



HAL
open science

Micro-particules organiques synthétiques : sources, transfert, quantification et impacts des micro- et nano-plastiques au sein des hydrosystèmes urbains - Etat de l'art des connaissances scientifiques

Rémy Bayard, Gislain Lipeme Kouyi, Mathieu Gautier, Nathalie Dumont, David Lebouil, Paul Moretti, Cherif Larabi

► **To cite this version:**

Rémy Bayard, Gislain Lipeme Kouyi, Mathieu Gautier, Nathalie Dumont, David Lebouil, et al.. Micro-particules organiques synthétiques : sources, transfert, quantification et impacts des micro- et nano-plastiques au sein des hydrosystèmes urbains - Etat de l'art des connaissances scientifiques. Convention N° 2019 0654, Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse. 2021, pp.255. hal-03903093

HAL Id: hal-03903093

<https://hal.science/hal-03903093>

Submitted on 16 Dec 2022

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

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



Convention N° 2019 0654

**Micro-particules organiques synthétiques : sources, transfert,
quantification et impacts des micro- et nano-plastiques au sein des
hydrosystèmes urbains**

Etat de l'art des connaissances scientifiques

RAPPORT FINAL

Juin 2021

Responsables de l'étude :

Rémy Bayard et Gislain Lipeme Kouyi

Co-rédacteurs :

Rémy Bayard, Nathalie Dumont, Mathieu Gautier, Leticia Hemkemaier, Cherif Larabi, David Lebouil, Gislain Lipeme Kouyi, Paul Moretti

Contributions :

Louise Beaumont, Rima Benhammadi, Rémi Dantec

Laboratoire DEEP



RESUME

De nombreux produits plastiques en fin d'usage échappent aux filières de traitement et de valorisation et se retrouvent, volontairement ou involontairement dans les différents compartiments de la biosphère, dont l'exutoire final, l'océan. Depuis une quinzaine d'années, la présence de macro- et microparticules (MPs) plastiques a également été mise en évidence dans les écosystèmes continentaux : les eaux terrestres, l'air et les sols. Leurs impacts sur les hydrosystèmes urbains en interaction avec le cycle de l'eau font l'objet de questionnements scientifiques.

L'objectif de cette action de recherche multidisciplinaire est de réaliser un état des lieux sur les sources, les caractéristiques (tailles, forme, nature des polymères), les occurrences des microparticules synthétiques présentes dans les hydrosystèmes urbains et d'évaluer leur devenir (stockage, transfert, conversion, interaction avec le biotope), en particulier dans les rejets urbains par temps de pluie. Les méthodes d'échantillonnage et d'analyse permettant leur collecte, leur caractérisation et leur quantification ont également été investiguées.

A l'issue de la synthèse bibliographique, il ressort que les principales sources des MPs sont les eaux pluviales (eaux de ruissellement, rejets des déversoirs d'orage) et les rejets domestiques (vecteurs de MPs présentes dans les produits cosmétiques et rejets des machines à laver). Les MPs ont des tailles inférieures à 5 mm et se présentent principalement sous trois formes différentes : les fibres, les fragments et les billes. Les mécanismes à la base de leur transfert sont les mêmes que ceux qui gouvernent les autres types de particules, à savoir l'advection, la dispersion (du fait de la turbulence), la sédimentation et la remise en suspension. Les MPs s'accumulent principalement dans les sédiments des ouvrages de gestion des eaux pluviales et les boues des stations de traitement des eaux urbaines. Leur présence dans les eaux de nappe et leur bioaccumulation au sein des organismes aquatiques sont avérées, ce qui augure d'un impact sanitaire sur l'homme. Leur écotoxicité au sein des hydrosystèmes urbains est en cours d'investigation.

Les principales pistes de recherche identifiées concernent (i) l'harmonisation des protocoles d'échantillonnage et d'analyse des MPs, (ii) leur réactivité notamment avec la matière organique et les autres types de polluants présents au sein des matrices liquides (eaux usées et pluviales) et solides (sédiments et boues), (iii) leur transfert au sein des hydrosystèmes de gestion des eaux urbaines, notamment leur dispersion au passage des déversoirs d'orage, leur comportement au sein des dispositifs de rétention et d'infiltration des eaux urbaines (techniques alternatives, bassins d'infiltration/rétention, filtres plantés de roseaux). Les investigations sur l'écotoxicité des MPs doivent également se poursuivre.

MOTS CLES

Caractérisation des MPs, réactivité des MPs, échantillonnage, quantification des MPs, mécanismes de transport des MPs, ouvrages de gestion des eaux urbaines, interactions MPs - boues, interactions MPs-sédiments, rejets urbains par temps de pluie, cycle urbain de l'eau

TABLE DES MATIÈRES

Table des matières	3
Table des illustrations.....	7
1 Introduction générale.....	16
1.1 Contexte de l'étude et objectifs.....	16
1.2 Quelques précisions	20
1.2.1 Matériau plastique / Matériau à base de polymères synthétiques	20
1.2.2 Macro-, micro- et nano-particules synthétiques.....	20
1.2.3 Nano-particules organiques synthétiques.....	21
1.2.4 Formes et dimensions - classements	23
1.2.5 Micro- et (nano-) particules de polymères synthétiques primaires et secondaires	24
1.2.6 Genèse de micro- et (nano-) particules synthétiques.....	26
1.2.7 Sources de micro- et (nano-) plastiques.....	28
2 Polymères synthétiques – Sources et genèse de micro- et nano-particules synthétiques.....	33
2.1 Introduction sur le cycle de vie des plastiques	33
2.2 Sources primaires de micro-particules de polymères synthétiques	40
2.2.1 Sources primaires « intentionnelles »	40
2.2.2 Sources primaires « non-intentionnelles »	42
2.3 Sources secondaires de micro-particules synthétiques	56
2.3.1 Sources secondaires « intentionnelles »	56
2.3.2 Sources secondaires « non-intentionnelles ».....	59
3 Transferts des micro- et nano-particules synthétiques au sein du cycle urbain de l'eau.....	64
3.1 Introduction.....	64
3.2 Description des ouvrages du cycle urbain de l'eau (pluviale et STEU).....	66
3.2.1 Le réseau d'assainissement urbain.....	66
3.2.2 Les ouvrages de gestion des eaux pluviales en milieu urbain.....	67
3.2.3 Les ouvrages collectifs de traitement des ERU	67
3.3 Caractéristiques et occurrence des micro-particules organiques synthétiques dans le cycle de l'eau en zone urbaine	76
3.3.1 Caractéristiques et occurrence dans les retombées atmosphériques.....	76
3.3.2 Source et occurrence dans les eaux de ruissellement pluvial et les ouvrages de gestion associés	78

3.3.3	Caractéristiques et occurrence dans les eaux résiduaires urbaines (ERU)	78
3.3.4	Caractéristiques des micro- et nano-particules synthétiques présentes dans les STEU81	
3.3.5	Efficacité de rétention des particules synthétiques dans les ouvrages de gestion des eaux urbaines	86
3.4	Mécanismes d'interactions des MPS dans les ouvrages de gestions des eaux urbaines.....	96
3.4.1	Caractérisation hydrodynamique et influence sur le mouvement des particules.....	96
3.4.2	Interaction MPS et micro-organismes.....	102
3.5	Risques associés au transfert des micro- et nano-particules de plastique à travers les ouvrages de gestion des eaux urbaines	111
3.5.1	Les particules de micro- et nano-particules de plastique comme support pour les polluants organiques.....	111
3.5.2	Les boues comme première source de relargage de micro- et nano-particules de plastique dans les écosystèmes	111
3.6	Conclusions sur les aspects transferts.....	115
3.6.1	Conclusions.....	115
3.6.2	Synthèse	117
4	Métrologie des micro- et nano-particules synthétiques dans les différents compartiments du milieu naturel et des hydrosystèmes urbains	118
4.1	Introduction.....	118
4.2	Collecte d'échantillons de micro-particules synthétiques dans l'environnement.....	119
a.	Échantillonnage sélectif :.....	121
b.	Échantillonnage à volume réduit :.....	121
c.	Echantillonnage en vrac :	121
4.2.1	Echantillonnage de micro-particules synthétiques dans les eaux.....	121
4.2.2	Echantillonnage de micro-particules synthétiques dans les matrices solides	128
4.2.3	Conclusion sur l'échantillonnage.....	133
4.3	Prétraitement des échantillons	134
4.3.1	Tri visuel.....	135
4.3.2	Séparation par filtration et tamisage	135
4.3.3	Digestion des échantillons.....	135
4.3.4	Séparation par densité	137
4.3.5	Elutriation et flottation par mousse.....	138
4.3.6	Synthèses des techniques d'extraction des MPS	140

4.4	Conclusions sur l'échantillonnage et la préparation des échantillons avant analyse.....	142
4.5	Techniques analytiques d'identification et de quantification.....	143
4.5.1	Problématique de l'identification et de la quantification des MPS	143
4.5.2	Caractérisation physique des particules synthétiques et identification	144
4.5.3	Identification et quantification des particules de plastique.....	147
4.5.4	Contrôle de la qualité de l'analyse	161
4.5.5	Conclusion sur l'analyse des particules synthétiques	163
5	Modélisation des mécanismes de transfert des MPS	167
5.1	Emission-Based Mass Flow Modeling	167
5.2	Global River Models	167
5.3	Multimedia Modeling.....	170
5.4	Spatiotemporally Explicit Models.....	171
5.5	Conclusions sur les modèles de transferts de MPS.....	172
6	Conclusions - perspectives de recherche	173
7	ANNEXES.....	177
7.1	Annexe 1 : Contexte réglementaire	177
7.1.1	Réglementation Européenne sur les déchets	177
7.1.2	Réglementation Française sur les déchets plastiques.....	179
7.1.3	MPS, pollution et réglementation.....	181
7.1.4	Initiatives réglementaires pour lutter contre la pollution des eaux de surface.....	185
7.2	Annexe 2 : Les polymères synthétiques	186
7.2.1	Production de polymères synthétiques	186
7.2.2	Polymères synthétiques	190
7.2.3	Productions et usages	195
7.3	Annexe 3 : Données des mps sur les différentes STEU étudiées dans la littérature.....	198
7.4	Annexe 4 : Présentation des techniques analytiques	204
7.4.1	Microscopie	204
7.4.2	Spectroscopies.....	207
7.4.3	Analyses thermiques	211
7.4.4	Chromatographies.....	214
7.4.5	Caractérisation de particules.....	215
7.4.6	Sources	217

8 Références bibliographiques..... 219

TABLE DES ILLUSTRATIONS

FIGURES

Figure 1 : Gamme de taille des objets en plastique observés dans le milieu marin et quelques comparaisons avec le vivant (GESAMP et Kershaw 2015).	22
Figure 2 : Images microscopiques de micro-plastiques (Blair et al. 2019) : (a) : billes ; (b) : fibres et (c) : fragments.	23
Figure 3 : Classification des débris de micro-plastiques selon leurs tailles (A) et leurs formes (B).	24
Figure 4 : Production de polymères de synthèse à partir du pétrole et de ressources naturelles et genèse de micro-plastiques primaires et secondaires (GESAMP et Kershaw 2015).....	25
Figure 5 : Représentation modèle des voies d'émission de micro-particules de polymères synthétiques vers le milieu marin (European Commission et al. 2018).....	26
Figure 6 : Conditions d'exposition associées à la dégradation du polymère où l'oxygène, les radiations et la température sont des facteurs de vieillissement importants des macro-plastiques (Celina 2013).	27
Figure 7 : Modèle conceptuel des voies de dégradation de matériaux à base de polymères synthétiques (Lambert, Sinclair, et Boxall 2014).....	28
Figure 8 : Sources de micro-plastiques et leur distribution dans les différents compartiments récepteurs – valeurs moyennes pour l'Europe (European Commission et al. 2018).....	30
Figure 9 : Emissions annuelles de micro-plastiques vers les eaux de surface – valeurs min et max pour l'Europe (European Commission et AMEC Foster Wheeler 2017; European Commission et al. 2018).31	
Figure 10 : Sources et transfert des micro-plastiques vers les eaux de surfaces (Verschoor 2016).....	32
Figure 11 : Le cycle de vie des plastiques (WWF 2019).....	35
Figure 12 : Principales sources de micro-particules synthétiques dans les poussières routières (Vogelsang 2019).....	43
Figure 13 : Taille et volume des micro-particules synthétiques libérées au cours de l'usure de pneus (Kreider et al. 2010).....	45
Figure 14 : Position des tubes d'échantillonnage (Mathissen et al. 2011).	45
Figure 15 : Microfibres libérées selon le type de vêtements (De Falco et al. 2019).	51
Figure 16 : Microfibres récupérées sur les différents tamis (De Falco et al. 2019).	51
Figure 17 : Nombre de fibres par gramme de tissu libéré à partir de polyester tissé (PEC), tricoté (PEP) et de polypropylène tissé (PP) au cours de simulations de lavage domestique (De Falco et al. 2018b).	52
Figure 18 : Utilisation de la peinture en 2014 aux Pays-Bas (Verschoor 2016).	53
Figure 19 : Photo d'un avaloir obstrué dans la métropole de Toulon (https://metropoletpm.fr).	56

Figure 20 : Résultats de l'expérience (à gauche le film avant expérience, au milieu le film placé à l'air libre, après expérience, et à droite le film placé dans l'eau, après expérience) (Julienne et al. 2019).	57
Figure 21 : Evolution de la perte de masse par unité de surface (mg/mm ²) en fonction du temps (min) (A en rouge, SC5 en bleu et SC35 en vert) (Gaillard et al. 2019).	58
Figure 22 : Vue d'ensemble des activités urbaines émettrices de MPS/NPS et des dispositifs de gestion des rejets urbains par temps de pluie (RUTP) véhiculant ces MPS/NPS.	64
Figure 23 : Les deux types de réseau de collecte des eaux urbaines : réseau unitaire et réseau séparatif (Le Jeune 2018).	66
Figure 24 : Répartition des capacités de traitements des STEU du parc Français (GREENBIRDIE et CRIGEN 2015).	68
Figure 25 : Schéma d'une filière de traitement des eaux usées urbaines.	68
Figure 26 : Schématisation d'un bassin de dessablage et dégraissage (Tilley et al. 2016).	70
Figure 27 : Schématisation d'un décanteur primaire circulaire (Tilley et al. 2016).	70
Figure 28 : Schéma d'un système à boues activées (Tilley et al. 2016).	72
Figure 29 : Interactions entre matière organique et bactéries.	73
Figure 30 : Pourcentage de fibres selon leur taille (Allen et al. 2019).	77
Figure 31 : Caractérisation des micro-plastiques dans les retombées atmosphériques de Shanghai (Liu et al. 2019).	77
Figure 32 : Suivi des concentrations en MP des eaux usées brutes en entrée dans trois STEU de Caroline du Sud – USA (Conley et al. 2019).	79
Figure 33 : Concentrations en MP observées dans les boues de 28 STEU en Chine (en MP/kg de boues sec) , Province : GdP, Guangdong Province; ScP, Sichuan Province; YnP, Yunnan Province; GzP, Guizhou Province; HnP, Hunan Province; AhP, Anhui Province; JsP, Jiangsu Province; ZjP, Zhejiang Province; ShC, Shanghai city; SdP, Shandong Province; LnP, Liaoning Province. Source : (X. Li et al. 2018a).	80
Figure 34 : Abondance relative des différentes formes de MPS dans les eaux usées. Les moyennes sont représentées par les traits en pointillées, les points noirs sont les valeurs aberrantes de la série. Basé sur les données de : Dyachenko et al 2017; Lares et al. 2018; Mason et al. 2016a; Michielssen et al. 2016; Murphy et al. 2016c; Talvitie et al. 2017; Ziajahromi et al. 2017b.	83
Figure 35 : MPS observées en STEU. A et B : MPS primaires telles que microbilles issues de produits cosmétiques. C et D : MPS secondaires telles que fragments et fibres issus de macro-déchets (Source : Talvitie et al., 2017).	84
Figure 36 : Dimensions des particules de chaque type de polymères provenant des eaux usées brutes par rapport à leur dimension mineure. La taille des points de données représente la masse calculée des particules. Source : Simon et al., 2018).	85
Figure 37 : Typologie et quantité des MP dans les eaux de sorties de 12 STEU de Basse-Saxe, Allemagne, (a) > 500 µm, (b) < 500 µm (Mintenig, Int-Veen, Löder, et al. 2017b).	87

Figure 38 : Estimation de l'efficacité d'élimination des MPS dans les stations d'épuration par étape du traitement (Sun et al. 2019).	88
Figure 39 : Proportion de débris plastiques et organiques à différentes étapes du traitement. (a) formes (b) dimensions (Talvitie, et al. 2017a).	89
Figure 40 : Effet des différents paramètres opératoires des STEU sur la concentration des MPS dans les boues d'épuration en chine - 28 STEU étudiées - (d'après Li et al. 2018a). A, capacité de traitement ; B, population desservie ; C, surface desservie ; D, proportion d'eau industriel dans l'eau brute à traiter E, traitement secondaire ; F, norme de rejet imposées ; G, procédé de déshydratation des boues.	94
Figure 41 : Représentation schématique des différents processus intervenant dans le transport des MPS. (1) le transport turbulent, (2) la décantation, (3) l'agrégation, (4) l'encrassement biologique, (5) la remise en suspension, et (6) l'enfouissement) (Kooi et al. 2017).	98
Figure 42 : Illustration des particules expérimentales. A gauche : sphères de polycaprolactone (PCL) ; au centre : cylindres de PCL ; à droite : fils de pêche (FL) de différents diamètres). (Khatmullina et Isachenko 2017).	100
Figure 43 : Vitesse de sédimentation finale des fibres FL (mm/s) (Khatmullina et Isachenko 2017).	101
Figure 44 : Schéma descriptif du « Fast Tracking » et des effets du « Loitering », (Dey et al, 2019)..	102
Figure 45 : Image SEM du développement de biofilm sur des micro-particules de PE et PS incubées dans un estuaire marin (Kaiser et al. 2017).	104
Figure 46 : Images des agrégats de PE des eaux profondes d'un lac après 22 jours, a) au microscope (10x), b) image avec balayage laser (CLSM) qui fait apparaître les EPS en rouge, bactéries en vert, cyanobactéries en pourpre et algues en bleu, c) volume de biomasse des agrégats triés par algues, bactéries et cyanobactéries (Leiser et al. 2020).	105
Figure 47 : Suivi de l'encrassement biologique d'une particule de PUR (Nguyen et al. 2020).	107
Figure 48 : Modélisation des vitesses terminales de chute pour des MPS à différents taux de colonisation de biofilm (f_D) (Nguyen et al. 2020).	107
Figure 49 : Profil de répartition des microfibrilles de PE marquées à l'indium en fonction de la profondeur et des compartiments décantés (surnageant et boues) (Schmiedgruber et al. 2019).	109
Figure 50 : Suivi de la concentration en microfibrilles de PE marquées à l'indium dans une liqueur mixte et une liqueur mixte filtrée pendant leur décantation en réacteur batch (Schmiedgruber et al. 2019).	110
Figure 51 : Polymères de MP et NP les plus fréquemment observés dans les sols (Ng et al. 2018a).	112
Figure 52 : Nombre de MPS en fonction du taux d'applications de boues. Source : Corradini et al. (2019).	113
Figure 53 Principales voies identifiées de captures des MPS au sein de la STEU.	116
Figure 54 : Voies de transfert possibles des MPS et NPS pour le cas d'un réseau unitaire.	117
Figure 55 : Voies de transfert possibles des MPS et NPS pour le cas d'un réseau séparatif eaux pluviales.	117

Figure 56 : Métrologie des particules de plastiques dans différentes matrices.	118
Figure 57 : Micro-particules synthétiques dans différents compartiments environnementaux allant des eaux et sédiments marins aux écosystèmes d'eau douce et terrestres, y compris le biote et l'atmosphère.	120
Figure 58 : Dispositifs utilisés pour échantillonner les MPS des eaux de sub-surface , le filet Bongo (A), le piège à plancton Schindler-Patalas (B), Clarke – Bumpus plancton (C) (Tekman et al. 2020).	123
Figure 59 : Dispositifs utilisés pour échantillonner les MPS dans les eaux. (A) Manta utilisés pour l'échantillonnage des eaux de surface (chalut AVANI), également adapté pour l'échantillonnage des eaux agitées et à grande vitesse de traction (Eriksen et al. 2018) ; (B) filet Bongo utilisé pour échantillonner des eaux de sub-surface (Tekman et al. 2020).	124
Figure 60 : Illustration et représentation schématique des échantillonneurs utilisés pour des prélèvements en station de traitement des eaux usées. (A) échantillonneur manuel ; (B) échantillonneur automatique.	125
Figure 61 : Représentation schématique de l'équipement d'échantillonnage des MPS dans les eaux usées (d'après Long et al., 2019).	126
Figure 62 : Exemple de benne Van Veen utilisé pour l'échantillonnage des sédiments ; 1) introduction de l'échantillonneur, 2) fermeture des mâchoires et prise d'échantillons, 3) récupération du prélèvement.	129
Figure 63 : Procédures élémentaires pour le prélèvement d'échantillon en fonction de la matrice étudiée.	133
Figure 64 : Etapes élémentaires généralement utilisées pour l'extraction de micro-particules synthétiques à partir d'échantillons liquides ou solides.	134
Figure 65 : Equipements pour les procédés d'extraction de micro-particules synthétiques par d'élutriation (A) et de flottation par mousse (B).	139
Figure 66 : analyse de 4 particules par μ Raman (à gauche) et par μ ATR-FTIR (à droite) : particule sphérique blanche (A), fragment blanc (B), particule bleue de forme irrégulière (C) et fibre noire (D) (Käppler et al. 2016).	155
Figure 67 : Spectres Raman (à gauche) et spectre FTIR (à droite) des polymères courants (Käppler et al. 2016).	156
Figure 68 : Pyrogrammes du mélange de 11 polymères (a) et d'un échantillon réel d'eau de mer (b) (Matsui et al. 2020).	159
Figure 69 : Transport des MPS calculé par GREMiS avec YldMP calculé en g/km ² watershed/y (van Wijnen et al. 2019).	168
Figure 70 : Part des MPS retenue par les STEU (van Wijnen et al. 2019).	168
Figure 71 : Fragmentation des MPS (van Wijnen et al. 2019).	168
Figure 72 : Rétention et dégradation des MPS (van Wijnen et al. 2019).	169
Figure 73 : Transport total des MPS des rivières jusqu'aux eaux maritimes dans 4 scénarios différents (1 passé récent et 3 simulation en 2050) (van Wijnen et al. 2019).	169

