientifiques à se focaliser uniquement sur les très petites particules.

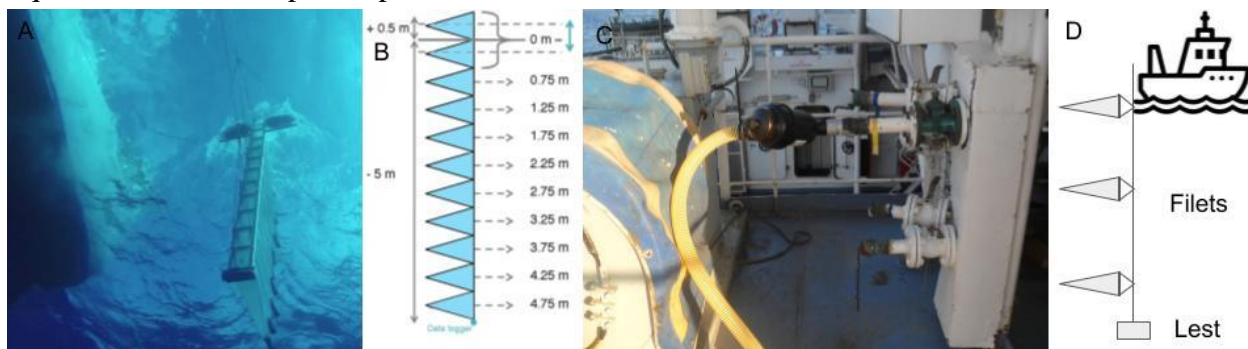


Figure II.4 : Systèmes de prélèvements de MP dans la colonne d'eau. A-B) Filet multi-niveaux [26]. C) Système de filtration encapsulé relié à la pompe in-situ sous la surface du navire. D) Montage utilisé pour les collecter les MP dans la colonne d'eau.

II.2.3. Echantillonnage des sédiments

Les sédiments de surface des berges et des plages peuvent être prélevés à l'aide d'outils simples, tel que des truelles, et ensuite transférés dans des contenants divers avant l'analyse en laboratoire (**Figure II.5**). Les surfaces de prélèvement sont généralement délimitées par des quadrats de différentes tailles de 0,09 m² [34] à plus de 1 m² [35].

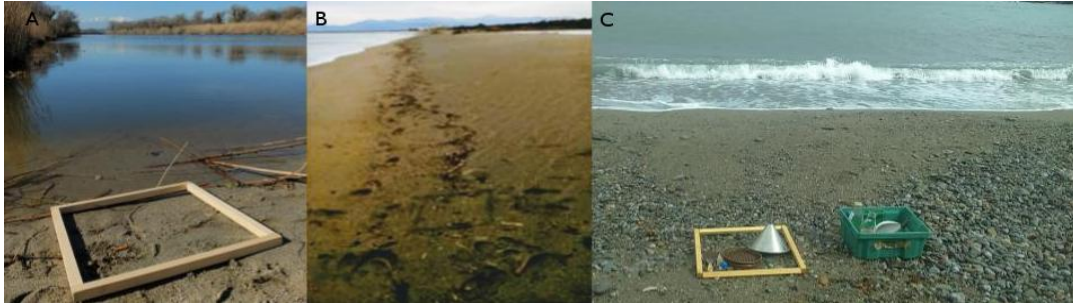


Figure II.5 : Systèmes de prélèvements de MP dans les terrestres. A) Quadrat sur les berges Têt. B) Quadrat sur la plage Crouste. C) Quadrat et matériels de prélèvement sur la plage Fourrat.

Les sédiments aquatiques des milieux plus profonds (>30 m) sont généralement prélevés par carottage ou bennes à sédiments (**Figure II.6 A-B**) [36]. Le carottage peut être réalisé à l'aide de plongeur, de sous-marins ou de carottiers déployés d'un navire. Il permet de conserver quasiment intacte la structure du sédiment, voir l'interface eau-sédiment en limitant les perturbations. Par contre, la surface de prélèvement est faible, autour de 10 cm de diamètre. Les bennes à sédiment de type «Van Veen» permettent de prélever de plus gros volumes, mais elles perturbent la structure du sédiment et créent une forte resuspension à l'interface. Les bennes de type «boxcorer» semblent être un bon compromis avec des surfaces de prélèvement plus importantes que les carottes tout en conservant une relative structure du sédiment (**Figure II.6 C**) [37]. Enfin, des chaluts de fond sont utilisés pour collecter des macrodéchets, une adaptation de la maille du filet pourrait permettre de collecter les MPs, ce qui augmenterait considérablement les volumes échantillonnés [20].



Figure II.6 : Systèmes de prélèvements de MP dans les sédiments marins. A) Carottier multi-tube. B) Benne de type Van Veen. C) Carottier boîte.

II.3. Extraction de la matrice et séparation des particules

II.3.1. Digestion

La plupart des échantillons micro, submicroniques et nanoplastiques collectés doivent subir un traitement supplémentaire pour éliminer tout contaminant organique ou inorganique cadeau. Selon la source de l'échantillon, différentes techniques d'extraction et de séparation peuvent être appliquées. Cependant, pour tous échantillons collectés, les premières étapes impliquent souvent le tamisage des échantillons suivi d'une étape de digestion pour éliminer toute matière organique (plancton, méduses, petits poissons, feuilles) et filtration supplémentaire de l'échantillon.

Différentes méthodes de digestion (par exemple, acide, basique, oxydative ou enzymatique) sont appliqués pour dégrader le contenu organique de l'échantillon prélevé comme résumées et comparées dans le **Tableau II.1**.

Selon le matériau des particules, certains des protocoles de digestion pourraient ne pas être idéaux car ils pourraient entraîner une dégradation ou des changements supplémentaires dans la structure de surface des particules. Digestion du biote à l'aide il a été démontré que les acides dégradent partiellement différents plastiques tels que le PA et PU [38-39]. Digestions oxydatives, en particulier ceux avec H₂O₂, sont fréquemment utilisés pour l'élimination de la matière organique, mais il a également été démontré qu'ils dégradent les particules de plastique dans manière dépendante de la température [38]. Digestions de base il a été démontré que l'utilisation de KOH n'affecte pas la plupart des types de plastique tout en restant ayant une efficacité élevée en ce qui concerne la dégradation de la matière organique tels que les tissus de poisson ou de moule [40], souvent rapporté supérieur même à d'autres digestions basiques avec des produits chimiques tels que NaOH. Le plus la méthode de digestion sensible utilise des enzymes ; qui permettent des ciblage et clivage de certaines liaisons chimiques ; qui purifient le plastique échantillons d'une manière qui n'altère pas leurs propriétés physico-chimiques [41-43]. Cependant, les digestions enzymatiques sont souvent coûteuses et les protocoles peut, dans certains cas, exiger des engagements de temps considérables allant de pendant la nuit [44] à > 100 h au total [45-46].

II.3.2. Méthodes générales de séparation basées sur la densité

Outre la digestion, le tamisage et la filtration, l'une des opérations les plus fréquentes méthodes utilisées pour isoler les particules de plastique est la séparation par densité. Herrera et collaborateurs ont rapporté que la séparation par densité avec 96% d'éthanol (0,8 g cm⁻³) était plus

efficace que la digestion avec H_2O_2 , HCl , KOH ou NaOH pour l'isolement des particules plastiques de la matière végétale [47]. Plus généralement, pour les études utilisant la séparation par densité, l'échantillon est mélangé dans une solution saturée de NaCl ($1,2 \text{ g cm}^{-3}$). Cependant, comme cela ne permet de séparer que les plastiques de faible densité, les autres solutions salines telles que le polytungstate ($1,4 \text{ g cm}^{-3}$) [48], ZnCl_2 ($1,5\text{--}1,7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) [49], ou NaI ($1,6\text{--}1,8 \text{ g cm}^{-3}$) [50] sont utilisés pour la séparation des plastiques à haute densité tels que comme le PVC ou le PET (**Tableau II.1**). Il est important de noter, cependant, que la solution utilisée lors de cette étape de séparation a le potentiel d'altérer ou avoir un impact négatif sur les propriétés des particules de plastique étudiées [49].

II.3.3. Elutriation

En 2013, la colonne d'élutriation a été développée par Claessens et al., pour séparer les microplastiques des échantillons de sédiments sur la base des principes sédimentologiques. Cet appareil tire parti des différences dans le terminal vitesses de chute des particules de plastique et de sédiments ; qui dépendent de leur densité, leur taille et leur forme respectives ; en utilisant un courant de gaz ou de liquide s'écoulant dans le sens opposé à celui de la sédimentation des particules [51]. Un tamisage supplémentaire des échantillons avant application à la colonne d'élutriation permet l'extraction de > 90% de dense particules de plastique en cas de récupération négligeable de sable [52]. De plus, cette technique ne nécessite aucun composé chimique autre que l'eau, peut élutrier plusieurs centaines de grammes de sédiments à la fois et permet l'extraction de plastiques denses (environ $1,4\text{--}1,6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

II.3.4. Séparateur de sédiments en plastique de Munich

Le MPSS, créé par Imhof et al., en 2012, est en acier inoxydable en acier, mesure environ 175 cm sur 36 cm, et comprend un moteur pour remuer le fraction sédiment/milieu salin [53]. Le MPSS permet l'extraction de particules de plastique à partir d'échantillons volumineux (par exemple jusqu'à 6 kg par échantillon) et atteint des taux de récupération de 95,5 % [53].

Cependant, comme le MPSS a été conçu pour être utilisé avec de grandes quantités de sédiments, il est coûteux à produire et sa construction volumineuse limite son la portabilité et la possibilité de traiter de nombreuses répliques de échantillons.

II.3.5. Séparation électrostatique

La plupart des techniques de séparation utilisées ont une capacité limitée, voire nulle pour traiter des volumes d'échantillons de plusieurs kilos, ce qui peut être nécessaire certaines études. Une approche qui a retenu l'attention dans le domaine en ces dernières années, en particulier pour une utilisation avec de grands volumes d'échantillons, est le technique de séparation électrostatique. La séparation électrostatique est basée sur la différence de conductivité électrique entre différents matériaux ; les minéraux étant généralement plus conducteurs que les plastiques [54]. La plupart des études menées ont utilisé un Système de tri électrostatique Korona-Walzen-Scheider produit par Hamos KWS GmbH [54-55]. Dans l'instrument, les échantillons séchés sont exposés au système d'électrode corona où les particules se chargent dans un champ électrique à haute tension. Les particules chargées sont ensuite transportées sur un tambour métallique rotatif qui sépare les particules par la différence de leurs charges avec des débits de plusieurs tonnes par heure. En comparaison, le MPSS Le système permet également la séparation d'échantillons plus gros en un temps plus court. Cependant, le système MPSS est une méthode plutôt laborieuse par rapport au KWS [53].

II.3.6. Séparation magnétique

Une approche unique pour séparer les microplastiques en introduisant nanoparticules magnétiques à l'échantillon pour se lier aux plastiques ; Permettant ainsi pour la récupération magnétique des particules de plastique; a été présenté par Grbic et collaborateurs [56]. Les nanoparticules de fer étaient en surface modifié avec des queues d'hydrocarbures hydrophobes à l'aide de silane ; permettant les particules à se lier aux microplastiques par des interactions hydrophobes.

La séparation magnétique a ensuite été effectuée en trempant et en tourbillonnant une tige magnétique dans l'échantillon, en retirant la tige et en la rinçant avec eau déminéralisée. Des récupérations élevées ont été montrées pour les gros (>1 mm; 93 %), moyen (de 200 µm à 1 mm; 81 %) et petit (<20 µm ; 92 %) microplastiques [56]. Cette étude initiale a servi de preuve de concept prometteuse, mais des limitations telles que les particules de sol entravant l'interaction des nanoparticules de fer avec les particules de plastique encore rester.

II.3.7. Techniques de séparation basées sur le flux

Les techniques basées sur les flux telles que FFF et HDC sont de plus en plus utilisées pour

séparation des particules de plastique <1 µm. HDC est une méthode de séparation par chromatographie en phase liquide en solution combinant les avantages de la dynamique des fluides et de la chromatographie d'exclusion pour séparer les particules jusqu'à des tailles de 10 nm [57]. Plusieurs études ont montré l'utilité effective du FFF pour séparer échantillons polydispersés de micro- et nanoplastiques [58-59], et couplant l'instrument avec des détecteurs permet la séparation et la caractérisation simultanées de l'échantillon d'intérêt. AF4 appartient à la famille des FFF et fait partie des techniques les plus prometteuses pour caractériser les nanoplastiques. Brièvement, l'échantillon est introduit dans un canal muni d'une semi-perméable membrane où il est conduit de l'entrée à la sortie par un éluant.

La séparation du contenu de l'échantillon est réalisée par un liquide qui est appliquée perpendiculairement au sens d'écoulement. Le flux asymétrique conduit à la séparation des particules en fonction de leur diffusivité, qui est déterminé par sa densité, sa taille hydrodynamique et sa forme [60]. Particules submicroniques et nanométriques de 1 nm à 100 µm sont détectés et caractérisés en couplant l'AF4 à différents détecteurs (p. ex. absorption UV-Vis, fluorescence, MALS, lumière dynamique diffusion, etc.) [61-62].

Tableau II.1 : Les protocoles de digestion courants avec leurs avantages et limites.

Produit chimique	Avantages	Limitations	Adaptations
Digestion acide			
HCl	Jusqu'à 100% digestion, l'efficacité était rapporté pour les échantillons de tissus de poissons [38].	Montré à fondre ou détruire le PET et Microplastique PA fragments [38]. Signalé avoir diminution de la digestion efficacité que des enzymes telles que Protéinase K pour échantillons d'eau de mer [41].	Variante températures (25 °C–60 °C) ont été utilisés dans la littérature à optimiser la digestion efficacité [38].
H₂SO₄	Signalé à digérer matière organique présent dans les sols plus rapidement que NaOH [63].	Signalé à dommages PA particules pendant digestion [39]. Digestion inférieure efficacité que HNO ₃ et H ₂ O ₂ pour la matière organique présent dans les sols [63].	Diverses les concentrations sont utilisé dans le Littérature; dont 96% [63] et 0,2 % (pour un La réaction de Fenton en combinaison avec H ₂ O ₂ et Fe (II)) [64].

HNO₃	Signalé à digérer matière organique présent dans les sols plus rapidement que H ₂ SO ₄ , H ₂ O ₂ et NaOH [63]. Digestion supérieure efficacité que NaOH, NaClO, et H ₂ O ₂ signalés pour 69% HNO ₃ avec du tissu de poisson [38].	Décomposition de PET et PA microparticules a été rapporté [63], avec fibres PA montré être complètement détruit [65]. Fusion de PE et Microparticules de PP rapporté [38] 5 % la solution avait un 52% d'efficacité pour la digestion de tissu de poisson dans la chambre Température [38]. Montré pour causer agglomération de particules de plastique dans suspension [66].	Acide divers les concentrations sont utilisé dans le Littérature; dont 65% [63], 55 % [67] et 5% [38]. Variant températures (25 °C–60 °C) ont été utilisés dans la littérature à optimiser la digestion efficacité [38].
HClO₄/HNO₃	L'addition de HClO ₄ est signalé pour améliorer la digestion l'efficacité de résidus "gras" qui restent après mouchoir doux digestion avec HNO ₃ seul [68].	Nécessite une ébullition étapes qui amènent la température au dessus de 80 °C [69]. Potentiel décoloration de microplastiques, notamment les fibres, a été rapportée [69]. Dommages à l'AP microparticules a été signalée [70].	Non disponible
Digestion basique			
KOH	Jusqu'à 98% digestion efficacité pour les poissons tissu à 50 °C [38]. Signalé avoir peu d'impact sur particules de n'importe type de plastique quand utilisé à la chambre Température [71].	Léger décoloration de Particules de PA rapporté ci-dessus 50 °C, en plus à un léger corrosivité pour PVC microparticules [38]. Potentiel de produire sels de potassium comme un côté réactif produit [72].	Variant températures (25 °C–60 °C) ont été utilisés dans la littérature à optimiser la digestion efficacité [38].
NaOH	Signalé comme étant plus efficace que HCl pour digérer matière organique	Digestion efficacité à la chambre la température était déclaré être seulement 28% pour le poisson échantillons de	Variant températures (25-60 °C) ont été utilisés dans la littérature à optimiser l'efficacité de la

	dans l'eau de mer échantillons [41]. Produit chimique requis est relativement faible coût [70].	tissus [38]. Signalé comme étant moins efficace que des enzymes telles que Protéinase K pour digérer organique matière dans l'eau de mer échantillons [41].	digestion [38].
Digestion oxydative			
H₂O₂	Digestion efficacité jusqu'à 100% pour le poisson tissu à 60 °C [38]. Signalé à digérer matière organique présent dans les sols plus rapidement que H ₂ SO ₄ et NaOH [63].	Décoloration et dommages du PET et PA les microparticules ont été signalé, particulièrement à températures de 50 °C ou plus [38].	Peroxyde divers concentration utilisé dans le Littérature. Ce comprend 30% [63], 35 % [73] et 50% [33]. Altération températures changer la digestion efficacité du poisson tissu, avec 50 °C étant le rapporté optimale [38].
H₂O₂/Fe(II)	Signalé avoir un digestion supérieure efficacité que H ₂ O ₂ seul, KOH, et HNO ₃ pour échantillons contenant des algues, bois flotté, huile, paraffine et plumes [74].	Risque de réaction oxydative provoquant l'échantillon à trop remplir son conteneur et débit a été rapporté (Lares et al., 2018). Maximum digestion l'efficacité de approximativement 70% signalés pour échantillons contenant diverses matières organiques [74].	Divers températures utilisé dans le Littérature. Ce comprend 75 °C (Rose et Webber, 2019) et 50°C [74].
NaClO	Une digestion supérieure efficacité que NaOH pour le poisson tissu à la chambre la température était rapporté [38].	Maximum digestion efficacité de 82% pour les tissus de poisson était rapporté [38].	Variante températures (25 °C–60 °C) ont été utilisés dans la littérature à optimiser la digestion efficacité [38].
K₂S₂O₈/NaOH	Signalé avoir pas d'effets indésirables sur les	Du plastique particules de moins matériel commun types, tels que	Non disponible.

	microparticules composé de PE, PA, PP et PS [70]. Relativement à bas prix produits chimiques requis, en en plus d'un court (24h) digestion période de temps [70].	acétate de cellulose et polyuréthane, se sont révélés être dégradé par ce protocole de digestion [70].	
Digestion enzymatique			
Protéinase-K	Aucun impact visible sur la taille, la couleur, ou forme de PE, PVC, PS et PA les microplastiques étaient rapporté [41].	Dur, chitineux structures trouvées rester après la digestion du krill échantillons [75].	Jumelage avec ultrasons (diminue digestion efficacité) [41].
Trypsine	Coût inférieur à Protéinase-K [42]. Les résultats obtenus après un bref 30 minutes de digestion point final [42]. Aucun impact visible sur la taille, la couleur, ou forme de PE, PVC, PS, PP, et PA les microplastiques étaient signalé [42].	Seulement 88 % digestion efficacité au mieux a été signalé pour mou de moules tissu [42]. Inefficace contre sable et coquillage pièces [42].	Les tentatives faites à variant concentrations, avec les meilleurs résultats à 0,3125 % d'enzymes Solution [42].
Cellulase	Coût inférieur à Protéinase-K [42]. Les résultats obtenus après un bref 30 minutes de digestion point final [42].	12 % de moins digestion efficacité que trypsine pour mou de moules tissus ([42].	Les tentatives faites à variant concentrations, avec les meilleurs résultats à 0,3125 % d'enzymes Solution ([42].
Papaïne	Coût inférieur à Protéinase-K [42]. Les résultats obtenus après un bref 30 minutes de digestion point final [42].	16 % de moins digestion efficacité que trypsine pour mou de moules tissus [42].	Les tentatives faites à variant concentrations, avec les meilleurs résultats à 0,3125 % d'enzymes Solution [42].

Pepsine/HCl	Pas d'effets indésirables sur les microparticules composé de PE, PA, PP et PS [70]. La digestion nécessite seulement 2 h à 37 °C [70].	La digestion était déclaré être inefficace pour décomposition tissus de poisson [70, 76]. Nécessite très peu pH (~1,5) [76].	Divers commercialement pepsine disponible les produits étaient testé [76].
Corolle	Jusqu'à 100% digestion Efficacité rapporté pour tissu de moules [44]. Une digestion de 12h période était suffisant pour tissu de moules retrait [44]. Actif à un pH allant de 6 à 9, permettant ainsi de digestion dans l'eau sans besoin de solutions tampons [44].	Taux de récupération pour PET, PA, PVC et Particules de PE dans les tissus des moules sont un peu plus bas que NaOH [44].	Des tentatives ont été fabriqué avec enzyme variable dilutions, avec 0,5 ml d'enzyme dans 100 ml d'eau déclaré être optimale [44].
FDS, Bioenzyme F (lipase), Bioenzyme SE (protéase et amylase), et H₂O₂	Permet la ciblé dégradation de matériaux signalés persister après autre digestion protocoles, particulièrement quand chitinase et la cellulase sont utilisé [45].	Nécessite plusieurs étapes a effectué pour différent températures (70 °C, 40 °C [46] ou 70 °C, 50 °C, 37 °C [45] et les pH (5.7, neutre) C [45] 120 à 252 °C [45-46] heures nécessaires pour complétez le processus de digestion.	Utilisé dans combinaison avec ZnCl ₂ [46] ou chitinase et la cellulase [45], améliorer digestion efficacités.
Méthodes mécaniques			
Ultrasons	Ultrasons pulsés dans l'eau était déclaré être plus efficace plus de 10 % de KOH pour l'élimination des graisses et protéines, et n'a pas produit sel de potassium sous-produits [72].	Diminue la digestion l'efficacité de des enzymes telles que Protéïnase K [41]. Utilisant ultrasons pour échantillons dans NaOH était autant ou moins efficace à digérer organique matière dans l'eau de mer que NaOH seul [41].	Utilisé pour les échantillons dans l'eau [72] ou dans tandem avec produits chimiques et des enzymes telles que Protéïnase K et NaOH [41].

II.4. Conclusion

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

Références Bibliographiques

- [1] Dris, R., J. Gasperi, M. Saad, C. Mirande, and B. Tassin, 2016: Synthetic fibers in atmospheric fallout: A source of microplastics in the environment? *Marine Pollution Bulletin*, 104, 290–293, doi:10.1016/j.marpolbul.2016.01.006.
- [2] Dris, R., J. Gasperi, C. Mirande, C. Mandin, M. Guerrouache, V. Langlois, and B. Tassin, 2017: A first overview of textile fibers, including microplastics, in indoor and outdoor environments. *Environmental Pollution*, 221, 453, doi:10.1016/j.envpol.2016.12.013.
- [3] Cai, L., J. Wang, J. Peng, Z. Tan, Z. Zhan, X. Tan, and Q. Chen, 2017: Characteristic of microplastics in the atmospheric fallout from Dongguan city, China: Preliminary research and first evidence. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 24928–24935, doi:10.1007/s11356-017-0116-x.
- [4] Dehghani, S., F. Moore, and R. Akhbarizadeh, 2017: Microplastic pollution in deposited urban dust, Tehran metropolis, Iran. *Environ Sci Pollut Res*, 1–12, doi:10.1007/s11356-017-9674-1.
- [5] Dris, R., J. Gasperi, V. Rocher, M. Saad, N. Renault, and B. Tassin, 2015: Microplastic contamination in an urban area: A case study in Greater Paris. *Environmental Chemistry*, 12, 592, doi:10.1071/EN14167.
- [6] Kang, J.-H., O. Y. Kwon, K.-W. Lee, Y. K. Song, and W. J. Shim, 2015: Marine neustonic microplastics around the southeastern coast of Korea. *Marine Pollution Bulletin*, 96, 304–312, doi:10.1016/j.marpolbul.2015.04.054.
- [7] Song, Y. K., S. H. Hong, M. Jang, J.-H. Kang, O. Y. Kwon, G. M. Han, and W. J. Shim, 2014: Large Accumulation of Micro-sized Synthetic Polymer Particles in the Sea Surface Microlayer. *Environ. Sci. Technol.*, 48, 9014–9021, doi:10.1021/es501757s.
- [8] Thompson, R. C., Y. Olsen, R. P Mitchell, A. Davis, S. Rowland, A. W G John, D.F. Mcgonigle, and A. Russell, 2004: Lost at Sea: Where Is All the Plastic? *Science*, 304, 838–838, doi:10.1126/science.1094559.
- [9] Doyle, M. J., W. Watson, N. M. Bowlin, and S. B. Sheavly, 2011: Plastic particles in coastal pelagic ecosystems of the Northeast Pacific ocean. *Mar. Environ. Res.*, 71, 41–52, doi:10.1016/j.marenvres.2010.10.001.
- [10] Norén, F., 2007: Small plastic particles in Coastal Swedish waters.
- [11] Goldstein, M. C., M. Rosenberg, and L. Cheng, 2012: Increased oceanic microplastic debris enhances oviposition in an endemic pelagic insect. *Biology letters*, 8, 817–820.
- [12] Carpenter, E. J., S. J. Anderson, G. R. Harvey, H. P. Miklas, and B. B. Peck, 1972: Polystyrene Spherules in Coastal Waters. *Science*, 178, 749–750, doi:10.1126/science.178.4062.749.
- [13] Lattin, G., C. Moore, A. Zellers, S. Moore, and S. Weisberg, 2004: A comparison of neustonic plastic and zooplankton at different depths near the southern California shore. *Marine Pollution Bulletin*, 49, 291–294, doi:10.1016/j.marpolbul.2004.01.020.
- [14] Moore, C. J., S. L. Moore, S. B. Weisberg, G. L. Lattin, and A. F. Zellers, 2002: A comparison of neustonic plastic and zooplankton abundance in southern California's coastal waters. *Marine Pollution Bulletin*, 44, 1035–1038.
- [15] Moore, C., G. Lattin, and A. Zellers, 2005: Density of plastic particles found in zooplankton trawls from coastal waters of California to the North Pacific Central Gyre. The plastic debris rivers to sea conference, Redondo Beach, California, USA.
- [16] Moore, C. J., S. L. Moore, M. K. Leecaster, and S. B. Weisberg, 2001: A Comparison of Plastic and Plankton in the North Pacific Central Gyre. *Marine Pollution Bulletin*, 42, 1297–1300, doi:10.1016/S0025-326X(01)00114-X.
- [17] Ng, K. L., and J. P. Obbard, 2006: Prevalence of microplastics in Singapore's coastal marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 52, 761–767, doi:10.1016/j.marpolbul.2005.11.017.

- [18] Carpenter, E. J., and K. L. Smith, 1972: Plastics on the Sargasso Sea Surface. *Science*, 175, 1240–1241, doi:10.1126/science.175.4027.1240.
- [19] Hidalgo-Ruz, V., L. Gutow, R. C. Thompson, and M. Thiel 2012: Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Methods Used for Identification and Quantification. *Environ. Sci. Technol.*, 46, 3060–3075, doi:10.1021/es2031505.
- [20] Löder, M. G. J., and G. Gerdt, 2015: Methodology Used for the Detection and Identification of Microplastics—A Critical Appraisal. *Marine Anthropogenic Litter*, M. Bergmann, L. Gutow, and M. Klages, Eds., Springer International Publishing, 201–227.
- [21] Song, Y.K., S.H. Hong, M. Jang, G.M. Han, and W.J Shim, 2015: Occurrence and Distribution of Microplastics in the Sea Surface Microlayer in Jinhae Bay, South Korea. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 69, 279–287, doi:10.1007/s00244-015-0209-9.
- [22] Liedermann, M., P. Gmeiner, S. Pessenlehner, M. Haimann, P. Hohenblum, and H. Habersack, 2018: A Methodology for Measuring Microplastic Transport in Large or Medium Rivers. *Water*, 10, 414, doi:10.3390/w10040414.
- [23] Lenz, R., and M. Labrenz, 2018: Small Microplastic Sampling in Water: Development of an Encapsulated Filtration Device. *Water*, 10, 1055, doi:10.3390/w10081055.
- [24] de Lucia, G. and Coauthors, 2018: Sea Water Contamination in the Vicinity of the Italian Minor Islands Caused by Microplastic Pollution. *Water*, 10, 1108, doi:10.3390/w10081108.
- [25] Reisser, J. and Coauthors, 2015: The vertical distribution of buoyant plastics at sea: An observational study in the North Atlantic Gyre. *Biogeosciences*, 12, 1249–1256, doi:10.5194/bg-12-1249-2015.
- [26] Kooi, M. and Coauthors, 2016: The effect of particle properties on the depth profile of buoyant plastics in the ocean. *Scientific Reports*, 6, doi:10.1038/srep33882.
- [27] Desforges, J.-P. W., M. Galbraith, N. Dangerfield, and P. S. Ross, 2014: Widespread distribution of microplastics in subsurface seawater in the NE Pacific Ocean. *Marine Pollution Bulletin*, 79, 94–99, doi:10.1016/j.marpolbul.2013.12.035.
- [28] Lusher, A. L., A. Burke, I. O’Connor, and R. Officer, 2014: Microplastic pollution in the Northeast Atlantic Ocean: Validated and opportunistic sampling. *Marine Pollution Bulletin*, 88, 325–333, doi:10.1016/j.marpolbul.2014.08.023.
- [29] Lusher, A.L., V. Tirelli, I. O’Connor and R. Officer, 2015: Microplastics in Arctic polar waters: The first reported values of particles in surface and sub-surface samples. *Scientific Reports*, 5, 14947, doi:10.1038/srep14947.
- [30] Rodrigues, M., N. Abrantes, F. Gonçalves, H. Nogueira, J. Marques, and A. Gonçalves, 2018: Spatial and temporal distribution of microplastics in water and sediments of a freshwater system (Antuã River, Portugal). *Science of The Total Environment*, 633, 1549–1559, doi:10.1016/j.scitotenv.2018.03.233.
- [31] Bagaev, A., L. Khatmullina, and I. Chubarenko, 2018: Anthropogenic microlitter in the Baltic Sea water column. *Marine Pollution Bulletin*, 129, 918–923, doi:10.1016/j.marpolbul.2017.10.049.
- [32] Dai, Z., H. Zhang, Q. Zhou, Y. Tian, T. Chen, C. Tu, C. Fu, and Y. Luo, 2018: Occurrence of microplastics in the water column and sediment in an inland sea affected by intensive anthropogenic activities. *Environmental Pollution*, doi:10.1016/j.envpol.2018.07.131.
- [33] Tamminga, M., E. Hengstmann, and E. K. Fischer, 2018: Microplastic analysis in the South Funen Archipelago, Baltic Sea, implementing manta trawling and bulk sampling. *Marine Pollution Bulletin*, 128, 601–608, doi:10.1016/j.marpolbul.2018.01.066.
- [34] Faure, F., C. Demars, O. Wieser, M. Kunz, and L. F. de Alencastro, 2015a: Plastic pollution in Swiss surface waters: Nature and concentrations, interaction with pollutants. *Environ. Chem.*, 12, 582–591.

- [35] Mohamed Nor, N. H., and J. P. Obbard, 2014: Microplastics in Singapore's coastal mangrove ecosystems. *Marine Pollution Bulletin*, 79, 278–283, doi:10.1016/j.marpolbul.2013.11.025.
- [36] Zobkov, M., and E. Esiukova, 2016: Microplastics in Baltic bottom sediments: Quantification procedures and first results. *Marine Pollution Bulletin*, doi:10.1016/j.marpolbul.2016.10.060.
- [37] Fischer, V., N. O. Elsner, N. Brenke, E. Schwabe, and A. Brandt, 2015: Plastic pollution of the Kuril–Kamchatka Trench area (NW pacific). *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 111, 399–405, doi:10.1016/j.dsr2.2014.08.012.
- [38] Karami, A., A. Golieskardi, C. K. Choo, N. Romano, Y. B. Ho, and B. Salamatinia, 2017: A high-performance protocol for extraction of microplastics in fish. *Science of The Total Environment*, 578, 485–494, doi:10.1016/j.scitotenv.2016.10.213.
- [39] Waddell, E.N., 2018. Development and Use of a Tissue-Destruction Method to Extract Microplastics in Blue Crabs (*Callinectes sapidus*). Texas A&M University-Corpus Christi.
- [40] Kühn, S., van Werven, B., van Oyen, A., Meijboom, A., Bravo Rebolledo, E.L., van Franeker, J.A., 2017. The use of potassium hydroxide (KOH) solution as a suitable approach to isolate plastics ingested by marine organisms. *Mar. Pollut. Bull.* 115, 86–90.
- [41] Cole, M., Webb, H., Lindeque, P.K., Fileman, E.S., Halsband, C., Galloway, T.S., 2014. Isolation of microplastics in biota-rich seawater samples and marine organisms. *Sci. Rep.* 4, 4528.
- [42] Courtene-Jones, W., Quinn, B., Murphy, F., Gary, S.F., Narayanaswamy, B.E., 2017. Optimisation of enzymatic digestion and validation of specimen preservation methods for the analysis of ingested microplastics. *Anal. Methods* 9, 1437–1445.
- [43] Löder, M.G.J., Imhof, H.K., Ladehoff, M., Löschel, L.A., Lorenz, C., Mintenig, S., Piehl, S., Primpke, S., Schrank, I., Laforsch, C., Gerdt, G., 2017. Enzymatic purification of microplastics in environmental samples. *Environ. Sci. Technol.* 51, 14283–14292.
- [44] Catarino, A.I., Thompson, R., Sanderson, W., Henry, T.B., 2017. Development and optimization of a standard method for extraction of microplastics in mussels by enzyme digestion of soft tissues. *Environ. Toxicol. Chem.* 36, 947–951.
- [45] Mani, T., Hauk, A., Walter, U., Burkhardt-Holm, P., 2015. Microplastics profile along the rhine river. *Sci. Rep.* 5, 17988.
- [46] Dris, R., Gasperi, J., Rocher, V., Tassin, B., 2018. Synthetic and non-synthetic anthropogenic fibers in a river under the impact of Paris Megacity: sampling methodological aspects and flux estimations. *Sci. Total Environ.* 618, 157–164.
- [47] Herrera, A., Garrido-Amador, P., Martínez, I., Samper, M.D., López-Martínez, J., Gómez, M., Packard, T.T., 2018. Novel methodology to isolate microplastics from vegetal-rich samples. *Mar. Pollut. Bull.* 129, 61–69.
- [48] Corcoran, P.L., Biesinger, M.C., Grifi, M., 2009. Plastics and beaches: a degrading relationship. *Mar. Pollut. Bull.* 58, 80–84.
- [49] Jaafar, N., Musa, S.M., Azfaralariff, A., Mohamed, M., Yusoff, A.H., Lazim, A.M., 2020. Improving the efficiency of post-digestion method in extracting microplastics from gastrointestinal tract and gills of fish. *Chemosphere* 260, 127649.
- [50] Dekiff, J.H., Remy, D., Klasmeier, J., Fries, E., 2014. Occurrence and spatial distribution of microplastics in sediments from Norderney. *Environ. Pollut.* 186, 248–256.
- [51] Claessens, M., Van Cauwenberghe, L., Vandegehuchte, M.B., Janssen, C.R., 2013. New techniques for the detection of microplastics in sediments and field collected organisms. *Mar. Pollut. Bull.* 70, 227–233.
- [52] Kedzierski, M., Lechat, B., Sire, O., Le Maguer, G., Le Tilly, V., Bruzard, S., 2020. Microplastic contamination of packaged meat: occurrence and associated risks. *Food Packaging and Shelf Life* 24, 100489.

- [53] Imhof, H.K., Schmid, J., Niessner, R., Ivleva, N.P., Laforsch, C., 2012. A novel, highly efficient method for the separation and quantification of plastic particles in sediments of aquatic environments. *Limnol Oceanogr. Methods* 10, 524–537.
- [54] Enders, K., Tagg, A.S., Labrenz, M., 2020. Evaluation of electrostatic separation of microplastics from mineral-rich environmental samples. *Front. Environ. Sci.* 8.
- [55] Felsing, S., Kochleus, C., Buchinger, S., Brennholt, N., Stock, F., Reifferscheid, G., 2018. A new approach in separating microplastics from environmental samples based on their electrostatic behavior. *Environ. Pollut.* 234, 20–28.
- [56] Grbic, J., Nguyen, B., Guo, E., You, J.B., Sinton, D., Rochman, C.M., 2019. Magnetic extraction of microplastics from environmental samples. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 6, 68–72.
- [57] Lespes, G., Gigault, J., 2011. Hyphenated analytical techniques for multidimensional characterisation of submicron particles: a review. *Anal. Chim. Acta* 692, 26–41.
- [58] 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.
- [59] Mintenig, S.M., B auerlein, P.S., Koelmans, A.A., Dekker, S.C., van Wezel, A.P., 2018. Closing the gap between small and smaller: towards a framework to analyse nano- and microplastics in aqueous environmental samples. *Environ. Sci.: Nano* 5, 1640–1649.
- [60] Wagner, M., Holzschuh, S., Traeger, A., Fahr, A., Schubert, U.S., 2014. Asymmetric flow field-flow fractionation in the field of nanomedicine. *Anal. Chem.* 86, 5201–5210.
- [61] Baalousha, M., Stolpe, B., Lead, J.R., 2011. Flow field-flow fractionation for the analysis and characterization of natural colloids and manufactured nanoparticles in environmental systems: a critical review. *J. Chromatogr. A* 1218, 4078–4103.
- [62] Bednar, A.J., Poda, A.R., Mitrano, D.M., Kennedy, A.J., Gray, E.P., Ranville, J.F., Hayes, C.A., Crocker, F.H., Steevens, J.A., 2013. Comparison of on-line detectors for field flow fractionation analysis of nanomaterials. *Talanta* 104, 140–148.
- [63] Scheurer, M., Bigalke, M., 2018. Microplastics in Swiss floodplain soils. *Environ. Sci. Technol.* 52, 3591–3598.
- [64] Pimpke, S., Christiansen, S.H., Cowger, W., De Frond, H., Deshpande, A., Fischer, M., Holland, E., Meyns, M., O’Donnell, B.A., Ossmann, B., 2020a. Critical assessment of analytical methods for the harmonized and cost efficient analysis of microplastics. *Appl. Spectrosc.* 74, 1012–1047.
- [65] Van Cauwenberghe, L., Janssen, C.R., 2014. Microplastics in bivalves cultured for human consumption. *Environ. Pollut.* 193, 65–70.
- [66] Correia, M., Loeschner, K., 2018. Detection of nanoplastics in food by asymmetric flow field-flow fractionation coupled to multi-angle light scattering: possibilities, challenges and analytical limitations. *Anal. Bioanal. Chem.* 410, 5603–5615.
- [67] Nel, H.A., Dalu, T., Wasserman, R.J., 2018. Sinks and sources: assessing microplastic abundance in river sediment and deposit feeders in an Austral temperate urban river system. *Sci. Total Environ.* 612, 950–956.
- [68] De Witte, B., Devriese, L., Bekaert, K., Hoffman, S., Vandermeersch, G., Cooreman, K., Robbens, J., 2014. Quality assessment of the blue mussel (*Mytilus edulis*): comparison between commercial and wild types. *Mar. Pollut. Bull.* 85, 146–155.
- [69] Devriese, L.I., van der Meulen, M.D., Maes, T., Bekaert, K., Paul-Pont, I., Fr ere, L., Robbens, J., Vethaak, A.D., 2015. Microplastic contamination in brown shrimp (*Crangon crangon*, Linnaeus 1758) from coastal waters of the southern North sea and channel area. *Mar. Pollut. Bull.* 98, 179–187.

- [70] Dehaut, A., Cassone, A.-L., Frère, L., Hermabessiere, L., Himber, C., Rinnert, E., Rivière, G., Lambert, C., Soudant, P., Huvet, A., Duflos, G., Paul-Pont, I., 2016. Microplastics in seafood: benchmark protocol for their extraction and characterization. *Environ. Pollut.* 215, 223–233.
- [71] Kühn, S., van Werven, B., van Oyen, A., Meijboom, A., Bravo Rebolledo, E.L., van Franeker, J.A., 2017. The use of potassium hydroxide (KOH) solution as a suitable approach to isolate plastics ingested by marine organisms. *Mar. Pollut. Bull.* 115, 86–90.
- [72] Wagner, J., Wang, Z.-M., Ghosal, S., Rochman, C., Gassel, M., Wall, S., 2017. Novel method for the extraction and identification of microplastics in ocean trawl and fish gut matrices. *Anal. Methods* 9, 1479–1490.
- [73] Güven, O., Gökdağ, K., Jovanović, B., Kıdeys, A.E., 2017. Microplastic litter composition of the Turkish territorial waters of the Mediterranean Sea, and its occurrence in the gastrointestinal tract of fish. *Environ. Pollut.* 223, 286–294.
- [74] Prata, J.C., da Costa, J.P., Girão, A.V., Lopes, I., Duarte, A.C., Rocha-Santos, T., 2019. Identifying a quick and efficient method of removing organic matter without damaging microplastic samples. *Sci. Total Environ.* 686, 131–139.
- [75] Dawson, A.L., Kawaguchi, S., King, C.K., Townsend, K.A., King, R., Huston, W.M., Bengtson Nash, S.M., 2018. Turning microplastics into nanoplastics through digestive fragmentation by Antarctic krill. *Nat. Commun.* 9, 1001.
- [76] Llarena-Reino, M., Piñeiro, C., Antonio, J., Outerño, L., Vello, C., González, A.F., Pascual, S., 2013. Optimization of the pepsin digestion method for anisakids inspection in the fishing industry. *Vet. Parasitol.* 191, 276–283.

Chapitre III
Techniques de détection des
microplastiques dans les matrices
environnementales

III.1. Introduction

À ce jour, plusieurs techniques ont été utilisées dans le but d'obtenir informations sur les propriétés physico-chimiques des particules de plastique (**Tableau III.1**), et bien que beaucoup soient viables pour la détection, la caractérisation et même la quantification des particules de plastique, il existe souvent de multiples limitations ; allant de la taille des particules ou des limites de concentration à l'interférence potentielle d'autres matières organiques présentes dans l'échantillon d'intérêt (**Tableau III.2**); qu'il faut prendre en compte avant l'analyse. Ces limitations sont souvent particulièrement importantes pour les échantillons susceptibles de contenir des particules submicroniques et nanoplastiques en raison de leur petite taille, une forte hétérogénéité, de faibles concentrations environnementales estimées (de micro- à nanogrammes) [1] et la présence d'additifs, de biofilms ou de produits chimiques adsorbés qui peuvent avoir un impact sur la stabilité colloïdale des particules ou interférer avec l'empreinte chimique. Ainsi, il est nécessaire d'optimiser la préparation des échantillons et la conception expérimentale de sorte que les techniques utilisées donnent des données qui donnent une image complète des propriétés des particules étudiées.

Tableau III.1: Différentes techniques utilisées pour obtenir des informations sur les différentes propriétés des particules.

Propriété	Techniques
Taille	AFM, SEM, TEM, pinces optiques couplées à Raman, DLS, DDLS, Dissection et Stéréo Microscopie, RMN, NTA, TDA, AFM-IR, MALDI-ToF-MS, Microscopie diascopique, Fond noir Microscopie, Imagerie hyperspectrale, AF4-MALS, Électrochimie à impact de particules, SP-ICP-MS, Imagerie ToF-SIMS
Distribution de taille	SEM, TEM, dissection et microscopie stéréo, diascopique microscopie, microscopie à fond noir, NTA, TDA, AFM, AFM-IR, AF4-MALS, SP-ICP-MS
Forme	AFM, SEM, TEM, microscopie diascopique, dissection et stéréo Microscopie, Microscopie à fluorescence, AFM-IR, Hyperspectral Imagerie, microscopie à fond noir
Caractéristiques de surface de visualisation 3D	Microscopie à fluorescence, AFM, AFM-IR, SEM, AFM, AFM-IR
Empreinte chimique	EDS/EDX, FTIR, Raman, SERS, pinces optiques couplées à Raman, XPS, RMN, AFM-IR, Imagerie hyperspectrale, Pyr-GCMS, TED-GCMS, MALDI-ToF-MS, SP-ICP-MS, ToF-SIMS
Stabilité Colloïdale	DLS, DDLS
Concentration	NTA, TDA, SP-ICP-M
Masse Quantification	DSC, Pyr-GC-MS

III.2. Analyse des particules avec les techniques spectroscopiques

Les techniques spectroscopiques sont parmi les plus utilisées au sein de le domaine des micro- et nanoplastiques; avec leur polyvalence étant faite évident à travers leur application dans des expériences avec des objectifs allant de l'identification de particules de plastique dans des échantillons environnementaux [2-4] à des échantillons d'aliments et de boissons [5-6] à des échantillons de selles humaines [7]. De plus, des techniques spectroscopiques telles que Raman et FTIR peuvent être combinées avec la microscopie pour fournir des informations à la fois sur l'empreinte chimique de l'échantillon et sur ses propriétés physiques telles que la taille et la forme [5, 8-9]. Cependant, plusieurs facteurs doivent être pris en compte pour s'assurer que l'analyse des échantillons est optimisée et que des données fiables peuvent être obtenues ; avec des limitations clés, y compris des restrictions pour la taille des particules et la nécessité de s'assurer que les solvants ou les matériaux de support (par exemple, les filtres ou les porte-échantillons) n'ont pas de signaux qui se chevauchent avec l'échantillon de intérêts (**Tableau III.2**).

III.2.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

FTIR est une technique de spectroscopie vibrationnelle qui irradie l'échantillon d'intérêt avec un rayonnement électromagnétique dans le spectre infrarouge (c'est-à-dire des longueurs d'onde typiquement comprises entre 400 et 4000 cm^{-1}) afin d'obtenir des informations sur sa structure chimique. Les variantes incluent l'ATRFTIR, qui est principalement utilisé pour les grosses particules triées à la main en raison de sa vitesse de mesure plus rapide et de l'exigence d'un contact de l'échantillon avec un cristal de mesure [3], et le micro-FTIR, qui est souvent utilisé pour des échantillons de microparticules plus petites [10] où des mesures plus lentes sont effectuées en combinaison avec un microscope optique pour obtenir des informations sur les caractéristiques chimiques et physiques des particules avec moins de manipulations préalables à l'analyse. Quel que soit le type de FTIR utilisé, il est courant de comparer les spectres d'échantillons obtenus avec des bibliothèques de référence connues pour valider leur composition. Les correspondances entre l'échantillon d'intérêt et les spectres du matériau de référence ne sont souvent acceptées comme valides que si l'intervalle de confiance est $> 70\%$ [11].

Bien qu'il soit possible de détecter directement le signal chimique des particules de plastique dans les échantillons contenant d'autres matières organiques ou inorganiques, quelques limitations clés pour de telles applications doivent être prises en compte (**Tableau II.2**) ; la plus importante étant

que la taille des particules doit dépasser 10 μm pour obtenir des mesures précises [9]. De plus, la technique peut être très sensible à l'eau et à d'autres matières organiques qui se sont adsorbées à la surface des particules de plastique et le substrat sur lequel se trouvent les particules doit être transparent aux infrarouges (par exemple, le silicium [12] ou l'aluminium oxyde [13] filtres). Ces limites peuvent souvent être surmontées en tenant compte du protocole de préparation d'échantillon utilisé avant d'obtenir des mesures FTIR ; avec des recommandations spécifiques comprenant la purification des échantillons par filtration, séparation par densité et/ou digestions chimiques (Sect. 2) et des étapes de pré-séchage dans un four ou un dessiccateur pour éliminer l'excès d'eau.

Pour les échantillons qui ont subi une préparation appropriée, le FTIR est une technique précieuse pour la détection et la caractérisation des particules de plastique $> 10 \mu\text{m}$, et fournit une méthode fiable pour distinguer différents types de plastiques grâce à la comparaison des emplacements des pics clés dans les spectres obtenus (**Figure III.1**). Il a été rapporté que FTIR est également bien adapté pour des caractérisations légèrement plus complexes. Une étude publiée par Julienne et al., En 2019, a cité l'utilisation du micro-FTIR pour quantifier l'altération des microparticules de PE grâce à la comparaison de trois indices distincts basés sur le déplacement des intensités maximales à la suite à l'altération de groupes chimiques clés ; un carbonyle (C=O), un indice hydroxyle (O-H) et un vinyle (C=C) indice [14]. Une différenciation similaire a également été signalée comme étant possible pour les spectres de PP et PS altérés [15] et les particules de PET dégradées par l'environnement [16].

III.2.2. Spectroscopie Raman

Comme FTIR, Raman est une technique de spectroscopie vibrationnelle. Cependant, en spectroscopie Raman, l'échantillon d'intérêt est irradié avec un laser monochromatique d'une longueur d'onde prédéfinie [10] au lieu d'un rayonnement électromagnétique dans le spectre infrarouge. Ainsi, alors que les spectroscopies FTIR et Raman fournissent des spectres contenant des pics clés spécifiques à la composition chimique d'un matériau, les deux techniques dépendent de phénomènes physiques différents et doivent être considérées comme complémentaires.