Figure 74 : Simulation des distributions des MPS de taille entre 100 nm et 1 mm dans l’atmosphère, l’eau et les sédiments dans le bassin versant du Rhin (Kooi et al. 2017).....	170
Figure 75 : Production globale de polymères de synthèse de 1950 à 2015 – résines plastiques, fibres synthétiques et additifs (Geyer, Jambeck, et Law 2017). Productions exprimées en milliers de tonnes (mt).....	187
Figure 76 : Production primaire de déchets plastiques dans le monde selon les principaux secteurs économiques (Geyer, Jambeck, et Law 2017).....	187
Figure 77 : Durée de vie des produits à base de polymères synthétiques en fonction du secteur d’activité (PDF = log-normal probability distribution functions) (Geyer, Jambeck, et Law 2017).	188
Figure 78 : Production cumulée des plastiques et de leur gestion en fin de vie de 1950 à 2015 – Estimation des productions en fin de vie jusqu’en 2050 (Geyer, Jambeck, et Law 2017).....	189
Figure 79 : Production primaire de déchets plastiques dans le monde selon le type de polymères (Geyer, Jambeck, et Law 2017).	194
Figure 80 : Distribution des polymères consommés et principaux usages en Europe (PlasticsEurope 2019a).....	196
Figure 81 : Principe de la microscopie optique.	204
Figure 82 : Microscope BK300 (Realux).....	204
Figure 83 : Exemple d'image en lumière normale/polarisée.	205
Figure 84 : MEB EVO10 (Zeiss).	206
Figure 85 : AFM-IR NanoIR3-s (Bruker).	206
Figure 86 : Interféromètre de Michelson (M1 miroir fixe, M2 mobile).	207
Figure 87 : Exemple de transformée de Fourier d'un signal.	207
Figure 88 : ATR FTIR Nicolet iS50 de Thermo Scientific.....	208
Figure 89 : Microscope FTIR Hyperion3000 de Bruker.....	208
Figure 90 : Schéma d'un spectroscopie Raman.....	209
Figure 91 : Exemple du spectre du tétrachloroéthène, ici on note la présence d'un pic C=C absent en infrarouge.	209
Figure 92 : Microscope Raman μ Raman HR d'Enlitech.	210
Figure 93 : Cary Eclipse (Agilent).	210
Figure 94 : Principe de l'imagerie hyperspectrale.....	211
Figure 95 : Exemple de thermogramme DSC.	211
Figure 96 : Allure d'une courbe ATG.	212
Figure 97 : ATG DSC Jupiter STA449F1 de Netzsch.	212
Figure 98 : Schéma du couplage Py-GC-MS.....	213
Figure 99 : Couplage pyrolyse GCMS (Shimadzu).....	213

Figure 100 : Analyseur CHONS Flash 2000 (Thermo Scientific).....	214
Figure 101 : SEC Viscotek (Malvern Panalytical).	214
Figure 102 : XEVO G2-XS QTOF.	215
Figure 103 : DLS - Litesizer 500 (Anton-Paar).	216
Figure 104 : NTA - NanoSight NS300 (Malvern Panalytical).	216
Figure 105 : Principe de fonctionnement de l'AF4.	216
Figure 106 : Zetasizer Nano Z (Malvern Panalytical).	217

TABLEAUX

Tableau 1 : Sources de micro-particules plastiques en fonction de leur origine : primaire ou secondaire (critère 1), intentionnelle ou non intentionnelle (critère 2).....	37
Tableau 2 : Estimation du relargage de micro-particules plastiques issues de la suppression et l'usure de peintures extérieures au Pays-Bas (Verschoor 2016).	54
Tableau 3 : Polymères de MPS identifiés en entrée de STEU, densité et abondance relative.	82
Tableau 4 : Synthèse des concentrations de MPS dans les boues de STEU en fonction des conditions d'échantillonnage et la capacité des STEU.....	93
Tableau 5 : Vitesse de décantation mesurée en mm/s (Khatmullina et Isachenko 2017).....	101
Tableau 6 : Présentation de quelques études sur l'échantillonnage et la quantification des MPS dans les eaux des STEU.	127
Tableau 7 : Echantillonnage et concentrations en micro-particules synthétiques dans les matrices solides (sédiments, boues d'épuration, composts et digestats).	132
Tableau 8 : Synthèse des principales méthodes de séparation des micro-particules synthétiques décrites dans la littérature.	140
Tableau 9 : Unités couramment utilisées pour exprimer l'abondance des micro-particules synthétiques.	145
Tableau 10 : Avantages et inconvénients des différentes techniques mises en œuvre dans l'analyse des particules de plastiques.	164
Tableau 11 : Matières plastiques issues de ressources géologiques – plastiques pétrosourcés (d'après Chomon 2008).	190
Tableau 12 : Caractéristiques des principaux polymères synthétiques pétrosourcés actuellement sur le marché.....	191
Tableau 13 : Besoins en polymères synthétiques et principaux usages en Europe (d'après PlasticsEurope 2018a).	196
Tableau 14 : Présentation des parts de marché et des densités spécifiques des produits manufacturés selon les principaux polymères de synthèse (MEPEX et al. 2014a).	197
Tableau 15 : Concentration des eaux brutes et traitées, flux de MPS sortant et rendement d'élimination des MP de différent STEU dans différents pays. Sources : Sun et al. (2019) et Edo et al. (2020).	198

Liste des Abréviations

ABS : Acrylonitrile butadiene Styrene

AC: Acrylique

AF4 : asymmetrical flow field-flow fractionation

AFM : Atomic Force Microscopy (= microscopie à force atomique)

AOP: Procédé d'Oxydation Avancée

ASPEX- μ -Raman : automated single-particle exploration coupled to μ Raman

ATG : Analyse Thermo Gravimétrique

ATR : Attenuated Total Reflectance (= réflexion totale atténuée)

ATR-FTIR : Infra Rouge à Transformée de Fourier avec une mesure par réflexion totale atténuée

CHONS : analyseur élémentaire de Carbone, Hydrogène, Oxygène, N (azote) et Soufre

DCO : Demande Chimique en Oxygène

DLS : Dynamic Light Scattering (= diffusion dynamique de la lumière)

DSC : Differential Scanning Calorimetry (= calorimétrie différentielle à balayage)

EA-OEM : elemental analysis coupled with an overdetermined equation method

ELS : Electrophoretic light scattering

EPS : Polymères Extra-Cellulaire

ERU : Eaux Résiduelles Urbaines

EVA: Ethylene Vinyl Acétate

FFF : fractionnement par couplage flux-force

FTIR : Fourier-Transform InfraRed spectroscopy (= IRTF)

HRT : Temps de Séjour Hydraulique

IRTF : spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (= FTIR)

JPI Oceans : Joint Programming Initiative Healthy and Productive Seas and Oceans

MEB : Microscopie (ou Microscope) Électronique à Balayage (= SEM)

MES : Matières en suspensions

Micro-FTIR (μ FTIR) : Infra Rouge à Transformée de Fourier couplé à un microscope

Micro- Raman (μ Raman) : spectroscopie Raman couplé à un microscope

MPS : Micro-particules Synthétiques

MS : Matières Sèches

NTA : Nanoparticles Tracking Analysis (= analyse par suivi de nanoparticules)

PA : Polyamide (Nylon)

PAE : Polyaryl éther

PC : Polycarbonate

PE : Polyéthylène

PES / PEST : Famille des Polyesters (hors PET)

PET: Polyethylene Terephthalate
PLS-DA : Partial least squares discriminant analysis
PLA : Polylactide
PMMA : Poly(méthyle méthacrylate)
POM : Polyoxyméthylène
PP : Polypropylène
PS : Polystyrène
PSU : Poly sulfone
PTFE : Polytetrafluoroéthylène
PU / PUR : Polyuréthane
PVAC : Polyvinyle Acétate
PVAL : Polyvinyle Alcohol
PVC : Polyvinyle Chloride
PVE : Polyvinyle Ethylène
PVF : Polyvinyle Fluoride
PVS : Polyvinyle Stéarate
Py-GCMS : Pyrolysis - Gas Chromatography - Mass Spectrometry (= pyrolyse couplée à une chromatographie en phase gazeuse et un spectromètre de masses)
RDF : random decision forest classifiers
SAN: Styrène Acrylonitrile
SEC : Steric Exclusion Chromatography (= chromatographie d'exclusion stérique)
SEM : Scanning Electron Microscopy (= MEB)
SRS : stimulated Raman scattering
SRT : Temps de Séjour des Boues
STEU: Station de Traitement des Eaux usées
SVM : support vector machine
TED-GC/MS : Thermal Extraction and Desorption – Gas Chromatography / Mass Spectrometry
TMAH : TétraméthylAmmonium Hydroxyde
TGA-SPE : analyse thermo gravimétrique couplée à un absorbant solide
UV : Ultra-Violet

1 INTRODUCTION GENERALE

1.1 CONTEXTE DE L'ETUDE ET OBJECTIFS

Avec une production mondiale de polymères synthétiques de près 360 Mt annuelle, l'Homme doit trouver les solutions adaptées à leurs usages et leurs fins de vie, de manière à réduire les risques environnementaux et sanitaires. Cette production équivaut à une production moyenne par habitant de près de 50 kg par année (WWF 2019).

Or, depuis les années 50, la production de polymère synthétique n'a cessé de croître pour répondre à nos besoins quotidiens en matières plastiques, dans tous les secteurs d'activités économiques : la moitié de l'ensemble des plastiques produits depuis 1950 l'a été entre 2000 et 2016, correspondant à une augmentation moyenne de 4% par an (Geyer et al.2017).

Ce sont des biens de consommation domestique, liés à l'industrie, l'agriculture, la pêche, l'alimentation, le tourisme, le sport, le transport, le bâtiment, la cosmétique et la santé. Les plastiques sont dorénavant omniprésents dans nos activités domestiques, professionnelles et personnelles, et il semble bien difficile d'imaginer nos vies sans les services quotidiens qu'ils nous procurent : conservation des aliments, appareils électroniques de communication, véhicules de transports de plus en plus légers. Leurs avantages nombreux (PlasticsEurope 2019a) : polyvalence, résistance mécanique, stabilité bio-physico-chimique, et faible coût de production par rapport aux produits qu'ils substituent. Cela explique l'ubiquité des produits plastiques (Thompson et al. 2009).

Si leurs avantages sont bien identifiés par les professionnels du secteur, les impacts de la production et de la consommation de produits à base de polymères synthétiques sur les écosystèmes de la planète suscitent des préoccupations croissantes. Dès les années 70, plusieurs études relatent la présence de débris flottant à la surface de nos océans (European Commission et al. 2018), et mettent en évidence de petits fragments de plastiques et de fibres synthétiques lors de campagnes d'analyse de planctons (Buchanan 1971; Carpenter et al. 1972). La collecte des produits à base de polymères synthétiques n'est pas totale, et de nombreux produits plastiques en cours et en fin d'usage se retrouvent, volontairement ou involontairement, dans les différents compartiments de la biosphère, avec comme exutoire final, l'océan (Andrady et Neal 2009; Wagner et al. 2014; Jambeck et al. 2015; Geyer et al, 2017; Ryberg et al. 2019). Près de 100 Mt de déchets plastiques, soit le tiers de la production annuelle, entreraient dans les différents écosystèmes terrestres : terres, rivières et océans (WWF 2019). Selon les estimations de Ryberg et al. (2019), 9,2 Mt auraient fini dans les mers et océans en 2015, principalement liés aux lacunes dans la gestion des déchets plastiques.

La prise de conscience des enjeux de la protection du milieu marin contre la pollution due aux activités humaines est bien réelle au niveau international, avec une littérature scientifique abondante, rapports internationaux, et informations grand public dans les médias (Triebkorn et al. 2019). La contamination de notre écosystème par les microplastiques est telle que certains auteurs n'hésitent pas à parler du plasticène pour la période actuelle (Reed, 2015) et à considérer que les fragments de plastiques représentent l'indicateur géologique clé de l'anthropocène (Zalasiewicz et al. 2016).

Créé en 1972, le Programme des Nations Unies pour l'environnement (UNEP) est la structure des Nations Unies sur les questions liées à la protection de l'environnement. Il a pour rôle de définir les

actions pour une gestion durable de l'environnement mondial. Un programme d'action mondial sur la protection du milieu marin a été adopté en 1995 pour aider les États à s'acquitter de leurs obligations de préserver et protéger cet environnement, avec de nombreux focus concernant les plastiques (UNEP 2005; OSPAR, UNEP, et KIMO 2009; UNEP 2014; Kershaw 2015; UNEP 2016; 2018; GESAMP 2019; 2020).

A l'échelle européenne, l'UE s'est engagée dans le développement d'une politique réglementaire sur la problématique de la contamination de l'environnement par les micro-plastiques d'origine pétrochimique, environnements maritimes, mais également continentaux. Le récent rapport scientifique de la Commission Européenne (European Commission - SAM et SAPEA, *Science Advice for Policy by European Academies* 2018) décrit largement ce contexte. Ce rapport synthétise les connaissances actuelles présentées dans plusieurs rapports produits par de nombreuses instances internationales. Ces instances regroupent les Nations Unies (United Nations Convention on the Law of the Sea UNCLOS), International Maritime Organisation IMO, Global Partnership on Marine Litter (GPML), Food and Agriculture Organization - FAO, United Nations Environment Programme (UNEP), United Nations Environment Assembly (UNEA), The Global Programme of Action (GPA) for the Protection of the Marine Environment from Land-based Activities, The Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection (GESAMP), The World Health Organization (WHO), World Bank et son programme « Pollution Management and Environmental Health (PMEH) ». Des instances régionales contribuent également à cette dynamique avec la « Regional Seas Convention » (Regional Seas Programme – RSP, coordonné par l'UNEP) impliquant 146 pays dans 14 programmes régionaux dont 4 concernent l'Europe (Atlantique Nord-Est - convention OSPAR, mer Baltique - convention d'Helsinki HELCOM, mer Méditerranée - Convention de Barcelone - UNEP-MAR et la mer Noire - convention de Bucarest). D'autres structures peuvent être également citées telles que « Article Council » avec deux groupes de travail : Protection of the Arctic Marine Environment Working Group (PAME), le « Nordic Council of Ministers » (NCM) et le groupe de travail 17 sur la pollution marine et côtière, le G20 avec son plan d'action sur les pollutions marines en collaboration avec le GPML des Nations Unies, le G7 et le World Economic Forum (WEF) en collaboration avec la Fondation Ellen MacArthur dont la rédaction de deux rapports sur la problématique des plastiques (WEF, Ellen MacArthur Foundation, et McKinsey & Company 2016; 2017).

Pour plus de détails, nous conseillons de consulter le rapport scientifique de la Commission Européenne qui présente les actions et rapports issus de ces multiples instances internationales (European Commission - SAM 2018) et le rapport de synthèse de la « *Science Advice for Policy by European Academies* » (SAPEA) intitulé « *A Scientific Perspective on Microplastics in Nature and Society* » (SAPEA 2019).

La gestion des produits à base de polymères synthétiques dont la production pourrait atteindre 1 milliard de tonnes en 2050 est au cœur de la problématique de la contamination de la biosphère par les micro-plastiques (FAO et al. 2017; WWF 2019).

Si les flux sont encore quantifiés de manière approximative à raison de multiples difficultés associées (diversités des polymères, genèse, tailles, formes des micro-plastiques), leur origine multiple est clairement admise et les principales sources sont identifiées. Il s'agit de micro-plastiques primaires produits intentionnellement pour des usages multiples tels que abrasifs domestiques et industriels, et produits cosmétiques, et micro-plastiques secondaires issus de l'abrasion, la dégradation et la

fragmentation de matériaux à base de polymères synthétiques - sacs plastiques, emballages, pneus, revêtement de peinture, etc. - (GESAMP et Kershaw 2015; GESAMP, Kershaw, et Rochman 2016; Ryberg et al. 2019). Leur présence est avérée dans tous les compartiments de l'écosystème (Dris et al. 2016a), à savoir dans l'air, dans les sols et dans l'eau. Leur présence est directement liée aux activités humaines et 80% des microplastiques présents dans les océans seraient d'origine terrestre (J. L. Andrady 2011; M. Wagner et al. 2014). L'étude des impacts environnementaux est, depuis une vingtaine d'années, l'objet de recherches visant à mieux comprendre les conséquences de la présence des micro- et nano-plastiques dans l'environnement. Leur présence dans les organismes aquatiques est clairement avérée : bioaccumulation temporaire mise en évidence, observation d'effets sub-létaux liés à l'ingestion ou l'inhalation (Toussaint et al. 2019). Les conséquences sur l'Homme ne sont pas ou peu connues, bien que sa position dans la chaîne alimentaire laisse supposer qu'il soit également exposé à des micro- et nano-plastiques *via* la consommation d'aliments et, bien évidemment, la consommation d'eau (FAO et al. 2017) sans toutefois disposer d'informations scientifiques suffisamment étayées pour en définir les conséquences (SAPEA, Science Advice for Policy by European Academies 2019).

Les hydrosystèmes urbains (compartiments d'accumulation et de transfert des flux d'eau et de polluants à l'échelle d'un bassin versant) sont des systèmes clés de la propagation des micro- et nano-particules de polymères synthétiques. En effet, la majorité de la population mondiale vit dans les zones urbaines, dont le quart à moins de 100 km des côtes (Small et Nicholls 2003). Au quotidien de nombreux produits manufacturés sont consommés, et beaucoup contiennent des matériaux à base de polymères synthétiques. Après usage, ces produits deviennent des déchets qui nécessitent la mise en place de filières de traitement et de valorisation (Dris 2017). Certains sont toutefois susceptibles de rejoindre l'hydrosystème urbain (Eriksen et al. 2014a). Depuis une quinzaine d'années, la présence de macro- et micro-particules plastiques a été mise en évidence dans les écosystèmes continentaux : les eaux terrestres (rivières, lacs, fleuves, nappes phréatiques), l'air et les sols (agricoles, urbains et industriels). Leurs impacts sur les hydrosystèmes font l'objet de questionnements scientifiques.

Si les émissions de macro-déchets de plastiques sont globalement bien contrôlées dans les pays industrialisés, les émissions micro et nano-plastiques (identification du terme source) le sont nettement moins, en raison de leurs genèses multiples. On distingue ainsi les micro- et nano-plastiques issus de la fragmentation des macro-plastiques (genèse de micro et nano-plastiques secondaires), micro et nano-plastiques utilisés dans certains produits cosmétiques, microfibrilles synthétiques issues de l'abrasion des tissus synthétiques au cours de lessives, micro-particules synthétiques issues de l'abrasion des pneus, revêtements, peintures. Toutes ces micro- et nano-particules synthétiques sont susceptibles d'être transférées par le vecteur eau, d'un compartiment à l'autre (Faure et de Alencastro 2014). A l'échelle urbaine, plusieurs voies de transfert *via* l'eau sont identifiées : les systèmes d'assainissement des eaux usées unitaires et séparatifs eaux usées/eaux pluviales, les ouvrages de gestion des eaux pluviales à la source (noue, chaussée à structure réservoir, tranchée d'infiltration, jardin de pluie), le ruissellement des eaux pluviales sur les surfaces urbaines et les systèmes fluviaux.

L'identification et la quantification des sources terrestres de micro- et nano-particules synthétiques, les conséquences de ces émissions, et les actions de remédiation à mettre en œuvre nécessitent de développer des méthodologies adaptées aux nombreux challenges à relever pour étudier leur

comportement et leur devenir dans des écosystèmes complexes, fortement marqués par l'activité humaine. C'est le cas en particulier des zones urbaines où se concentrent les activités économiques de production et de consommation de produits manufacturés, sources majeures d'émission de macro, micro- et nano-particules de plastique, et dont l'un des vecteurs de propagation est l'eau.

La compréhension des sources et de la genèse des micro- et nano-particules de polymères synthétiques est un défi en soi, leur identification et leur quantification dans un milieu complexe en est un autre, et plus particulièrement pour les nano-plastiques (Koelmans, Besseling, et Shim 2015a). Leur étude nécessite de maîtriser les conditions d'échantillonnage, variables selon les caractéristiques des matrices étudiées (solides : sols, sédiments, boues, sables ; liquides : eaux de ruissellement pluvial, eaux usées, eaux fluviales). L'identification des micro- et nano-plastiques nécessite également de disposer d'outils d'analyse suffisamment fiables et permettant d'éviter les erreurs d'interprétation lors de l'usage d'outils de visualisation (observations directes sous loupe binoculaire ou microscope).

L'objectif de cette action de recherche multidisciplinaire est de réaliser un état de l'art des connaissances actuelles sur les micro- et nano-plastiques dans les hydrosystèmes urbains. Il s'agit de présenter les connaissances scientifiques, un état de l'art principalement basé sur la synthèse de la bibliographie, complétée par des échanges directs avec les équipes de recherche actives sur le sujet. Plusieurs facettes de la problématique sont abordées :

Le terme source : L'identification du terme source des micro- et nano-particules de polymères synthétiques conduira à aborder leur origine et leur genèse, mais également les compartiments terrestres concernés, eau, air et sol ;

Le terme vecteur : Il conviendra d'aborder le terme vecteur des micro- et nano-plastiques au sein des hydrosystèmes urbains à partir de l'évaluation de leur devenir (stockage, transfert, conversion, réactivité, interactions avec le biotope), en particulier dans les réseaux d'assainissement unitaires ou séparatifs, les ouvrages de gestion des eaux pluviales (à la source ou centralisés), les sédiments des bassins de retenue et d'infiltration des eaux pluviales mais également dans les stations de traitement des eaux usées.

Le terme cible : Les conséquences environnementales seront abordées *via* la synthèse des connaissances actuelles pour cerner les enjeux vis-à-vis du biotope mais également vis-à-vis de la ressource en eau.

Cette étude concerne les principales sources terrestres identifiées de micro-particules de polymères synthétiques primaires et secondaires telles que :

- Micro- et nano-particules plastiques secondaires issues de la fragmentation des macro-plastiques (produits types emballages, peintures synthétiques, matériaux du BTP, ...) ;
- Micro- et nano-particules plastiques secondaires issues de l'abrasion de pneus de véhicules au contact des chaussées ;
- Micro- et nano-particules plastiques secondaires issues de l'abrasion des textiles synthétiques au cours de l'usage et du lavage des vêtements.

Ces micro-particules synthétiques sont susceptibles d'être transférées par le vecteur eau, d'un compartiment à l'autre. A l'échelle urbaine, les dispositifs de gestions des eaux pluviales contribuent au transfert des particules vers les écosystèmes naturels. Sur l'ensemble des points abordés dans cet

état de l'art, les méthodes d'investigation seront présentées et discutées dans la perspective de leur mise en œuvre sur des hydrosystèmes urbains.

Plusieurs points méthodologiques seront discutés :

- La mise en évidence de micro et nano-particules organiques synthétiques (échantillonnage, extraction) ;
- Leur caractérisation (tailles, forme, nature des polymères) ;
- Leur quantification dans les différents compartiments (et matrices) des hydrosystèmes urbains ;
- Les mécanismes de genèse micro et nano-particules organiques synthétiques ;
- Les mécanismes d'interactions physico-chimiques et de transport de micro-particules synthétiques dans les dispositifs de gestion des eaux de ruissellement pluvial et des eaux urbaines (depuis les surfaces de production et de transfert de flux d'eau vers les compartiments du milieu naturel).