Les mesures Raman sont fréquemment effectuées à l'aide d'un microscope confocal, et sont signalés comme viables pour une utilisation avec des particules de plastique jusqu'à 1 μm de taille ; avec des régions clés dans les spectres obtenus pour les échantillons de plastique analysés, y compris les vibrations d'étirement des groupes CH/CH₂/CH₃ présents de 2780 à 2980 cm^{-1} et la

flexion aromatique vibrations présentes de 1580 à 1640 cm^{-1} (Fig. 2) [9]. Les images des échantillons obtenus permettent de visualiser simultanément surveillance de multiples propriétés physico-chimiques (taille, forme, composition chimique), mais souvent, obtenir le nombre de particules représentatives nécessaires pour mener à bien une étude prend du temps, et seuls les microplastiques ($>1 \mu\text{m}$) [9] peuvent être analysés. De plus, les échantillons peuvent nécessiter un prétraitement pour minimiser l'interférence de contaminants organiques ou inorganiques supplémentaires sur la surface des particules, l'eau, les molécules fluorescentes et/ou le substrat sur lequel les échantillons sont déposés avant l'analyse (**Tableau II.2**) et les spectres des échantillons doivent souvent être comparés aux spectres de référence pour garantir de véritables correspondances de signal avec de bons intervalles de confiance (par exemple 70 % ou plus [17]). Diverses études ont rapporté l'utilisation de la spectroscopie Raman pour confirmer la présence de particules de plastique dans des échantillons ayant subi des étapes de prétraitement (par exemple, la détection de particules de plastique présentes dans des échantillons de poisson digérés chimiquement [10], tableau les sels [5] et les boues des stations d'épuration [18-19]). De plus, l'introduction de techniques hybrides Raman, telles que TERS [20] et Raman couplées à SEM [21], offrent un potentiel d'optimisation du système et une résolution accrue lors de l'analyse des échantillons.

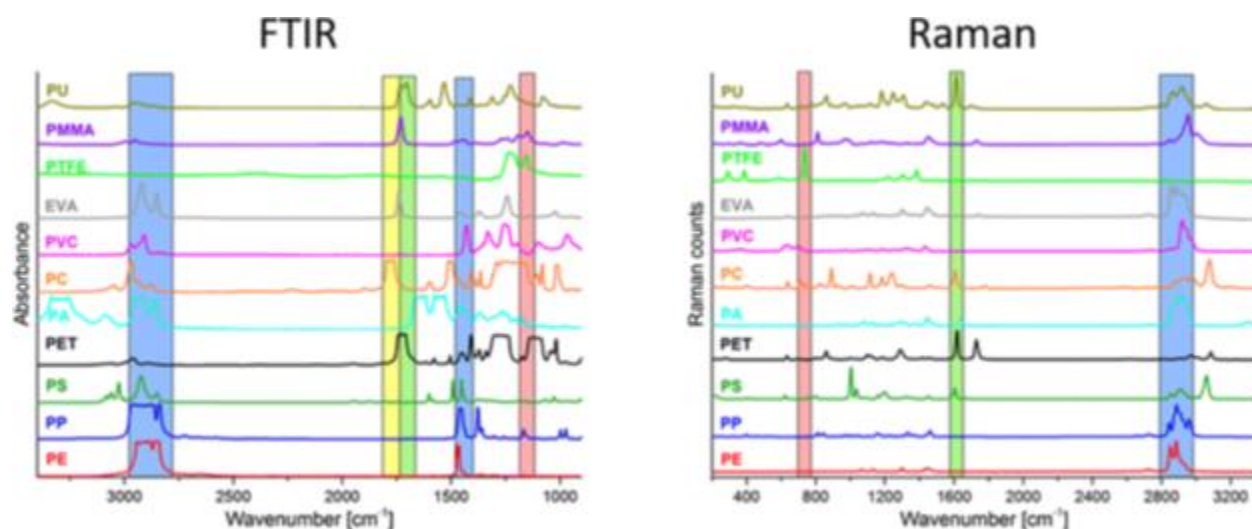


Figure II.1 : Comparaison des spectres de référence FTIR (à gauche) et Raman (à droite) collectés pour les plastiques courants. Pour FTIR, la région bleue contient des pics clés utilisés pour identifier PE, PP, (PS), PA, (PVC) et EVA tandis que les régions jaunes et vertes sont pertinentes pour l'identification du PC, du PET, d'autres polyesters aliphatiques et acryliques, et de l'EVA et la région rouge est utilisé pour l'identification du PTFE. Pour Raman, la région rouge contient des pics clés pertinents pour l'identification du PTFE tandis que la région verte est pertinente pour

l'identification du PS, PET, PC et PU et la région bleue est pertinente pour PE, PP, PA, PVC, EVA, PMMA et PU.

III.2.3. Techniques basées sur les rayons X

Quelques autres techniques impliquent l'utilisation de rayons X pour identifier l'empreinte chimique des micro-, submicroniques et nanoplastiques contenus dans un échantillon d'intérêt. Certaines des techniques les plus largement disponibles sont XPS et EDX/EDS. Lorsque le faisceau d'électrons incident interagit avec l'échantillon, diffusion inélastique; impliquant l'impact d'un électron incident avec un électron orbital dans l'échantillon avec une énergie suffisante pour éjecter l'électron orbital [22]; peut se produire. XPS et EDX/EDS détectent la composition chimique d'un matériau grâce à la surveillance de différents effets ; avec XPS collectant les photoélectrons générés à la suite d'une diffusion inélastique tandis que EDX/EDS détecte les rayons X en décomposition générés à la suite de la relaxation de l'échantillon [23]. La capacité du faisceau incident à interagir avec l'échantillon d'une manière pertinente pour les études EDX/EDS ou XPS dépend du numéro atomique de l'atome à portée de main, un numéro atomique plus élevé signifiant que la probabilité de générer un signal utile est plus grande [24]. Il s'agit d'une limitation clé pour l'étude des échantillons de micro- et nanoplastiques car ils sont généralement composés de faible des éléments de numéro atomique tels que le carbone, l'hydrogène, l'azote ou l'oxygène [6, 25].

Les signaux XPS de PA et PET purs en laboratoire ont été comparés aux signaux générés par les micro- et nanoparticules du sachet de thé infusé échantillons ; l'analyse a permis d'identifier les matériaux en surveillant les photoémissions de carbone, d'oxygène et d'azote [6]. La comparaison entre l'échantillon et le polymère pur de laboratoire a permis à Hernandez et al. pour tirer la conclusion que les signaux XPS observés des particules micro, submicroniques et nanométriques ont été générés par PA et PET [6].

D'autres expériences menées par Elaboudi et al. se sont concentrés sur l'utilisation de XPS pour identifier la dégradation chimique des micro- et nanoplastiques en se concentrant sur le pic de la famille du carbone, situé à des énergies de liaison allant de 280 à 294 eV [25]. Cependant, la technique nécessite un environnement sous vide poussé et la profondeur d'analyse est limitée à la gamme nanométrique [26] en raison de la capacité limitée des particules photoélectriques à s'échapper de l'échantillon.

EDX/EDS fournit des informations quantitatives sur les éléments présents dans un échantillon, avec la possibilité de détecter des signaux provenant d'éléments comprenant aussi peu que 1 % en

poids d'un échantillon (**Tableau II.2**) [27], mais il ne peut pas définir la liaison chimique. De plus, le carbone ne peut pas être quantifié avec précision en raison de contaminations dans la chambre d'échantillon et adsorbé sur la surface de l'échantillon [24]. Par conséquent, l'analyse des particules plastiques repose souvent sur l'identification d'autres éléments [28], tels que l'azote et l'oxygène [10]. De plus, l'analyse d'échantillons par cette technique nécessite la mesure initiale de composés polymères de référence purs pour l'identification de leur signal, puis la comparaison de l'intensité des différents pics dans les spectres de référence aux pics des micro- et nanoplastiques. au sein de l'échantillon [27]. Cette méthodologie scientifique a été utilisée pour étudier la présence de LDPE, HDPE, LLDPE, PVC, PC, PU, PET et d'autres composés dans des échantillons prélevés dans des environnements marins [27, 29-30].

III.2.4. Résonance magnétique nucléaire

La RMN est une technique analytique puissante qui peut être utilisée pour résoudre structures de molécules organiques, de protéines et de polymères à travers identification des groupes fonctionnels présents dans l'analyte. La théorie derrière la RMN est vaste [31], mais le travail principe est que les atomes de spin nucléaire non nul sont alignés dans un champ magnétique constant, puis un champ magnétique oscillant faible est appliqué au système. L'interaction résultante génère un signal de résonance magnétique nucléaire qui peut être détecté via un spectromètre RMN.

La RMN ^1H est très courante dans l'analyse des composés organiques en raison de l'abondance d'isotopes dans la nature et des molécules organiques ; le spin de l'hydrogène étant $I = 1/2$. Par exemple, étant donné la RMN ^1H du PS, les hydrogènes du résidu aromatique et du résidu du squelette carboné peuvent être détectés et distingués en raison de leurs déplacements chimiques différents [32].

Plusieurs utilisations de la RMN pour l'identification et la caractérisation chimique des particules polymères ont été rapportées ; principalement en tant que caractérisation complémentaire à des techniques telles que MS [33] ou FTIR [4]. Peez et al. a suggéré l'utilisation de ^1H -qNMR pour la quantification des granules de PE, des fibres de PET et des billes de PS (Fig. 3). Alors que la dissolution d'échantillons dans des solvants a entraîné la perte d'informations, les auteurs ont signalé une grande sensibilité ; avec une LOD « indépendante de la taille » comprise entre 19 et 21

$\mu\text{g mL}^{-1}$ et une LOQ comprise entre 74 et 85 mg mL^{-1} [34]. La méthode suggérée a ensuite été validée sur des échantillons environnementaux modèles [35].

DOSY-NMR a ensuite permis de calculer les rayons hydrodynamiques des nanoparticules et de spéculer sur l'origine chimique des particules et leurs schémas de dégradation [4]. Dans d'autres études, une combinaison de Pyr-GC-MS, FTIR et RMN a été utilisée pour l'identification du PC et du PE [33].

Cependant, l'application de la RMN pour la caractérisation d'échantillons dans des environnements analytiquement complexes est limitée en raison de sa sensibilité de détection plus faible, de ses temps de mesure prolongés et des étapes de prétraitement d'échantillon requises ; comme la dissolution dans des solvants deutérés ; qui entraînent une perte supplémentaire d'informations sur l'échantillon. En général, les auteurs notent que la rapidité et la rentabilité de la technique sont de grands avantages, mais reconnaissent que le prétraitement de l'échantillon est toujours un goulot d'étranglement crucial (c'est-à-dire que l'échantillon doit être détruit pour obtenir des chaînes polymères libres qui peuvent être analysés avec précision, le solvant utilisé ne doit pas avoir de signal qui chevauche le polymère d'intérêt, le protocole doit être entièrement optimisé chaque fois qu'un nouveau type de polymère doit être étudié).

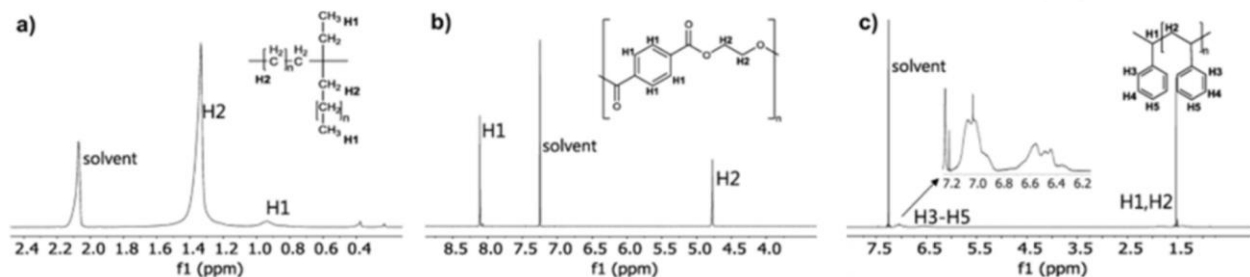


Figure II.2 : Spectre de référence RMN collecté pour PE mesuré dans du toluène- d_8 à 60 °C (a), PET mesuré dans CDCl_3/TFA 4:1 à 25 °C (b) et PS mesuré dans CDCl_3 à 25 °C avec la plage élargie de 7,20 à 6,20 ppm illustrée (c).

III.3. Techniques microscopique

L'analyse visuelle par l'utilisation de la microscopie joue un rôle majeur dans l'identification et le tri des particules plastiques ; avec un visuel agrandi fournissant des détails sur les caractéristiques physiques telles que la forme, la rugosité de surface, et la structure [36]. Ces techniques sont souvent relativement simples à utiliser, cependant, ils dépendent fortement de la préparation des échantillons et l'expérience de l'utilisateur tant dans l'acquisition que dans l'interprétation des

images résultantes [37] et donc souvent courir le risque de surestimer ou de sous-estimer la teneur réelle en particules de plastique au sein d'un échantillon donné. L'application des techniques de microscopie pour la l'identification des particules plastiques a sensiblement évolué ces dernières années ; avec de nombreuses variantes diverses testées et développées (**Figure III.3**).

III.3.1. Techniques de microscopie optique

La microscopie à dissection est l'une des plus polyvalentes et des plus utilisées. Techniques d'analyse sur le terrain des particules de plastique dans l'environnement [38] en raison du faible coût et de la grande portabilité de l'instrument. Cependant, une grande partie de l'analyse de l'utilisateur est généralement effectuée manuellement et directement au microscope, les microscopes à dissection étant souvent utilisés pour trier les particules de plastique des autres matériaux organiques immédiatement après le prélèvement de l'échantillon. Comme l'éclairage est généralement fourni par la lumière directe du soleil ou une source lumineuse à large spectre, l'instrument transmet fidèlement la couleur microplastique à la caméra ou à l'oculaire ; un paramètre important pour l'identification des différents composants microplastiques dans l'échantillon d'intérêt [39].

Pour augmenter la quantité d'informations obtenues à partir du tri avec des microscopes à dissection ou des stéréomicroscopes, des références visuelles, souvent un filtre en papier avec des grilles noires pré-imprimées d'une taille spécifique (par exemple 5 mm sur 5 mm), peuvent être utilisées pour faciliter l'analyse des l'échantillon. La principale limite à l'utilisation de cette technique avec des microplastiques, submicroniques et nanoplastiques est la résolution que les microscopes peuvent atteindre en raison de la façon dont la lumière est transmise et collectée dans l'instrument [40]. De plus, comme cette technique est fréquemment utilisée pour augmenter le tri manuel des échantillons prélevés dans l'environnement, les microscopes à dissection sont mieux adaptés à l'étude des plastiques > 500 µm qui sont plus simples à manipuler [41] et sont souvent sujets à une grande variabilité dans les résultats obtenus par différents chercheurs (par exemple, les concentrations des échantillons peuvent être surestimées ou sous-estimées en raison de erreurs de manipulation).

Les microscopes optiques contemporains offrent une variété de techniques pour aider les chercheurs à identifier les particules micro et nanoplastiques dans un échantillon d'intérêt. Ces techniques peuvent utiliser des filtres polarisants pour identifier les plastiques biréfringents tels que

le PE, le PP et le PET [19], ou des condenseurs spéciaux pour ne collecter que la lumière réfléchie pour l'imagerie en fond noir [42], ou focaliser sur l'imagerie hyperspectrale pour collecter le signal caractéristique des microplastiques, submicroniques et nanoplastiques [43], ou utiliser la coloration fluorescente pour discriminer les différents plastiques cibles [44]. Ces techniques permettent souvent l'analyse approfondie des propriétés physico-chimiques des particules telles que taille, forme et caractéristiques de surface [36, 45] en plus du potentiel de donner un aperçu du sort ou comportement des particules marquées dans des environnements analytiquement complexes (par exemple, cultures cellulaires in vitro, tissus/organes, échantillons environnementaux).

Les techniques diascopiques couramment utilisées se concentrent sur l'illumination de l'échantillon avec une source de lumière intense et collecte de la lumière qui est transmise à travers l'échantillon permettant la détection de l'absorption de la lumière à la suite d'interactions avec la matière de l'échantillon à travers laquelle les photons ont voyagé. Un grossissement élevé obtenu grâce à des techniques de microscopie optique peut également faciliter l'identification de la couleur des micro-, submicro- et nanoplastiques dans l'échantillon, facilitant la reconnaissance des plastiques composés de différents polymères tels que PB, PE, PET, PP et PS [46]. Pour augmenter la spécificité de la technique dans l'identification et le tri des des polariseurs micro-, submicroniques et nanoplastiques ont été mis en œuvre dans le chemin optique permettant ainsi le tri des matières plastiques en fonction leurs caractéristiques anisotropes [19, 45].

Grâce à l'analyse des modèles de franges, la discrimination entre le PET, PA et PE micro-, submicroniques et nanoplastiques et autres contaminants dans des échantillons environnementaux était possible [47-48]. Dans d'autres cas, la microscopie a également été utilisée pour identifier les plastiques ingérés par les organismes vivants (ingestion de PE, PET, PP et PVC) [49]. Cependant, de multiples facteurs limitent la possibilité d'appliquer la microscopie optique à un échantillon de particules de plastique ; comme l'épaisseur de l'échantillon [50] et le fait que les plastiques peuvent être altéré par photo-oxydation ou abrasion mécanique [15] de manière à augmenter la rugosité de surface des particules et altère leurs propriétés de diffusion de la lumière [51].

Pour surmonter ces limitations, d'autres techniques qui se concentrent sur la collecte et l'analyse de la lumière réfléchie ont attiré une attention notable au cours des années. La microscopie à fond noir utilise un diascopique modifié configuration du microscope pour éclairer l'échantillon à un angle bien défini avec par rapport à l'axe optique ; cela permet la collection sélectionnée des lumières diffractée à partir des caractéristiques géométriques et des joints de grain de l'échantillon [52]. Plus

précisément, cette technique a été utilisée pour mettre en évidence la présence de matériaux tels que les particules de PET et de PP dans un échantillon [53]. Si la lumière diffractée est collectée dans un spectromètre, alors la même configuration peut être utilisée pour l'imagerie hyperspectrale. En combinant des techniques spectroscopiques et des techniques d'imagerie, il est possible d'obtenir une matrice contenant des informations spectrales pixel par pixel [54]. L'objectif final de cette technique est d'obtenir des informations spectrales sélectives des différents micro- et nanoplastiques dans l'échantillon ; grâce à l'analyse des particules présent dans un échantillon d'intérêt et de comparaison avec des matériaux de référence, les particules de plastique peuvent être identifiées et classées même de manière analytique environnements complexes [55]. Cette technique a été utilisé pour l'analyse d'échantillons allant de l'eau de mer contenant plusieurs types de micro- et nanoplastiques [55] au plastique échantillons de sol dégradés [56]. Même si cette technique a de nombreux avantages; comme la facilité de préparation des échantillons et des mesures qui sont non invasifs et non destructifs ; cette méthode nécessite un étalonnage et une interprétation précise des données spectrales obtenu nécessite une grande expérience [54]. La limitation insurmontable de la technique est la limite de diffraction, qui dépend des longueurs d'onde du spectre incident et de la appareils technologiques utilisés pour l'analyse; facteurs qui ont limité la technique à l'analyse des microplastiques d'environ 200 μm ou plus [57].

D'autres techniques tirent parti de la fluorescence pour identifier, quantifier et/ou suivre les micro- et nanoplastiques dans l'échantillon à main. Ceci peut être accompli soit en se concentrant sur l'excitation de plastifiants; généralement composé d'anneaux aromatiques excitables par les UV [58] contenus dans la matière plastique [59] , ou sur l'utilisation de techniques d'épifluorescence qui nécessitent l'ajout de fluorophores tels que Nile Red et Calcofluor White [60] ou PBN [61] qui se lient chimiquement aux échantillons et les colorer.

L'utilisation de colorants tels que le rouge du Nil peut servir à améliorer la limite de taille pour le tri manuel des particules couplé à la microscopie optique, améliore la vitesse de sélection des échantillons, mais doit être utilisé en tandem avec d'autres dit comme l'autofluorescence pour s'assurer que toute matière organique tachée n'est pas compté [62]. L'utilisation de colorants permet de différencier de microplastiques PP, PS et PE collectés dans l'environnement [63-64] parmi d'autres microplastiques tels comme PA [65]. De plus, en ajustant la manière exacte les colorants sont introduits dans l'échantillon [66] ou l'utilisation de couplage des colorants avec des techniques spectroscopiques telles que Raman [67] peut conduire à des améliorations supplémentaires de la

spécificité du colorant ainsi qu'à vitesse de détection et de caractérisation des particules plastiques. Bien que cette technique est très variable et a une faible spécificité, l'intérêt est toujours retenu en raison de l'utilisation possible de colorants fluorescents pour la détermination du contenu plastique grâce à l'utilisation de systèmes d'imagerie très complexes adapté pour détecter un signal fluorescent en dessous de la limite de diffraction qui peste les systèmes de microscopie les plus courants [68].

III.3.2. Microscopie électronique

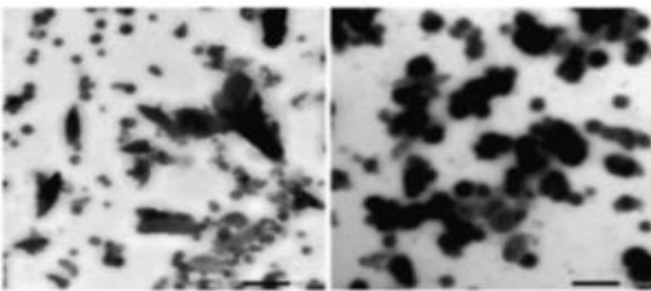
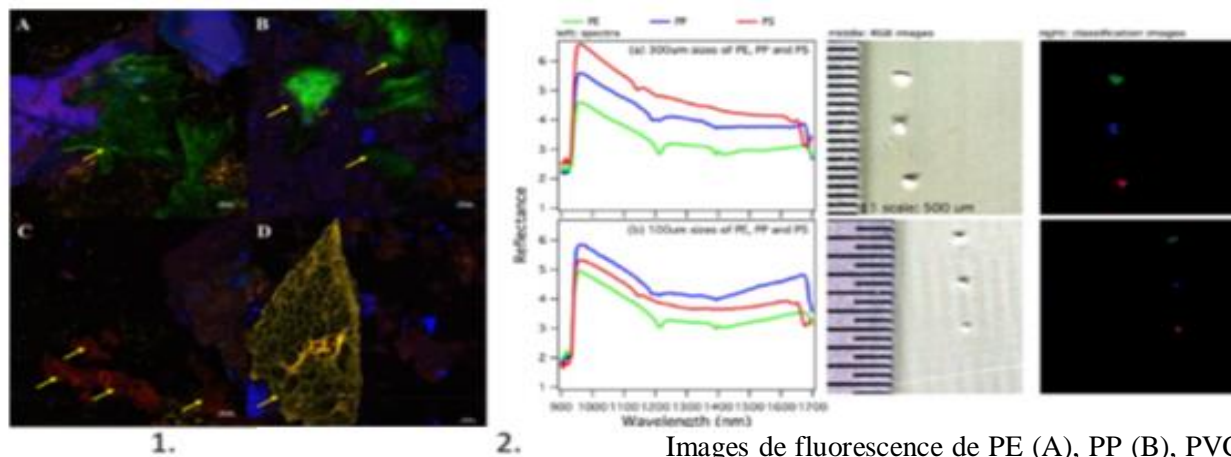
Les techniques de microscopie électronique se concentrent sur l'interaction des collimatés électrons accélérés avec l'échantillon à portée de main pour générer le signal requis pour obtenir une image [69]. Il y a deux principaux les moyens de collecter le signal généré par les interactions ; avec un être collection des électrons qui sont diffusés à la suite de l'interaction entre les électrons incidents et les électrons de valence présents dans échantillon d'intérêt, connu sous le nom de SEM, et le second étant la collecte des électrons qui ont pu pénétrer à travers l'échantillon, appelés TEM [69]. Les microplastiques, submicroniques et nanoplastiques environnementaux sont principalement composé de structures en carbone ornées de quelques faces fonctionnelles groupes; donc, en raison du faible numéro atomique des éléments composant les plastiques, un faible signal SEM est obtenu [24]. Cependant, la discrimination entre les électrons rétrodiffusés de l'échantillon de plastique analysé peut permettre la discrimination entre la composition des échantillons en observant le contraste dans signaux rétrodiffusés [24].

Le contraste et la résolution de l'image peuvent être améliorés grâce à l'introduction d'atomes de métaux lourds. Une de ces méthodes est la pulvérisation de l'échantillon avec un métal [70-71] ou couche conductrice de carbone [72]. Cette technique a été utilisé pour étudier les différents effets de la dégradation mécanique sur HDPE, fibres plastiques de PP et débris plastiques lamellaires PET clivés, et confirmer la présence dans l'échantillon de LDPE, PVC et PS micro- et nanoparticules dans un échantillon [73-74].

De nombreuses variantes de SEM existent ; tels que les instruments ESEM qui sont utilisés pour l'étude des contaminants plastiques environnementaux [10]. Les instruments ESEM ne réduisent pas la pression dans l'échantillon chambre. Cela réduit la résolution globale à mesure que l'acquisition d'images se dégrade en raison de l'augmentation du rapport signal sur bruit, cependant, l'absence de vide dans la chambre d'échantillon ralentit les électrons du faisceau et permet

l'imagerie d'éléments à faible numéro atomique plus facilement [75]. Par conséquent, au prix d'un niveau élevé résolution de grossissement, nous pouvons avoir une préparation d'échantillon plus facile [75] et éviter de charger des artefacts. Cette technique a permis l'étude des changements dans les micro-, submicroniques et nanoplastiques surface que les conditions environnementales dégradées PE [76].

Contrairement au SEM, l'acquisition d'images TEM se fait simultanément pour tout le champ de vision et ne détecte que les électrons du faisceau qui ont été autorisé à s'infiltrer sans interaction à travers la région d'imagerie [69]; ainsi, les régions avec une diffraction ou une diffusion plus élevée les électrons apparaîtront plus sombres dans les images qu'une région qui laisse libre mouvement des électrons vers le détecteur [77]. L'utilisation des électrons directs pour l'imagerie permettent une excellente détection même des les plus petites particules de plastique de taille nanométrique dans les échantillons avec des tailles bien en dessous de 100 nm [49]. Avec l'utilisation de TEM, PS les nanoparticules d'échantillons océaniques ont été triées en fonction de leur taille [78], les produits de dégradation de taille nanométrique du PS, du PE et du Gus (un mélange PE/PP) ont été étudiés [79-80], et la cinétique d'agrégation des nanoparticules de PS dans l'environnement simulé conditions a également été analysée [81].



Images de fluorescence de PE (A), PP (B), PVC (C) et PS (D) colorés au rouge de Nil qui ont été mélangés avec du rouge de Nil et du Calcofluor les matières organiques colorées en blanc [60]. Images RVB hyperspectrales, les images de classification et les spectres présentés pour les particules de PE, PP et PS de 300 µm (a) et 100 µm (b) [82]. Des images TEM de particules de PS dégradées mécaniquement sur un filtre de 1,2 µm (1) et un filtre de 0,45 µm (2) [79].

Figure III.3 : Une comparaison des images de particules plastiques obtenues avec la microscopie à fluorescence (en haut à gauche), la microscopie hyperspectrale à fond noir (en haut à droite) et la transmission microscopie électronique (MET) (en bas).

III.3.3. Microscopie à force atomique et techniques hybrides AFM

L'AFM repose sur les interactions entre une sonde physique et l'échantillon, permettant l'extraction de données complètes sur la morphologie des microplastiques, submicroniques et nanoplastiques [83], les caractéristiques mécaniques [84] et leur charge de surface [85]. La principale limitation de cette technique est que la géométrie et le matériau de la pointe influenceront à la fois la limite de résolution et la capacité de la sonde à interagir avec l'échantillon [86-87]. Malgré cela, l'AFM est une technique attrayante pour l'analyse des particules de plastique dans des environnements analytiquement complexes, car le revêtement par centrifugation ou le moulage par goutte d'échantillons sur une surface atomique et plane est une préparation d'échantillon suffisante et la technique est non destructive [88] permettant de caractériser davantage le même échantillon avec d'autres techniques. Des techniques AFM ont également été mises en œuvre dans l'étude de la dégradation des surfaces en PVC, LDPE et HDPE dans les environnements marins [89].

Le besoin d'une plus grande spécificité des matériaux a suscité de l'intérêt pour la combinaison de techniques AFM avec des techniques spectrales pour permettre la mesure simultanée des spectres AFM-IR ou Raman caractéristiques de l'échantillon d'intérêt [87]. Ces techniques utilisent la sonde physique de la mesure AFM comme réflecteurs de focalisation pour augmenter et collecter le signal spectral [8]. Le fait que le faisceau soit focalisé sur la pointe signifie que lorsque la lumière se réfléchit dessus, elle n'a qu'à parcourir une petite distance; ce qui permet aux mesures de maintenir une résolution spatiale supérieure à celle des techniques de spectroscopie habituelles [8]. Cela a permis aux recherches de distinguer les mélanges de polymères et les microdomaines dans les copolymères séquencés semi-cristallins [8]. L'AFM-IR a été utilisé dans de nombreuses études sur les micro et nanoparticules de plastique, et il a été démontré qu'il permet de distinguer les plastiques des autres types de matériaux organiques ou inorganiques [90]. Les systèmes PU, PS et PMMA ont été discriminés ; montrant le potentiel d'application de la technique dans la détection de plastiques dans des échantillons environnementaux [91].

Cette technique a même réussi à discriminer différents échantillons avec des polymères mélangés comme le PVP, le PEG, le PES et le PVDF [92] et à étudier la dégradation des polymères dans des

conditions oxydatives [93]. Cependant, cette technique améliore exclusivement les données IR, FTIR et Raman qui peuvent être extraites avec différentes techniques.

III.4. Techniques de diffusion de la lumière

Les chercheurs intéressés à comprendre le comportement in situ de particules de plastique à l'état dispersé (par exemple dans des milieux de culture cellulaire [94], dans des échantillons de boissons [6], dans des échantillons aquatiques [95]) se tourneront souvent vers l'utilisation de techniques de diffusion. Ces techniques permettent l'évaluation directe de la taille des particules, de la stabilité colloïdale et de la concentration. Cependant, les échantillons doivent se situer dans les plages de taille et de concentration correctes, les propriétés du fluide dans lequel ils sont dispersés doivent être connues, la forme des particules ne doit pas s'écarter trop radicalement de la forme sphérique et les données doivent être traitées d'une manière qui fournit résultats finaux fiables (**Tableau III.2**). Malgré ces défis, la diffusion de la lumière doit être considérée comme un excellent ensemble de techniques complémentaires pour les analyses de particules réalisées en microscopie.

III.4.1. Diffusion de lumière dynamique

La DLS, également connue sous le nom de spectroscopie de corrélation de photons ou diffusion quasi-élastique de la lumière, est l'une des méthodes les plus couramment utilisées pour déterminer le diamètre hydrodynamique des particules dispersées dans le nanomètre et gamme submicronique. La condition inhérente à l'application du DLS est que les particules doivent être en suspension en mouvement brownien. Dans DLS, un faisceau laser traverse un polariseur et illumine l'échantillon. Les fluctuations de lumière diffusée produites après avoir rencontré l'échantillon sont détectées à un ou plusieurs angles de diffusion connus par un détecteur de photons rapide avant de passer par un second polariseur. L'analyse de la lumière diffusée (c'est-à-dire la fonction de corrélation d'intensité $(g_2(t))$) donne des informations sur le coefficient de diffusion des particules, donc, leur diamètre hydrodynamique [96]. Cependant, le coefficient mesuré dépend d'un certain nombre de paramètres en plus de la taille des particules; y compris la température de la dispersion et la viscosité du fluide [97]. Ainsi, au minimum, la température de la dispersion doit être connue et maintenue constante pendant les mesures individuelles pour produire des données fiables.

Bien qu'il s'agisse d'une technique simple et non invasive, caractérisée les micro- et nanoplastiques avec DLS ne sont pas aussi simples que les particules de plastique sont souvent non sphériques et jamais vraiment monodisperses, et ils sont difficiles à distinguer de la matrice. L'hydrodynamique moyenne la taille est fortement influencée par la présence de petites populations de plus grandes particules conduisant à une surestimation de la valeur de taille car IDLS α d6 [97]. DLS ne peut pas résoudre les particules non sphériques car le L'équation de Stokes-Einstein repose sur l'hypothèse d'une géométrie sphérique ; par conséquent, le diamètre hydrodynamique d'une particule non sphérique correspond au diamètre d'un coefficient de diffusion de translation sphérique [97]. Enfin, dans des environnements complexes, il est difficile pour distinguer les plastiques des autres matériaux organiques ou inorganiques qui peut également diffuser la lumière. Ainsi, l'interprétation des résultats nécessite une analyse minutieuse des données et des exemples d'étapes de prétraitement ou de légères modifications de la configuration instrumentale seront nécessaires pour améliorer le signal obtenu lors des mesures.

Pour ces raisons, à ce jour, la plupart des micro-, submicron- et nanoplastiques sont caractérisés par DLS [80, 94, 98]. Dans certaines études, cela a inclus leur mesure directement dans les milieux de culture cellulaire (c'est-à-dire des échantillons contenant divers sels et protéines) une fois les étapes de traitement des données effectuées pour atténuer l'influence de la matrice d'échantillonnage sur les données obtenues [71]. Les travaux décrits par Ter Halle et al. Tentatives caractériser les nanoplastiques dans le gyre subtropical de l'Atlantique Nord en DLS [95]. Cependant, comme l'indiquent les auteurs, le faible la concentration de plastiques dans les échantillons rend impossible une analyse précise déterminer leur taille et leur répartition granulométrique. L'analyse DLS ne pouvait que confirmer la présence de particules par comparaison de la corrélation fonctionne avec des particules standard de PS vierges. De plus, l'assemblée de la matière organique marine dissoute en matière organique particulaire dans le la présence de PS/PMMA 25 nm a été démontrée par DLS ; avec la conclusion que cet assemblage induit pourrait constituer une menace pour le milieu marin cycle du carbone [99].

III.4.2. Analyse de suivi des nanoparticules

NTA est une méthode qui repose également sur la diffusion de particules et utilise un microscope optique pour observer le mouvement brownien des particules tout en éclairant avec une lumière laser. Du mouvement de la particule, enregistré image par image à l'aide d'une caméra haute

sensibilité, estime NTA le diamètre hydrodynamique des particules dans la gamme de 10 nm à 1000 nm en utilisant l'équation d'Einstein-Stokes [100]. La taille et la distribution de taille sont obtenues à partir de particules individuelles ; donc, les mesures sont moins sensibles à la présence de granulats ou autres populations de particules présentes dans la dispersion par rapport au DLS (**Tableau III.2**). Bien qu'il soit possible de résoudre des particules bimodales dans le NTA, la précision est compromise par des particules trop polydispersées ou populations de taille similaire. La sensibilité du NTA est liée à la taille et composition des nanomatériaux étudiés. De plus, NTA mesure la concentration de particules dans la plage de 10^7 à 10^9 particules mL⁻¹ et peut être utilisé en mode fluorescence avec des particules marquées [101]. Au-delà de l'utilisation de PS submicroniques et nanoparticules dans la gamme de 60–1000 nm de diamètre pour comparer les résultats NTA et DLS [102], la taille des particules de plastique générées par la dégradation du PS couvercles de gobelets et mousse isolante [79], et particules de plastique le lixiviat des sachets de thé [6] ont été déterminés par NTA.

III.5. Techniques thermiques

Les techniques thermiques fonctionnent en chauffant un échantillon d'intérêt à l'extrême températures et analyse des schémas de décomposition de l'échantillon et/ou sous-produits volatils de sa décomposition. Ainsi, cette catégorie de techniques est destructeur. Néanmoins, les techniques thermiques deviennent de plus en plus important dans le domaine en raison de l'information unique qui qu'ils peuvent extraire (**Tableau III.2**).

III.5.1. Calorimétrie à balayage différentiel

Le DSC enregistre la quantité d'énergie thermique nécessaire pour augmenter la température de l'échantillon et une référence avec une température connue.

La définition et la portée plus larges des techniques sont décrit ailleurs [31]. Polymères nouvellement synthétisés sont généralement caractérisés avec DSC afin d'obtenir des informations sur propriétés telles que la cristallinité. Cependant, malgré son utilité dans les polymères chimie, il n'est pas largement appliqué dans la caractérisation du plastique nanoparticules dans des environnements complexes. Le premier exemple de l'application de la DSC pour la caractérisation des particules a été démontrée par Pradip et al. où, en plus de la caractérisation approfondie du PE nanoparticules avec un large éventail de techniques analytiques, la DSC a été appliquée pour

évaluer la cristallinité des nanoparticules [103]. Une corrélation entre la taille des particules et la cristallinité a été observée ; où ce dernier passe de 54% à 74% à la suite d'une diminution dans la taille des particules. Plus tard, Chialanza et al. démontré que la DSC peut être utilisé pour l'analyse qualitative et quantitative des particules de plastique, et de distinguer les polymères dans un mélange [104]. Pour cette étude, (LD)PE, (HD)PE, PP et PET avec des natures semi-cristallines ont été utilisées comme modèles polymères, ce qui suggère une possibilité d'une large applicabilité. Tout en mettant en avant de multiples avantages du DSC en caractérisation des particules plastiques, Chialanza et al. a noté que l'analyse peut grandement bénéficier du prétraitement de l'échantillon et détecteurs très sensibles pour l'analyse de mélanges complexes [104]. Bitter et ses collègues ont réussi à performer la quantification de masse des microplastiques semi-cristallins dans des milieux inorganiques utilisant deux étapes de chauffage, où la première a été utilisée pour éliminer les signaux des impuretés organiques. Les auteurs notent que les limites de détection dépendent fortement de la concentration de l'échantillon, ce qui signifie que le traitement d'échantillons avec une concentration plus faible nécessiterait un plus grand volume des échantillons [105].

De plus, dans de nombreuses études, il est crucial non seulement de valider et quantifier les nanoparticules dans un échantillon, mais aussi pour comprendre l'impact du milieu environnant sur les propriétés des particules (par ex. dégradation de la chaîne polymère). À cette fin, Ter Halle et al., utilisé DSC pour démontrer l'altération des particules de PE dans des conditions environnementales [106]. Il a été montré que la cristallinité de Les granulés de PE n'étaient pas significativement différents des mésoplastiques, mais qu'il était beaucoup plus élevé pour les microplastiques. Ces données ont permis pour certaine spéculation sur le rôle de la photo-oxydation dans la dégradation des particules et la différenciation entre la dégradation du plastique avec différentes compositions.

III.5.2. Spectrométrie de masse

MS est un ensemble de techniques analytiques de pointe qui mesurent les rapports masse/charge des ions. Un spectromètre de masse se compose généralement d'un détecteur, chambre d'ionisation et un séparateur. D'innombrables combinaisons de détecteurs, des chambres d'ionisation et des instruments de séparation sont disponibles ; faisant ainsi de MS l'un des outils les plus polyvalents

pour l'analyse de produits chimiques et échantillons biologiques. Un contexte théorique plus large sur la SEP est à l'extérieur de la portée de cette revue, mais peut être trouvé dans la littérature [31].

III.5.2.1. Chromatographie en phase gazeuse pyrolyse

Pyr-GC-MS est une approche couramment utilisée pour l'analyse de matériaux non volatils (par exemple, polymères, échantillons environnementaux et échantillons médico-légaux) [107] et a également trouvé une application dans l'analyse des nanoparticules [108-109] et des additifs plastiques [110]. Tandis que structurelle l'information est perdue (c'est-à-dire que la pyrolyse est une technique destructrice), Pyr-GC-MS est un excellent outil pour l'identification de la teneur en particules polymères et la quantification des échantillons. Dans une analyse typique de l'instrument, l'échantillon est chauffé jusqu'à ce qu'il se décompose et les espèces chimiques volatiles résultantes sont séparés dans la colonne GC. Une fois séparée, chaque fraction est analysé par le détecteur MS ; l'approche commune étant de comparer les schémas de fragmentation résultants avec des marqueurs connus de polymères.

Il a été démontré que la séparation des échantillons par taille avant leur injection dans la colonne peut aider à résoudre le problème de la perte d'informations et augmenter l'identification du contenu de chaque taille de particule de plastique. Par exemple, en utilisant cette approche, Ter Halle et al. réussi à détecter nanoparticules de plastique dans la fraction colloïdale des débris recueillis dans le Tourbillon subtropical de l'Atlantique Nord [95]. L'analyse de l'empreinte chimique a confirmé le caractère anthropique des aromatiques hydrocarbures qui ont été détectés dans les échantillons et le produit chimique les compositions de différents échantillons colloïdaux ont été observées ; le petit les plastiques consistaient en PE, PS, PVC et PET, mais les gros microplastiques le contenu était dominé par l'EP [95]. Funk et collègues ont conçu un système de séparation en ligne avec la possibilité de distinguer les particules >100, >50 et 10 μm et caractériser avec Pyr-GC-MS avec la LOD de 0,03 μg de PS et 1 μg de PE [111]. Un autre exemple récent de Ribeiro et al., fractionnement utilisé identifier le type et la taille des particules qui contribuent le plus à la contamination des huîtres [112]. De plus, Pyr-GC-MS peut être combiné avec des techniques telles que PLE pour l'extraction et analyse des particules de plastique contenues dans des matrices d'échantillons telles que le sol [113] ou du riz [114]. Il existe de nombreux autres exemples où Pyr-GC-MS est utilisé pour de simples identification ou validation des plastiques dans le contenu de l'échantillon. Cessarini et coll. ont pu identifier des marqueurs PE et PS dans leurs sédiments côtiers

échantillons, et ces informations ont été utilisées pour valider les résultats FTIR (Fig. 5) [33]. De la même manière, les microplastiques contenu des sédiments de Nordeney [115] ont été analysés à l'aide de cette technique. De plus, Pyr-GC-MS peut être utilisé pour identification des additifs polymères courants ; permettant ainsi une plus manière précise d'identifier l'origine du plastique. Fries et al., géré pour détecter à la fois les additifs polymères organiques, tels que les phtalates, et inorganique, comme l'oxyde de titane, dans leur échantillon d'intérêt. Le la recherche mentionnée précédemment démontre qu'un quadripôle très courant les détecteurs peuvent suffire même pour les caractérisations d'échantillons environnementaux, version plus avancée des détecteurs, comme le temps de vol ou orbitrap peut améliorer la détection du plastique à une échelle encore plus petite. Pour exemple, un détecteur MS à temps de vol peut être utilisé pour une meilleure sensibilité et résolution. Sullivan et al., ont développé une méthode de quantification d'échantillons à très haute sensibilité ; avec LOD pour PVC et PS $< 50 \mu\text{g L}^{-1}$ (**Tableau III.2**) ; qui a ensuite été validé sur de véritables échantillons [116]. Analyse quantitative du complexe le milieu est difficile en raison des étapes de prétraitement des échantillons nécessaires et effets de matrice. Ribeiro et al. a également démontré comment l'analyse multivariée peut aider à quantifier le PE dans le mélange complexe de plastiques [117].

III.5. 2.2. Extraction thermique désorption chromatographie en phase gazeuse et thermique Désorption – Réaction de transfert de protons

TED-GC-MS fonctionne d'une manière similaire à Pyr-GC-MS en ce que le les échantillons sont décomposés par analyse thermogravimétrique et les produits de décomposition sont déposés sur un absorbeur en phase solide [118]. Produits de dégradation thermique déposés sur l'absorbeur sont ensuite analysés avec une masse de chromatographie en phase gazeuse à désorption thermique spectromètre; avec identification de plusieurs ions fragments uniques de les particules de plastique nécessaires pour obtenir une correspondance fiable [118-119]. Cependant, avec TED-GC-MS, il est possible pour analyser de plus grands volumes d'échantillons à la fois (par exemple jusqu'à 100 mg) que dans Pyr-GC-MS [118]. Dümichen et al. a montré que cette technique était applicable pour la détection de PS, PP et PE présents dans fermentation à partir d'installations de biogaz sans besoin de purification préalable par digestion chimique [119].

Une autre façon d'augmenter la sensibilité d'une configuration MS consiste à utilisation de TD-PTR-MS pour analyser de petits volumes d'échantillons (c'est-à-dire $\sim 1 \text{ ml}$) [120]. Dans leur étude

pilote, Materic et al. développé un algorithme automatisé pour la détection TD-PTR-MS d'un fragment unique les ions pour PS, PET, PVC et PE présents dans les échantillons de neige et de glace ; avec le possibilité de diminuer la LOD à 1 ng par échantillon (**Tableau III.2**) [120].

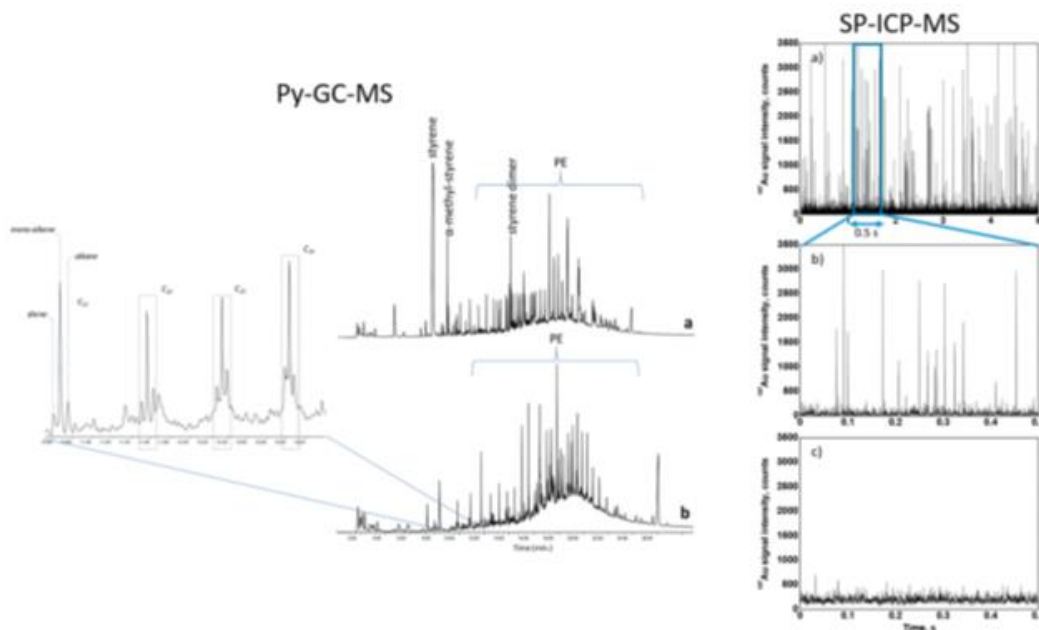


Figure III.4 : Une comparaison des données obtenues avec Pyr-GC-MS pour les particules de PE et PS environnementales (à gauche) et par SP-ICP-MS pour les particules de PS conjuguées à l'or (à droite) [33, 121].

III.5.2.3. Temps de vol de désorption/ionisation laser assistée par matrice

Les techniques d'ionisation douce comme MALDI n'aboutissent pas à une décomposition du produit [122]. Par conséquent, certaines informations structurales sur les échantillons sont conservées. MALDI-ToF-MS [123] est capable de produire différentes empreintes digitales pour les nanoparticules de PS en fonction de leur taille. De plus, des mesures de quantification pourrait être effectué, cependant, le prétraitement de l'échantillon a été démontré être un pré-requis important [123]. La méthode a été testé plus en détail par Wu et al., pour la quantification des hautes et basses molécules poids des particules de PS et de PET présentes dans les échantillons environnementaux [124].

III.5.2.4. Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif à une seule particule

En général, l'analyse des particules avec ICP ou ICP-MS nécessite un prétraitement avec une digestion acide. Cependant, non seulement SP-ICP-MS éliminent le besoin d'un tel traitement d'échantillon, mais les informations chimiques de chaque particule individuelle présente dans un

échantillon d'intérêt peut être extrait. Alors que SP-ICP-MS est maintenant une technique courante pour l'analyse des nanoparticules inorganiques [125], les applications dans l'analyse des plastiques environnementaux restent rares. Un des principaux inconvénients de l'analyse des polymères sont le chevauchement entre les empreintes digitales polymères et bruit de fond provenant de l'atmosphère carbone (CO₂). Néanmoins, Bolea-Fernandes et al. réussi à mesurer la distribution granulométrique d'un modèle uniforme de mélange de particules de PS (c'est-à-dire sphères de 2,5 µm et 1 µm) en surveillant l'isotope du carbone ¹³C⁺ pour surmonter le bruit de fond [126]. Jimenez-Lamana et al. utilisé une approche d'étiquetage différente pour minimiser interférence atmosphérique avec l'analyse ICP ; surface de conjugaison nanoparticules de PS fonctionnalisées avec des nanoparticules d'or enrobées de gélatine [121]. Cette fonctionnalisation et conjugaison s'est avéré approprié pour l'analyse des particules submicroniques de PS avec tailles comprises entre 1 µm et 135 nm, et concentrations proches de 3,5 × 10⁸ particules L⁻¹ (Fig. 5) [121]. Bien qu'optimiste sur les possibilités d'application de la méthode, Bolea-Fernandes et al., mettre en évidence de multiples défis en plus du bruit de fond élevé ; y compris un étalonnage difficile et un manque de limites définies pour la technique [126]; et Jiménez-Lamana et al. Rapport la nécessité de tests supplémentaires avec un échantillon plus complexe d'un point de vue analytique matrices [121].

Tableau III.2 : Résumé des avantages et des limites de chaque technique de caractérisation discutée.