1.2 QUELQUES PRECISIONS

1.2.1 Matériau plastique / Matériau à base de polymères synthétiques

Selon la norme internationale (ISO 2013) sur la définition des termes associés aux plastiques, les matériaux constitués de gommes synthétiques ne sont pas considérés comme des matières plastiques. Un matériau plastique est défini par l'ISO comme « un matériau qui contient comme ingrédient essentiel un haut polymère et qui, à un certain stade de sa transformation en produits finis, peut être façonné par écoulement ». Néanmoins, il est d'usage d'employer les termes micro- et nano-plastiques pour désigner également les micro-particules issues de l'abrasion des pneumatiques (Verschoor 2015; 2016). Lambert, Sinclair, et Boxall (2014) proposent d'utiliser le terme « polymer-based material » (matériaux à base de polymères) afin de considérer les plastiques et les élastomères.

Nous suggérons d'utiliser de préférence la dénomination « *polymère synthétique* » pour désigner tout polymère de synthèse, plastiques et élastomères synthétiques, mais en excluant *de facto* les polymères d'origines naturelles. Néanmoins, nous proposons de conserver les dénominations choisies par les auteurs lors de la citation de leurs études, le plus souvent nous utiliserons l'abréviation « MPS » pour Micro-Particules Synthétique.

1.2.2 Macro-, micro- et nano-particules synthétiques

Selon l'European Food Safety Authority (EFSA 2016), il n'existe pas de standard international définissant les micro-plastiques. Les micro-plastiques sont définis par l'ECHA (Agence européenne des produits chimiques) comme de très petites particules de matière plastique (généralement d'une taille inférieure à 5 mm), effet « sans seuil » comme les substances « Persistantes, Bio-accumulables, Toxiques » et « Très Persistantes, Très Bio-accumulables ».

L'IUPAC (2012) indique que les micro-particules correspondent à des particules de dimensions comprises entre 1×10^{-7} et 1×10^{-4} m.

Il existe toutefois un consensus d'usage où les micro-particules de polymères synthétiques (MPS) sont communément dénommées micro-plastiques (acronyme : MP). Le terme micro-plastique a été

utilisé pour la première fois par Thompson (2004) pour décrire les fragments de plastiques (20 µm de diamètre) mis en évidence dans les échantillons d'eau de mer (Dris, Imhof, et al. 2015). Plusieurs auteurs ont proposé de considérer les MP comme des particules de plastique inférieures à 5 mm (Thompson 2004; NOAA Marine Debris Program 2009), en considérant la limite supérieure à 20 mm (Barnes et al. 2009; Ryan et al. 2009). Toutefois, une limite inférieure semble nécessaire pour distinguer les micro- et nano-plastiques, des particules plastiques de diamètre inférieur à 1 µm ayant été identifiées dans de nombreux compartiments de l'écosystème.

Dans la perspective de la Directive Européenne de la protection des eaux marines, Galgani et al. (2013) ont proposé de définir les micro-plastiques comme les particules et fibres de polymères synthétiques d'un diamètre compris entre 1 et 5 000 µm (voir également NOAA Marine Debris Program 2009; Hidalgo-Ruz et al. 2012). Les MP peuvent également être subdivisés en sous-fractions, selon leur diamètre : « *large MP plastics* » (L-MP) : 1-5 000 µm et « *small MP plastics* » (S-MP), comme cela a été suggéré par plusieurs auteurs (Eriksen et al. 2014b; Imhof et al. 2013a; Eriksen et al. 2013; Imhof et al. 2012). De taille supérieure à 5 mm, les particules plastiques sont désignées par les termes méso-plastiques (< 20 m) et macro-plastiques (> 20 mm) (Barnes et al. 2009; Koelmans et al., 2015b).

Selon la norme internationale ISO (2013) sur la définition des termes associés aux plastiques, les matériaux constitués de gommés synthétiques ne sont pas considérés comme des matières plastiques. Néanmoins, il est d'usage courant de considérer le terme commun « plastique » pour l'ensemble des produits constitués de polymères synthétiques, les élastomères y compris (Verschoor 2015).

Les Micro- et nano-particules synthétiques constituent un mélange de fragments de différentes sources de polymères, citons à titre d'exemple le polyéthylène (PE), polypropylène (PP), polyéthylène téréphtalate (PET), polychlorure de vinyle (PVC), polystyrène (PS), Polytetrafluoroethylene (PTFE), Poly(hexamethylene adipamide) (Nylon 6-6), Phenol formaldehyde resin (PF), Polycarbonates (PC), polyuréthane (PUR), etc (Gomiero et al. 2019). En outre la présence de copolymères, de charge d'additifs, et l'évolution que les polymères peuvent subir avec le temps rendent l'identification de la famille et la détermination de la composition chimique d'un échantillon très complexe.

Nous proposons d'utiliser l'acronyme MPS pour désigner les Micro-Particules organiques Synthétiques, terme regroupant les micro-particules de plastiques et autres polymères synthétiques tels que les élastomères synthétiques utilisés par exemple dans la fabrication de pneumatiques.

1.2.3 Nano-particules organiques synthétiques

L'Union Européenne a adopté en 2011 une définition des nano-matériaux (*Recommendation on the definition of a nanomaterial* - 2011/696/EU) se basant sur la définition proposée dans la norme internationale ISO/TS 80004-2 : 2015 « *Nanotechnologies — Vocabulary — Part 2 : Nano-objects* ». Les nano-matériaux désignent un matériau dont les dimensions extérieures sont dans l'échelle du nano, c'est-à-dire compris entre 0,001 et 0,1 µm. Concernant la limite de l'échelle « nano » des particules plastiques, le sujet est encore en débat sur les dimensions limites à considérer : < 1000 nm ou < 100 nm (Cole et al. 2015; Koelmans et al. 2015a; J. P. da Costa 2018; Gigault et al. 2018a). Wagner et al. (2014) ont proposé de définir les nano-plastiques comme les particules de plastiques < 20 µm, correspondant à la gamme de distinction du micro- et du nano-plancton.

Selon Gigault et al. (2018), les nano-plastiques ne peuvent pas être considérés comme des nano-matériaux définis au sens de l'ISO, leurs origines et leurs propriétés physico-chimiques étant bien différentes des nano-matériaux intentionnellement manufacturés pour des fonctions bien spécifiques. Par ailleurs, les nano-plastiques résultent de l'érosion ou de la fragmentation des matériaux plastiques de plus grande dimension au cours de vieillissement ou de leur production (Bouwmeester et al. 2015; Lambert et Wagner 2016a). Tenant compte des considérations de Gigault et al. (2018), les nano-plastiques se définissent comme des nano-particules non intentionnellement produites, issues de la fragmentation de matériaux plastiques manufacturés, de dimensions comprises entre 1 nm et 1 µm (EFSA 2016), tailles qui leur confèrent des propriétés colloïdales en milieux aqueux (voir IUPAC *Gold Book – colloidal*, <https://doi.org/10.1351/goldbook.C01172>) (Slomkowski et al. 2011; Vert et al. 2012).

A titre d'illustration des dimensions macro, micro et nano, le GESAMP (GESAMP et Kershaw 2015) propose une comparaison visuelle de la gamme de taille des débris plastiques avec le vivant, Figure 1.

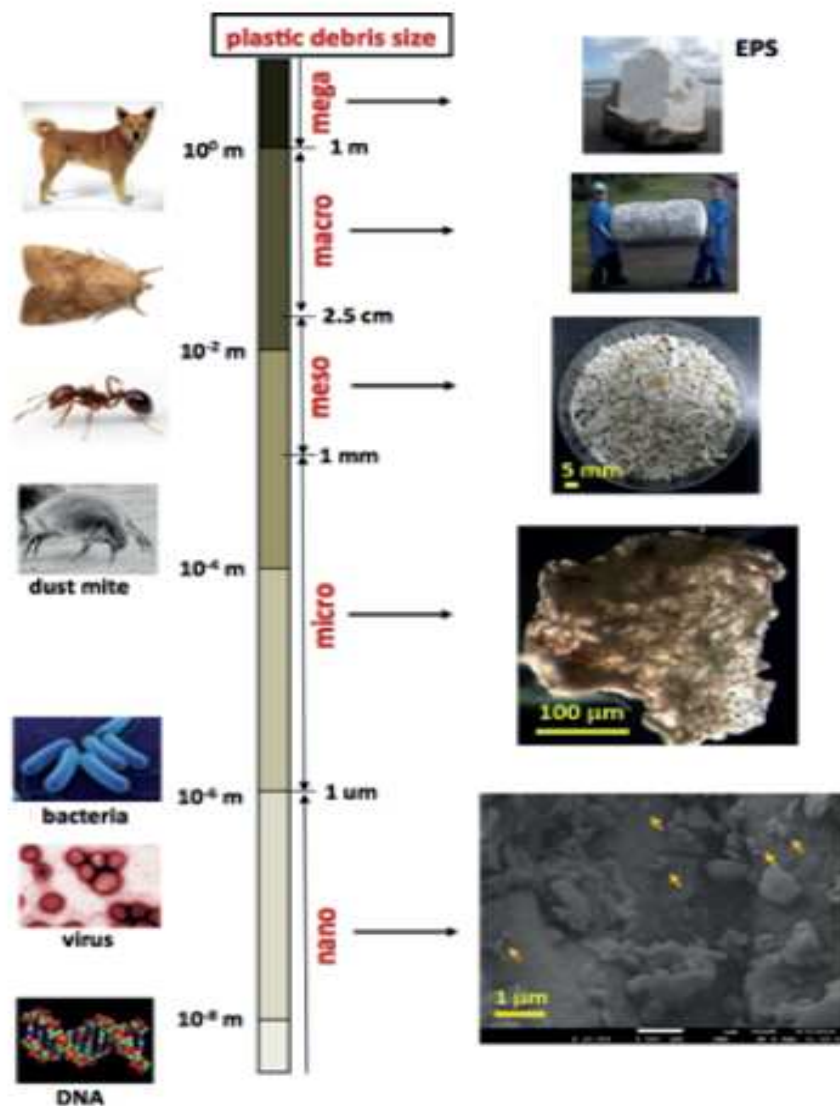


Figure 1 : Gamme de taille des objets en plastique observés dans le milieu marin et quelques comparaisons avec le vivant (GESAMP et Kershaw 2015).

Tout comme pour les MPS, nous choisirons l'acronyme NPS pour désigner les Nano-Particules organiques Synthétiques, issus de polymères plastiques et élastomères.

1.2.4 Formes et dimensions - classements

Les fragments ne sont jamais identiques, ils sont le plus souvent colorés, de forme et de taille irrégulière tout au long du fragment, à bords cassants/tranchants (Blair, et al. 2019 ; Townsend, et al. 2019) et aucune étude ne permet aujourd'hui de parfaitement les catégoriser. Généralement, les micro-particules synthétiques présentent un aspect sphérique, fragmentaire ou fibreux, avec une surface plus au moins uniforme (cf. Figure 2).

La classification des MPS est généralement basée sur leurs tailles (macro-, méso-, micro-particules, les mini-micro-particules et les nanoparticules), leurs formes (sphérique, fibreux ou aléatoire), ainsi que leurs apparences (couleurs), voir Figure 3. La grande variété de couleurs que présentent les MPs, renseigne souvent à quel point ils sont pollués par les contaminants chimiques. Cependant, ces classifications font toujours l'objet de débats (Pham et al. 2017, Frias and Nash 2019, Meixner et al. 2020).

Les fibres sont, quant à elles, plus uniformes et permettent une flexion tridimensionnelle (Townsend, et al. 2019). Elles sont généralement colorées et de taille inférieure à 2 mm, mais environ 40% des fibres sont de taille supérieure à 0,063 mm (Blair, et al. 2019). Elles sont plutôt issues des zones urbaines, notamment des eaux pluviales ou des eaux usées qui emportent par exemple les fibres issues du lessivage des vêtements (Townsend, et al. 2019).

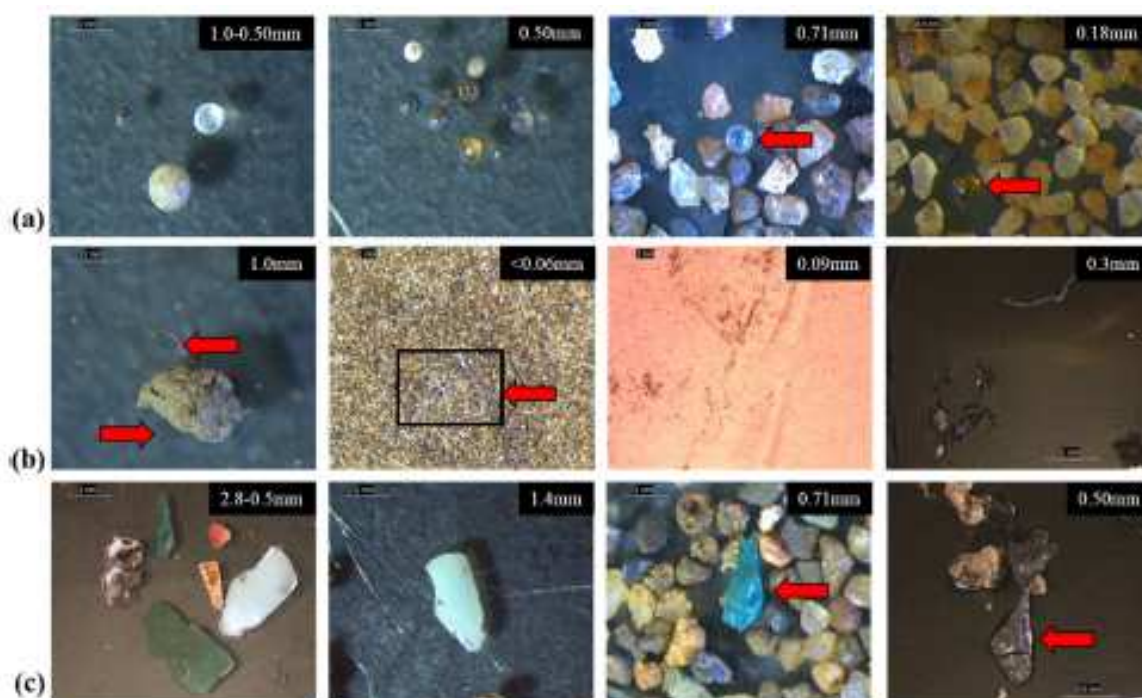


Figure 2 : Images microscopiques de micro-plastiques (Blair et al. 2019) : (a) : billes ; (b) : fibres et (c) : fragments.

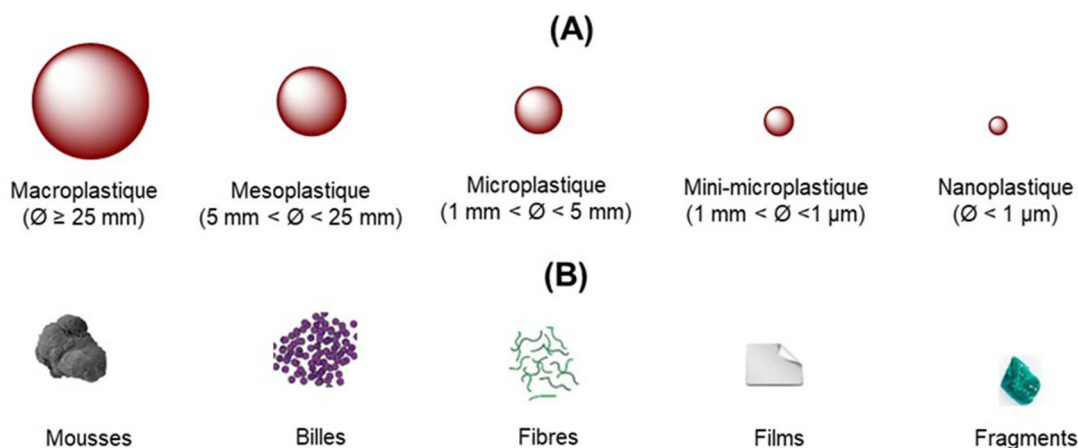


Figure 3 : Classification des débris de micro-plastiques selon leurs tailles (A) et leurs formes (B).

Enfin, les billes ou les paillettes sont rondes, colorées, claires ou translucides. Leur taille est généralement comprise entre 0,25 et 0,7 mm.

De nombreuses études scientifiques s'accordent sur le fait que les fibres, et plus particulièrement les fibres synthétiques, sont aujourd'hui les plus abondantes (Blair et al. 2019; Townsend et al. 2019), notamment dans les hydrosystèmes urbains en lien avec le traitement des eaux domestiques usées. La contamination de l'eau par des fibres est également présente dans les systèmes de purification et se retrouve par la suite dans l'eau potable (Y.-T. Zhang et al. 2020).

1.2.5 Micro- et (nano-) particules de polymères synthétiques primaires et secondaires

Au-delà de la question de leurs tailles et de leurs formes – dimensions – les particules plastiques sont classées selon leur origine, « primaire » ou « secondaire » (Cole et al. 2011). Le NOAA (NOAA Marine Debris Program 2009) définit les micro-plastiques primaires comme les produits organiques synthétiques produits intentionnellement dans des dimensions minimales, pour une utilisation directe ou comme précurseurs d'autres produits. Les micro-plastiques secondaires, d'autre part, sont définis comme les micro-plastiques issus de la dégradation des macro-matériaux synthétiques dans l'environnement. Selon l'Agence norvégienne de l'environnement (MEPEX et al. 2014a), cette conceptualisation est alignée sur la définition générale de la pollution, où les sources primaires d'émission de polluants, généralement d'origine manufacturée, et les sources secondaires sont définies comme des polluants présents dans l'environnement, et transférés dans d'autres compartiments de l'environnement. Il y aurait donc confusion dans certaines publications qui utilisent le terme micro-plastiques secondaires pour toutes les pièces fabriquées à l'exception de celles conçues en micro-dimensions. Certains travaux, par exemple, considèrent en effet les fibres synthétiques issues du lavage domestique des vêtements comme micro-plastiques secondaires car elles se fragmentent après utilisation. Toujours selon le MEPEX, il serait plus adéquat de les classer comme source primaire puisque ces microfibrilles sont (i) produites à l'échelle micrométrique, que (ii) leur émission est issue de leur fragmentation au cours de leur usage, et (iii) leur fragmentation se poursuit dans l'environnement. Quoi qu'il en soit, Browne (2015) confirme le fait que les adjectifs « primaire » et « secondaire » peuvent être une source de confusion et suggère que les micro-plastiques soient principalement classés selon leur source d'émission.

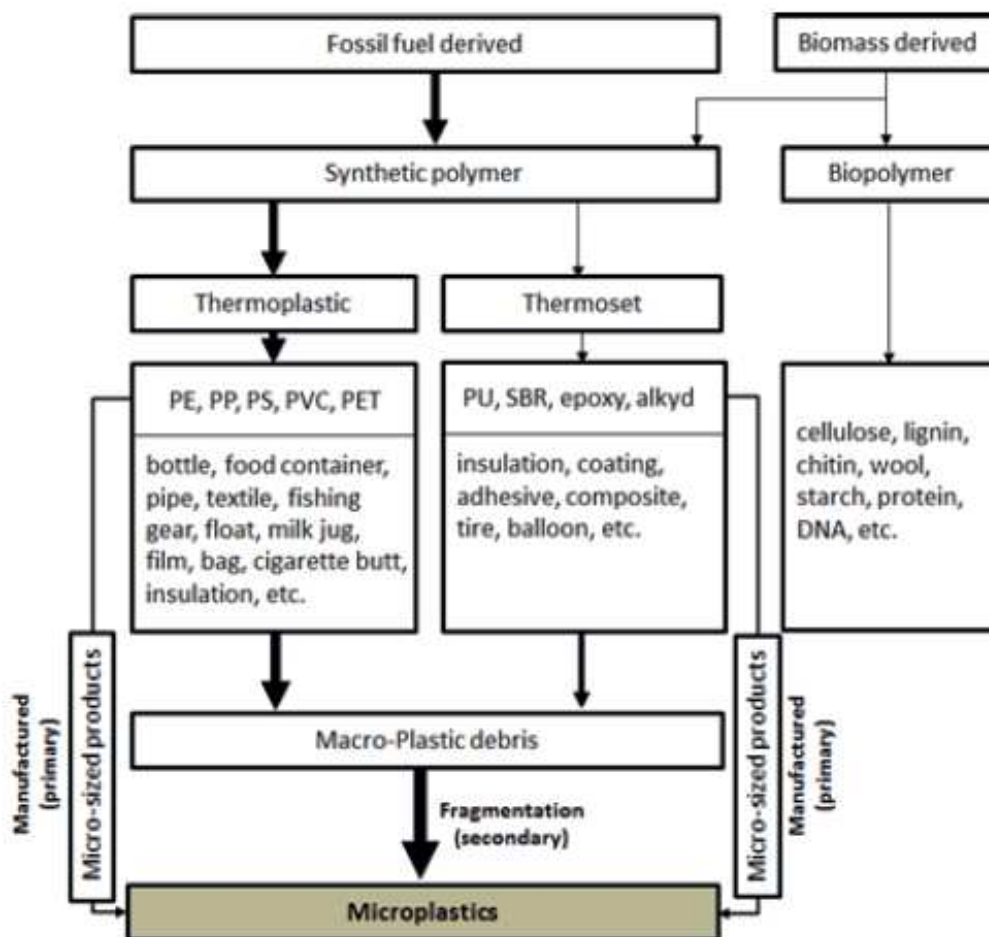


Figure 4 : Production de polymères de synthèse à partir du pétrole et de ressources naturelles et genèse de micro-plastiques primaires et secondaires (GESAMP et Kershaw 2015).

Les définitions des sources primaires et secondaires de particules de polymères ne sont donc pas universelles, et ne se réfèrent pas à une source normative. Selon l'IUCN (Boucher et Friot 2017), les micro-plastiques primaires correspondent aux micro-particules plastiques relarguées directement dans l'environnement, définition globalement retenue bien que certaines études tempèrent la notion de présence intentionnelle ou non de micro-plastiques issus de certains produits de consommation. C'est la définition que nous retiendrons dans ce rapport.

Les micro-plastiques primaires sont les micro-plastiques intentionnellement manufacturés pour des multiples usages (European Commission et AMEC Foster Wheeler 2017) : microbilles utilisées comme abrasifs domestiques ou industriels (Gregory 1996), produits de nettoyage, produits cosmétiques (Fendall et Sewell 2009). Les micro-plastiques peuvent être involontairement présents dans l'environnement, car non intentionnellement produits (European Commission et al. 2018) : c'est le cas des micro-particules de plastiques issus de la fragmentation de matières organiques synthétiques au cours de leur usage (abrasion des pneus au contact de la chaussée routière, abrasion des fibres textiles synthétiques au cours du lavage des vêtements, fragmentation des peintures, ...) présentées dans la Figure 5 qui illustre la complexité des voies de contamination de l'environnement.