Technique	Information	LOD	Avantages	Limitations
Spectroscopique				
FTIR	Empreinte chimique : Différenciation du type de plastique et détection de dégradation des particules Combinez avec la lumière microscopie pour la taille des particules et forme	Viabie pour les particules >10 µm [9, 127] en taille.	Non destructif Peut fournir des informations sur le degré de dégradation de particules possibilité de la semi-automatisation de l'analyse.	Ne convient pour la caractérisation des submicron et des particules nanoplastiques fortement influencé par la présence de autres matières organiques, produits chimiques et l'eau.
Raman	Empreinte chimique Combinez avec la lumière microscopie pour la taille des particules et forme.	Démontré viable pour les nanoparticules de PS à concentrations jusqu'à 10 µg mL ⁻¹ avec tailles jusqu'à 33 nm [9, 127].	Non destructif : Technique très sensible avec potentiel de détection pour une seule particule.	Temps de collecte de données considérable : Les signaux de particules sont fortement altérés par la présence de molécules fluorescentes ou colorants.
EDX/EDS	Empreinte chimique Combiné avec SEM, TEM, ou imagerie FIB pour les particules La taille et la forme Caractéristiques de surface.	Efficacité démontrée pour l'analyse de ~100 nm particules de PS en combinaison avec TEM [128]. Typiquement, un spectre résolution limitée aux échantillons contenant > 1 wt % de l'élément d'intérêt doit être pris en considération [27].	Non destructif Bonne technique complémentaire pour obtenir les empreintes digitales des produits chimiques avec images SEM/TEM.	Produit chimique relativement limité des informations peuvent être obtenues doit sacrifier une certaine résolution spatiale obtenir une empreinte chimique.
RMN	Empreinte chimique (c.-à-d. composition atomique) La taille des particules.	Empreinte chimique (c.-à-d. composition atomique) La taille des particules	La détection nécessite que les échantillons contiennent 19–21 µg mL ⁻¹ du matériau d'intérêt ; avec le limite de quantification dans la plage de 74 à 85 mg mL ⁻¹ [34].	Nécessite des échantillons relativement purs car la matière organique interfère avec signaux de particules Nécessite que les particules de plastique soient dissous avant l'analyse. Ainsi, le protocole doit être adapté à chaque type de polymère Une attention particulière doit être accordée s'assurer que le solvant utilisé ne chevauchement avec le

				signal polymère Nécessite une courbe d'étalonnage avant analyse d'échantillon
Microscopique				
SEM	La taille des particules Répartition des tailles Forme des particules Surface des particules les caractéristiques. À combiner avec EDS/EDX pour empreinte chimique.	Limite de résolution spatiale de > 5 nm [129].	Non destructif Images haute résolution.	Les informations chimiques ne peuvent être obtenues grâce à l'utilisation de techniques complémentaires Effets de charge.
TEM	La taille des particules. Répartition des tailles forme des particules À combiner avec EDS/EDX pour empreinte chimique.	Limite de résolution spatiale > 0,1 nm [130].	Non destructif Images haute résolution.	Les informations chimiques ne peuvent être obtenues grâce à l'utilisation de techniques complémentaires Effets de charge.
Microscopie à fluorescence	Présence d'additifs (fluorescents) Localisation dans des environnements complexes Potentiel pour les images 3D.	Limite de résolution spatiale de >120 nm × 120 nm [131]. Très dépendant de microscope utilisé pour les mesures.	Non destructif Possibilité d'imagerie 3D Permet le suivi des particules in situ.	Convient uniquement aux particules qui sont marquées par fluorescence ou munies d'optiques azurantes Risque de photoblanchiment Aucune confirmation chimique.
AFM	La taille des particules Répartition des tailles Forme des particules Surface des particules les caractéristiques	Viable pour les particules de tailles comprises entre 12 µm et < 1 nm [132]. Dépend fortement du microscope utilisé pour les mesures.	Non destructif Images haute résolution Peut mesurer les particules à l'état sec ou en suspension Possibilité d'imagerie 3D	Aucune confirmation chimique Collecte de données chronophage Artefacts dus au mouvement des particules pendant la mesure
Techniques thermique				
DSC	Températures de transition (c'est-à-dire Tg, Tc, Tm) Quantification de masse Cristallinité des particules	Limité à une masse minimale d'échantillon >0,2 mg [104]. Très dépend de la machine utilisée pour les mesures.	Permet la quantification en masse de particules présentes dans un échantillon Échantillon	Destruction d'échantillon Forte variabilité du signal pour les particules qui sont de différentes tailles ou ont différents degrés de cristallinité Difficile de distinguer les

Pyr-GC-MS	Empreinte chimique Quantification de masse	Viable pour une utilisation avec des échantillons contenant > 1µg [133] du matériel il existe une forte variation pour le LOD selon le type de matériau et la matrice dans laquelle se trouvent les échantillons; une étude a ont rapporté une LOD pour le PVC et le PS de <50 µg.L ⁻¹ [116].	relativement simple préparation. Analyse chimique de multiples particules à la fois est possible Détection très sensible de produits chimiques supplémentaires ou additifs.	polymères dont les points de fusion sont similaire Pas bien adapté à l'analyse de particules composées de polymères avec une large température de transition thermique gammes. Destruction d'échantillon Traitement de données relativement complexe Nécessite sec, préconcentré échantillons LOD très variables Limité à de petites quantités (c'est-à-dire < 0,5 mg [134] de Matériel.
TED-GC-MS	Empreinte chimique	Viable pour les échantillons avec des masses < 20 mg qui contiennent > 0,5 % en poids du matériau d'intérêt [119]	Produit chimique très sensible Analyse Possibilité d'analyser les particules in situ sans enlèvement de matrice environnante.	Destruction d'échantillon Nécessite un étalonnage avant l'échantillonnage Analyse
MALDI-TOF-MS	Empreinte chimique La taille des particules	Viable pour une utilisation avec des échantillons contenant > 25 ng [123] du matériau d'intérêt	Technique très sensible qui peut fournir des informations sur les structures moléculaires et poids moléculaires Potentiel d'identification directe d'additifs ou adsorbés produits chimiques	Destruction des échantillons par thermique moyens ou dissolution dans l'organique solvants nécessaires pour obtenir des données

II.6. Conclusion

Malgré le besoin toujours croissant d'étudier et de comprendre le sort et l'impact des particules plastiques dans les milieux naturels, l'analyse des échantillons contenant des particules de plastique, en particulier celles dans le sous-micron- et les gammes nanométriques, est toujours en proie à une multitude de défis.

Dans cette revue, nous résumons la littérature et les suggestions pertinentes pour répondre à de multiples préoccupations dans le domaine des plastiques ; y compris des protocoles pour la création de particules de référence viables, le besoin de validation et de standardisation des méthodes, besoin de standardisation de la terminologie et des rapports de recherche, et des techniques qui sont pertinentes pour l'étude et la détection des particules de plastique.

De plus, nous mettons en évidence les techniques et les tendances de pointe actuelles à surveiller alors que le domaine continue d'avancer.

Références Bibliographiques

- [1] Lenz, R., Enders, K., Nielsen, T.G., 2016. Microplastic exposure studies should be environmentally realistic. *Proc. Natl. Acad. Sci. Unit. States Am.* 113, E4121–E4122.
- [2] Dris, R., Gasperi, J., Saad, M., Mirande, C., Tassin, B., 2016. Synthetic fibers in atmospheric fallout: a source of microplastics in the environment? *Mar. Pollut. Bull.* 104, 290–293.
- [3] Caldwell, J., Petri-Fink, A., Rothen-Rutishauser, B., Lehner, R., 2019. Assessing meso-and microplastic pollution in the ligurian and tyrrhenian seas. *Mar. Pollut. Bull.* 149, 110572.
- [4] Corti, A., Vinciguerra, V., Iannilli, V., Pietrelli, L., Manariti, A., Bianchi, S., Petri, A., Cifelli, M., Domenici, V., Castelvetro, V., 2020. Thorough multianalytical characterization and quantification of micro- and nanoplastics from bracciano lake's sediments. *Sustainability* 12, 878.
- [5] Gündoğdu, S., 2018. Contamination of table salts from Turkey with microplastics. *Food Addit. Contam.* 35, 1006–1014.
- [6] Hernandez, L.M., Xu, E.G., Larsson, H.C.E., Tahara, R., Maisuria, V.B., Tufenkji, N., 2019. Plastic teabags release billions of microparticles and nanoparticles into tea. *Environ. Sci. Technol.* 53, 12300–12310.
- [7] Schwabl, P., Köppel, S., Königshofer, P., Bucsics, T., Trauner, M., Reiberger, T., Liebmann, B., 2019. Detection of various microplastics in human stool: a prospective case series. *Ann. Intern. Med.* 171, 453–457.
- [8] Dazzi, A., Prater, C.B., Hu, Q., Chase, D.B., Rabolt, J.F., Marcott, C., 2012. AFM–IR: combining atomic force microscopy and infrared spectroscopy for nanoscale chemical characterization. *Appl. Spectrosc.* 66, 1365–1384.
- [9] Käßler, A., Fischer, D., Oberbeckmann, S., Schernewski, G., Labrenz, M., Eichhorn, K.-J., Voit, B., 2016. Analysis of environmental microplastics by vibrational microspectroscopy: FTIR, Raman or both? *Anal. Bioanal. Chem.* 408, 8377–8391.
- [10] Wagner, J., Wang, Z.-M., Ghosal, S., Rochman, C., Gassel, M., Wall, S., 2017. Novel method for the extraction and identification of microplastics in ocean trawl and fish gut matrices. *Anal. Methods* 9, 1479–1490.
- [11] Villanova-Solano, C., Díaz-Peña, F.J., Hernández-Sánchez, C., González-Sálabo, J., González-Pleiter, M., Vega-Moreno, D., Fernández-Piñas, F., Fraile-Nuez, E., Machín, F., Hernández-Borges, J., 2022. Microplastic pollution in sublittoral coastal sediments of a North Atlantic island: the case of La Palma (Canary Islands, Spain). *Chemosphere* 288, 132530.
- [12] Käßler, A., Windrich, F., Löder, M.G.J., Malanin, M., Fischer, D., Labrenz, M., Eichhorn, K.-J., Voit, B., 2015. Identification of microplastics by FTIR and Raman microscopy: a novel silicon filter substrate opens the important spectral range below 1300 cm⁻¹ for FTIR transmission measurements. *Anal. Bioanal. Chem.* 407, 6791–6801.
- [13] Löder, M.G.J., Kuczera, M., Mintenig, S., Lorenz, C., Gerdt, G., 2015. Focal plane array detector-based micro-Fourier-transform infrared imaging for the analysis of microplastics in environmental samples. *Environ. Chem.* 12, 563–581.
- [14] Julienne, F., Delorme, N., Lagarde, F., 2019. From macroplastics to microplastics: role of water in the fragmentation of polyethylene. *Chemosphere* 236, 124409.
- [15] 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.
- [16] Ioakeimidis, C., Fotopoulou, K.N., Karapanagioti, H.K., Geraga, M., Zeri, C., Papatheassiou, E., Galgani, F., Papatheodorou, G., 2016. The degradation potential of PET bottles in the marine environment: an ATR-FTIR based approach. *Sci. Rep.* 6, 23501.

- [17] Cherniak, S.L., Almuhtaram, H., McKie, M.J., Hermabessiere, L., Yuan, C., Rochman, C. M., Andrews, R.C., 2021. Conventional and biological treatment for the removal of microplastics from drinking water. *Chemosphere* 132587.
- [18] Lares, M., Ncibi, M.C., Sillanpää, M., Sillanpää, M., 2018. Occurrence, identification and removal of microplastic particles and fibers in conventional activated sludge process and advanced MBR technology. *Water Res.* 133, 236–246.
- [19] Sierra, I., Chialanza, M.R., Faccio, R., Carrizo, D., Fornaro, L., Pérez-Parada, A., 2020. Identification of microplastics in wastewater samples by means of polarized light optical microscopy. *Environ. Sci. Pollut. Control Ser.* 27, 7409–7419.
- [20] Yeo, B.-S., Amstad, E., Schmid, T., Stadler, J., Zenobi, R., 2009. Nanoscale probing of a polymer-blend thin film with tip-enhanced Raman spectroscopy. *Small* 5, 952–960.
- [21] Zhang, W., Dong, Z., Zhu, L., Hou, Y., Qiu, Y., 2020. Direct observation of the release of nanoplastics from commercially recycled plastics with correlative Raman imaging and scanning electron microscopy. *ACS Nano* 14, 7920–7926.
- [22] Goldstein, J., Joy, D.C., Romig Jr., A.D., 2013. *Principles of Analytical Electron Microscopy*. Springer Science & Business Media.
- [23] Hantsche, H., 1989. Comparison of basic principles of the surface-specific analytical methods: AES/SAM, ESCA (XPS), SIMS, and ISS with X-ray microanalysis, and some applications in research and industry. *Scanning* 11, 257–280.
- [24] Gniadek, M., Dąbrowska, A., 2019. The marine nano- and microplastics characterisation by SEM-EDX: the potential of the method in comparison with various physical and chemical approaches. *Mar. Pollut. Bull.* 148, 210–216.
- [25] Elaboudi, I., Lazare, S., Belin, C., Talaga, D., Labrugère, C., 2008. From polymer films to organic nanoparticles suspensions by means of excimer laser ablation in water. *Appl. Phys. A* 93, 827–831.
- [26] Watts, J.F., Wolstenholme, J., 2003. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*.
- [27] Fries, E., Dekiff, J.H., Willmeyer, J., Nuelle, M.-T., Ebert, M., Remy, D., 2013. Identification of polymer types and additives in marine microplastic particles using pyrolysis-GC/MS and scanning electron microscopy. *Environ. Sci.: Processes & Impacts* 15, 1949–1956.
- [28] Matharu, R.K., Charani, Z., Ciric, L., Illangakoon, U.E., Edirisinghe, M., 2018. Antimicrobial activity of tellurium-loaded polymeric fiber meshes. *J. Appl. Polym. Sci.* 135, 46368.
- [29] Karbalaei, S., Golieskardi, A., Watt, D.U., Boiret, M., Hanachi, P., Walker, T.R., Karami, A., 2020. Analysis and inorganic composition of microplastics in commercial Malaysian fish meals. *Mar. Pollut. Bull.* 150, 110687.
- [30] Vilakati, B., Sivasankar, V., Mamba, B.B., Omine, K., Msagati, T.A.M., 2020. Characterization of plastic micro particles in the Atlantic Ocean seashore of Cape Town, South Africa and mass spectrometry analysis of pyrolyzate products. *Environ. Pollut.* 265, 114859.
- [31] Skoog, D.A., Holler, F.J., Crouch, S.R., 2017. *Principles of Instrumental Analysis*. Cengage learning.
- [32] Wackerly, J.W., Dunne, J.F., 2017. Synthesis of polystyrene and molecular weight determination by ¹H NMR end-group Analysis. *J. Chem. Educ.* 94, 1790–1793.
- [33] Ceccarini, A., Corti, A., Erba, F., Modugno, F., La Nasa, J., Bianchi, S., Castelvetro, V., 2018. The hidden microplastics: new insights and figures from the thorough separation and characterization of microplastics and of their degradation byproducts in coastal sediments. *Environ. Sci. Technol.* 52, 5634–5643.

- [34] Peez, N., Janiska, M.-C., Imhof, W., 2019. The first application of quantitative ^1H NMR spectroscopy as a simple and fast method of identification and quantification of microplastic particles (PE, PET, and PS). *Anal. Bioanal. Chem.* 411, 823–833.
- [35] Peez, N., Becker, J., Ehlers, S.M., Fritz, M., Fischer, C.B., Koop, J.H.E., Winkelmann, C., Imhof, W., 2019. Quantitative analysis of PET microplastics in environmental model samples using quantitative ^1H -NMR spectroscopy: validation of an optimized and consistent sample clean-up method. *Anal. Bioanal. Chem.* 411, 7409–7418.
- [36] Carr, S.A., Liu, J., Tesoro, A.G., 2016. Transport and fate of microplastic particles in wastewater treatment plants. *Water Res.* 91, 174–182.
- [37] Song, Y.K., Hong, S.H., Jang, M., Han, G.M., Rani, M., Lee, J., Shim, W.J., 2015. A comparison of microscopic and spectroscopic identification methods for analysis of microplastics in environmental samples. *Mar. Pollut. Bull.* 93, 202–209.
- [38] Masura, J., Baker, J.E., Foster, G.D., Arthur, C., Herring, C., 2015. Laboratory methods for the analysis of microplastics in the marine environment: recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments. In: Program, N.M.D. (Ed.), NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R - 48 (USA).
- [39] Martí, E., Martín, C., Galli, M., Echevarría, F., Duarte, C.M., C'ozar, A., 2020. The colors of the ocean plastics. *Environ. Sci. Technol.* 54, 6594–6601.
- [40] Sander, K., 1994. An American in Paris and the origins of the stereomicroscope. *Roux's Arch. Dev. Biol.* 203, 235–242.
- [41] Löder, M.G.J., Gerdtts, G., 2015. Methodology used for the detection and identification of microplastics—a critical appraisal. In: Bergmann, M., Gutow, L., Klages, M. (Eds.), *Marine Anthropogenic Litter*. Springer International Publishing, Cham, pp. 201–227.
- [42] Jemec, A., Horvat, P., Kunej, U., Bele, M., Kržan, A., 2016. Uptake and effects of microplastic textile fibers on freshwater crustacean *Daphnia magna*. *Environ. Pollut.* 219, 201–209.
- [43] Mattsson, K., Johnson, E.V., Malmendal, A., Linse, S., Hansson, L.-A., Cedervall, T., 2017. Brain damage and behavioural disorders in fish induced by plastic nanoparticles delivered through the food chain. *Sci. Rep.* 7, 11452
- [44] Erni-Cassola, G., Gibson, M.I., Thompson, R.C., Christie-Oleza, J.A., 2017. Lost, but found with Nile red: a novel method for detecting and quantifying small microplastics (1 mm to 20 μm) in environmental samples. *Environ. Sci. Technol.* 51, 13641–13648.
- [45] Labbe, A.B., Bagshaw, C.R., Uttal, L., 2020. Inexpensive adaptations of basic microscopes for the identification of microplastic contamination using polarization and Nile red fluorescence detection. *J. Chem. Educ.* 97, 4026–4032.
- [46] Negrete Velasco, A.d.J., Rard, L., Blois, W., Lebrun, D., Lebrun, F., Pothe, F., Stoll, S., 2020. Microplastic and fibre contamination in a remote mountain lake in Switzerland. *Water* 12, 2410.
- [47] Zubris, K.A.V., Richards, B.K., 2005. Synthetic fibers as an indicator of land application of sludge. *Environ. Pollut.* 138, 201–211.
- [48] Labbe, A.B., Bagshaw, C.R., Uttal, L., 2020. Inexpensive adaptations of basic microscopes for the identification of microplastic contamination using polarization and Nile red fluorescence detection. *J. Chem. Educ.* 97, 4026–4032.
- [49] Wang, Z.-M., Wagner, J., Ghosal, S., Bedi, G., Wall, S., 2017. SEM/EDS and optical microscopy analyses of microplastics in ocean trawl and fish guts. *Sci. Total Environ.* 603–604, 616–626.

- [50] Fraser, H.L., Jones, I.P., Loretto, M.H., 1977. Limiting factors in specimen thickness in conventional and scanning transmission electron microscopy. *Phil. Mag.: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics* 35, 159–176.
- [51] Collier, C.T., Hesse, E., Taylor, L., Ulanowski, Z., Penttilä, A., Nousiainen, T., 2016. Effects of surface roughness with two scales on light scattering by hexagonal ice crystals large compared to the wavelength: DDA results. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 182, 225–239.
- [52] Villiger, M., Pache, C., Lasser, T., 2010. Dark-field optical coherence microscopy. *Opt. Lett.* 35, 3489–3491.
- [53] Windsor, F.M., Tilley, R.M., Tyler, C.R., Ormerod, S.J., 2019. Microplastic ingestion by riverine macroinvertebrates. *Sci. Total Environ.* 646, 68–74.
- [54] ElMasry, G., Sun, D.-W., 2010. Chapter 1 - principles of hyperspectral imaging technology. In: Sun, D.-W. (Ed.), *Hyperspectral Imaging for Food Quality Analysis and Control*. Academic Press, San Diego, pp. 3–43.
- [55] Karlsson, T.M., Grahn, H., van Bavel, B., Geladi, P., 2016. Hyperspectral imaging and data analysis for detecting and determining plastic contamination in seawater filtrates. *J. Near Infrared Spectrosc.* 24, 141–149.
- [56] Zhao, J., Liu, L., Zhang, Y., Wang, X., Wu, F., 2018. A novel way to rapidly monitor microplastics in soil by hyperspectral imaging technology and chemometrics. *Environ. Pollut.* 238, 121–129.
- [57] Shan, J., Zhao, J., Zhang, Y., Liu, L., Wu, F., Wang, X., 2019. Simple and rapid detection of microplastics in seawater using hyperspectral imaging technology. *Anal. Chim. Acta* 1050, 161–168.
- [58] Watts, J.F., Wolstenholme, J., 2003. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. Wilson, A.S., 1996. *Plasticisers: Selection, Applications and Implications*. iSmithers Rapra Publishing.
- [59] Sivaprakasam, V., Killinger, D.K., 2003. Tunable ultraviolet laser-induced fluorescence detection of trace plastics and dissolved organic compounds in water. *Appl. Opt.* 42, 6739–6746.
- [60] Maxwell, S.H., Melinda, K.F., Matthew, G., 2020. Counterstaining to separate Nile red-stained microplastic particles from terrestrial invertebrate biomass. *Environ. Sci. Technol.* 54, 5580–5588.
- [61] Lee, E.-H., Lee, S., Chang, Y., Lee, S.-W., 2021. Simple screening of microplastics in bottled waters and environmental freshwaters using a novel fluorophore. *Chemosphere* 285, 131406.
- [62] Nalbhone, L., Panebianco, A., Giarratana, F., Russell, M., 2021. Nile Red staining for detecting microplastics in biota: preliminary evidence. *Mar. Pollut. Bull.* 172, 112888.
- [63] Shim, W.J., Song, Y.K., Hong, S.H., Jang, M., 2016. Identification and quantification of microplastics using Nile Red staining. *Mar. Pollut. Bull.* 113, 469–476.
- [64] Nguyen, N.B., Kim, M.-K., Le, Q.T., Ngo, D.N., Zoh, K.-D., Joo, S.-W., 2021. Spectroscopic analysis of microplastic contaminants in an urban wastewater treatment plant from Seoul, South Korea. *Chemosphere* 263, 127812.
- [65] Avellone, G., Vetri, V., 2020. Nile Red lifetime reveals microplastics identity. *Environ. Sci.: Processes & Impacts* 22, 2266–2275.
- [66] Kang, H., Park, S., Lee, B., Ahn, J., Kim, S., 2020. Modification of a Nile red staining method for microplastics analysis: a Nile red plate method. *Water* 12, 3251.
- [67] Prata, J.C., da Costa, J.P., Fernandes, A.J.S., da Costa, F.M., Duarte, A.C., Rocha-Santos, T., 2021. Selection of microplastics by Nile Red staining increases environmental sample throughput by micro-Raman spectroscopy. *Sci. Total Environ.* 783, 146979.

- [68] Zhang, P., Lee, S., Yu, H., Fang, N., Ho Kang, S., 2015. Super-resolution of fluorescence-free plasmonic nanoparticles using enhanced dark-field illumination based on wavelength-modulation. *Sci. Rep.* 5, 11447.
- [69] Cast´on, J.R., 2013. Conventional electron microscopy, cryo-electron microscopy and cryo-electron tomography of viruses. In: Mateu, M.G. (Ed.), *Structure and Physics of Viruses: an Integrated Textbook*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 79–115.
- [70] Corcoran, P.L., Biesinger, M.C., Grifi, M., 2009. Plastics and beaches: a degrading relationship. *Mar. Pollut. Bull.* 58, 80–84.
- [71] Caldwell, J., Lehner, R., Balog, S., Rhême, C., Gao, X., Septiadi, D., Weder, C., Fink, A.S., Rothen-Rutishauser, B., 2021a. Fluorescent plastic nanoparticles to track their interaction and fate in physiological environments. *Environ. Sci.: Nano* 8, 502–513.
- [72] Stokroos, Kalicharan, Van Der, W., Jongebloed, 1998. A comparative study of thin coatings of Au/Pd, Pt and Cr produced by magnetron sputtering for FE-SEM. *J. Microsc.* 189, 79–89.
- [73] Mahon, A.M., O’Connell, B., Healy, M.G., O’Connor, I., Officer, R., Nash, R., Morrison, L., 2017. Microplastics in sewage sludge: effects of treatment. *Environ. Sci. Technol.* 51, 810–818.
- [74] Tiwari, M., Rathod, T.D., Ajmal, P.Y., Bhangare, R.C., Sahu, S.K., 2019. Distribution and characterization of microplastics in beach sand from three different Indian coastal environments. *Mar. Pollut. Bull.* 140, 262–273.
- [75] Collins, S.P., Pope, R.K., Scheetz, R.W., Ray, R.I., Wagner, P.A., Little, B.J., 1993. Advantages of environmental scanning electron microscopy in studies of microorganisms. *Microsc. Res. Tech.* 25, 398–405.
- [76] Fotopoulou, K.N., Karapanagioti, H.K., 2012. Surface properties of beached plastic pellets. *Mar. Environ. Res.* 81, 70–77.
- [77] Tanaka, N., 2017. Resolution and image contrast of a transmission electron microscope (TEM). In: Tanaka, N. (Ed.), *Electron Nano-Imaging: Basics of Imaging and Diffraction for TEM and STEM*. Springer Japan, Tokyo, pp. 43–57.
- [78] Cortés, C., Domenech, J., Salazar, M., Pastor, S., Marcos, R., Hernández, A., 2020. Nanoplastics as a potential environmental health factor: effects of polystyrene nanoparticles on human intestinal epithelial Caco-2 cells. *Environ. Sci.: Nano* 7, 272–285.
- [79] Ekvall, M.T., Lundqvist, M., Kelpsiene, E., Šileikis, E., Gunnarsson, S.B., Cedervall, T., 2019. Nanoplastics formed during the mechanical breakdown of daily-use polystyrene products. *Nanoscale Advances* 1, 1055–1061.
- [80] 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.
- [81] Liu, Y., Hu, Y., Yang, C., Chen, C., Huang, W., Dang, Z., 2019b. Aggregation kinetics of UV irradiated nanoplastics in aquatic environments. *Water Res.* 163, 114870.
- [82] Zhu, C., Kanaya, Y., Nakajima, R., Tsuchiya, M., Nomaki, H., Kitahashi, T., Fujikura, K., 2020. Characterization of microplastics on filter substrates based on hyperspectral imaging: laboratory assessments. *Environ. Pollut.* 263, 114296.
- [83] Tiede, K., Boxall, A.B.A., Tear, S.P., Lewis, J., David, H., Hassell’ov, M., 2008. Detection and characterization of engineered nanoparticles in food and the environment. *Food Addit. Contam.* 25, 795–821.
- [84] Li, W., Luo, Y., Pan, X., 2020. Identification and Characterization Methods for Microplastics Basing on Spatial Imaging in Micro-/Nanoscales. *Microplastics in Terrestrial Environments. The Handbook of Environmental Chemistry*. Springer, Cham, pp. 25–37.

- [85] Nolte, T.M., Hartmann, N.B., Kleijn, J.M., Garnæs, J., van de Meent, D., Jan Hendriks, A., Baun, A., 2017. The toxicity of plastic nanoparticles to green algae as influenced by surface modification, medium hardness and cellular adsorption. *Aquat. Toxicol.* 183, 11–20.
- [86] Bitler, A., Dover, R.S., Shai, Y., 2018. Fractal properties of cell surface structures: a view from AFM. *Semin. Cell Dev. Biol.* 73, 64–70.
- [87] Schwaferts, C., Niessner, R., Elsner, M., Ivleva, N.P., 2019. Methods for the analysis of submicrometer and nanoplastic particles in the environment. *Trac Trends Anal. Chem.* 112, 52–65.
- [88] Meyer, E., Howald, L., Overney, R., Brodbeck, D., Lüthi, R., Haefke, H., Frommer, J., Güntherodt, H.J., 1992. Structure and dynamics of solid surfaces observed by atomic force microscopy. *Ultramicroscopy* 42–44, 274–280.
- [89] Kumari, A., Chaudhary, D.R., Jha, B., 2019. Destabilization of polyethylene and polyvinylchloride structure by marine bacterial strain. *Env. Sci. Pollut. Cont. Ser.* 26, 1507–1516.
- [90] Merzel, R.L., Purser, L., Soucy, T.L., Olszewski, M., Colón-Bernal, I., Duhaime, M., Elgin, A.K., Banaszak Holl, M.M., 2020. Uptake and retention of nanoplastics in quagga mussels. *Global Challenges* 4, 1800104.
- [91] Fu, W., Zhang, W., 2017. Hybrid AFM for nanoscale physicochemical characterization: recent development and emerging applications. *Small* 13, 1603525.
- [92] Fu, W., Carbrello, C., Wu, X., Zhang, W., 2017. Visualizing and quantifying the nanoscale hydrophobicity and chemical distribution of surface modified polyethersulfone (PES) membranes. *Nanoscale* 9, 15550–15557.
- [93] González-Orive, A., Giner, I., de los Arcos, T., Keller, A., Grundmeier, G., 2018. Analysis of polymer/oxide interfaces under ambient conditions – an experimental perspective. *Appl. Surf. Sci.* 442, 581–594.
- [94] Magrì, D., Sánchez-Moreno, P., Caputo, G., Gatto, F., Veronesi, M., Bardi, G., Catelani, T., Guarnieri, D., Athanassiou, A., Pompa, P.P., Fragouli, D., 2018. Laser ablation as a versatile tool to mimic polyethylene terephthalate nanoplastic pollutants: characterization and toxicology assessment. *ACS Nano* 12, 7690–7700.
- [95] Ter Halle, A., Jeanneau, L., Martignac, M., Jardé, E., Pedrono, B., Brach, L., Gigault, J., 2017. Nanoplastic in the North atlantic subtropical gyre. *Environ. Sci. Technol.* 51, 13689–13697.
- [96] Frisken, B.J., 2001. Revisiting the method of cumulants for the analysis of dynamic light-scattering data. *Appl. Opt.* 40, 4087–4091.
- [97] Stetefeld, J., McKenna, S.A., Patel, T.R., 2016. Dynamic light scattering: a practical guide and applications in biomedical sciences. *Biophysical reviews* 8, 409–427.
- [98] Mitrano, D.M., Beltzung, A., Frehland, S., Schmiedgruber, M., Cingolani, A., Schmidt, F., 2019. Synthesis of metal-doped nanoplastics and their utility to investigate fate and behaviour in complex environmental systems. *Nat. Nanotechnol.* 14, 362–368.
- [99] Chen, C.-S., Le, C., Chiu, M.-H., Chin, W.-C., 2018. The impact of nanoplastics on marine dissolved organic matter assembly. *Sci. Total Environ.* 634, 316–320.
- [100] Maguire, C.M., Rösslein, M., Wick, P., Prina-Mello, A., 2018. Characterisation of particles in solution – a perspective on light scattering and comparative technologies. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 19, 732–745.
- [101] Fu, W., Min, J., Jiang, W., Li, Y., Zhang, W., 2020. Separation, characterization and identification of microplastics and nanoplastics in the environment. *Sci. Total Environ.* 721, 137561.
- [102] Filipe, V., Hawe, A., Jiskoot, W., 2010. Critical evaluation of nanoparticle tracking analysis (NTA) by NanoSight for the measurement of nanoparticles and protein aggregates. *Pharmaceut. Res.* 27, 796–810.

- [103] Paik, P., Kar, K.K., 2009. Polypropylene nanosphere: particle size and crystal structure. *International Journal of Plastics Technology* 13, 68.
- [104] Rodríguez Chialanza, M., Sierra, I., P´erez Parada, A., Fornaro, L., 2018. Identification and quantitation of semi-crystalline microplastics using image analysis and differential scanning calorimetry. *Environ. Sci. Pollut. Control Ser.* 25, 16767–16775.
- [105] Bitter, H., Lackner, S., 2021. Fast and easy quantification of semi-crystalline microplastics in exemplary environmental matrices by differential scanning calorimetry (DSC). *Chem. Eng. J.* 423, 129941.
- [106] Ter Halle, A., Ladirat, L., Martignac, M., Mingotaud, A.F., Boyron, O., Perez, E., 2017. To what extent are microplastics from the open ocean weathered? *Environ. Pollut.* 227, 167–174.
- [107] Rial-Otero, R., Galesio, M., Capelo, J.-L., Simal-G´andara, J., 2009. A review of synthetic polymer characterization by pyrolysis–GC–MS. *Chromatographia* 70, 339–348.
- [108] La Nasa, J., Biale, G., Fabbri, D., Modugno, F., 2020. A review on challenges and developments of analytical pyrolysis and other thermoanalytical techniques for the qualitative determination of microplastics. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 149, 104841.
- [109] Primpke, S., Fischer, M., Lorenz, C., Gerdt, G., Scholz-Böttcher, B.M., 2020b. Comparison of pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry and hyperspectral FTIR imaging spectroscopy for the analysis of microplastics. *Anal. Bioanal. Chem.* 412, 8283–8298.
- [110] Akoueson, F., Chbib, C., Monchy, S., Paul-Pont, I., Doyen, P., Dehaut, A., Duflos, G., 2021. Identification and quantification of plastic additives using pyrolysis-GC/MS: a review. *Sci. Total Environ.* 773, 145073.
- [111] Funck, M., Yildirim, A., Nickel, C., Schram, J., Schmidt, T.C., Tuerk, J., 2020. Identification of microplastics in wastewater after cascade filtration using Pyrolysis- GC–MS. *MethodsX* 7, 100778.
- [112] Ribeiro, F., Okoffo, E.D., O’Brien, J.W., O’Brien, S., Harris, J.M., Samanipour, S., Kaserzon, S., Mueller, J.F., Galloway, T., Thomas, K.V., 2021. Out of sight but not out of mind: size fractionation of plastics bioaccumulated by field deployed oysters. *Journal of Hazardous Materials Letters* 2, 100021.
- [113] Dierkes, G., Lauschke, T., Becher, S., Schumacher, H., Földi, C., Ternes, T., 2019. Quantification of microplastics in environmental samples via pressurized liquid extraction and pyrolysis-gas chromatography. *Anal. Bioanal. Chem.* 411, 6959–6968.
- [114] Dessì, C., Okoffo, E.D., O’Brien, J.W., Gallen, M., Samanipour, S., Kaserzon, S., Rauert, C., Wang, X., Thomas, K.V., 2021. Plastics contamination of store-bought rice. *J. Hazard Mater.* 416, 125778.
- [115] Dekiff, J.H., Remy, D., Klasmeier, J., Fries, E., 2014. Occurrence and spatial distribution of microplastics in sediments from Norderney. *Environ. Pollut.* 186, 248–256.
- [116] Sullivan, G.L., Gallardo, J.D., Jones, E.W., Holliman, P.J., Watson, T.M., Sarp, S., 2020. Detection of trace sub-micron (nano) plastics in water samples using pyrolysis-gas chromatography time of flight mass spectrometry (PY-GCToF). *Chemosphere* 249, 126179.
- [117] Ribeiro, F., Okoffo, E.D., O’Brien, J.W., Fraissinet-Tachet, S., O’Brien, S., Gallen, M., Samanipour, S., Kaserzon, S., Mueller, J.F., Galloway, T., Thomas, K.V., 2020. Quantitative analysis of selected plastics in high-commercial-value Australian seafood by pyrolysis gas chromatography mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* 54, 9408–9417.
- [118] Elert, A.M., Becker, R., Duemichen, E., Eisentraut, P., Falkenhagen, J., Sturm, H., Braun, U., 2017. Comparison of different methods for MP detection: what can we learn from them, and why asking the right question before measurements matters? *Environ. Pollut.* 231, 1256–1264.

- [119] Dümichen, E., Eisentraut, P., Bannick, C.G., Barthel, A.-K., Senz, R., Braun, U., 2017. Fast identification of microplastics in complex environmental samples by a thermal degradation method. *Chemosphere* 174, 572–584.
- [120] Materić, D., Kasper-Giebl, A., Kau, D., Anten, M., Greilinger, M., Ludewig, E., van Sebille, 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.
- [121] Jiménez-Lamana, J., Marigliano, L., Allouche, J., Grassl, B., Szpunar, J., Reynaud, S., 2020. A novel strategy for the detection and quantification of nanoplastics by single particle inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). *Anal. Chem.* 92, 11664–11672.
- [122] Desiderio, D.M., Nibbering, N.M., Ekman, R., Silberring, J., Brinkmalm, A.M., 2008. *Mass Spectrometry-Instrumentation, Interpretation, and Applications*. John Wiley & Sons, Inc, New Jersey, USA.
- [123] Lin, Y., Huang, X., Liu, Q., Lin, Z., Jiang, G., 2020. Thermal fragmentation enhanced identification and quantification of polystyrene micro/nanoplastics in complex media. *Talanta* 208, 120478.
- [124] Wu, P., Tang, Y., Cao, G., Li, J., Wang, S., Chang, X., Dang, M., Jin, H., Zheng, C., Cai, Z., 2020. Determination of environmental micro-(nano-)plastics by matrix-assisted laser desorption/ionization-time of flight mass spectrometry. *Anal. Chem.* 92, 14346–14356.
- [125] Mozhayeva, D., Engelhard, C., 2020. A critical review of single particle inductively coupled plasma mass spectrometry – a step towards an ideal method for nanomaterial characterization. *J. Anal. At. Spectrom.* 35, 1740–1783.
- [126] Bolea-Fernandez, E., Rua-Ibarz, A., Velimirovic, M., Tirez, K., Vanhaecke, F., 2020. Detection of microplastics using inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) operated in single-event mode. *J. Anal. At. Spectrom.* 35, 455–460.
- [127] Kershaw, P., Turra, A., Galgani, F., 2019. Guidelines for the Monitoring and Assessment of Plastic Litter in the Ocean-GESAMP Reports and Studies No. 99. *GESAMP Reports and Studies*.
- [128] Lim, D., Jeong, J., Song, K.S., Sung, J.H., Oh, S.M., Choi, J., 2021. Inhalation toxicity of polystyrene micro(nano)plastics using modified OECD TG 412. *Chemosphere* 262, 128330.
- [129] Vladár, A.E., Hodoroaba, V.-D., 2020. Chapter 2.1.1 - characterization of nanoparticles by scanning electron microscopy. In: Hodoroaba, V.-D., Unger, W.E.S., Shard, A.G. (Eds.), *Characterization of Nanoparticles*. Elsevier, pp. 7–27.
- [130] Mast, J., Verleysen, E., Hodoroaba, V.-D., Kaegi, R., 2020. Chapter 2.1.2 - characterization of nanomaterials by transmission electron microscopy: measurement procedures. In: Hodoroaba, V.-D., Unger, W.E.S., Shard, A.G. (Eds.), *Characterization of Nanoparticles*. Elsevier, pp. 29–48.
- [131] Zeiss, 2020. New ZEISS LSM 9 Family with Airyscan 2.
- [132] Bitler, A., Dover, R.S., Shai, Y., 2018. Fractal properties of cell surface structures: a view from AFM. *Semin. Cell Dev. Biol.* 73, 64–70.
- [133] Hermabessiere, L., Himber, C., Boricaud, B., Kazour, M., Amara, R., Cassone, A.-L., Laurentie, M., Paul-Pont, I., Soudant, P., Dehaut, A., Duflos, G., 2018. Optimization, performance, and application of a pyrolysis-GC/MS method for the identification of microplastics. *Anal. Bioanal. Chem.* 410, 6663–6676.
- [134] *Chromatogr. A* 1592, 133–142. Dümichen, E., Barthel, A.-K., Braun, U., Bannick, C.G., Brand, K., Jekel, M., Senz, R., 2015. Analysis of polyethylene microplastics in environmental samples, using a thermal decomposition method. *Water Res.* 85, 451–457.

Chapitre IV
Niveaux de contamination des
matrices environnementaux par les
microplastiques

IV.1. Introduction

Les voies d'entrées et les schémas de transferts et de distribution des MP dans l'environnement au niveau mondial semblent proches de ceux des macro-déchets plastiques de toutes tailles. Ainsi, dans cette partie on se concentrera sur les MP et leurs premières observations dans le bassin Méditerranéen. Tout comme l'ensemble des déchets plastiques, les MP peuvent entrer dans l'environnement intentionnellement, par négligence ou accidentellement [1]. Il existe peu d'études globales de la contribution de chaque voie d'entrée et toutes les existantes sont des rapports d'agences nationales ou internationales qui se basent sur des estimations d'émissions et non sur des observations de terrain [2-6]. Boucher et Friot [6] estiment que 98 % des MP proviennent des milieux terrestres, mais excluent les MP générés par fragmentation.

IV.2. Voies d'entrées des MP dans l'environnement

Les stations d'épuration (STEP) semblent être une voie d'entrée importante des MP contrairement aux macro-plastiques. Des dégrilleurs sont généralement placés au début du système d'épuration des eaux afin de piéger les matières volumineuses. Ainsi seuls les plastiques de petite taille entrent dans les STEP. Une grande partie d'entre eux, entre 72 et 99,9 % suivant les équipements utilisés, vont être extraits (Tableau IV.1), lors de l'opération de déshuilage pour les moins denses et par sédimentation pour les plus denses [7-9]. Néanmoins, nous pouvons estimer que les quantités de MP sont si élevées en entrée de STEP que les quantités de MP sortantes dans le milieu naturel (cours d'eau, lac, mer) restent significatives (Tableau V.1). Ainsi, plusieurs études sur les cours d'eau américains [10-11] reportent une augmentation des concentrations de MP en aval de STEP comparativement à l'amont. De plus, les MP extraits peuvent également être transférés dans l'environnement via les boues d'épuration [7-9, 12-14]. Talvitie et collaborateurs estiment que 79% des MPs entrant dans une STEP finlandaise finissent dans les boues [8]. Avec plus de 5 millions de tonnes produites en Europe (Eurostat), et des concentrations de 370 à 56 000 MP kg⁻¹ [7, 13-14], l'épandage de boue de STEP sur les terres agricoles pourrait être une voie d'entrée majeure des MP dans l'environnement. Parmi ces MP relargués se trouvent notamment des MP primaires provenant des cosmétiques et des MP secondaires provenant des machines à laver [12]. L'autre voie d'entrée propre aux MP est la dégradation de plus gros plastiques. Dans le milieu naturel, ce phénomène est peu connu et sa contribution globale à l'introduction de MP dans l'environnement est difficile à estimer. Andrady a fait l'hypothèse que la dégradation des plastiques ne se déroulent

que dans les compartiments terrestres (berge, plage), facilitée par la chaleur et l'ensoleillement [15].

Tableau IV.1 : Synthèse d'études portant sur l'élimination des microplastiques par les stations d'épuration (STEP).

Pays	Elimination (%)	Concentration en sortie du STEP (MP.L ⁻¹)	Références
Etat unis	> 99%	< 0,1	[16]
Pays Bas	72	9-91,9	[7]
Etat Unis	95-99	0,5-5,9	[17]
Ecosse	98	0,3	[18]
Finlande	99	0,005-0,3	[8]
Finlande	98	1,1	[9]
Danemark	99	54,1	[19]

IV.3. Transfert

À l'instar des macroplastiques, les MP peuvent être lessivés et transportés par l'eau et le vent dans les milieux terrestres [20] (Figure IV.1). Les précipitations peuvent entraîner un lessivage des sols, des zones urbaines ou encore des routes, transférant les particules vers des cours d'eau artificiels, chenalés ou naturels [20]. Aucune étude ne s'est intéressée aux transferts des MP sous l'action du vent, seules les retombés atmosphériques ont été étudiées [21-22].

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

Dans l'environnement marin, la dispersion horizontale et verticale des plastiques dépend de leur densité, de leur rapport surface/volume, du vent et des courants. Tout comme les sédimentologues [23], supputent une dispersion océanique plus grande pour les petits microplastiques. Néanmoins, aucune étude ne rapporte une différence de dispersion entre les MP et les macroplastiques à l'échelle globale, qui ont tous une distribution ubiquiste malgré de fortes variabilités locales.

IV.4. Distribution des MP terrestres

Les environnements terrestres sont les premiers receveurs des déchets, de toutes natures et de toutes tailles, d'origines urbaines, industrielles et agricoles. La présence de MP dans les poussières, les eaux potables ou encore les surfaces agricoles est soupçonnée d'impacter la santé humaine et les organismes vivants [24-26]. Les recherches sur les MP se sont d'abord concentrées sur les milieux marins, mais elles semblent remonter progressivement vers les sources terrestres.

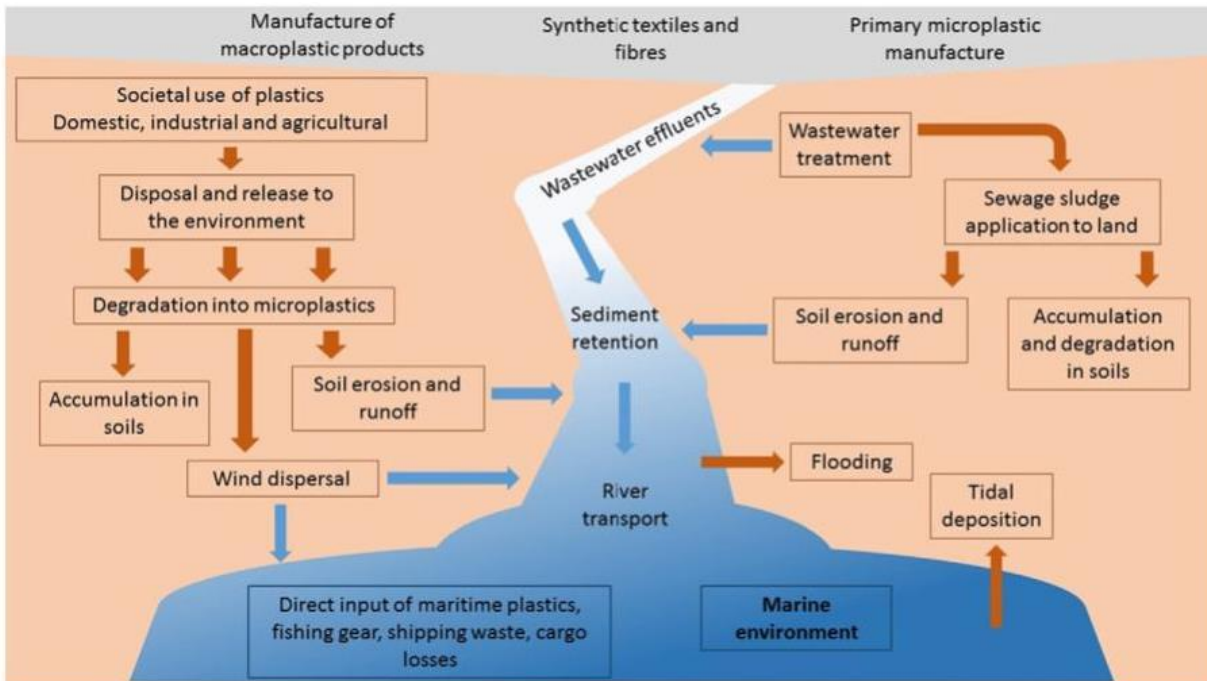


Figure IV.1 : Voie d'entrée et transfert des MP le long d'un continuum terre-mer [20]

IV.4.1. Milieux urbains

Les milieux urbains produisent de nombreux MP et se retrouvent donc à la fois pollués et pollueurs par transfert vers d'autres milieux. Les MP ont été observés dans les poussières, les retombées atmosphériques, l'atmosphère et les points d'eau des milieux urbains [21-22, 25-26]. Dans l'agglomération parisienne, les retombées atmosphériques dans la zone la plus peuplée (7900 hab km⁻²) se sont révélées plus concentrées en MP avec une moyenne de 110 MP m⁻² jr⁻¹ contre 53 MP m⁻² jr⁻¹ dans la deuxième zone (3300 hab km⁻² ; [21]). Toujours dans l'agglomération parisienne, Dris et collaborateurs [26] ont analysé l'air à l'intérieur et à l'extérieur de bâtiments. Ils ont observé plus de fibres (incluant des MP) à l'intérieur (de 1 à 60 fibres m⁻³) qu'à l'extérieur (de 0,3 à 1,5 fibres m⁻³). Wang et collaborateurs [27] ont inspecté la surface de 20 lacs de la zone urbaine de Wuhan en Chine à travers 107 échantillons de 20 L. Ils ont mesuré entre 2000 et 8000 MP m⁻³ avec une corrélation significative entre la concentration en MP et la distance depuis le centre-ville.

IV.4.2. Milieux naturels

Les données de terrains sont très rares mais suffisent à confirmer l'arrivée de MP sur les sols [20]. Les surfaces agricoles ne sont pas épargnées par la pollution des MP, notamment à travers

l'épandage des boues de stations d'épuration et la multiplication de l'usage des plastiques dans ce secteur, sous la forme de films plastiques au sol, de bâches, de tuteurs, etc. [13, 24]. Zubris et Richards ont observé significativement plus de fibres synthétiques dans les sols où étaient épandues des boues de STEP que dans ceux sans épandage [12]. Cette pollution pourrait même persister plus de 15 ans après le dernier épandage [12]. Ces résultats suggèrent une accumulation possible des MP par épandages successifs [20]. Les réglementations relatives aux boues de STEP n'incluent pas les MP. Nizzetto et collaborateurs [28] estiment ainsi qu'entre 0,1 et 0,7 million de tonnes de MP sont épandues annuellement en Europe et en Amérique du Nord soit au moins autant que la masse de plastique flottant à la surface des océans.