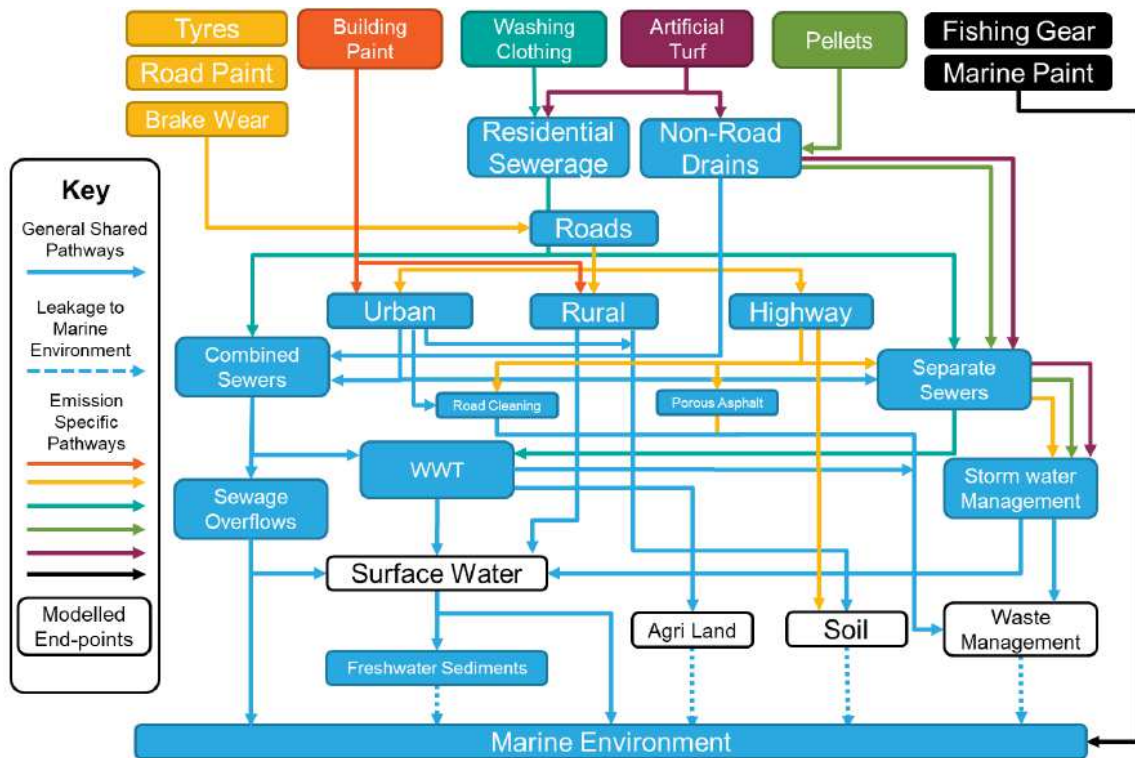


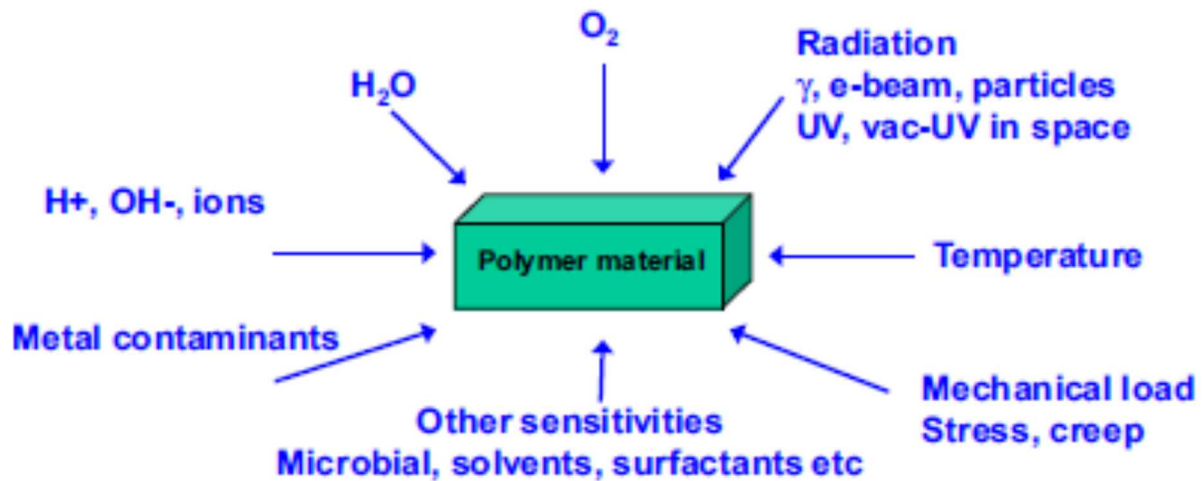
Figure 5 : Représentation modèle des voies d'émission de micro-particules de polymères synthétiques vers le milieu marin (European Commission et al. 2018).

Les micro-plastiques secondaires sont les micro-plastiques (*de facto* non-intentionnels) issus de l'érosion et de la fragmentation des macro-plastiques présents dans l'environnement, sous l'influence de multiples facteurs d'influence : forces mécaniques (abrasion), oxygène (oxydation chimique), rayonnement UV (photo-oxydation), chaleur (altération thermique), ... (Pegram et Andrady 1989; Qayyum et White 1993; Cruz-Pinto, Carvalho, et Ferreira 1994; A. Andrady, Pegram, et Searle 1996; Yakimets, Lai, et Guigon 2004; Cooper et Corcoran 2010a; Celina 2013).

1.2.6 Genèse de micro- et (nano-) particules synthétiques

Une large majorité des articles et rapports disponibles sur la genèse des micro- et nano-particules synthétiques concernent des études sur les mécanismes de dégradation des macro-plastiques dans l'écosystème marin (Pegram et Andrady 1989; Qayyum et White 1993; Yakimets, Lai, et Guigon 2004; Cooper et Corcoran 2010a; Browne et al. 2011a; GESAMP et Kershaw 2015; GESAMP, Kershaw, et Rochman 2016; Weinstein, Crocker, et Gray 2016).

Deux principaux mécanismes de dégradation des macro-plastiques et de genèse des micro-particules de polymères synthétiques sont identifiés : l'érosion et la fragmentation. Ils sont associés à plusieurs facteurs environnementaux décrits dans la Figure 6 suivante (Cruz-Pinto, Carvalho, et Ferreira 1994; Celina 2013).



Major differences between oxidative and inert conditions

Figure 6 : Conditions d'exposition associées à la dégradation du polymère où l'oxygène, les radiations et la température sont des facteurs de vieillissement importants des macro-plastiques (Celina 2013).

La dégradation est donc influencée par la combinaison de plusieurs **facteurs environnementaux**, mais dépend également de **facteurs intrinsèques** : les caractéristiques physiques et chimiques des matériaux synthétiques et des polymères et additifs qui les constituent :

- Rayonnement UV : photo-oxydation ;
- Agents chimiques (humidité, agents oxydants, etc...) : oxydation et hydrolyse ;
- Température : thermo-oxydation ;
- Stress mécaniques : vent, houle, écoulement, activité humaine ;
- Activités microbiennes : biodégradation et minéralisation.

La dégradation des plastiques pétrosourcés dans des conditions naturelles est généralement considérée comme un processus lent (Kale et al. 2015) et difficile par les micro-organismes pour plusieurs raisons : le haut poids moléculaire des chaînes polymériques, la structure tridimensionnelle complexe et hydrophobe, le type de liaisons entre les monomères, ... (Sivan 2011). Tout récemment, Chamas et al. (2020) proposent une analyse de la bibliographie sur les cinétiques et les taux de dégradation des principaux thermoplastiques dans l'environnement. La méthode de taux de dégradation de surface spécifique (SSDR) est mise en œuvre et utilisée pour déterminer les demi-vies. Les valeurs SSDR couvrent une très large gamme, avec de la variabilité selon les milieux naturels.

Les facteurs environnementaux conduisent à la dégradation progressive des macro-plastiques, et génèrent des micro-plastiques (GESAMP et Kershaw 2015) dont la dégradation se poursuivrait jusqu'à la genèse de nano-plastiques (Koelmans, Besseling, et Shim 2015a ; Mattson et al, 2015). Lambert, Sinclair, et Boxall (2014) proposent un modèle conceptuel d'illustration des voies de dégradation de matériaux à base de polymères synthétiques (voir Figure 7 suivante). Les auteurs détaillent une sélection d'articles portant sur l'étude de la dégradation de polymères synthétiques dans différentes conditions environnementales et précisent les facteurs d'influence associés à leur dégradation.

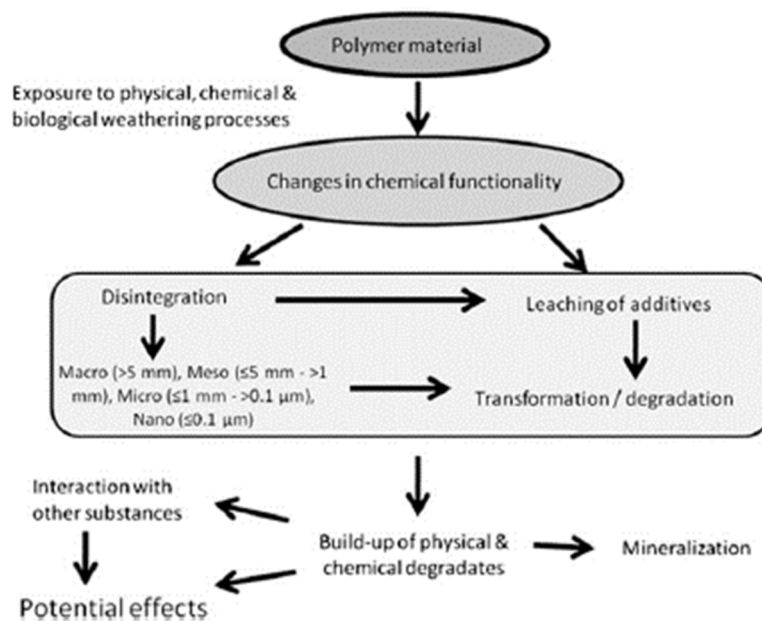


Figure 7 : Modèle conceptuel des voies de dégradation de matériaux à base de polymères synthétiques (Lambert, Sinclair, et Boxall 2014).

Les particules de micro-plastiques de plus de 1 μm peuvent être détectées et quantifiées dans des échantillons environnementaux avec les procédures d'échantillonnage, de préparation et d'analyse actuellement disponibles. Seulement, peu d'études identifient des particules inférieures à 50 μm principalement du fait des contraintes analytiques (Hidalgo-Ruz et al. 2012a; Imhof et al. 2016; Horton et al. 2017a).

1.2.7 Sources de micro- et (nano-) plastiques

La grande majorité des documents disponibles (rapports scientifiques, publications et mémoires de thèse) se focalise sur l'enjeu de la contamination des océans par les plastiques. Les récentes études de modélisation des sources et transferts des plastiques confirment l'origine terrestre de la pollution (M. Wagner et al. 2014; Boucher et Friot 2017; L. C. M. Lebreton et al. 2017b; Schmidt, Krauth, et Wagner 2018; L. Lebreton, Egger, et Slat 2019) : les fleuves charrient annuellement entre 0,47 et 2,75 Mt de débris de plastiques vers les océans. Dix fleuves en charrient 93 % : Yangtze, Yellow, Hai, Pearl, Amur, Mekong, et Ganges Delta en Asie, et le Niger et le Nil en Afrique. 80 % des plastiques présents dans les océans seraient d'origine terrestre.

Siegfried et al. (2017) ont évalué l'importance relative de ces sources terrestres pour l'exportation des bassins versants en Europe et estimé que la plupart des micro-particules synthétiques exportés par les rivières vers les mers sont issues de l'abrasion des pneus de voiture (42%), des textiles synthétiques au cours de leur lavage (29%), des polymères synthétiques et des fibres plastiques présents dans les poussières domestiques (19%) et des microbilles dans les produits de soins personnels (10%).

L'estimation de la production mondiale de micro-plastiques globalement admise est de 11,7 Mt dont 3,3 Mt de micro-plastiques primaires et 8 Mt de micro-plastiques secondaires, pour rappel, issus de la dégradation de macro-plastiques (Boucher et Friot 2017). Les micro-particules de polymères synthétiques sont multisources, sources qui peuvent être présentées avec la distinction de sources intentionnelles (European Commission et AMEC Foster Wheeler 2017) et de sources non-

intentionnelles (European Commission et al. 2016; 2018), associées au cycle de vie des produits à base de polymères synthétiques : production, usage et fin de vie. Des informations chiffrées sur les tonnages estimés en micro-plastiques primaires ou secondaires sont disponibles dans deux rapports de références (European Commission et AMEC Foster Wheeler 2017; European Commission et al. 2018) pour lesquelles de multiples sources d'informations ont été analysées dans l'objectif d'identifier et de quantifier les sources de MP en Europe.

- **Sources « intentionnelles » :**

- Micro-particules de polymères synthétiques issues de la dégradation de produits consommés et abandonnés dans l'environnement – micro-plastiques secondaires : déchets plastiques, déversement illégal de déchets domestiques et industriels qui peuvent être ensuite transportés par le vent ou drainés par le ruissellement des eaux de surface vers les rivières, les fleuves, puis les océans. Ces sources sont certes identifiées, mais difficilement quantifiables du fait de l'absence de données permettant d'estimer les flux de MP associés à l'abandon de macro-déchets ;
- Micro-particules de polymères synthétiques issues de la consommation de microbilles de plastiques pour des usages industriels (peintures, abrasifs, ...), ou domestiques (produits cosmétiques) – Micro-plastiques primaires.

- **Sources « non intentionnelles » :**

Elles sont nombreuses, avec principalement 7 sources (d'après EUNOMIA et al. 2018) :

- Micro-particules de polymères synthétiques issues d'une gestion inadéquate des déchets solides ménagers et industriels. Les déchets solides sont constitués en moyenne mondiale de 10% de déchets plastiques (Barnes et al. 2009). La mise en décharge est encore l'exutoire final de près de 80% des déchets solides dans le monde (Hoorweg et Bhada-Tata 2012; Hoorweg, Bhada-Tata, et Kennedy 2013). Bien contrôlée dans les pays industrialisés, la mise en décharge des déchets solides ménagers et industriels est encore mal maîtrisée et est une source de pollution de l'environnement par des plastiques dans les pays en voie de développement – envois et lixiviation des déchets déposés ou enfouis sans gestion des émissions gazeuses et liquides (Thonart et al. 2005; Rayne 2008). Tout comme pour les déchets abandonnés, l'estimation des flux de MP issus d'une gestion inadaptée des déchets solides est difficile. Cette estimation n'a pas été prise en compte dans les études EUNOMIA (European Commission et al. 2016; 2018), dans la mesure où la gestion des déchets solides en Europe peut être considérée comme bien maîtrisée ;
- Micro-particules de polymères synthétiques issues de la pré-production de polymères et matériaux synthétiques ;
- Micro-particules de polymères synthétiques issues du lavage de vêtements synthétiques ;
- Micro-particules de polymères synthétiques issues de l'abrasion de pneumatiques de véhicules routiers, et de l'abrasion des plaquettes de freinage ;
- Micro-particules de polymères synthétiques issues de l'altération des peintures de bâtiments ;

- Micro-particules de polymères synthétiques issues de l'altération des peintures de marquages routiers ;
- Micro-particules de polymères synthétiques issues de l'usage de sols synthétiques pour des activités de récréation.

L'étude EUNOMIA de 2018 fournit une vision globale sur les sources d'émission en Europe et du devenir des micro-plastiques dans les écosystèmes continentaux (European Commission et al. 2018). La Figure 8 présente les principaux systèmes récepteurs terrestres en fonction des sources de micro-plastiques. L'abrasion des pneus, les marquages routiers, la pré-production de polymères synthétiques et le lavage des textiles synthétiques sont les principales sources de micro-plastiques émis dans l'environnement. Le sol est le principal compartiment impacté par les micro-plastiques associés à l'abrasion des pneus et des peintures de chaussée et à leur transfert atmosphérique, transfert par ruissellement des eaux pluviales sur les voies routières et gestion des sédiments issus de la collecte des eaux de ruissellement (nommé ici « *waste management* », voir Figure 8). Une proportion élevée de micro-plastiques associés à l'abrasion des pneus serait rejetée dans les cours d'eau. La seconde source majeure identifiée est les boues de stations d'épuration dont la moitié du tonnage est utilisée en Europe comme amendement organique pour les terres agricoles.

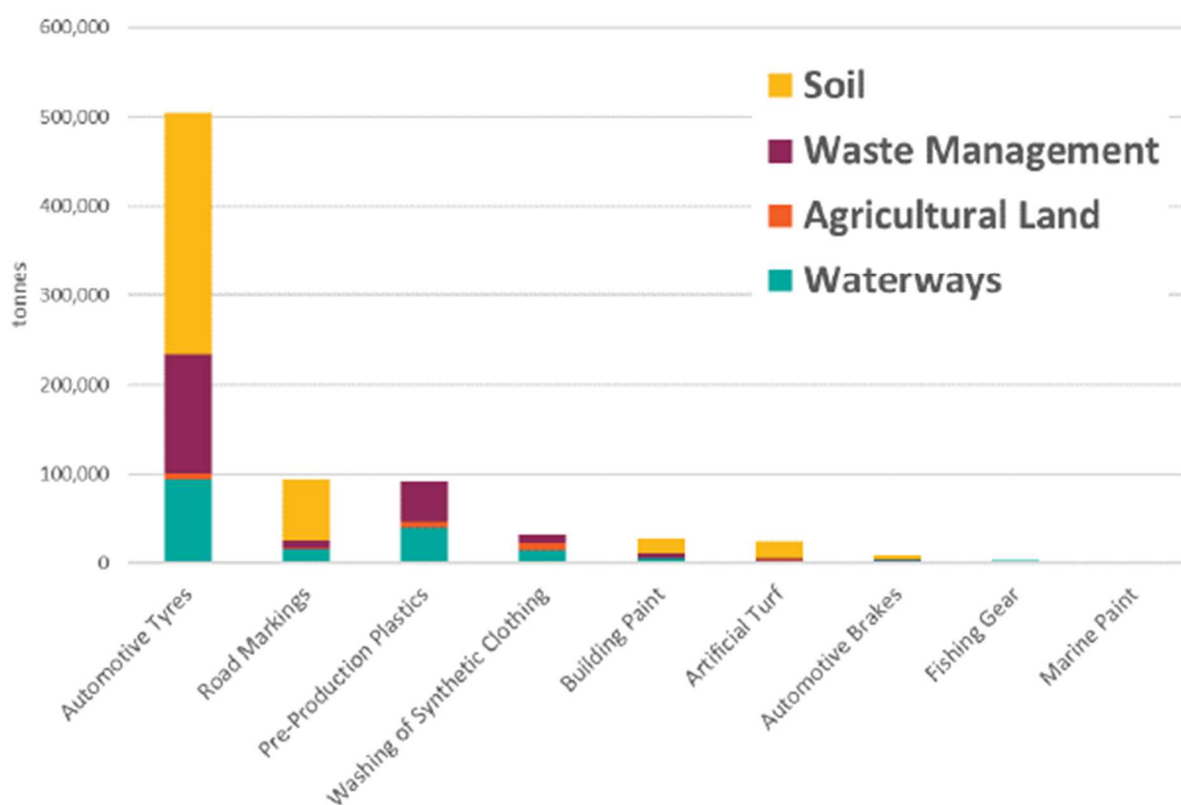


Figure 8 : Sources de micro-plastiques et leur distribution dans les différents compartiments récepteurs – valeurs moyennes pour l'Europe (European Commission et al. 2018).

Toujours d'après les conclusions de l'étude EUNOMIA, intégrant également les données de l'étude AMEC (European Commission et AMEC Foster Wheeler 2017; European Commission et al. 2018), une proportion limitée des micro-plastiques émis atteindrait le milieu aquatique terrestre. La Figure 9 présente les résultats de la modélisation des émissions de microparticules vers les eaux de surface. L'abrasion des pneumatiques sur les chaussées routières apparaît clairement comme la principale source de micro-plastiques pénétrant le milieu aquatique.

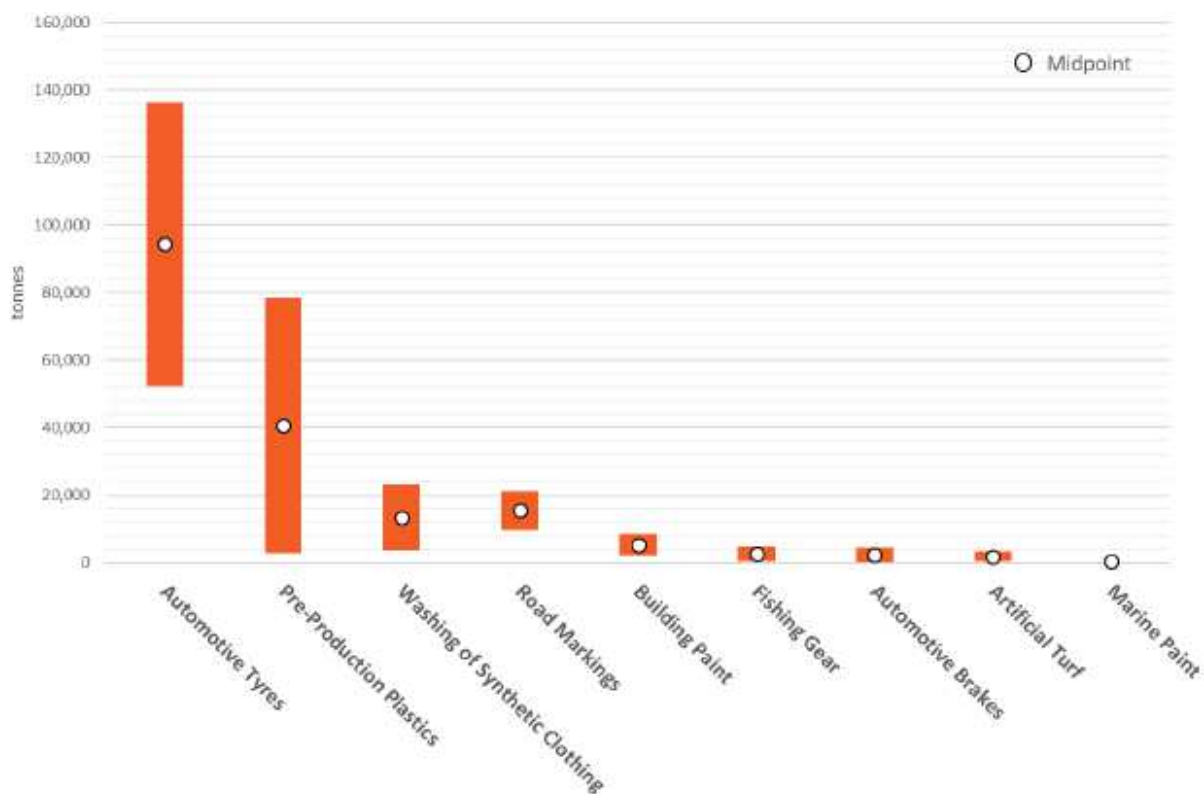


Figure 9 : Emissions annuelles de micro-plastiques vers les eaux de surface – valeurs min et max pour l'Europe (European Commission et AMEC Foster Wheeler 2017; European Commission et al. 2018).

La genèse de micro-plastiques et leur transfert dans les eaux de surfaces peut être schématisée par la Figure 10 (voir www.prtr.nl, et Verschoor 2016) de la page suivante, allant des secteurs d'usage des produits de consommation industrielle ou domestique, aux cibles associées : air, sols agricoles ou naturels, station d'épuration des eaux usées.

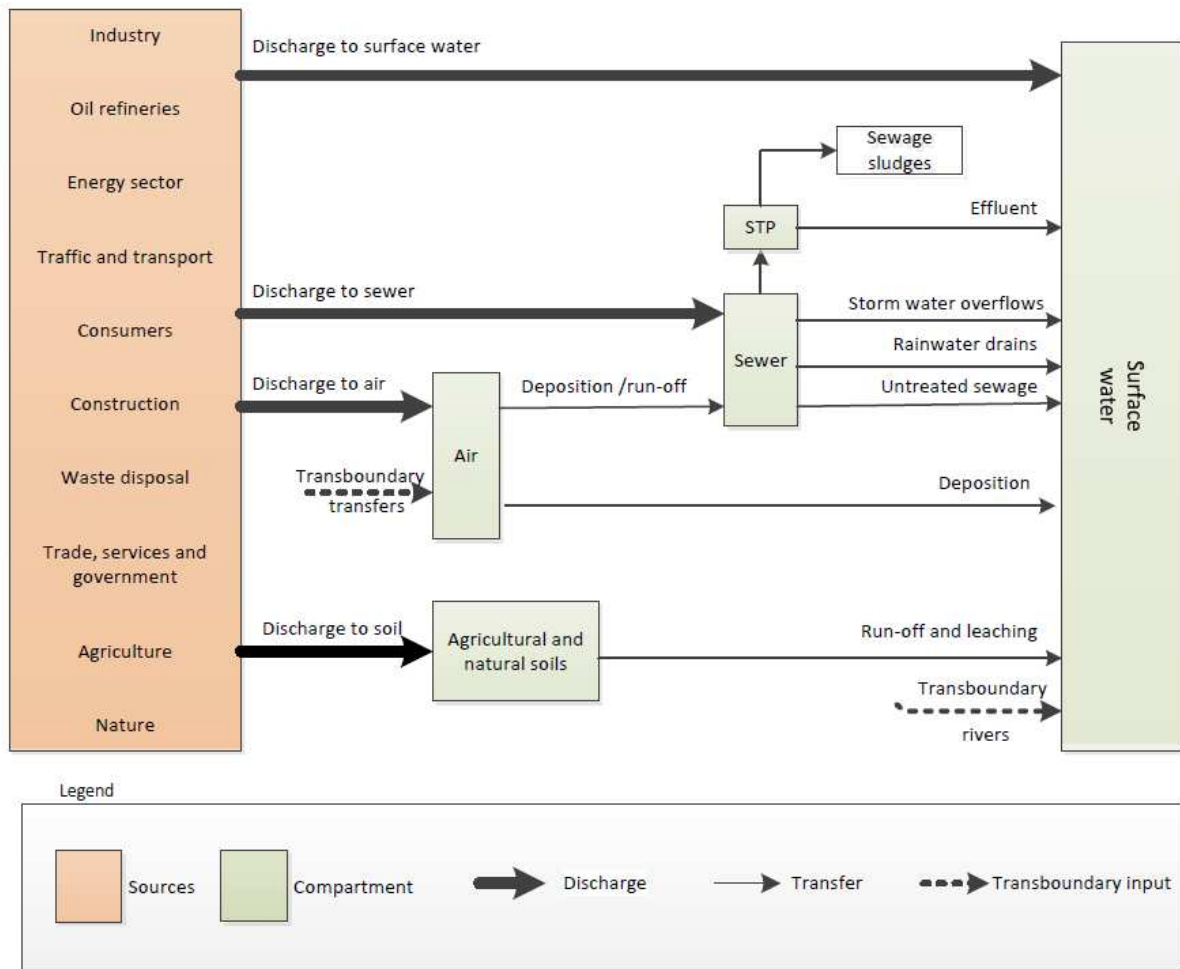


Figure 10 : Sources et transfert des micro-plastiques vers les eaux de surfaces (Verschoor 2016)

2 POLYMERES SYNTHETIQUES – SOURCES ET GENESE DE MICRO- ET NANO-PARTICULES SYNTHETIQUES

2.1 INTRODUCTION SUR LE CYCLE DE VIE DES PLASTIQUES

Nous disposons de nombreuses sources d'informations permettant de décrire le cycle de vie des plastiques à l'échelle mondiale, européenne et à l'échelle de certains pays très actifs sur cette problématique. La plupart des rapports sont actuellement accessibles *via* le WWW, et les principales sources utilisées dans cette étude sont présentées ci-dessous :

World Bank :

World Bank et al. (2018) - What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050
<http://elibrary.worldbank.org/doi/book/10.1596/978-1-4648-1329-0>

Nations Unies www.un.org/fr ; www.wedocs.unep.org ; <http://gesamp.org>

UNEP (2005) - *Marine Litter - An analytical overview* ;

UNEP (2014) - *Valuing plastic: the business case for measuring, managing and disclosing plastic use in the consumer goods industry* ;

UNEP (2016) - *Marine plastic debris & Microplastics - Global lessons and research to inspire action and guide policy change* ;

(UNEP 2018) - *Exploring the potential for adopting alternative materials to reduce marine plastic litter* ;

GESAMP et Kershaw (2015) - *Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: a global assessment* ;

GESAMP, Kershaw, et Rochman (2016) - *Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment - Part 2 of a global assessment* ;

GESAMP (2019) - Guidelines for the Monitoring and Assessment of Plastics Litter in the Ocean.

Communauté Européenne : <https://ec.europa.eu/environment> ; <https://op.europa.eu/fr>

European Commission et al. (2016) - *Study to support the development of measures to combat a range of marine litter sources* ;

European Commission et AMEC Foster Wheeler (2017) - *Intentionally added microplastics in products - Final report* ;

European Commission et al. (2018) - *Investigating options for reducing releases in the aquatic environment of microplastics emitted by (but not intentionally added in) products Final Report* ;

European Commission - SAM et SAPEA, Science Advice for Policy by European Academies (2018) - Microplastic Pollution: The Policy Context - Background Paper, The Scientific Advice Mechanism Unit of the European Commission ;

European Commission et SAM (2019). *Les risques de la pollution par les micro-plastiques pour l'environnement et la santé.*

Plastics Europe : <https://www.plasticseurope.org/en>

PlasticsEurope (2019a) - Plastics - the Facts 2019 - An analysis of European plastics production, demand and waste data ;

PlasticsEurope (2019b) - *The Circular Economy for Plastics - A European Overview.*

World Economic Forum (WEF) & Helen Mc Arthur Foundation:

<http://www.ellenmacarthurfoundation.org/publications>

WEF, Ellen MacArthur Foundation, et McKinsey & Company (2016) - *The New Plastics Economy - Rethinking the Future of Plastics* ;

WEF, Ellen MacArthur Foundation, et McKinsey & Company (2017) - *The New Plastics Economy - Catalysing Action.*

Ces études fournissent les données disponibles sur la production de polymères synthétiques, la production de biens de consommation industriels et domestiques, leurs usages, leur fin de vie et les problèmes de pollutions associés. Le rapport du World Wild Fond for Nature (WWF) offre une bonne analyse et synthèse des informations actuellement disponibles, sur la base des principales études, rapports de synthèse précédemment cités (World Bank et al. 2018) et études scientifiques (J. R. Jambeck et al. 2015; Geyer, Jambeck, et Law 2017). La Figure 11 ci-dessous présente la vue d'ensemble du cycle de vie des plastiques, de leur production et de leurs multiples fins de vie (WWF 2019).

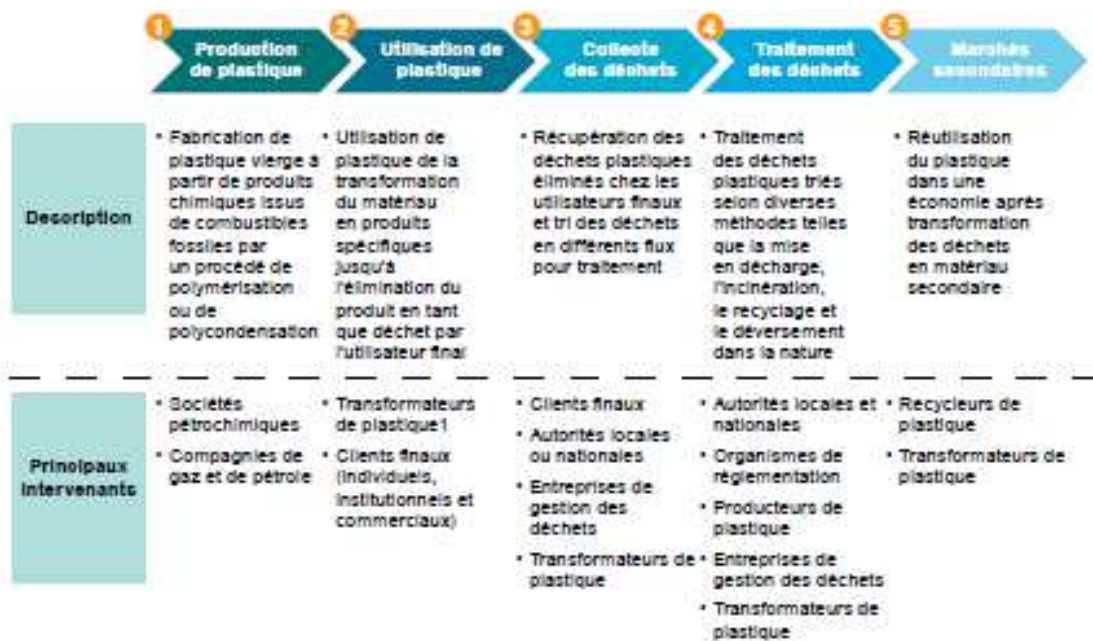


Figure 11 : Le cycle de vie des plastiques (WWF 2019).

L'identification des sources de micro-particules organiques synthétiques, la quantification des flux et l'évaluation des compartiments cibles sont encore l'objet de nombreuses interrogations. L'identification des sources et la quantification font toujours débat, face à la complexité du problème (MEPEX et al. 2014a; 2016a). Si certains auteurs affirment qu'il est pratiquement impossible d'identifier des sources micro-plastiques, de nombreux articles de recherche abordent le terme source, avec d'une part l'identification des sources multiples et, plus difficilement, des flux d'émissions vers les différents compartiments naturels. Les difficultés sont inhérentes au cycle de vie des polymères synthétiques d'une immense diversité, des sources multiples liées à leur ubiquité dans nos vies, et à leurs fins de vie multiples et encore mal maîtrisées. Les micro-particules sont issues de multiples sources, en différents lieux, et sont émises à différents moments et à différents stades de dégradation des produits manufacturés.

Dans le cadre de cette étude, nous avons choisi de baser notre analyse sur les différentes sources de micro-particules plastiques selon deux critères principaux. Ces critères sont associés aux mécanismes de genèse des micro-particules, et à l'usage des produits manufacturés. Ces critères ont été définis sur la base de plusieurs rapports d'étude (MEPEX et al. 2014a; Lassen 2015b) et également classés afin de mieux appréhender les différents modes de genèse de micro-plastiques :

- **Critère 1** : sources primaires ou secondaires, liées à l'**émission** des micro-particules ;
- **Critère 2** : caractère « intentionnel », ou « non intentionnel » de la genèse des micro-particules synthétiques.

Les définitions que nous proposons sont les suivantes :

Sources primaires associées à l'émission de micro-particules de polymères synthétiques présentes dans les produits manufacturés (présence intentionnelle) ou à l'émission de micro-particules de polymères synthétiques au cours de l'usage des produits manufacturés (émission non intentionnelle) ;

Sources secondaires associées à l'émission de micro-particules de polymères synthétiques issues de la fragmentation des matériaux : sources intentionnelles lorsqu'il s'agit de l'abandon volontaire de macro-déchets synthétiques dans les différents compartiments de l'environnement, sources non intentionnelles s'il s'agit d'émissions de micro-particules de polymères synthétiques dans des conditions de gestion contrôlée des déchets.

Le Tableau 1 de la page suivante détaille le classement des sources en fonction de ces deux critères, distingue les produits manufacturés associés et donne un bon aperçu de la diversité des sources de micro-particules de polymères synthétiques.

Tableau 1 : Sources de micro-particules plastiques en fonction de leur origine : primaire ou secondaire (critère 1), intentionnelle ou non intentionnelle (critère 2).

Mécanismes de genèse	Intentionnelle/non intentionnelle	Usages	Catégories de produits	Illustration	
Sources primaires	MPS intentionnellement présents dans les produits manufacturés	MPS dans les produits de soins personnels	Produits de lavage corporel	Crèmes de nettoyage - exfoliants (visage, mains, corps) Pâtes de dentifrices, ...	
			Autres produits de beauté	Mousse à raser, rouge à lèvres, crème solaire, mascara, ...	
		MPS dans les produits domestiques d'abrasion de surface	Produits abrasifs à usage domestique	Crèmes récurrentes, Aérosols anti-poussières	
		MPS dans les produits industriels	Poudres abrasives pour le traitement de surface (textiles, métaux, plastiques, bétons etc...)	Microbilles synthétiques abrasives	
	MPS émis au cours de la production et de l'usage des produits manufacturés	MPS provenant de la production industrielle	MPS dans les produits médicaux	Encapsulation de principes actifs	
				Production de polymères synthétiques	Production de peintures, pellets de plastiques, pneumatiques.
		MPS provenant de l'utilisation normale de produits manufacturés domestiques :		Produits manufacturés du quotidien	Coupes, abrasion, d'objet du quotidien : emballages, vaisselles, jouets, etc.

			poussières en milieux confinés	Vêtements synthétiques	Abrasion des textiles synthétiques au cours de leur usage et au cours de leur lavage
				Matériaux d'aménagements intérieurs	Peintures, vernis, colles, moquettes, etc.
			MPS provenant de l'utilisation normale de produits manufacturés hors domicile	BTP : Matériaux de construction	Peintures (bâtiment et routes), vernis, colles, matériaux plastiques, bétons et bitumes avec additifs polymères,
				Agriculture : produits pour la production végétale et animale	Films de paillage, bâches, tuteurs, ...
Sources secondaires	MPS intentionnelles	MPS provenant de la fragmentation de déchets abandonnés dans l'environnement	Produits de consommation domestiques	Emballages alimentaires : verres, gobelets, pailles, etc. Sacherie : sacs à usage unique, sacs renforcé Mégots de cigarettes	
			Produits à usages industriels	Emballages, Films	
	MPS non intentionnelles	MPS provenant de la fragmentation de produits au cours de leur fabrication	Synthèse de polymères et mise en forme en matériau	Pneus, Emballages, Films,	

			Microbilles synthétiques
	MPS provenant de la fragmentation de déchets au cours de leur gestion en fin de vie	Mise en décharge des déchets plastiques non recyclés	Pneus, Produits plastiques dont emballages, films dont sacs
	MPS provenant de la fragmentation de déchets au cours d'opérations de recyclage	Recyclage des déchets plastiques	Pneus, Produits plastiques

2.2 SOURCES PRIMAIRES DE MICRO-PARTICULES DE POLYMERES SYNTHETIQUES

2.2.1 Sources primaires « intentionnelles »

2.2.1.1 *Micro-particules de polymères synthétiques utilisées dans les produits à usage personnel - cosmétiques*

Les micro-particules de polymères synthétiques sont présents dans les produits de soin et cosmétiques, dans les savons, les shampoings, les gel-douches et notamment dans les nettoyants pour visage, et les exfoliants. Cette source est identifiée depuis 30 ans (Zitko et Hanlon 1991; Gregory 1996; Derraik 2002; R. C. Thompson 2004). Leur transfert et leur présence dans différents compartiments de l'environnement sont également avérés depuis plusieurs années, via le traitement des eaux usées domestiques (Prata 2018).

Leur dissémination justifie le développement de législations nationales et supranationales pour limiter l'usage de micro-plastiques intentionnellement présentes dans les produits à usage personnel. Le règlement CE n°1223/2009 stipule qu'un produit cosmétique mis à disposition sur le marché doit être sans danger pour la santé humaine. Le produit doit être soumis à une évaluation de la sécurité, qui prend en compte l'exposition systémique prévue aux ingrédients individuels dans une formulation finale (<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32009R1223&from=EN>), sans mention des conséquences environnementales associées à la présence volontaire de micro-particules synthétiques. Le 28 décembre 2015, les États-Unis ont adopté le « *Microbead-Free Waters Act of 2015* » pour interdire les cosmétiques à rincer contenant des microbilles de plastique ajoutées intentionnellement (à partir du 1er janvier 2018) et pour interdire la fabrication de ces cosmétiques (à partir du 1er juillet 2017). C'est également le cas du Canada depuis 2017 (<https://pollution-waste.canada.ca/environmental-protection-registry/regulations/view?ld=142>).

Plus récemment, une proposition de réglementation sur les microplastiques présents dans les produits cosmétiques sera soumise au vote du comité REACH et vote au Parlement européen le 1^{er} semestre 2022 : c'est une proposition de restriction à l'ECHA Annexe XV suggérant l'interdiction la mise sur le marché des produits contenant des microplastiques (<https://echa.europa.eu/documents/10162/5a730193-cb17-2972-b595-93084c4f39c8>). Elle concerne les produits rincés (Entrée en vigueur (EEV) + 4 ans), produits non-rincés (autre que les produits de maquillage, Vernis à ongles, Rouge à lèvres : EEV + 6ans) et produits de maquillage, Vernis à ongles, Rouge à lèvres : proposition EEV + 8 à 12ans en discussion).

Plusieurs pays européens ont également légiféré sur le sujet. C'est le cas du Royaume-Uni, de l'Italie, de la Belgique et de la France, mais avec des différences importantes sur les définitions et les micro-plastiques concernés. Pour la France, la loi anti-gaspillage prévoit une extension de l'interdiction déjà en vigueur sur les cosmétiques rincés (usage d'exfoliation ou de nettoyage comportant des particules plastiques solides), aux produits opacifiants rincés : « *interdiction des micro-plastiques intentionnellement ajoutés dans les cosmétiques, les détergents, les produits d'entretien ou les dispositifs médicaux* » (2024 à 2027 selon les produits). Une réglementation européenne est en cours de préparation avec la révision de la Directive Cadre sur l'Eau (cf. Annexe 1 : Contexte réglementaire, page 177). L'interdiction française se limitait aux produits rincés, mais une extension aux produits

opacifiants rincés (Janvier et Deflesselles 2019) : l'amendement n°2624 relatif à la loi sur la lutte contre le gaspillage et à l'économie circulaire sur l'interdiction des microplastiques dans les produits cosmétiques a été voté le 19 décembre 2019, avec une interdiction associée à des dates d'entrée en vigueur comprise entre 2020 et 2027.

Usages :

Les microbilles de polymères synthétiques sont principalement utilisées dans les produits d'usage personnel pour leur propriété abrasive associée à une excellente résistance mécanique et absence d'effets secondaires (irritations, dommage de la peau) rencontrés avec l'usage de certains exfoliants naturels (par exemple, les coques de noix moulues) dans les lavages exfoliants (Fendall et Sewell 2009; Chang 2015). Cette propriété est utilisée dans de nombreux produits : savons liquides et solides, crèmes de soins, pâtes de dentifrices, crèmes solaires, etc... D'autres propriétés expliquent leurs présences comme agents texturants, colorants et brillants pour les produits cosmétiques. Leurs usages conduiront les micro-particules dans les eaux continentales et les eaux marines, *via* les eaux usées traitées dans les stations d'épuration. Dans le dentifrice, les microbilles éliminent la plaque et les taches grâce à leur action abrasive. En une seule utilisation, un lavage exfoliant peut libérer 4 500 à 94 500 microbilles (Napper et al., 2015) alors que le dentifrice en libère environ 4 000 (Carr et al, 2016).

Dimensions et formes :

Ils se présentent sous forme de microbilles de taille, de forme et de couleurs variées, dépendant du produit et de la marque analysés (Napper et al. 2015; Chang 2015; Cheung et Fok 2017; Praveena, Shaifuddin, et Akizuki 2018). Les microbilles de plastique sont majoritairement des particules de polyéthylène basse densité (PEBD), représentant 93% de la composition des micro-plastiques utilisés (Napper et al. 2015). Elles peuvent aussi se composer de polypropylène (PP), de polyéthylène de téréphtalate (PET) de polyméthyle de méthacrylate (PMMA) et de nylon, de polychlorure de vinyle (PVC), des polyesters (PES) et du polyéthylène à haute densité (HDPE).

Les dimensions des microbilles varient d'une étude à l'autre. Les cosmétiques peuvent contenir entre 0,5 et 5% de microbilles, d'une taille moyenne de 250 μm (GESAMP, 2010; Zikto et Hanlon, 1991). Chang (2015) a mis en évidence une gamme de tailles de 60 à 800 μm dans une large gamme de produits cosmétiques. Les dentifrices et les soins du visage, considérés comme les produits les plus communs, contiennent des particules de taille comprise entre 3 et 145 μm pour les dentifrices et entre 10 et 178 μm pour les soins du visage (Praveena, Shaifuddin, et Akizuki 2018). La taille des microbilles présentes dans les 9 marques analysées en Chine ont des tailles variant de 24 à 800 μm dont 90% ont un diamètre inférieur à 335 μm , leur abondance augmentant avec la diminution de leur taille (Cheung et Fok 2017; Cheung et al. 2018b). Leur densité dépend fortement des marques mais elle serait au minimum de 5219 ± 997 MPs/g, avec un maximum de 50391 ± 5010 MPs/g et une moyenne de 20860 ± 14993 MPs/g (Cheung et Fok 2017).

2.2.1.2 Micro-particules de polymères synthétiques utilisées dans le traitement de surface

Plusieurs applications de traitement de surface, voire d'usinage de pièces métalliques, recourent à l'usage d'abrasifs constitués de microbilles de plastiques, comme alternative au sable couramment

utilisé (Gregory 1996). Les microbilles synthétiques présentent l'avantage de disposer de matériaux abrasifs de dureté variable et pouvant également être réutilisés jusqu'à 10 fois avant de perdre son pouvoir de coupe (d'après Nelson 1990, cité par Gregory 1996). Avec le recyclage, il y a une diminution progressive de la taille des grains qui se chargent également de polluants organiques et inorganiques en cours d'usage.