IV.4.3. Milieux aquatiques

Tous les hydrosystèmes terrestres semblent impactés par la pollution plastique, des MP ayant été observés sur les berges, à la surface, dans la colonne d'eau et sur le fond des fleuves, rivières et lacs [29-34]. Parmi les 21 études reportant des MP dans les fleuves, deux recherches donnent des concentrations pour le bassin méditerranéen, Schmidt et collaborateurs [34] ont réalisé des échantillonnages sur le Rhône à l'aide d'un filet manta. Leurs valeurs entre 7000 et 69000 MP km⁻² (moyenne : 34000 MP km⁻²). Schmidt et collaborateurs estiment au minimum un nombre de 4 à 100 milliards le nombre de MP entrant en Méditerranée par le Rhône, soit une masse de 0,18 à 86 tonnes pour (2018) [34].

Liedermann et collaborateurs [33] ont échantillonné le Danube avec 2 filets en surface (mailles : 500 et 250 µm), 3 filets au milieu de la colonne d'eau (mailles : 500, 250 et 41 µm) et 1 filet de fond (mailles : 500 µm) sur 2 transects transversaux de 7 points. Leurs résultats montrent que les MP sont distribués de manière hétérogène sur l'ensemble de la colonne d'eau et d'une berge à l'autre, avec une tendance vers plus de MP près des berges, au milieu de la colonne d'eau et moins de MP près du fond. Cette étude montre que l'emplacement horizontal et vertical de l'échantillonnage peut générer une variabilité jusqu'à un facteur 30.

Klein et collaborateurs [32] sont pour l'instant les seuls à avoir étudiés les MP des berges au niveau mondial. Ils ont étudié 8 sites le long du Rhin et deux le long de son affluent le Main. Ils ont trouvé des concentrations de 228 à 3763 MP m⁻² non corrélées avec la densité de population. Concernant les lacs, les 5 études localisées dans les pays bordant la Méditerranée sont toutes situées en Italie [29-31]. Fischer et collaborateurs [30], Imhof et collaborateurs [29] se sont intéressés aux berges

de 3 lacs italiens (Tableau IV.2). Les concentrations mesurées sont comprises entre 108 et 3 508 MP m⁻². Fischer et collaborateurs [30] ont également mesuré des concentrations en MP de 0,82 à 4,42 MP m⁻³ à la surface de deux lacs, et Sighicelli et collaborateurs [31] de 4000 à 57000 MP km⁻² à la surface de trois lacs.

Tableau IV.2. Concentrations en MP mesurées dans les lacs (surface, bord et fond) du bassin méditerranéen.

Lacs	Compartiments (matrice)	Concentration en sortie du STEP (MP.L ⁻¹)	Références
Garda	Plage (sédiment)	108-1108 MP.m ⁻²	[29]
Chiusi	Surface (eau)	2,8-3,36 MP.m ⁻²	[30]
Bolsena	Plage (sédiment)	Moyenne: 1217 MP.m ⁻²	
	Surface (eau)	0,82-4,42 MP.m ⁻²	
Garda	Plage (sédiment)	Moyenne: 1992 MP.m ⁻²	[35]
Garda	Plage (sédiment)	Moyenne: 3508 MP.m ⁻²	[35]
Garda	Surface (eau)	4000-55000 MP.m ⁻²	[31]
Maggiore	Surface (eau)	29000-45000 MP.m ⁻²	
Iseo	Surface (eau)	15000-57000 MP.m ⁻²	

IV.5. Distribution des MP marins

IV.5.1. Surface

Au niveau global, la distribution des MPs en surface semble comparable à celle des macroplastiques, avec l'existence de cinq zones d'accumulation océanique, mais avec des concentrations supérieures [36] (Figure IV.2). Ces cartes sont basées sur la compilation des données de terrain, principalement obtenues à l'aide de filet, puis interpolées spatialement par différentes techniques [36-37]. Eriksen et collaborateurs [36] estiment à plus de 5 milliards le nombre de particules plastiques (>333 µm) flottantes à la surface des océans, principalement des MP (<5 mm). Van Sebille et collaborateurs [37] proposent trois estimations supérieures basées sur trois modèles numériques différents : 15 à 51 milliards de particules en utilisant leur propre modèle, 31 milliards de particules en utilisant celui de Lebreton et collaborateurs [38], et 15 milliard avec celui de Maximenko et collaborateurs [39]. 50 % de ces particules seraient situées dans des zones de faibles concentrations.

Ces mêmes études divergent plus largement pour les estimations du nombre de déchets plastiques en Méditerranée. Eriksen et collaborateurs [36] estiment ce chiffre à 0,2 milliards, soit 4 % du total des déchets plastiques pour l'ensemble des océans. Van Sebille et ses collaborateurs l'estiment à 3 milliards avec leur propre modèle, 16 milliards en utilisant celui de Lebreton et ses collaborateurs,

et 15 milliards avec celui de Maximenko et ses collaborateurs, soit, respectivement, 21 %, 51 % et 54 % des estimations pour l'ensemble des océans.

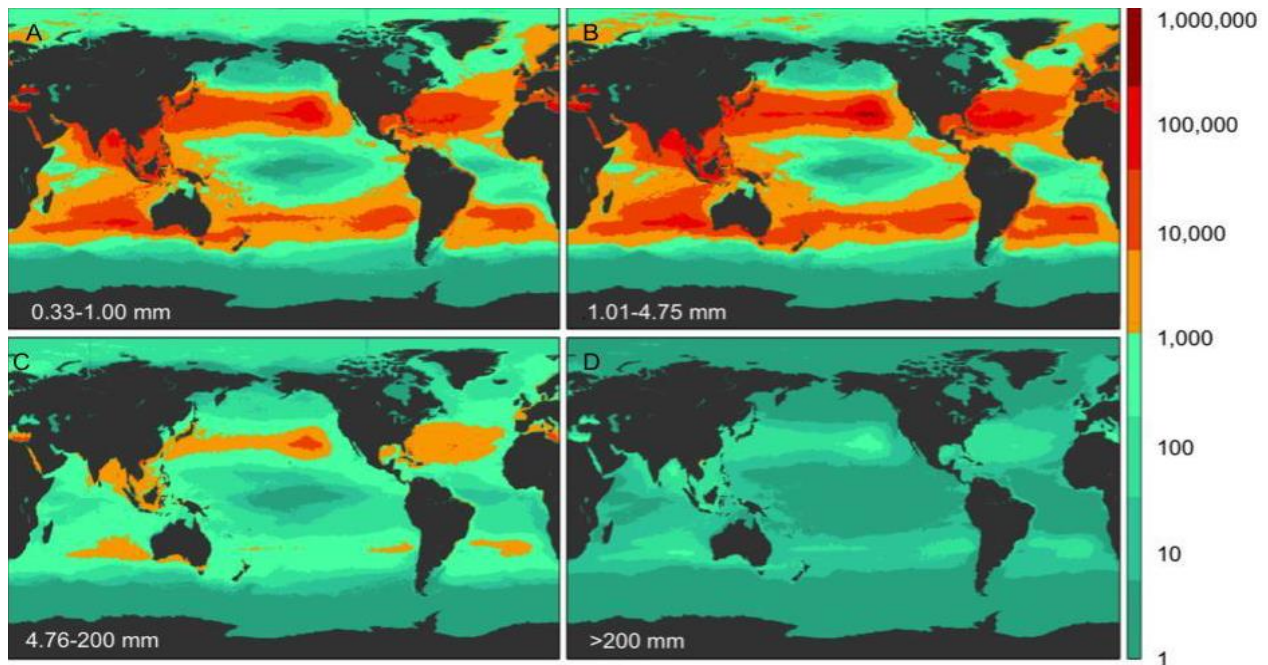


Figure IV.2: Estimation des concentrations de déchets plastiques (particules km^{-2}) pour 4 classes de taille. En haut, les MP (0,33-4,75 mm) et en bas, les macroplastiques (> 4,75 mm) [36].

Ces estimations extrapolées sont contraintes par de nombreuses limitations, comme le grand nombre d'observateurs impliqués et la très faible superficie des surfaces échantillonnées. Elles ont cependant le mérite de donner les premières estimations sur l'ampleur de la situation dans les océans et plus particulièrement en mer Méditerranée.

Contrairement aux cinq océans, aucune zone d'accumulation n'a été pour le moment identifiée en Méditerranée. Mansui et collaborateurs [40] ont simulé la dispersion sur plusieurs années des déchets flottants à l'échelle de la Méditerranée. Ils concluent que les sous-bassins du Nord-Ouest, de la mer Tyrrhénienne et du golfe de Syrte pourraient être des zones de rétention, en raison des courants pour les deux premiers et d'un faible hydrodynamisme pour le dernier. Néanmoins, aucune zone pérenne d'accumulation ne semble pouvoir se former dans ces sous-bassins du fait de la forte variabilité de la circulation de surface et de la proximité des côtes (risque élevé d'échouage). Jusqu'ici les campagnes d'échantillonnages se sont limitées au Nord de la Méditerranée, principalement au centre et à l'Ouest (Figure IV.3). Quelques études récentes se sont intéressées aux MPs au Nord-est et à l'est [41-44]. Pour l'instant, aucune donnée n'est disponible sur les

concentrations en MP le long des côtes Sud de la méditerranée (Sud du sous bassin Alboran, la quasi-totalité du sous bassins central et l'Ouest du bassin Sud-levantin).

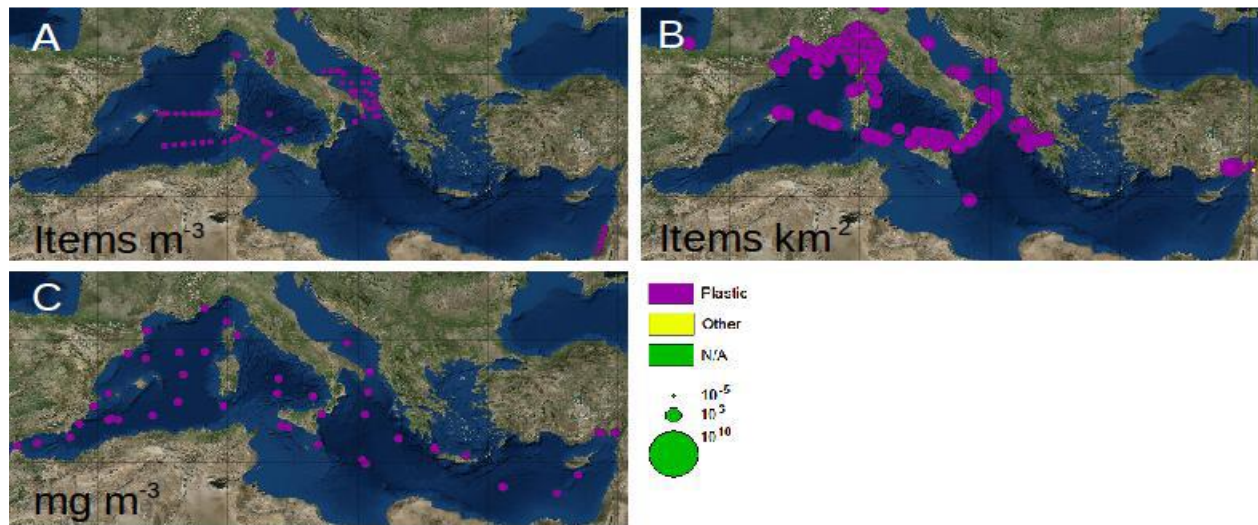


Figure IV.3 : Concentration des MP en surface de la mer Méditerranée (depuis le site LITTERBASE consulté le 10 octobre 2018). A) Nombre de MP par mètre cube (items m^{-3}). B) Nombre de MP par kilomètre carré (items km^{-2}). C) Masse de MP par mètre cube ($mg m^{-3}$).

Les concentrations en MP dans les zones méditerranéennes étudiées varient globalement entre 0 et 65 000 000 MP km^{-2} , avec de nettes différences entre les sous-bassins :

- Sous bassin Nord-Ouest: entre 0 et 3000000 MP km^{-2} [34, 45-46], et entre 0 et 9,7 MP m^{-3} [47-48].
- Sud du sous-bassin Sud-Ouest : entre 9000 et 300000 MP km^{-2} [49] et entre 50 g km^{-2} et 5000 g km^{-2} [49]
- Mer Tyrrhénienne : entre 3000 et 600000 MP km^{-2} [46, 50] et entre 0,2 et 5 MP m^{-3} [49]
- Mer Adriatique : entre 10000 et en 3000000 MP km^{-2} [50] ou 0,03 et 10,4 MP m^{-3} [49],
- Mer Ionienne : entre 10000 et 1 000000 MP km^{-2} [50] et entre 0,3 et 11,3 MP m^{-3} [49],
- Mer Egée : entre 70 et 400 g km^{-2} [51],
- Sous-bassin Nord-levantin : entre 16000 et 20000000 MP km^{-2} [41-43],
- Est du sous-bassin Sud-levantin : entre 68000 et 65000000 MP km^{-2} [44].

IV.5.2. Colonne d'eau

Peu d'études se sont intéressées à la distribution des MP dans la colonne d'eau. On peut cependant distinguer celles s'intéressant au début de la colonne d'eau ou subsurface, et celles s'intéressant à

l'ensemble de la colonne d'eau. Reisser et collaborateurs, Kooi et collaborateurs [52-53] ont observé la concentration en MP de la subsurface (0-5 m de profondeur) de la zone d'accumulation du gyre Nord Atlantique. Les deux études observent une décroissance exponentielle de la concentration en MP avec la profondeur. Cette décroissance est moins marquée avec l'augmentation de la vitesse du vent et de la houle qui tendent à brasser et homogénéiser les eaux de surface. Elle dépend également de la taille et de la forme des particules. Les plus petites particules et les moins larges sont plus sensibles au transport vertical [52]. La concentration massique décroît plus fortement que la concentration numérique. Ces résultats suggèrent que les filets manta sous estiment les concentrations des particules flottantes jusqu'à un facteur 30 et que différents coefficients de corrections devraient être appliqués pour chaque type de forme et classe de taille [53].

Desforges, Lusher et leurs collaborateurs [54-56] ont utilisé les pompes de différents navires pour obtenir de l'eau de mer à 3-6 m en dessous de la surface. Desforges et collaborateurs [54] observent dans Nord-est du Pacifique des concentrations de 8 à 9 200 MP m⁻³, diminuant avec la distance à la côte, et principalement des fibres. Lusher et collaborateurs [55] reportent une concentration moyenne de $2,46 \pm 2,43$ MP m⁻³ dans le Nord de l'Atlantique. Lusher et collaborateurs [56] mesurent des concentrations de 0 à 11,5 MP m⁻³ dans les eaux Arctiques.

Bagaev et collaborateurs [57-58] ont utilisé des bouteilles Niskin pour étudier les MP dans la colonne d'eau. Ils ont trouvé dans les eaux peu profondes (6 – 217 m) de la mer Baltique des concentrations plus importantes en surface et au fond qu'aux profondeurs intermédiaires [57-58]. Bagaev et collaborateurs reportent des concentrations de 0,08 à 0,49 fibres L⁻¹ en 2017 [57] et en moyenne $0,40 \pm 0,58$ particules anthropiques L⁻¹ en 2018 [58]. Dai et collaborateurs [59] trouvent dans la colonne d'eau (0-30m) de la mer de Bohai des concentrations entre 0,2 et 23 MP L⁻¹ avec les plus fortes teneurs entre 5 et 15 m sous la surface. Tamminga et collaborateurs [60] ont mesuré des concentrations moyennes de $1,03 \pm 0,80$ MP L⁻¹ à trois niveaux (0,5, 2 et 5 m) sous la surface de la mer Baltique.

IV.5.3. Plages

Les MP ont été retrouvés sur les plages de tous les continents (En Océanie [61]; En Asie : [62]; En Amérique du Sud : [63]; e.g. en Europe : [64] ; En Afrique : [65]; En Amérique du Nord : [66] sauf en Antarctique, où seuls des débris plastiques ont été observés sans précision de taille [67]). Ils ont

également été observés sur de nombreuses plages éloignées des continents comme par exemple à Hawaï [68] et sur les îles canaries [69].

Contrairement aux MP flottants en surface, aucune zone de forte accumulation n'a été décrite sur les littoraux au niveau global pour le moment. Les concentrations semblent surtout dépendre de la proximité des voies d'entrée comme les rivières [70] et/ou les activités maritimes et les courants [62, 65, 69]. En Méditerranée, cinq études se sont intéressées à la question à ce jour, dont quatre sur la côte Nord [64, 70-71] et une seule sur la côte Sud [70-71] ont trouvé les plus faibles concentrations avec respectivement de 1,8 à 30,7 et 12 MP Kg⁻¹ de sable. Ces études se démarquent également par les faibles pourcentages de fibres (<10 %) parmi les MP comparativement aux autres études (>70%), ce qui peut en partie expliquer leurs faibles valeurs. De plus, Munari et collaborateurs [70] se sont focalisés sur une classe de taille réduite (1 – 4 mm). Lots collaborateurs [64] reportèrent la plus grande valeur avec 1512 MP Kg⁻¹ en Italie. Les autres valeurs moyennes sont comprises entre 100 et 400 MP Kg⁻¹. Ces concentrations sont très loin des 250 000 MP Kg⁻¹ observés à Hong-Kong [72] et des 24000 MP Kg⁻¹ à Hawaï [68].



Figure IV.4 : Sites d'échantillonnage des MP sur les plages de la mer Méditerranée (depuis le site LITTERBASE; consulté le 10 octobre 2018). A) Nombre de MP par gramme de sédiment (items g⁻¹). B) Nombre de MP par kilomètre carré (items km⁻²).

IV.5.4. Fond

Peu d'études se sont intéressées au MP dans le fond des océans et elles se sont surtout concentrées sur les zones côtières. Ils ont néanmoins été retrouvés dans tous les océans : sur les côtes européennes [73-74] et africaines [73] de l'Atlantique, sur les côtes japonaises [75], chinoises [76] et australiennes [77] du Pacifique, sur les côtes d'Afrique du Sud [74] de l'océan indien, dans l'océan austral [73] et dans l'océan Arctique [74]. Néanmoins, aucune zone d'accumulation ou de tendance globale n'ont été observées ni même modélisées. Le fond des océans est pourtant l'un des devenir finaux des MP et plus de données sont nécessaires pour comprendre leurs distributions [78]. Pour la méditerranée, les études se sont concentrées dans le Nord-Ouest et plus

particulièrement en Adriatique, et restent très côtières avec des échantillonnages à petites échelles spatiales (Figure IV.4). Les concentrations varient entre 0 et 1037 MP kg⁻¹ avec de grandes différences entre les études. Alomar et collaborateurs [79] reportent des valeurs comprises entre 100 et 900 pour 3 sites peu profonds (8–10 m) des côtes des îles baléares. Woodall et collaborateurs ont observé entre 10 et 35 MP 50 mL⁻¹ pour 4 sites de 300 à 3500 de profondeur, deux situés dans les canyons catalans, un au Nord de l’Espagne et un dernier proche des côtes de la Crête [74]. En mer Tyrrhénienne, Fastelli et collaborateurs [80] se sont intéressés à 8 sites à faible fond (<30 m) proche des côtes Italiennes et ont trouvé des concentrations comprises entre 0 et 1037 MP kg⁻¹. En Adriatique, les concentrations sont comprises entre 0 et 703 MP kg⁻¹ et 0 et 57 MP m⁻² selon quatre études sur 41 sites côtiers du Nord, du centre est et Ouest, en milieu peu profond (< 120 m) [80]. Van Cauwenberghe et collaborateurs [73] est la seule étude à reporter la présence de MP pour la partie Nord de la méditerranée. Ils ont trouvé un fragment plastique dans le 1^{er} cm de deux carottes de sédiments de 25 cm² prises à 1000 m de fond, proches de l’embouchure du Nil. Van Cauwenberghe et collaborateurs [73], Woodall et collaborateurs [74] sont les seuls études sur des sédiments profonds (>200 m) de méditerranée.

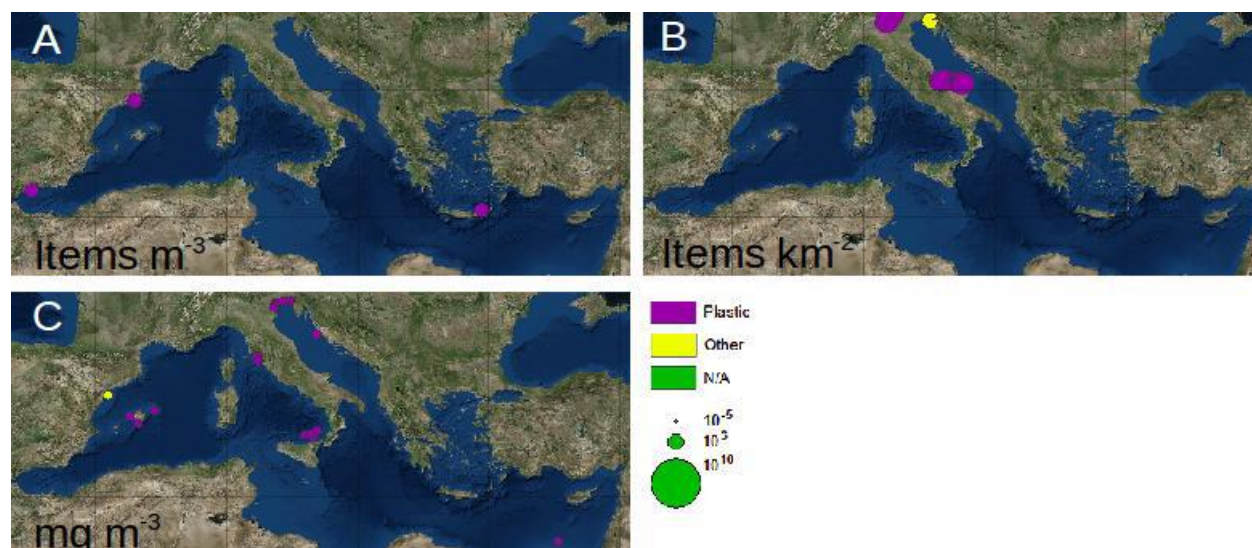


Figure IV.5: Sites d’échantillonnage des MP sur le fond de la mer méditerranée (depuis le site LITTERBASE consulté le 10 octobre 2018). A) Nombre de MP par mètre cube (items m⁻³). B) Nombre de MP par kilomètre carré (items km⁻²). C) Masse de MP par mètre cube (mg m⁻³).

IV.5.5. Biota

Des MP ont été retrouvés dans de nombreux organismes de tous niveaux trophiques dans le milieu naturel [81]. Leurs présences ont été observées à l’intérieur de filtreurs, principalement ceux qui

sont commercialisés, comme les moules [82]. Ils ont également été identifiés dans du zooplancton, dont les copépodes et les crevettes [83] et du zoobenthos [84]. Il n'a pas encore été déterminé si ces MP sont transférés vers les prédateurs dans le milieu naturel, mais le transfert a été démontré en laboratoire [85] et des MPs ont été retrouvés dans plusieurs espèces de poissons et crustacés [86]. 94 espèces d'organismes marins méditerranéens ont été étudiées et la présence de MP est confirmée pour 0 à 100 % des organismes capturés selon les espèces [87]. Concernant les poissons, seule catégorie d'organisme étudiée dans cette thèse, le nombre de plastiques retrouvé varie généralement entre 1 et 2 MP par individu, chiffre pouvant atteindre un nombre maximal de 10 MP. Ces résultats sont proches des concentrations en MP relevés sur les filtres contrôlant les contaminations issues des manipulations en laboratoire.