2.2.2 Sources primaires « non-intentionnelles »

De nombreux produits manufacturés constitués de polymères synthétiques ont été identifiés comme sources primaires « non intentionnelles » de micro-particules plastiques (European Commission et al. 2018; SAPEA 2019). Pour rappel, cette notion de source « non intentionnelle » est associée à la genèse de MP à partir de macro-matériaux polymères en cours d'usage. C'est le cas de nombreux produits manufacturés dont l'usage est quotidien : les dispositifs de freinage et pneumatiques de véhicules roulants, les peintures utilisées dans le secteur du BTP (marquages au sol, peintures de façades, ...), les textiles synthétiques, ...

2.2.2.1 *Micro-particules de polymères synthétiques issues du transport routier : pneus et dispositifs de freinage*

Les particules d'usure de la bande de roulement des pneumatiques sont générées au cours du déplacement de véhicules au contact des chaussées routières. Ces particules se retrouvent en mélange avec d'autres particules routières associées à l'abrasion des revêtements routiers (peintures de marquage des voies routières) et aux dispositifs de freinage et constituent ce que l'on nomme « *dust road* », c'est-à-dire poussières de route (Norwegian Institute for Water Research et Vogelsang 2019, voir Figure 12). Près de 40% de ces poussières, organiques ou minérales, seraient constituées de micro-particules de caoutchouc synthétique (élastomères) issues directement de l'abrasion des pneus au contact de la chaussée (Kreider et al. 2010). L'usure des pneus de nos véhicules constituerait la seconde source de rejet de micro- et nano- particules de plastiques (*TWP, Tire Wear Particule* en anglais), représentant 28% du rejet total de micro-particules de polymères synthétiques selon Boucher et Friot (2017), valeurs supérieures aux estimations de Kole et al. (2017) qui considèrent une fourchette de 5 à 10% des micro-particules synthétiques présents dans le milieu marin. Les émissions de MPS de l'abrasion des pneus de voiture ont été estimées à 1 524 740 et 1 300 000 t / an, respectivement pour les USA et l'Europe (Kole et al., 2017 ; Wagner et al., 2018).






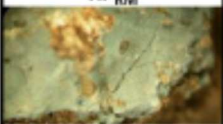

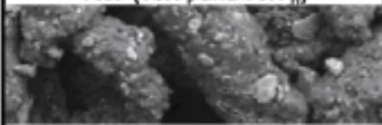
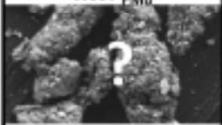
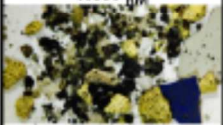
Suspects	Rubber in tyre treads		Polymers in PMB in wear layer of road pavement	Thermoplastic elastomers in road marking paints	Road dust particles
	Passenger cars	Heavy trucks, busses			
Sources					See Figure 1.1
Shreds	TP		RP _{PMB}	RP _{RM}	RP
					
Wear particles	TWP (TWP _p and TWP _h)		RWP _{PMB}	RWP _{RM}	
					
Main microplastic components	Styrene butadiene rubber (SBR), polybutadiene rubber (PBR)	Natural rubber (NR)	Styrene butadiene styrene (SBS)	Styrene isoprene styrene (SIS), ethylene vinyl acetate (EVA), polyamide (PA)	

Figure 12 : Principales sources de micro-particules synthétiques dans les poussières routières (Vogelsang 2019).

2.2.2.1.1 Production de pneumatiques, consommation et gestion

Les pneumatiques représentent en France 55,27 millions d'unités actuellement sur le marché dont 73% d'automobile + moto et 20% pour les camions (ADEME 2018b). Classés comme non dangereux, un traitement approprié est nécessaire pour les nuisances potentielles causées par une mauvaise gestion de fin de vie (incendie avec risques d'émission de gaz toxiques, dépôts sauvages avec le risque d'émissions à long terme de polluants toxiques). Leur gestion est encadrée depuis 2003, avec interdiction de les mettre en décharge, de les abandonner dans le milieu naturel ou de les incinérer dans des conditions inappropriées. ALIAPUR et GIE FRP sont les organismes chargés (agrément prévu en 2020) de la mission collective de remplir les obligations en termes de collectes, de traitement et de valorisation des déchets de pneumatiques. La réglementation a été renforcée en 2015 (décret n° 2015-1003 du 18 août 2015) et le cadre réglementaire de la filière précisé dans les *articles L. 541-10-8 et R.543-137 et suivants du code de l'environnement* et par trois arrêtés du 15 décembre 2015 relatifs respectivement à la collecte des déchets de pneumatiques, aux objectifs assignés aux éco-organismes et à ceux assignés aux systèmes individuels prévus à l'article L. 541-10-8 du code de l'environnement (voir <https://www.ecologique-solidaire.gouv.fr/pneumatiques-usages>).

La Filière REP – Pneumatiques est donc une filière REP (Responsabilité élargie des producteurs) imposée par une réglementation nationale, avec comme objectif implicite la valorisation de 100 %. En 2015, 485 000 tonnes de pneumatiques étaient traitées en France. Les données françaises les plus récentes sur la gestion des pneus usagés datent de 2018 (ADEME 2018b) :

- Une voiture génère 1,6 pneu usagé par an, en moyenne ;
- 527313 tonnes traitées (+6,7% /2017) ;
- Taux de collecte : 93,5% (92% en 2017) ;
- Taux de recyclage : 54,8% (53,9% en 2017), réparti de la manière suivante :

- Réutilisation (occasions, rechapage) : 16,2% ;
- Recyclage (granulation, aciérie, valorisation matière en cimenterie, matériaux drainants) : 39,6% ;
- Valorisation énergétique : 41% ;
- Autres (autre valorisation énergétique, travaux publics, génie civil, etc.) : 4,2%.

Des informations complémentaires sont également disponibles dans le « rapport Annuel de l'Observatoire des Pneus Usagés » accessible en ligne www.ademe.fr/mediatheque (ADEME 2017).

2.2.2.1.2 Micro-particules de polymères synthétiques issues de l'abrasion des pneumatiques

Les pneus de véhicules au contact de chaussée routière sont en effet ciblés comme source majeure de micro-particules dans l'environnement par plusieurs rapports de synthèse sur les micro-plastiques (MEPEX et al. 2014a; Essel et al. 2015; Lassen 2015a; Verschoor 2015; 2016; Vogelsang 2019; SAPEA 2019). Cette source majeure est également bien identifiée par l'UE dans sa communication sur l'économie circulaire des plastiques (European Commission 2018).

Plusieurs études scientifiques ont été réalisées permettant d'identifier et de caractériser les particules de caoutchouc micronisées issues de l'abrasion des pneus de véhicules dans différents écosystèmes (Kole et al. 2017; S. Wagner et al. 2018; Kreider et al. 2010; Sommer et al. 2018; Leads et Weinstein 2019a; F. Liu et al. 2019a; Unice et al. 2019a; 2019b; Ziajahromi et al. 2020a; Dahl et al. 2006).

Genèse : Les micro-particules sont produites par l'abrasion mécanique des pneumatiques au contact de la surface des revêtements routiers (Sommer et al. 2018). Au fur et à mesure de l'utilisation du véhicule (freinage, virages, etc.), le pneu est soumis à des forces de cisaillement. Une première étude a permis d'approximer la quantité de particules libérées (Dahl et al. 2006). Testant l'usure des pneus sur un simulateur de route, ces derniers ont recueilli majoritairement des particules présentant une taille comprise entre 15 et 50 nm. Au cours de cette expérience, les auteurs ont également observé la libération de nano-particules de plastique présentant une taille comprise entre 15 et 700 nm. Par analyse des particules, celles-ci se composaient essentiellement de noir de carbone, principal additif ajouté pour la fabrication de pneu assurant un rôle protecteur contre les UV (Dahl et al. 2006) (cf. Figure 13).

Par la suite, une étude réalisée sur un simulateur de route en chaussée en béton (Aatmeeyata, Kaul, et Sharma 2009) a également permis de mettre en évidence la libération de micro- et nano-particules de plastique. L'expérience consiste en la récupération et en l'analyse de l'air aux abords du pneu. Les particules d'une taille inférieure à 10 µm, ne représentant que 0,1% du poids total des particules récupérées, présentaient une concentration majoritaire de particules variant entre 0,3 µm et 1 µm.

L'étude de Kreider et al. (2010) a aussi cherché à approximer la quantité de particules libérées. Elle a été réalisée avec un simulateur de route au revêtement en asphalte (revêtement majoritaire en Europe) et consiste à étudier la libération de particules micro-plastiques issues de l'usure du pneu mais également de la route, sur un trajet total de 183 km, à une vitesse comprise entre 30 et 150 km/h, comprenant des accélérations et des décélérations n'excédant pas 2 m/s², et des virages. Les résultats obtenus sont les suivants (Figure 13) : la distribution de taille des particules libérées

varie entre 4 μm et 350 μm , avec un volume important de particules ayant une taille de 100 μm (11% du volume total récupéré) (Kreider et al. 2010).

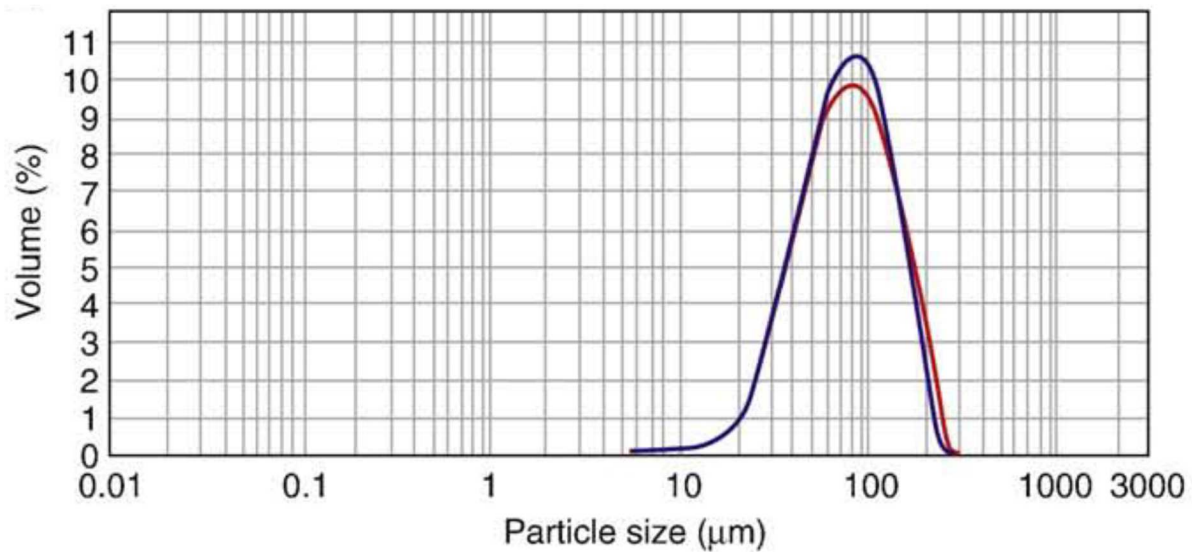


Figure 13 : Taille et volume des micro-particules synthétiques libérées au cours de l'usure de pneus (Kreider et al. 2010).

Enfin, contrairement aux précédentes expériences, une étude a été menée sur une route existante conçue principalement en asphalte et à partir d'un vrai véhicule (un Crossover sport) (Mathissen et al. 2011). Le système de récupération des particules a été rendu possible grâce à la mise en place de 5 tubes d'échantillonnage logés à l'intérieur de la roue avant droite (Figure 14). Après analyse, les tailles des particules émises varient entre 30 et 60 nm.



Figure 14 : Position des tubes d'échantillonnage (Mathissen et al. 2011).

Ces quatre études mettent clairement en évidence la libération de micro- et nano- particules de plastique issues de l'usure des pneus de voiture. Cependant, les résultats de chacune de ces études diffèrent légèrement les uns des autres. Ces variations s'expliquent entre autres par deux phénomènes. Tout d'abord, les cadres d'études sont différents pour chacune des études. Les systèmes d'analyse des particules n'ont pas tous la même précision. De plus, la quantité de particules libérées et la taille de ces dernières varient selon de nombreux paramètres tels que le type de

revêtement du sol, de pneus, de conduite ou encore les conditions climatiques. Néanmoins, ces études sont unanimes quant à la libération de particules par l'usure des pneus.

Composition : il s'agit de particules de caoutchouc synthétique, styrène butadiène (SBR) pour les pneus de voiture, mais également de particules de caoutchouc naturel pour les pneus de camion (Kreider et al. 2010; Gunawardana et al. 2012; Unice, Kreider, et Panko 2012; Verschoor 2015; 2016; Kole et al. 2017; S. Wagner et al. 2018; Unice et al. 2019b).

Forme et dimensions : Les particules sont généralement de forme allongée en raison de leur genèse par abrasion au contact de la surface routière (Kreider et al. 2010; Gunawardana et al. 2012). Il s'agit majoritairement de particules > 10 µm, mais une quantité importante (environ 1-10%) sont des particules en suspension dans l'air (Grigoratos et Martini 2014). Selon les résultats de Kreider et al. (2010), leur taille volumique moyenne est de l'ordre de 65 à 85 µm. Cependant, les données disponibles sont très limitées (voir Figure 13).

Flux : pour rappel, les estimations de flux issus de pneumatiques sont de 1 524 740 et 1 300 000 t/an respectivement pour les USA et l'Union Européenne (Kole et al. 2017; S. Wagner et al. 2018). Il est toutefois très difficile de déterminer précisément le nombre et la taille des micro-particules libérées par l'usure des pneus. Les paramètres sont nombreux et indépendants les uns des autres. L'usure peut dépendre de notre qualité de conduite (souple ou agressive), du revêtement de la route (asphalte, béton de ciment, pavés, etc.), de la qualité des pneus ou encore des conditions météorologiques. Les nombreuses études menées sur ce sujet ont présenté des résultats assez différents concernant le volume et la taille des particules libérées, mais convergent toutes vers l'idée que l'usure des pneus est une source majeure de rejet de micro- et nano- particules de plastiques dans l'environnement. La quantité de particules fines issue de la dégradation des pneus varierait entre 0,23 à 4,7 kg/an selon l'utilisateur du véhicule, avec une moyenne mondiale de 0,81 kg/an (Kole et al. 2017).

Abrasion de la chaussée : l'abrasion des pneus entraîne également une usure de la chaussée. De nombreuses particules de chaussée sont ainsi libérées au cours de ces contraintes mécaniques. Dans un second temps, soumis au frottement de la route, la température du pneu augmente. Aujourd'hui, les pneus sont conçus à partir de polymères à base de pétrole (caoutchoucs synthétiques), auxquels sont ajoutés plusieurs additifs dans le but d'augmenter leur résistance et leur capacité mécanique (silices, soufres, noir de carbone, huile, etc.) (Kole et al. 2017). Sous l'influence de cette chaleur, les composants volatiles présents dans les pneus s'évaporent, entraînant la libération de particules de taille inférieure au micromètre. Dans les récents travaux de Liu et al. (2019a) sur des échantillons d'eaux collectés dans des bassins de retenue en eau (autoroutes et zones urbaines), la présence de micro-plastiques a été mise en évidence, sans toutefois identifier des micro-particules issues de l'abrasion de pneumatiques.

Globalement, après analyse des sources bibliographiques, les données sur la pollution des eaux de surface, et plus particulièrement les informations sur les concentrations et le devenir de MP issus de l'abrasion, sont peu nombreuses (S. Wagner et al. 2018). Les caractéristiques des pneumatiques, les conditions locales (conditions climatiques, surfaces de contacts, ...) jouent un rôle majeur sur leur accumulation et leur transport, et rendent la quantification des émissions très complexes. Ces émissions sont estimées entre 5 à 40% des émissions liées au trafic routier, correspondant à une masse de micro-particules de pneumatique de 327 000 t / an pour l'Union européenne.

2.2.2.2 *Micro-particules de polymères synthétiques issues des textiles synthétiques*

Si la première mise en évidence de fibres synthétiques en suspension dans la mer date des années 70 (Buchanan 1971), l'idée que les textiles contribuent à la pollution micro-plastique a été brièvement présentée par Thompson (2004) sur l'analyse de la pollution plastique dans les sédiments des plages britanniques, et l'observation de fibres synthétiques dans la plupart (76,6%) des échantillons de sédiments prélevés. Selon leurs premières conclusions, l'usage des vêtements est une source de MPS, et plus particulièrement l'abrasion des textiles synthétiques au cours de leur lavage. L'étude de Browne et al. (2011) a permis de lier la contamination par des microfibrilles synthétiques et le lavage des vêtements. Lors de l'échantillonnage des sédiments des rivages du monde entier, cette étude a en effet révélé des concentrations élevées de microfibrilles synthétiques utilisées dans les textiles, tels que des fibres d'acrylique et de nylon. Depuis ces premières investigations, de nombreuses études ont été réalisées afin d'identifier les sources de microfibrilles textiles, et de mieux comprendre leur transfert dans les différents compartiments de l'écosystème, mers et océans *via* les eaux de surface, et hydrosystèmes urbains.

Les fibres synthétiques rejoignent les eaux de surface, soit directement par l'émission dans l'atmosphère de fibres issues de l'usage des vêtements et lorsque les fibres présentes dans les effluents ne sont pas « traitées » dans la station d'épuration (Dris, Imhof, et al. 2015; Leslie, van Velzen, et Vethaak 2013; Leslie et al. 2017b), soit indirectement *via* le compartiment terrestre avec l'épandage des boues de station d'épuration des eaux usées (Habib, Locke, et Cannone 1998; Zubris et Richards 2005b; Murphy et al. 2016a).

Une récente revue bibliographique sur les fibres synthétiques dans le milieu marin et un focus sur les fibres émises au cours du lavage des fibres synthétiques est disponible (Cesa, Turra, et Baroque-Ramos 2017). Sachant que plus de 800 millions de machines à laver sont utilisées à travers le monde, le lavage de nos vêtements synthétiques serait ainsi responsable de 35% du rejet mondial de micro- et nano- particules de plastiques, d'après Boucher et Friot (2017). Ce chiffre s'explique en partie par la proportion de fibres synthétiques utilisées dans la fabrication de nos vêtements. Chaque année, les fibres synthétiques représentent 60% de la consommation annuelle mondiale des fibres dans l'industrie du vêtement (De Falco et al. 2018a; 2019), soit environ 46 Mt. Les textiles portés par la population pourraient également émettre des MPS dans le compartiment atmosphérique. Ces particules se déposent ensuite sous forme de retombées atmosphériques et atteignent les milieux aquatiques à travers les eaux de pluie et leur ruissellement sur les surfaces (Dris 2017).

2.2.2.2.1 *Production, consommation et gestion*

Les données sur la gestion des déchets de textiles synthétiques sont peu nombreuses. Il est donc nécessaire de considérer les informations sur les productions de fibres synthétiques.

Les textiles sont fabriqués en utilisant des formes pures et des combinaisons de fibres naturelles et synthétiques. Les fibres synthétiques courantes comprennent l'acrylique, le polyester dont le PET (par exemple Terylene™, Dacron™), le polyamide (nylon), l'acétate et le PPT (poly-paraphénylène téréphtalamide, c'est-à-dire Kevlar™). La rayonne (viscose, cellulosique) appartient à une catégorie distincte de fibres d'origine naturelle qui sont modifiées chimiquement et sont donc appelées textiles « artificielles » ou « semi-synthétiques ». Pour complément d'information, l'organisation

internationale de normalisation ISO propose une classification des fibres selon leur nature et leur origine (ISO 2012 Textiles - Essais de composition - Identification des fibres).

A l'échelle mondiale, environ 85 Mt de fibres textiles ont été produites en 2013, dont 1,5 Mt de laine, 4 Mt de fibres cellulosiques (hors coton...), 25 Mt de coton (Duis et Coors 2016b). La production mondiale de fibres synthétiques est de 54,4 Mt, dont près de 45 Mt de fibres de polyester qui dominant très largement le marché des textiles synthétiques. Sur la base des données disponibles (2008), les textiles synthétiques seraient constitués à 78% polyester, 9% polyamide, 7% polypropylène, et 5% d'acrylique (Oerlikon 2009).

Le tonnage de vêtements consommés dans l'UE 28 est estimé à 6,4 Mt en 2015 (Jardillier 2018). Pour la France, 2,6 milliards de TLC (textiles, linges de maison et chaussures) sont commercialisés (ADEME 2015). Depuis le 1^{er} janvier 2007, les TLC sont concernés par le principe de la responsabilité élargie du producteur (REP) avec l'obligation à « *toutes les personnes physiques ou morales qui mettent sur le marché national à titre professionnel des produits textiles d'habillement, des chaussures ou du linge de maison neufs destinés aux ménages de contribuer ou de pourvoir au recyclage et au traitement des déchets issus de ces produits* » (article L. 541-10-3 du code de l'environnement). Il s'agit de ne plus collecter les TLC dans le flux d'ordures ménagères mais de développer leur collecte sélective par apport volontaire (PAV). Depuis 2008, l'éco-organisme ECO-TLC est la structure agréée par l'Etat pour le développement de la filière de collecte + recyclage, première filière au monde dédiée aux TLC.

Le rapport d'activité d'ECO TLC de 2018 fournit les chiffres-clés associés à la consommation, la collecte et le tri des TLC après 10 années d'existence de cette filière REP en France (ECO-TLC 2018) :

- 0,624 Mt de TLC (correspondant à 2,6 Milliards de pièces mises sur le marché français) ;
- 0,239 Mt de TLC collectés soit 38% des TLC usagés (plus 45 000 PAV) ;
- 0,187 Mt de TLC triés, soit 30% des TLC usagés (68 centres de tri conventionnés), dont 59% destinés à la réutilisation, 33% au recyclage, 8,4% à la valorisation énergétique (dont production de CSR) et 0,4% non valorisé (mise en décharge).

Toutefois, ECO-TLC ne fournit pas d'informations sur les quantités et les caractéristiques des fibres constituant les TLC collectés. Les matières textiles sont variées, naturelles telles que les fibres cellulosiques (coton, viscose, lin) et les fibres à base de protéines (laine, cachemire, soie) ou constituées de polymères synthétiques (polyester, polyamide, acrylique, élasthanne, principalement) (ECO-TLC 2020). Le tri des matières textiles est encore au stade de développement en Europe. Les avancées significatives sur les techniques de tri automatique avec technologies de reconnaissance matière (spectroscopie NIR entre autres : spectromètres et machines de tri optique) devraient permettre de disposer dans quelques années de données fiables sur la nature des fibres des pièces textiles, matières pures dans un premier temps.

Les statistiques actuelles ne sont pas optimistes quant à la diminution de la production de fibres synthétiques. En effet, au cours des deux dernières décennies, la consommation annuelle mondiale de fibres a augmenté de 80% (Boucher et Friot 2017). Face à la hausse de la production et donc à la hausse du rejet de particules plastiques, quantifier, caractériser les micro-plastiques et identifier les paramètres influençant leur relargage, présentent un enjeu important pour l'environnement.

2.2.2.2.2 Genèse de micro-particules de polymères synthétiques

Depuis les premières investigations de Browne et al. (2011), de nombreuses équipes de recherche se sont intéressées à la genèse de microfibrilles synthétiques et à leur transfert dans l'environnement (Habib, Locke, et Cannone 1998; R. C. Thompson 2004; Zubris et Richards 2005b; Dubaish et Liebezeit 2013b; Leslie, van Velzen, et Vethaak 2013; Folkö 2015; Napper et al. 2015; Napper et Thompson 2016; Pirc et al. 2016; Dris et al. 2016a; Dris 2017; Hartline et al. 2016; Hernandez, Nowack, et Mitrano 2017; Leslie et al. 2017b; Sillanpää et Sainio 2017; Carney Almroth et al. 2018; Magni et al. 2019b; Dris, Gasperi, et Tassin 2018; De Falco et al. 2018a; 2019).

Deux voies sont généralement citées : genèse au cours de l'usage, et genèse au cours du lavage de textiles synthétiques.

Genèse au cours de leur usage : les vêtements subissent des altérations physico-chimiques conduisant à la libération de fibres textiles synthétiques dans le compartiment atmosphérique (intérieur et extérieur) et à leur transfert vers les différents compartiments de l'hydrosystème via les retombées atmosphériques (Dris 2017). Ces retombées sont ensuite mobilisées par les eaux de ruissellement et transférées vers les milieux naturels. Les mesures de microfibrilles présentes dans les retombées atmosphériques réalisées sur deux sites de l'agglomération parisienne indiquent une forte variabilité géographique et temporelle : de 2 à 355 particules/m²/J (moy : 110±96) pour le premier site et une moyenne de 53 ± 38 particules/m²/J pour le second site (Dris et al. 2016a). A l'échelle de l'agglomération parisienne (superficie d'environ 2500 km²), entre 3 et 10 tonnes de fibres synthétiques, y compris les micro-plastiques, pourraient provenir de l'atmosphère. Toutefois, selon ces auteurs, et étant donné le manque de données dans la littérature, il est encore difficile d'évaluer l'importance des retombées atmosphériques sur le transfert des micro-particules synthétiques dans les différents compartiments de l'hydrosystème urbain.

Genèse lors du lavage de textiles : les micro- et nano- fibres de plastiques générées par l'abrasion des textiles synthétiques au cours des cycles de lavage en machine à laver.

L'étude de Dris, Gasperi, et Tassin (2018) sur les sources et le devenir des micro-plastiques en milieux urbains précise les sources et le transfert non négligeables de fibres synthétiques *via* les retombées atmosphériques, mais également *via* les installations de traitement des eaux usées et les effluents domestiques combinés avec les eaux de ruissellement. Les opérations de lavage domestiques ou industrielles des textiles sont toutefois considérées comme la source principale de fibres textiles synthétiques. Au cours du lavage en machine à laver, les textiles sont soumis à des contraintes mécaniques par la rotation du tambour, et chimiques avec l'utilisation de détergents. Au fur et à mesure du processus de lavage, les microfibrilles de fils constituant le textile vont se décrocher et être évacuées avec les eaux usées.

Les différentes méthodologies d'expérience, les différents paramètres de réalisation ou encore les différents sujets d'étude compliquent la quantification des fibres textiles synthétiques relarguées ainsi que leur caractérisation. De nombreuses études s'intéressent à la quantification des micro-plastiques pouvant être libérées lors d'un lavage et de l'identification des paramètres possibles. La comparaison des données obtenues est souvent difficile, dans la mesure où les essais sont réalisés dans des conditions variables d'une étude à l'autre et sur les produits vestimentaires différents : tests sur machines à laver domestiques (Browne et al. 2011a; Hartline et al. 2016; Pirc et al. 2016; Napper et Thompson 2016; Sillanpää et Sainio 2017) ou tests de simulation des conditions de lavage

en laboratoire (Carney Almroth et al. 2018; De Falco et al. 2018a) avec filtration des eaux de lavage pour identifier et quantifier les microfibres, et conditions expérimentales variables (type de textiles synthétiques, conditions de lavage : durée, température, détergents, etc...). Les données d'émission de fibre synthétiques au cours du lavage sont illustrées par quelques valeurs présentées page suivante. Pour plus d'informations sur le relargage de microfibres synthétiques au cours du cycle de lavage domestique et sur leur présence dans différents compartiments naturels, nous conseillons de consulter la revue bibliographique de Cesa, et al (2017).

- Browne et al. (2011) : > 1 900 fibres par vêtement (< 1 mm) ;
- Mermaids (2016) – Programme LIFE : de 114 000 à 2 283 000 fibres relargées à chaque cycle de lavage ;
- Napper et Thompson (2016) : La taille moyenne des fibres varie entre 11,9 et 17,7 µm de diamètre et 5,0 et 7,8 mm de longueur. Un tissu acrylique libère 700 000 fibres ;
- Carney Almroth et al. (2017) : 110 000 fibres par vêtement (essais sur tissus acrylique, nylon, PE) ;
- Sirènes (2016) : jusqu'à 1 000 000 de fibres libérées par vêtement ;
- De Falco et al., (2018) : (5 à 6 kg), les tissus en polyester libèrent plus de 6 000 000 de fibres.

De Falco et al. (2019) ont réalisé une étude expérimentale visant à quantifier et identifier le type de microfibres libérées au cours du lavage. L'expérience s'est déroulée autour de quatre vêtements neufs aux compositions différentes. Deux T-shirts avaient été tricotés avec des fils 100% polyester aux brins aérés et non torsadés. L'un d'eux était tricoté selon la méthode de tricot en trame (BT) et le deuxième selon la méthode de tricot en chaîne (RT). Un troisième vêtement, une blouse (GB), se compose à 100% de polyester dont 65% recyclés, aux fils aérés et torsadés. Enfin, l'expérience prend en considération un dernier vêtement dont la partie extérieure est de composition 100% polyester aux fils aérés et la partie intérieure 50% coton et 50% modal, aux fils torsadés de courtes longueurs (GT).

L'expérience consiste à réaliser une série d'essais de lavage pour chaque vêtement, avec un lave-linge ménager traditionnel, et à filtrer les eaux usées issues de ce lavage à travers plusieurs tamis de tailles décroissantes (400 µm, 60 µm et 20 µm). Cette méthode de filtration a non seulement permis de déterminer la quantité de microfibres libérées au cours du lavage pour chaque vêtement mais également d'estimer leur taille. L'utilisation d'un lave-linge traditionnel, disponible au grand public, associée à une charge de lavage d'environ 2 à 2,5 kg de vêtements identiques, avec un détergent liquide (charge de lavage similaire à celle réalisée généralement dans les foyers domestiques), a permis de se rapprocher au plus près d'une situation réelle de lavage. Après le lavage respectif de chaque vêtement, la phase de filtration a donné les résultats suivants (Figure 15).

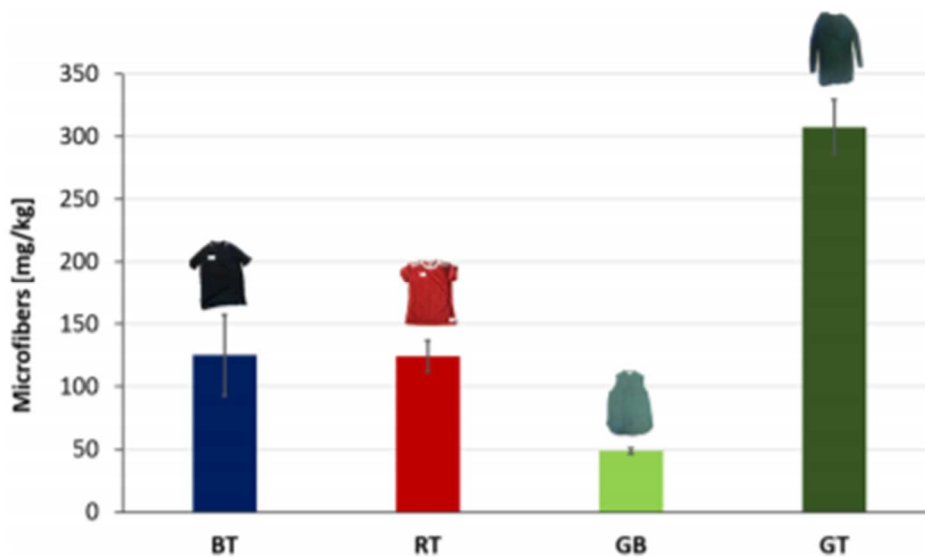


Figure 15 : Microfibres libérées selon le type de vêtements (De Falco et al. 2019).

Les deux T-shirts (BT et RT) ont libéré sensiblement la même quantité de microfibres. Bien que ces derniers aient été tricotés différemment, leur composition identique (100% polyester et même caractéristique de fils) explique cette même quantité de rejet. La quantité de particules libérées par la blouse GB est, quant à elle, deux fois moins importante que celle des deux T-shirts. De même composition que BT et RT, ce résultat s'explique uniquement par la caractéristique torsadée des fils. Enfin, GT présente la plus grande quantité de microfibres libérées (presque trois fois plus que RT et BT) s'expliquant entre autres par sa structure complexe.

BT, RT, GB et GT ont respectivement libérés 1 100 000 microfibres, 770 000 microfibres, 640 000 microfibres et 1 500 000 microfibres. Les microfibres libérées ont globalement toutes été retenues au niveau du tamis 60 µm, comme en témoigne la figure suivante (Figure 16).

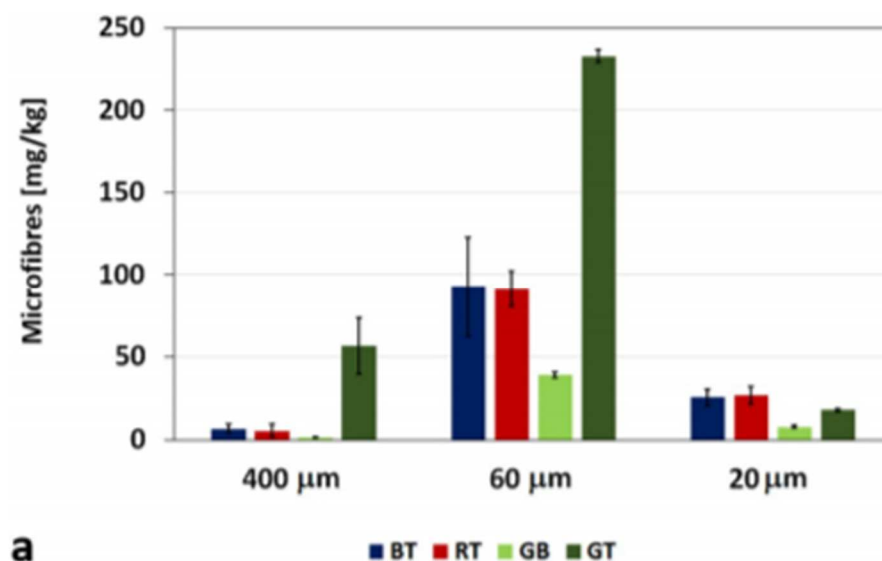


Figure 16 : Microfibres récupérées sur les différents tamis (De Falco et al. 2019).

Les microfibres libérées au cours des lavages sont généralement de taille supérieure à 60 µm.

D'autres facteurs peuvent diminuer ou accentuer le nombre de microfibrilles libérées comme l'utilisation de différents détergents (De Falco et al. 2018b). De nouveau, dans cette expérience, plusieurs types de tissus synthétiques ont été utilisés, à savoir du polyester tissé, du polyester tricoté et du polypropylène tissé. Une première étude a été réalisée sur trois tissus sans détergent (R), une deuxième avec un détergent liquide (DL) et enfin une troisième avec un détergent en poudre (DP). Par un système de filtration des eaux usées issues des lavages, les microfibrilles ont ainsi pu être récupérées (De Falco et al. 2018b). Les résultats obtenus sont les suivants (Figure 17).

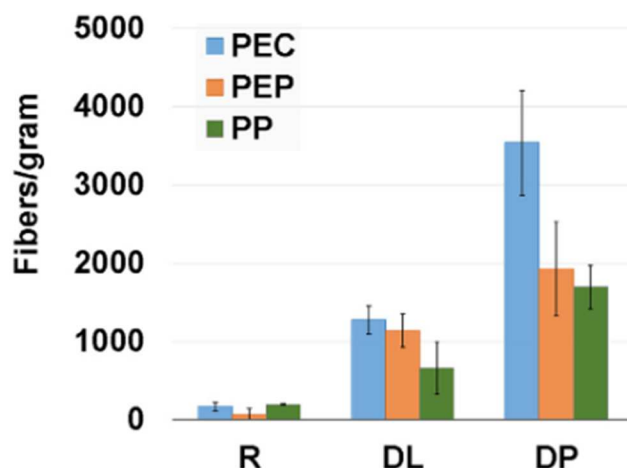


Figure 17 : Nombre de fibres par gramme de tissu libéré à partir de polyester tissé (PEC), tricoté (PEP) et de polypropylène tissé (PP) au cours de simulations de lavage domestique (De Falco et al. 2018b).

Les résultats permettent d'affirmer que l'utilisation de détergent en poudre accentue la libération de microfibrilles contrairement à l'utilisation d'un détergent liquide. A l'inverse, l'absence de détergent réduit considérablement le rejet de microfibrilles, principalement en raison de l'absence de contraintes chimiques. Ainsi, l'utilisation de détergents, liquide ou en poudre, induit une augmentation de la libération de microfibrilles. Aussi, en parallèle de cette étude, l'utilisation d'un adoucissant a permis de constater une réduction du nombre de microfibrilles libérées de plus de 35% (De Falco et al. 2018b).

2.2.2.3 Micro-particules de polymères synthétiques issues de l'altération des peintures et revêtements

Une autre source de micro-plastique a récemment été identifiée : les micro-particules de polymères synthétiques issues de l'usage des peintures à base de polymères composites (Verschoor 2016; Horton et al. 2017b). Ces micro-particules peuvent être intentionnellement présentes dans les produits acryliques pour augmenter leur plasticité, leur résistance, leur pouvoir couvrant, mais également pour des propriétés esthétiques. L'incorporation de billes de micro-plastiques dans les peintures, d'un diamètre variant de quelques microns à plusieurs centaines de microns, est aujourd'hui d'usage courant pour de nombreux secteurs.

Des micro-particules peuvent également être générées par l'altération des peintures et revêtement, conduisant à la contamination du milieu marin (Imhof et al. 2012; Song et al. 2014; Takahashi et al. 2012). L'altération des peintures participerait majoritairement au relargage de micro-particules plastiques dans les eaux urbaines. Néanmoins, bien que la peinture soit une source avérée de relargage de micro-particules plastiques (observations faites dans les eaux usées), les données sur

leur quantification et leurs origines précises ne sont pas encore suffisantes (Galafassi, Nizzetto, et Volta 2019). Une forte abrasion se produit lors du sablage des bâtiments ou dans les installations d'entretien et de réparation des navires, générant dans les deux cas de la poussière ainsi que de gros fragments (Takahashi et al. 2012). Plusieurs études ont déjà fait état de particules de peinture dans des environnements terrestres (Bogden et Louria, 1975; Sturges et Harrison, 1985). Ces particules de peinture peuvent ensuite pénétrer dans l'écosystème aquatique directement ou indirectement par le ruissellement du vent et de l'eau, probablement avec une fragmentation supplémentaire. Il a été constaté que les particules de peinture observées sur les toits des habitations dans les zones côtières parcouraient de longues distances par le vent et l'eau (Turner, 2010). Ces particules ont également été mises en évidence dans le milieu marin, notamment dans les sédiments de marée le long de la côte anglaise, le fond marin à côté de marinas à Malte ou à la surface de la mer (Noren et Naustvoll, 2011; Song et al., 2014; Takahashi et al. 2012; Turner, 2010).

2.2.2.3.1 Production, consommation et gestion

Les sources d'information sont encore peu nombreuses. Le rapport d'étude sur les Émissions de micro-plastiques et mesures d'atténuation potentielles - Produits de nettoyage abrasifs, peintures et usure des pneus réalisé par (Verschoor 2016) pour le ministère de l'Environnement, la Santé et le Sport des Pays-Bas offre une analyse détaillée des sources de micro-plastiques liés à l'usage de peintures et revêtements. Six principaux secteurs utilisaient de la peinture en 2014 au Pays-Bas (Figure 18).

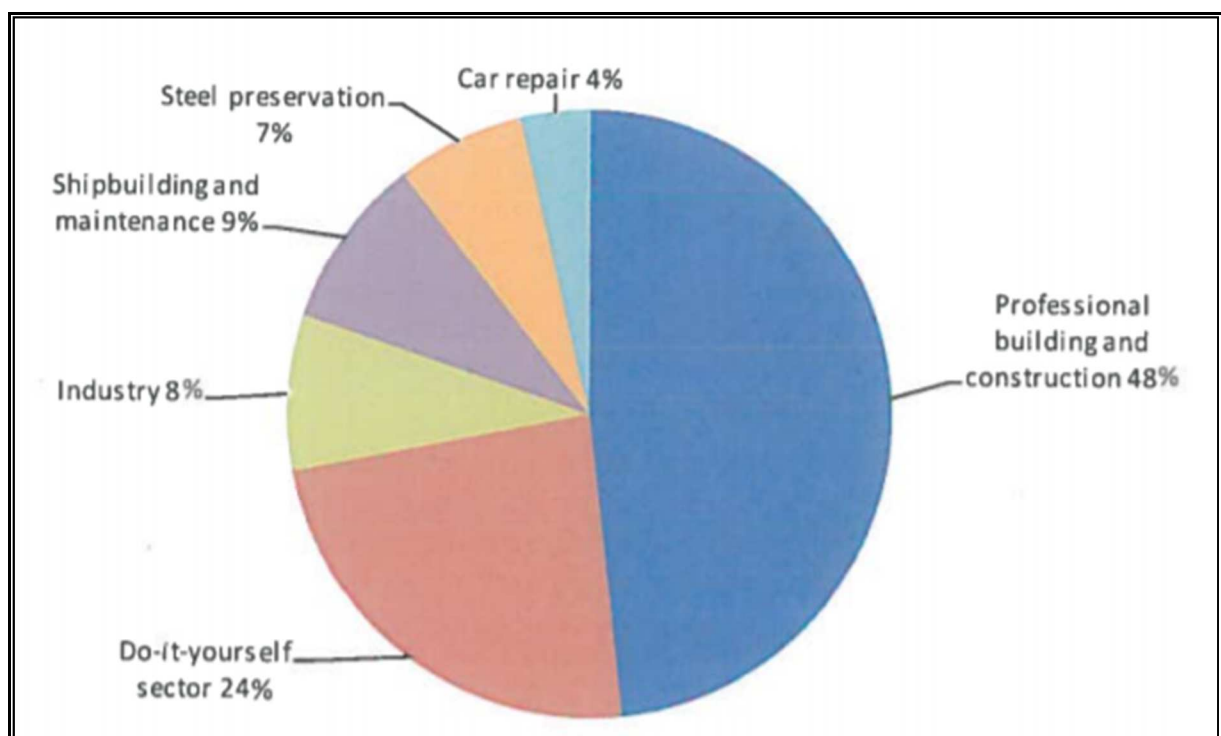


Figure 18 : Utilisation de la peinture en 2014 aux Pays-Bas (Verschoor 2016).

2.2.2.3.2 Genèse de micro-particules par l'usure des peintures extérieures et revêtements de façades

L'usure des peintures extérieures et le ravalement des revêtements de façades seraient majoritairement responsables du relargage de micro-plastiques de peinture dans le milieu urbain. L'action combinée des conditions météorologiques (lumière ultraviolette entre autres) et de l'oxygène altère et dégrade les couches de peinture, entraînant la libération de poussières de peinture, dont le nombre de micro-particules dépend du type de peinture (Tableau 2).

Tableau 2 : Estimation du relargage de micro-particules plastiques issues de la suppression et l'usure de peintures extérieures au Pays-Bas (Verschoor 2016).

	Surface water		Sludge	Soil	Total
	Direct	Via sewerage			
Removal of old paint layers	7	45	36	117	210
Wear of paint layers	9	58	46	151	260
Rinsing paint rollers	0.05	7	8	0	16
Rounded total (tons/y)	20	110	90	270	490
(range)¹	7-37	22-387	14-343	113-626	205-1125

¹ Ranges are the result of assuming 10% more or less paints used outdoors, and two times higher or lower emission factors for abrasion or wear, in combination with a removal efficiency in the STP of 10-90%.

En 2014, les Pays-Bas ont ainsi estimé que l'usure des peintures extérieures aurait participé au relargage d'environ 470 tonnes/an de micro-plastiques dans le milieu urbain (Verschoor 2016).

Bien que l'usure des couches de peintures extérieures soit essentiellement à l'origine du relargage de micro-particules plastiques, leur origine précise reste encore floue.

Une deuxième origine possible serait le lessivage des façades de bâtiments. Aujourd'hui, aucune étude n'a mené de recherches sur la libération de micro-plastiques issus des façades peintes. En revanche, une étude a été réalisée sur l'émission de particules de TiO₂, dioxyde de titane, provenant des façades de bâtiments. Le TiO₂ est un pigment blanc utilisé généralement comme opacifiant dans la fabrication de peintures. Ce dernier est présent sous une taille proche de celle des micro-plastiques utilisés dans la fabrication de peintures, quelques centaines de nanomètres. L'étude consiste à collecter le ruissellement de plusieurs façades peintes (façades vieilles et nouvelles façades) lors de forts événements pluvieux, et d'estimer la concentration de particules de TiO₂ libérée. Grâce à des systèmes de microscopie électronique et des analyses chimiques, l'étude a ainsi pu identifier la présence de nanoparticules de TiO₂ dans les eaux récupérées. D'après les résultats de l'étude, la concentration de TiO₂ dans les eaux de ruissellement de la façade neuve était supérieure à 600 µg/L. Concernant l'ancienne façade, dont la peinture avait été réalisée 2 ans auparavant, la concentration en TiO₂ était quant à elle nettement moins importante, environ 350 µg/L. Les microparticules ainsi récupérées présentaient toutes une taille variant entre 20 nm et 300 nm (Kaegi et al. 2008)

Bien que les micro-particules mentionnées dans cette étude ne soient pas des micro-particules plastiques, le comportement et le relargage de micro-plastiques peuvent être associés à celui des particules de TiO₂. En raison de leur taille similaire, les micro-plastiques de peintures observés dans les eaux usées pourraient tout à fait provenir du lessivage de façades.