IV.6. Solutions de réduction des MP dans les océans

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

Références Bibliographiques

- [1] GESAMP, 2015: Sources, Fate and Effects of Microplastics in the Marine Environment: A Global Assessment.
- [2] Sundt, P., P.-E. Schulze, and F. Syversen, 2014: Sources of microplastic-pollution to the marine environment. Mepex for the Norwegian Environment Agency
- [3] Essel, R., R. Engel, M. Carus, and R. Ahrens, 2015: Sources of microplastics relevant to marine protection in Germany. *Texte*, 64.
- [4] Lassen, C., S. F. Hansen, K. Magnusson, and N. B. Hartmann, 2015: Occurrence, effects and sources of releases to the environment in Denmark. Copenhagen K: Danish Environmental Protection Agency.
- [5] Magnusson, K., K. Eliasson, A. Fråne, K. Haikonen, J. Hultén, M. Olshammar, J. Stadmark, and A. Voisin, 2016: Swedish sources and pathways for microplastics to the marine environment. IVL Svenska Miljöinstitutet:Stockholm, Sweden,
- [6] Boucher, J., and D. Friot, 2017: Primary microplastics in the oceans: A global evaluation of sources. IUCN International Union for Conservation of Nature, <https://portals.iucn.org/library/node/46622> (Accessed May 29, 2018).
- [7] Leslie, H., S. Brandsma, M. van Velzen, and A. Vethaak, 2016: Microplastics en route: Field measurements in the Dutch river delta and Amsterdam canals, wastewater treatment plants, North Sea sediments and biota. *Environment International*, doi:10.1016/j.envint.2017.01.018.
- [8] Talvitie, J., A. Mikola, O. Setälä, M. Heinonen, and A. Koistinen, 2017: How well is microlitter purified from wastewater? – A detailed study on the stepwise removal of microlitter in a tertiary level wastewater treatment plant. *Water Research*, 109, 164–172, doi:10.1016/j.watres.2016.11.046.
- [9] Lares, M., M. C. Ncibi, M. Sillanpää, and M. Sillanpää, 2018: Occurrence, identification and removal of microplastic particles and fibers in conventional activated sludge process and advanced MBR technology. *Water Research*, 133, 236–246, doi:10.1016/j.watres.2018.01.049.
- [10] Estahbanati, S., and N. Fahrenfeld, 2016: Influence of wastewater treatment plant discharges on microplastic concentrations in surface water. *Chemosphere*, 162, 277–284, doi:10.1016/j.chemosphere.2016.07.083.
- [11] McCormick, A., T. J. Hoellein, S. A. Mason, J. Schlupe, and J. J. Kelly, 2014: Microplastic is an Abundant and Distinct Microbial Habitat in an Urban River. *Environ. Sci. Technol.*, 48, 11863–11871, doi:10.1021/es503610r. <http://dx.doi.org/10.1021/es503610r>.
- [12] Zubris, K. A. V., and B. K. Richards, 2005: Synthetic fibers as an indicator of land application of sludge. *Environmental Pollution*, 138, 201–211, doi:10.1016/j.envpol.2005.04.013.
- [13] Mahon, A. M., B. O’Connell, M. G. Healy, I. O’Connor, R. Officer, R. Nash, and L. Morrison, 2017: Microplastics in Sewage Sludge: Effects of Treatment. *Environmental Science & Technology*, 51, 810–818, doi:10.1021/acs.est.6b04048.
- [14] Li, X., L. Chen, Q. Mei, B. Dong, X. Dai, G. Ding, and E. Y. Zeng, 2018b: Microplastics in sewage sludge from the wastewater treatment plants in China. *Water Research*, doi:10.1016/j.watres.2018.05.034.
- [15] Andrady, A. L., 2015: Persistence of Plastic Litter in the Oceans. *Marine Anthropogenic Litter*, M. Bergmann, L. Gutow, and M. Klages, Eds., Springer International Publishing, 57–72.
- [16] Carr, S. A., J. Liu, and A. G. Tesoro, 2016: Transport and fate of microplastic particles in wastewater treatment plants. *Water Research*, 91, 174–182, doi:10.1016/j.watres.2016.01.002.
- [17] Michielssen, M. R., E. R. Michielssen, J. Ni, and M. B. Duhaime, 2016: Fate of microplastics and other small anthropogenic litter (SAL) in wastewater treatment plants depends on unit

processes employed. *Environmental Science-Water Research & Technology*, 2, 1064–1073, doi:10.1039/c6ew00207b.

[18] Murphy, F., C. Ewins, F. Carbonnier, and B. Quinn, 2016: Wastewater Treatment Works (WwTW) as a Source of Microplastics in the Aquatic Environment. *Environ. Sci. Technol.*, 50, 5800–5808, doi:10.1021/acs.est.5b05416. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05416>.

[19] Simon, M., N. van Alst, and J. Vollertsen, 2018: Quantification of microplastic mass and removal rates at wastewater treatment plants applying Focal Plane Array (FPA)-based Fourier Transform Infrared (FT-IR) imaging. *Water Research*, 142, 1–9, doi:10.1016/j.watres.2018.05.019.

[20] Horton, A. A., A. Walton, D. J. Spurgeon, E. Lahive, and C. Svendsen, 2017: Microplastics in freshwater and

terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities. *Science of The Total Environment*, 586, 127–141, doi:10.1016/j.scitotenv.2017.01.190.

[21] Dris, R., J. Gasperi, M. Saad, C. Mirande, and B. Tassin, 2016: Synthetic fibers in atmospheric fallout: A source of microplastics in the environment? *Marine Pollution Bulletin*, 104, 290–293, doi:10.1016/j.marpolbul.2016.01.006.

[22] Cai, M. and Coauthors, 2018: Lost but can't be neglected: Huge quantities of small microplastics hide in the South China Sea. *Science of The Total Environment*, 633, 1206–1216, doi:10.1016/j.scitotenv.2018.03.197.

[23] Chubarenko, I., A. Bagaev, M. Zobkov, and E. Esiukova, 2016: On some physical and dynamical properties of microplastic particles in marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 108, 105–112, doi:10.1016/j.marpolbul.2016.04.048.

[24] Steinmetz, Z. and Coauthors, 2016: Plastic mulching in agriculture. Trading short-term agronomic benefits for long-term soil degradation? *Science of the total environment*, 550, 690–705.

[25] Dehghani, S., F. Moore, and R. Akhbarizadeh, 2017: Microplastic pollution in deposited urban dust, Tehran metropolis, Iran. *Environ Sci Pollut Res*, 1–12, doi:10.1007/s11356-017-9674-1.

[26] Dris, R., J. Gasperi, C. Mirande, C. Mandin, M. Guerrouache, V. Langlois, and B. Tassin, 2017: A first overview of textile fibers, including microplastics, in indoor and outdoor environments. *Environmental Pollution*, 221, 453, doi:10.1016/j.envpol.2016.12.013.

[27] Wang, W., A. W. Ndungu, Z. Li, and J. Wang, 2017: Microplastics pollution in inland freshwaters of China: A case study in urban surface waters of Wuhan, China. *Science of The Total Environment*, 575, 1369–1374, doi:10.1016/j.scitotenv.2016.09.213.

[28] Nizzetto, L., M. Futter, and S. Langaas, 2016: Are Agricultural Soils Dumps for Microplastics of Urban Origin? *Environ. Sci. Technol.*, 50, 10777–10779, doi:10.1021/acs.est.6b04140.

[29] Imhof, H.K., Ivleva, N.P., Schmid, J., Niessner, R., Laforsch, C., 2013: Contamination of beach sediments of a subalpine lake with microplastic particles. *Current Biology*, 23, R867–R868, doi:10.1016/j.cub.2013.09.001.

[30] Fischer, E. K., L. Paglialonga, E. Czech, and M. Tamminga, 2016: Microplastic pollution in lakes and lake shoreline sediments—a case study on lake Bolsena and lake Chiusi (central Italy). *Environmental Pollution*, 213, 648–657.

[31] Sighicelli, M. and Coauthors, 2018: Microplastic pollution in the surface waters of Italian Subalpine Lakes. *Environmental Pollution*, 236, 645–651, doi:10.1016/j.envpol.2018.02.008.

[32] Klein, S., E. Worch, and T. P. Knepper, 2015: Occurrence and Spatial Distribution of Microplastics in River Shore Sediments of the Rhine-Main Area in Germany. *Environmental Science & Technology*, 49, 6070–6076, doi:10.1021/acs.est.5b00492.

- [33] Liedermann, M., P. Gmeiner, S. Pessenlehner, M. Haimann, P. Hohenblum, and H. Habersack, 2018: A Methodology for Measuring Microplastic Transport in Large or Medium Rivers. *Water*, 10, 414, doi:10.3390/w10040414.
- [34] Schmidt, N., D. Thibault, F. Galgani, A. Paluselli, and R. Sempéré, 2018: Occurrence of microplastics in surface waters of the Gulf of Lion (NW Mediterranean Sea). *Progress in Oceanography*, 163, 214–220, doi:10.1016/j.pocean.2017.11.010.
- [35] Imhof, H.K., A.C. Wiesheu, P.M. Anger, R. Niessner, N.P. Ivleva, and C. Laforsch, 2018: Variation in plastic abundance at different lake beach zones - A case study. *Science of The Total Environment*, 613, 530–537, doi:10.1016/j.scitotenv.2017.08.300.
- [36] Eriksen, M., L.C.M. Lebreton, H.S. Carson, M. Thiel, C.J. Moore, J.C. Borerro, F. Galgani, P.G. Ryan, AND J. Reisser, 2014: Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea. *PLOS ONE*, 9, e111913, doi:10.1371/journal.pone.0111913.
- [37] van Sebille, E., C. Wilcox, L. Lebreton, N. Maximenko, B.D. Hardesty, J.A. van Franeker, M. Eriksen, D. Siegel, F. Galgani, and K.L. Law, 2015: A global inventory of small floating plastic debris. *Environmental Research Letters*, 10, 124006, doi:10.1088/1748-9326/10/12/124006.
- [38] Lebreton, L.-M., S. Greer, and J. Borrero, 2012: Numerical modelling of floating debris in the world's oceans. *Marine Pollution Bulletin*, 64, 653–661, doi:https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.10.027.
- [39] Maximenko, N., J. Hafner, and P. Niiler, 2012: Pathways of marine debris derived from trajectories of Lagrangian drifters. *Marine Pollution Bulletin*, 65, 51–62, doi:10.1016/j.marpolbul.2011.04.016.
- [40] Mansui, J., A. Molcard, and Y. Ourmieres, 2015: Modelling the transport and accumulation of floating marine debris in the mediterranean basin. *Marine pollution bulletin*, 91, 249–257.
- [41] Gündoğdu, S., 2017: High level of micro-plastic pollution in the Iskenderun Bay NE Levantine coast of Turkey. *Ege Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 34, 401–408, doi:10.12714/egejfas.2017.34.4.06.
- [42] Gündoğdu, S., and C. Çevik, 2017: Micro- and mesoplastics in Northeast Levantine coast of Turkey: The preliminary results from surface samples. *Marine Pollution Bulletin*, doi:10.1016/j.marpolbul.2017.03.002
- [43] Gündoğdu, S., C. Çevik, B. Ayat, B. Aydoğan, and S. Karaca, 2018: How microplastics quantities increase with flood events? An example from Mersin Bay NE Levantine coast of Turkey. *Environmental Pollution*, 239, 342–350, doi:10.1016/j.envpol.201.
- [44] van der Hal, N., A. Ariel, and D. L. Angel, 2017: Exceptionally high abundances of microplastics in the oligotrophic Israeli Mediterranean coastal waters. *Marine Pollution Bulletin*, 116, 151–155, doi:10.1016/j.marpolbul.2016.12.052.
- [45] Collignon, A., J.-H. Hecq, F. Galgani, P. Voisin, F. Collard, and A. Goffart, 2012: Neustonic microplastic and zooplankton in the North Western Mediterranean Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 64, 861–864, doi:10.1016/j.marpolbul.2012.01.011.
- [46] Collignon, A., J.-H. Hecq, F. Galgani, F. Collard, and A. Goffart, 2014: Annual variation in neustonic microand meso-plastic particles and zooplankton in the Bay of Calvi (Mediterranean–Corsica). *Marine Pollution Bulletin*, 79, 293–298, doi:10.1016/j.marpolbul.2013.11.023.
- [47] Fossi, M. C., C. Panti, C. Guerranti, D. Coppola, M. Giannetti, L. Marsili, and R. Minutoli, 2012: Are baleen whales exposed to the threat of microplastics? A case study of the Mediterranean fin whale (*Balaenoptera physalus*). *Marine Pollution Bulletin*, 64, 2374–2379, doi:10.1016/j.marpolbul.2012.08.013.

- [48] M.C. Fossi, L. Marsili, M. Bains, M. Giannetti, D. Coppola, C. Guerranti, I. Caliani, R. Minutoli, G. Lauriano, M.G. Finoia, F. Rubegni, S. Panigada, M. Bérubé, J. Urbán Ramírez, and C. Panti, 2016: Fin whales and microplastics: The Mediterranean Sea and the Sea of Cortez scenarios. *Environmental Pollution*, 209, 68–78, doi:10.1016/j.envpol.2015.11.022.
- [49] Suaria, G., and S. Aliani, 2014: Floating debris in the Mediterranean Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 86, 494–504, doi:10.1016/j.marpolbul.2014.06.025.
- [50] Ruiz-Orejón, L. F., R. Sardá, and J. Ramis-Pujol, 2016: Floating plastic debris in the Central and Western Mediterranean Sea. *Marine Environmental Research*, 120, 136–144, doi:10.1016/j.marenvres.2016.08.001.
- [51] Cózar, A., M. Sanz-Martín, E. Martí, J. I. González-Gordillo, B. Ubeda, J. Á. Gálvez, X. Irigoien, and C. M. Duarte, 2015: Plastic accumulation in the Mediterranean Sea. *PLoS One*, 10, e0121762.
- [52] Reisser, J. and Coauthors, 2015: The vertical distribution of buoyant plastics at sea: An observational study in the North Atlantic Gyre. *Biogeosciences*, 12, 1249–1256, doi:10.5194/bg-12-1249-2015.
- [53] Kooi, M. and Coauthors, 2016: The effect of particle properties on the depth profile of buoyant plastics in the ocean. *Scientific Reports*, 6, doi:10.1038/srep33882.
- [54] Desforges, J.-P. W., M. Galbraith, N. Dangerfield, and P. S. Ross, 2014: Widespread distribution of microplastics in subsurface seawater in the NE Pacific Ocean. *Marine Pollution Bulletin*, 79, 94–99, doi:10.1016/j.marpolbul.2013.12.035.
- [55] Lusher, A. L., A. Burke, I. O’Connor, and R. Officer, 2014: Microplastic pollution in the Northeast Atlantic Ocean: Validated and opportunistic sampling. *Marine Pollution Bulletin*, 88, 325–333, doi:10.1016/j.marpolbul.2014.08.023.
- [56] Lusher, A.L., V. Tirelli, I. O’Connor and R. Officer, 2015: Microplastics in Arctic polar waters: The first reported values of particles in surface and sub-surface samples. *Scientific Reports*, 5, 14947, doi:10.1038/srep14947.
- [57] Bagaev, A., A. Mizyuk, L. Khatmullina, I. Isachenko, and I. Chubarenko, 2017: Anthropogenic fibres in the Baltic Sea water column: Field data, laboratory and numerical testing of their motion. *Science of The Total Environment*, 599–600, 560–571, doi:10.1016/j.scitotenv.2017.04.185.
- [58] Bagaev, A., L. Khatmullina, and I. Chubarenko, 2018: Anthropogenic microlitter in the Baltic Sea water column. *Marine Pollution Bulletin*, 129, 918–923, doi:10.1016/j.marpolbul.2017.10.049.
- [59] Dai, Z., H. Zhang, Q. Zhou, Y. Tian, T. Chen, C. Tu, C. Fu, and Y. Luo, 2018: Occurrence of microplastics in the water column and sediment in an inland sea affected by intensive anthropogenic activities. *Environmental Pollution*, doi:10.1016/j.envpol.2018.07.131.
- [60] Tamminga, M., E. Hengstmann, and E. K. Fischer, 2018: Microplastic analysis in the South Funen Archipelago, Baltic Sea, implementing manta trawling and bulk sampling. *Marine Pollution Bulletin*, 128, 601–608, doi:10.1016/j.marpolbul.2018.01.066.
- [61] Browne, M. A., P. Crump, S. J. Niven, E. Teuten, A. Tonkin, T. Galloway, and R. Thompson, 2011: Accumulation of Microplastic on Shorelines Worldwide: Sources and Sinks. *Environ. Sci. Technol.*, 45, 9175–9179, doi:10.1021/es201811s. <http://dx.doi.org/10.1021/es201811s>
- [62] Eo, S., S. H. Hong, Y. K. Song, J. Lee, J. Lee, and W. J. Shim, 2018: Abundance, composition, and distribution of microplastics larger than 20 μm in sand beaches of South Korea. *Environmental Pollution*, 238, 894–902, doi:10.1016/j.envpol.2018.03.096.
- [63] Fisner, M., A. P. Majer, D. Balthazar-Silva, D. Gorman, and A. Turra, 2017: Quantifying microplastic pollution on sandy beaches: The conundrum of large sample variability and spatial

- heterogeneity. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 13732–13740, doi:10.1007/s11356-017-8883-y.
- [64] Lots, F. A. E., P. Behrens, M. G. Vijver, A. A. Horton, and T. Bosker, 2017: A large-scale investigation of microplastic contamination: Abundance and characteristics of microplastics in European beach sediment. *Marine Pollution Bulletin*, 123, 219–226, doi:10.1016/j.marpolbul.2017.08.057.
- [65] Nel, H. A., and P. W. Froneman, 2015: A quantitative analysis of microplastic pollution along the southeastern coastline of South Africa. *Marine Pollution Bulletin*, 101, 274–279, doi:10.1016/j.marpolbul.2015.09.043.
- [66] Yu, X., S. Ladewig, S. Bao, C. A. Toline, S. Whitmire, and A. T. Chow, 2018: Occurrence and distribution of microplastics at selected coastal sites along the southeastern United States. *Science of The Total Environment*, 613–614, 298–305, doi:10.1016/j.scitotenv.2017.09.100.
- [67] Convey, P., D. Barnes, and A. Morton, 2002: Debris accumulation on oceanic island shores of the Scotia Arc, Antarctica. *Polar Biol*, 25, 612–617, doi:10.1007/s00300-002-0391-x.
- [68] McDermid, K. J., and T. L. McMullen, 2004: Quantitative analysis of small-plastic debris on beaches in the Hawaiian archipelago. *Marine Pollution Bulletin*, 48, 790–794, doi:10.1016/j.marpolbul.2003.10.017.
- [69] Herrera, A., M. Asensio, I. Martínez, A. Santana, T. Packard, and M. Gómez, 2018: Microplastic and tar pollution on three Canary Islands beaches: An annual study. *Marine Pollution Bulletin*, 129, 494–502, doi:10.1016/j.marpolbul.2017.10.020.
- [70] Munari, C., M. Scoponi, and M. Mistri, 2017: Plastic debris in the Mediterranean Sea: Types, occurrence and distribution along Adriatic shorelines. *Waste Management*, 67, 385–391, doi:10.1016/j.wasman.2017.05.020.
- [71] Kaberi, H., C. Tsangaris, C. Zeri, G. A. Mousdis, A. Papadopoulos, and N. Streftaris, 2013: Microplastics along the shoreline of a greek island (kea isl., aegean sea)- types and densities in relation to beach orientation, characteristics and proximity to sources. E. International Conference on Environmental Management Planning and Economics, A. Kungolos, K. Aravossis, A. Karagiannidis, P.M. Samaras, K.-W. Schramm, and SECOTOX Conference, Eds. Grafima Publ., Thessaloniki,
- [72] Fok, L., and P. K. Cheung, 2015: Hong Kong at the Pearl River Estuary: A hotspot of microplastic pollution. *Marine Pollution Bulletin*, 99, 112–118, doi:10.1016/j.marpolbul.2015.07.050.
- [73] Van Cauwenberghe, L., A. Vanreusel, J. Mees, and C. R. Janssen, 2013: Microplastic pollution in deep-sea sediments. *Environmental Pollution*, 182, 495–499, doi:10.1016/j.envpol.2013.08.013.
- [74] Woodall, L. C. and Coauthors, 2014: The deep sea is a major sink for microplastic debris. *Royal Society Open Science*, 1, 140317, doi:10.1098/rsos.140317.
- [75] Fischer, V., N. O. Elsner, N. Brenke, E. Schwabe, and A. Brandt, 2015: Plastic pollution of the Kuril–Kamchatka Trench area (NW pacific). *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 111, 399–405, doi:10.1016/j.dsr2.2014.08.012.
- [76] Qiu, Q., J. Peng, X. Yu, F. Chen, J. Wang, and F. Dong, 2015: Occurrence of microplastics in the coastal marine environment: First observation on sediment of China. *Marine Pollution Bulletin*, 98, 274–280, doi:10.1016/j.marpolbul.2015.07.028.
- [77] Ling, S. D., M. Sinclair, C. J. Levi, S. E. Reeves, and G. J. Edgar, 2017: Ubiquity of microplastics in coastal seafloor sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 121, 104–110, doi:10.1016/j.marpolbul.2017.05.038.
- [78] Galgani, F., G. Hanke, and T. Maes, 2015: Global Distribution, Composition and Abundance of Marine Litter. *Marine Anthropogenic Litter*, M. Bergmann, L. Gutow, and M. Klages, Eds.,

Springer International Publishing, 29–56 http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-16510-3_2.

[79] Alomar, C., F. Estarellas, and S. Deudero, 2016: Microplastics in the Mediterranean Sea: Deposition in coastal shallow sediments, spatial variation and preferential grain size. *Marine Environmental Research*, 115, 1–10, doi:10.1016/j.marenvres.2016.01.005.

[80] Fastelli, P. and Coauthors, 2016: Plastic litter in sediments from a marine area likely to become protected (Aeolian Archipelago's islands, Tyrrhenian sea). *Marine Pollution Bulletin*, 113, 526–529, doi:10.1016/j.marpolbul.2016.08.054.

[81] Carbery, M., W. O'Connor, and T. Palanisami, 2018: Trophic transfer of microplastics and mixed contaminants in the marine food web and implications for human health. *Environment International*, 115, 400–409, doi:10.1016/j.envint.2018.03.007.

[82] Li, J., C. Green, A. Reynolds, H. Shi, and J. M. Rotchell, 2018a: Microplastics in mussels sampled from coastal waters and supermarkets in the United Kingdom. *Environmental Pollution*, 241, 35–44, doi:10.1016/j.envpol.2018.05.038.

[83] Carreras-Colom, E., M. Constenla, A. Soler-Membrives, J. E. Cartes, M. Baeza, F. Padrós, and M. Carrassón, 2018: Spatial occurrence and effects of microplastic ingestion on the deep-water shrimp *Aristeus antennatus*. *Marine Pollution Bulletin*, 133, 44–52, doi:10.1016/j.marpolbul.2018.05.012.

[84] Van Cauwenberghe, L., A. Vanreusel, J. Mees, and C. R. Janssen, 2013: Microplastic pollution in deep-sea sediments. *Environmental Pollution*, 182, 495–499, doi:10.1016/j.envpol.2013.08.013.

[85] Farrell, P., and K. Nelson, 2013: Trophic level transfer of microplastic: *Mytilus edulis* (L.) to *Carcinus maenas* (L.). *Environmental Pollution*, 177, 1–3, doi:10.1016/j.envpol.2013.01.046.

[86] Welden, N. A., and P. R. Cowie, 2016: Environment and gut morphology influence microplastic retention in langoustine, *Nephrops norvegicus*. *Environmental Pollution*, 214, 859–865, doi:10.1016/j.envpol.2016.03.067.

[87] Fossi, M.C., C. Pedà, M. Compa, C. Tsangaris, C. Alomar, F. Claro, C. Ioakeimidis, F. Galgani, T. Hema, S. Deudero, T. Romeo, P. Battaglia, F. Andaloro, I. Caliani, S. Casini, C. Panti and M. Bainsi, 2018: Bioindicators for monitoring marine litter ingestion and its impacts on Mediterranean biodiversity. *Environmental Pollution*, 237, 1023–1040, doi:10.1016/j.envpol.2017.11.019.

Conclusion Générale

Conclusion

La pertinence des résultats de détermination des teneurs en micro-plastiques dans une matrice environnementale dépend fortement des méthodes d'échantillonnage utilisées en amont, plus précisément du matériel d'échantillonnage. En eau douce dynamique comme les rivières, les microplastiques sont très vite transférés dans les milieux marins. En revanche, dans les lacs et les étendues d'eau isolées, et en raison de la faible activité humaine, les MP peuvent être piégés et fragmentés en minuscules microplastiques de taille sous-micromètres. Par conséquent, les techniques d'échantillonnage standard (comme les filets à maillages 330 μm) peuvent sous-estimer les résultats. Il est déconseillé d'utiliser les méthodes d'échantillonnage des microplastiques en milieu marin pour les eaux douces. C'est pour cela qu'il est primordial de développer des méthodes optimisées et standardisées pour l'échantillonnage de l'eau dans ces milieux.

Pour arriver à faire une bonne analyse des microplastiques, et arriver à un ensemble de données complètes, il est d'usage de combiner les deux méthodes spectroscopiques (Raman et FT-IR), car elles sont complémentaires, ce qui n'est malheureusement pas le cas dans la réalité.

Le but étant de réussir à estimer le taux d'erreur (artéfacts positifs/négatifs) pour ensuite, mettre en place des tests de reconnaissance avec des concentrations bien connues.

Plusieurs limites quant à l'identification des microplastiques dans les échantillons environnementaux, en premier lieu, le manque de méthodologie qui permet un grand débit de quantification et qui possède une forte sensibilité de détection. Ce qui pose des difficultés avec les techniques habituellement utilisées (tri visuel suivi d'une confirmation d'identité avec la spectroscopie) ce sont les données résultantes qui peuvent engendrer une sous-estimation des petits microplastiques à cause de l'étape du tri visuel.

Les activités humaines introduisent continuellement des substances micro / nanométriques dans l'environnement, ce qui a nécessité d'améliorer les techniques d'identification. Ce travail a eu le rôle de mettre en évidence le rôle de chaque technique. On constate que certaines techniques d'identification comme la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie par microscopie électronique à balayage (SEM-EDS) sont devenues plus pertinentes et cela en raison de l'augmentation des études qui l'utilise pour la caractérisation des MP et la mise en évidence de leurs influences en tant que polluant émergent.