2.2.2.3.3 Genèse de micro-particules synthétiques par l'usure des peintures utilisées pour les marquages routiers

L'usure des marquages routiers semble jouer un rôle prédominant dans le nombre de micro-particules plastiques relarguées. Au fur et à mesure du trafic routier (freinage, virage, accélération, etc.) et des conditions météorologiques (usage de sel ou de sable en hiver, gel, etc.), le marquage routier s'estompe progressivement. Sous l'effet des forces de cisaillement et des chaleurs de frottement (Kole et al. 2017), les MPS présents dans la peinture sont ainsi arrachés pour ensuite être relargués dans les hydrosystèmes urbains. En Norvège, la masse de micro-plastiques relarguée issue des marquages routiers est estimée à 350 tonnes/an. Néanmoins, ces chiffres sont propres à la Norvège et ne peuvent être généralisés à l'échelle mondiale. Nombre de facteurs rentrent en compte tels que les conditions météorologiques, le type de route ou encore le type de conduite (Kole et al. 2017).

2.3 SOURCES SECONDAIRES DE MICRO-PARTICULES SYNTHÉTIQUES

2.3.1 Sources secondaires « intentionnelles »

2.3.1.1 *Micro-particules de polymères synthétiques issues de l'abandon de macro-déchets dans l'environnement – les emballages*

2.3.1.1.1 Production, consommation et gestion

Aujourd'hui, 30% de la production de plastiques dans le monde sont utilisés pour la production d'emballage, que ce soit pour des emballages pharmaceutiques, cosmétiques, de produits alimentaires ou encore de produits chimiques. L'usage de plastique est privilégié aux emballages papiers ou encore à ceux à base de cellulose pour de nombreuses raisons. Ces derniers sont plus légers, plus résistants et présentent de meilleures propriétés physiques et chimiques (Shah et al. 2008b). Néanmoins, les plastiques à usage unique ne sont pas inaltérables et, au grès des conditions météorologiques et du milieu dans lequel ils évoluent, ces derniers peuvent se dégrader et se fragmenter. Les déchets plastiques se dégradent essentiellement sous l'influence de deux phénomènes généraux : les phénomènes abiotiques et les phénomènes biotiques. Les phénomènes abiotiques englobent toutes les modifications physiques ou chimiques du polymère résultant de facteurs environnementaux tels que la lumière, la chaleur, l'humidité ou encore les conditions chimiques (Shah et al. 2008b).

2.3.1.1.2 Genèse de micro-particules de polymères synthétiques

Une source majeure de relargage de micro-particules plastiques synthétiques est liée à la dégradation de déchets macroscopiques jetés intentionnellement ou non dans le milieu extérieur. Il est effectivement d'usage courant de trouver au niveau des avaloirs des déchets plastiques tels que des bouteilles, des sacs ou encore plus couramment des emballages plastiques (Figure 19).



Figure 19 : Photo d'un avaloir obstrué dans la métropole de Toulon (<https://metropolepm.fr>).

Lors de fortes pluies, ces déchets sont déplacés et drainés jusqu'aux grilles des avaloirs où ils restent bloqués. Ces derniers subissent alors de multiples dégradations mécaniques et chimiques participant au relargage de micro-plastiques.

La dégradation des polymères à la lumière s'explique par la capacité des plastiques à absorber les parties très énergétiques du rayonnement solaire. Sous l'exposition à des rayonnements UV de longueurs d'ondes comprises entre 295-400 nm, les déchets plastiques sont directement dégradés via de nombreux phénomènes telle que la photolyse ou encore la photo-oxydation. Les photons UV, très énergétiques, vont fragiliser le polymère, accentuant ainsi sa fragmentation. Les longueurs d'onde du domaine du visible et de l'infrarouge vont quant à eux seulement accélérer le processus de fragmentation, respectivement par chauffage et par oxydation thermique (Shah et al. 2008b).

La chaleur intervient également activement dans la dégradation des macro-plastiques. Sous l'effet de fortes températures, les chaînes de polymère vont se casser et se séparer. Ce phénomène s'appelle la fragmentation (ou désintégration partielle), liée à des scissions moléculaires. Les propriétés du polymère telles que sa couleur ou sa masse molaire vont ainsi être modifiées, et les propriétés physiques du polymère vont être fortement altérées (Shah et al. 2008b).

Néanmoins, selon que le milieu soit aquatique ou non, la vitesse de dégradation des macro-plastiques va évoluer. Une étude a mis en évidence ce constat. L'étude portait sur la dégradation de films de polyéthylène basse densité, plus communément appelés LDPE et couramment utilisés dans la fabrication de films d'emballage. Pour l'expérience, les films utilisés avaient une dimension 2x2 cm, une épaisseur identique de 24 μm , ne contenaient aucun additif et étaient manipulés le moins possible afin d'éviter toutes contraintes mécaniques externes risquant de fausser les résultats.

Ces échantillons ont été incorporés dans deux environnements distincts, un premier à l'air libre et un deuxième dans un environnement aqueux purifié. Chaque échantillon a été placé dans une chambre équipée d'une lampe au xénon, simulant une exposition au soleil, correspondant à une température comprise entre 32 et 44 °C (Julienne, Delorme, et Lagarde 2019).

Après 25 semaines de vieillissement dans leur environnement respectif et sans manipulation, on observe la fragmentation des échantillons présents dans l'eau. Les fragments ont une taille variant entre 0,4 à 7 mm de longueur avec en moyenne 62% des fragments respectant les dimensions des micro-plastiques (<5mm). A l'inverse, les échantillons placés à l'air libre ne se sont pas fragmentés mais se sont seulement enroulés sur eux-mêmes (Figure 20).

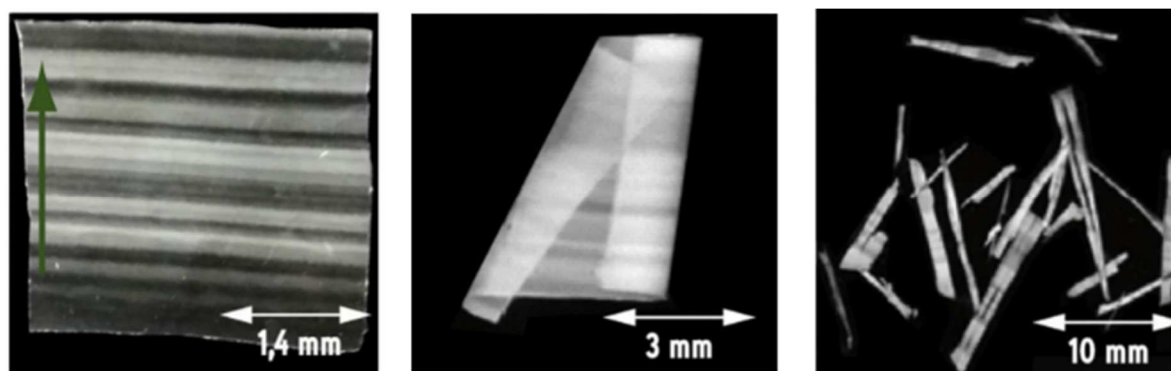


Figure 20 : Résultats de l'expérience (à gauche le film avant expérience, au milieu le film placé à l'air libre, après expérience, et à droite le film placé dans l'eau, après expérience) (Julienne et al. 2019).

Ces résultats indiquent clairement que l'environnement d'évolution influence la vitesse de fragmentation des macro-déchets plastiques.

Les phénomènes biotiques sont quant à eux l'ensemble des modifications physiques et chimiques résultant de l'activité des micro-organismes tels que les bactéries ou encore les champignons. De nombreuses études ont mis en évidence la libération de fragments plastiques microscopiques lors de la biodégradation de polymères semi-cristallins par des colonisations bactériennes (Gaillard et al. 2019). En relation avec ce constat, une étude a été réalisée afin de déterminer la perte de poids par unité de surface sur différents polymères lorsque ceux-ci sont soumis à des conditions biotiques. Trois types de films, d'une épaisseur comprise entre 250 et 300 μm , ont été utilisés : un premier amorphe (A), un deuxième semi-cristallin (SC5) et un dernier semi-cristallin (SC35), avec des microstructures cristallines globales respectives de 0%, 5% et 35%. Au contact d'une enzyme - protéinase K - et à une température de 28 °C, ces différents films ont ainsi pu être altérés. L'évolution de la perte de poids (mg) par unité de surface (mm^2) en fonction du temps est illustrée par le graphique ci-dessous (Gaillard et al. 2019) (Figure 21).

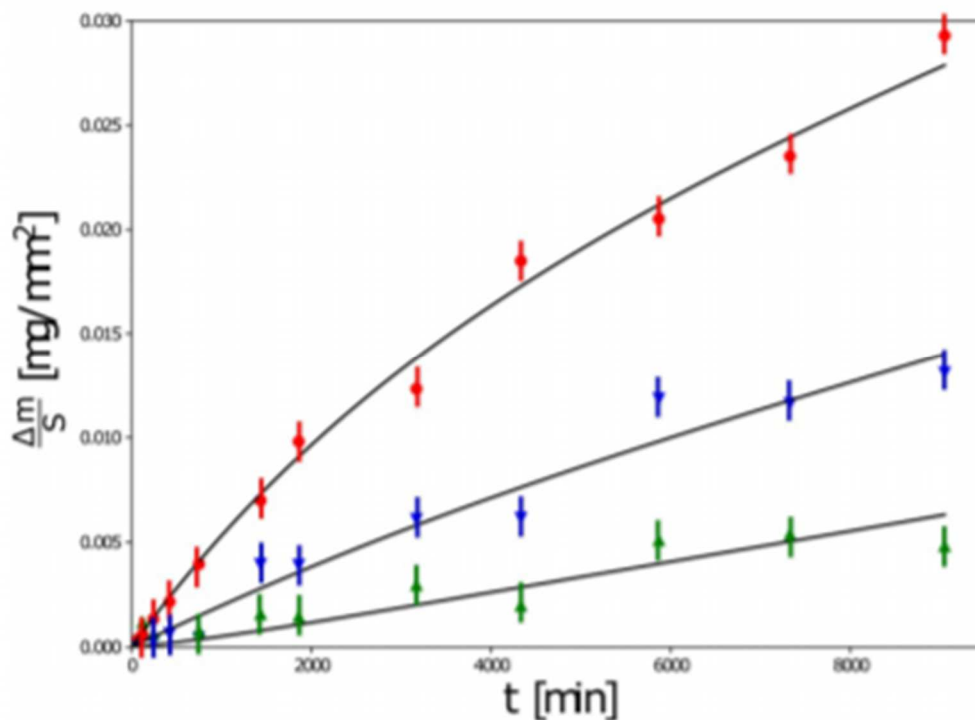


Figure 21 : Evolution de la perte de masse par unité de surface (mg/mm^2) en fonction du temps (min) (A en rouge, SC5 en bleu et SC35 en vert) (Gaillard et al. 2019).

2.3.2 Sources secondaires « non-intentionnelles »

2.3.2.1 *Micro-particules de polymères synthétiques issues de la pré-production de plastiques et d'élastomères*

La présence de billes – granules de plastiques de quelques dizaines de mm est avérée dans de nombreux compartiments de l'écosystème : dans les environnements marins (Cole et al. 2011; M. F. Costa et al. 2010; Fotopoulou et Karapanagioti 2012), dans les fleuves (McCormick et al. 2014; Lechner et al. 2014; Lechner et Ramler 2015; Lebreton et al. 2017b; Horton et al. 2017b; Yan et al. 2019). Leurs sources peuvent être diffuses ou bien ponctuelles et donc liées à des émissions non contrôlées ou accidentelles de pellettes de plastique par des activités industrielles de plasturgie.

2.3.2.2 *Micro-particules de polymères synthétiques issues de la gestion des déchets solides*

Tout comme pour les déchets abandonnés, l'estimation des flux de MP issus d'une gestion inadaptée des déchets solide est difficile. Cette estimation n'a pas été prise en compte dans les études EUNOMIA (European Commission et al. 2016), dans la mesure où la gestion des déchets solides en Europe peut être considérée comme bien maîtrisée. La réglementation Européenne encourage le développement du recyclage matière des déchets solide : le « paquet économie circulaire » de l'UE comprend plusieurs Directives, avec des objectifs précis qui concernent également la gestion des déchets plastiques, en lien avec les différents flux de déchets, les déchets ménagers, les déchets d'emballages, et les biodéchets :

- Le recyclage des déchets municipaux : un objectif affiché de 55% d'ici 2025 et de 65% pour 2035 ;
- Le recyclage des emballages : 65% devront être recyclés à partir de 2025 et 70% en 2030 ;
- Les déchets municipaux : <10% de déchets municipaux stockés en décharge en 2035.

Peu de données sont disponibles sur les émissions de MPS au cours des opérations de gestion en fin de vie des déchets plastiques, les principaux rejets de micro-plastiques dans l'environnement étant généralement considérés comme le résultat d'une gestion inappropriée des déchets (Barnes et al., 2009; Jambeck et al., 2015) : abandon, mais également traitement en vie mal optimisé...

Le rapport de l'agence de protection de l'environnement de la Norvège détaille les multiples sources de MPS, sources primaires et sources secondaires (MEPEX et al. 2014a). La collecte, le recyclage et le stockage ultime des déchets sont classés comme sources primaires de MPS, contrairement à notre position de considérer les déchets plastiques dans leur gestion de fin de vie contrôlée comme sources secondaires car générées au cours d'une fragmentation des matériaux hors usage, mais toutefois non intentionnelles. Malgré cette subtilité de définition des termes, nous nous baserons par la suite sur leur approche filière de gestion des déchets pour identifier les connaissances disponibles sur les MPS issues de la gestion des déchets organiques synthétiques.

2.3.2.2.1 Stockage ultime des déchets

Une majeure partie des déchets plastiques serait en effet stockée en « décharge » correspondant, selon Nizzetto et al (2016b), à plus de 20% des plastiques produits dans le monde depuis les années 50. Barnes et al. (2009) suggèrent plusieurs estimations des teneurs en plastiques dans les déchets ménagers selon plusieurs sources : 11,8 à 16,3% pour les USA, 7% en Europe, de 4 à 13% en Chine selon les régions et une moyenne mondiale qui pourrait atteindre 14% en 2030. Près de 30% des déchets plastiques sont encore mis en décharge en Europe, et la stratégie actuelle de l'UE est de réduire la mise en décharge des plastiques à 10% en 2030. Aux Etats-Unis, 53% du total des déchets solides municipaux sont mis en décharge... le taux de recyclage des plastiques non dégradables reste obstinément bas dans le monde (Narancic et al. 2018).

Si le stockage ultime des déchets est clairement identifié comme source potentiel de micro-plastiques, les estimations de flux sont encore difficiles, dans la mesure où les études expérimentales sur les conditions d'émission des MPS sont encore peu nombreuses (Kilponen, 2016; Russo, 2018 He et al. 2019; Praagh et al. 2019). Nous nous baserons principalement sur ces publications pour présenter les connaissances actuelles sur la genèse des MPS en conditions de stockage.

Les conditions de transformation des plastiques en mélange avec d'autres déchets sont variables selon les modalités de stockage et facteurs d'influence associés : humidité relative, milieu saturé ou insaturé, réinjection de lixiviats, conditions pH (de 4 à 9), conditions redox, salinité, stress mécanique du massif de déchets (compression des déchets...) et activités biologiques selon les conditions de contacts des déchets avec l'air - biodégradation. Tous ces facteurs peuvent conduire à la fragmentation des macro-déchets synthétiques du massif de déchets en micro-particules, fragments mobilisables *via* les lixiviats générés au cours de la dégradation. Les plastiques sont potentiellement biodégradables en conditions anaérobies d'enfouissement, mais sur des durées difficilement estimables dans la mesure où les cinétiques de biodégradation dépendent de nombreux facteurs d'influence. La plupart des scientifiques s'accordent à considérer des cinétiques lentes de biodégradation (fragmentation + minéralisation) pour la majeure partie des polymères synthétiques (Siracusa et al. 2008; Stagner 2016; Bátori et al. 2018).

Kilponen (2016) reporte les premières investigations sur le transfert des micro-plastiques dans une rivière, milieu récepteur, de lixiviats issus d'un centre de stockage en post-exploitation. Russo (2018) a étudié huit centres de stockage suédois pour une première confirmation qualitative des émissions de micro-plastiques *via* les rejets de lixiviats. Praagh et al. (2018) confirment ces observations par leurs investigations en Finlande sur 11 centres de stockage de déchets ménagers et assimilés se distinguant principalement par les techniques de traitement des lixiviats mises en œuvre. Sur la base de leurs résultats d'analyse des lixiviats, les auteurs concluent sur plusieurs points : une grande variation du nombre de micro-plastiques dans les lixiviats, ainsi qu'une grande variation du nombre et du type de polymères constitutifs des MPS. Cependant, les dénombrements et les charges annuelles calculées sont faibles par rapport à d'autres sources telles que les eaux usées non traitées et traitées. Le traitement des lixiviats des décharges semble être en mesure de réduire considérablement le nombre de micro-particules synthétiques dans les lixiviats des décharges. Des particules de caoutchouc ou de bitume modifiés par des polymères sont présents systématiquement dans les échantillons. Les matériaux de drainage et les processus de traitement impliquant des matières plastiques pourraient contribuer à la concentration des micro-plastiques.

He et al. (2019) ont réalisé des investigations similaires d'analyse de 12 échantillons de lixiviats collectés sur 4 installations de stockage de déchets municipaux. Des micro-plastiques ont été identifiés dans tous les échantillons de lixiviat de décharge. Au total, dix-sept types de plastiques différents ont été identifiés dans les échantillons de lixiviat avec des concentrations moyennes calculées comprises entre 0,42 à 24,58 P/L. Le polyéthylène et le polypropylène sont les types de polymères prédominants. 99,36% des micro-plastiques proviennent de la fragmentation des déchets plastiques enfouis dans des décharges. La taille de 77,48% de micro-plastiques était entre 100 et 1 000 µm. Leurs travaux montrent que la génération, l'accumulation et la libération de micro-plastiques dans les décharges est un processus à long terme. Le stockage n'est donc pas le dernier puits de plastique, mais une source potentielle de micro-plastiques.

2.3.2.2.2 Recyclage des plastiques

Les filières existantes de recyclage du plastique reposent sur une technologie efficace alimentée par des emballages post-consommation, préalablement identifiés et séparés par une étape de tri à la source par les consommateurs. Actuellement en France, 99% des plastiques recyclés (26% du gisement, 65% des emballages plastiques) le sont par recyclage mécanique. Le recyclage mécanique consiste en un retour au matériau (après tri, lavage, ...). Il offre donc la possibilité de réutiliser la matière. Il présente toutefois l'inconvénient de dégrader les matériaux polymères : sensibles au vieillissement thermomécanique, mais aussi à l'hydrolyse. Les matériaux tendent à voir leurs propriétés amoindries.

Le recyclage des emballages plastiques concerne principalement le polyéthylène haute densité (PEHD) et le polyéthylène téréphtalate (PET) qui représentent les deux résines les plus utilisées dans ce secteur. Les emballages constitués d'autres résines comme le polychlorure de vinyle (PVC) et le polypropylène (PP) souple sont actuellement séparés du reste du flux à cause de leur potentiel à perturber les technologies de tri ou de recyclage. Avec l'extension des consignes de tri depuis janvier 2020, les emballages en PS et les films en PEBD seront également triés pour être recyclés.

Bien que cette source potentielle de MPS soit identifiée dans plusieurs rapports d'étude (MEPEX et al. 2014b; 2016b), nous n'avons pas trouvé d'articles scientifiques traitant de l'émission de MPS dans les installations de tri mécaniques des déchets.

2.3.2.2.3 Traitement des déchets organiques

Dans le cadre la stratégie actuelle de l'UE, la gestion spécifique des déchets organiques fermentescibles – les biodéchets – est une évolution majeure dans la gestion des déchets solides : tri à la source, collecte sélective et traitement biologique des biodéchets. La gestion spécifique des biodéchets présente des avantages majeurs en termes d'impacts environnementaux et sanitaires : stockage de déchets fermentescibles conduisant à la genèse d'effluents liquides (lixiviats) et gazeux (biogaz) nécessitant un traitement sur des durées difficilement estimables, combustion de déchets humides, ...

La collecte sélective des biodéchets facilite les conditions de préparation en vue de produire des amendements organiques pour les sols agricoles. Deux options de collecte existent et sont jugées complémentaires : la collecte séparée des biodéchets et la gestion de proximité. Elles conduisent à envisager plusieurs filières de traitement. La propriété de biodégradabilité des biodéchets justifie

l'intérêt de leur traitement biologique selon deux voies biologiques possibles : biodégradation aérobie (compostage) et biodégradation anaérobie (méthanisation : digestion anaérobie).

Cependant, le tri à la source des biodéchets et leur collecte sélective ne garantissent pas l'absence d'éléments indésirables issus d'erreur de tri à la source des emballages. Les procédures de tamisage et de criblage peuvent considérablement réduire la présence de macro-éléments indésirables, sans toutefois les éliminer totalement. La plupart des pays européens autorisent une certaine quantité de matières étrangères telles que les plastiques dans les amendements organiques. C'est le cas de la réglementation Allemande la plus stricte d'Europe qui autorise jusqu'à 0,1 %_{MS} de plastiques. Les particules plastiques de diamètre < 2 mm ne sont pas considérées dans cette mesure. C'est également le cas de la France où les amendements organiques doivent être conformes à la norme NF U44-051 (2006). Cette norme réglementaire (encore valide mais dans l'attente d'une révision qui tarde à venir...) précise entre autres les valeurs seuils acceptables en particules inertes, dont les particules synthétiques > 5 mm, seuils nettement moins contraignants que ceux de nos voisins d'Outre-Rhin :

- *Films + PSE > 5 mm : < 0,3 %_{MS} ;*
- *Autres plastiques > 5 mm : < 0,8 % MS.*

Il n'existe donc pas de réglementation nationale ou européenne concernant la présence de micro-particules synthétiques dans les amendements organiques produits à partir de matière résiduaire. Les études sur les MPS présents dans les résidus organiques de traitement de biodéchets sont encore rares (Leven et al. 2012 - *article en suédois* ; Weithmann et al. 2018). Weithmann et al. (2018) ont analysé les résidus organiques produits par des installations de traitement de biodéchets, dont une usine de compostage des biodéchets et une installation de méthanisation de biodéchets urbains. Moins de 25 particules micro-plastiques par kg de matière sèche ont été mesurées dans le compost de la première usine, tandis que le digestat de la deuxième usine contenait jusqu'à 146 particules par kg de matière sèche . En revanche, aucune MPS n'a été trouvée dans le digestat d'un digesteur de cultures énergétiques agricoles, ce qui suggère que la contamination des produits des deux premières usines provient des biodéchets urbains traités sur ces installations.

2.3.2.3 *Micro-particules de polymères synthétiques issues de l'utilisation de matériaux plastiques en agriculture*

En France, près de 150 000 tonnes de plastiques sont consommées dans le secteur de l'agriculture, pour de multiples fonctionnalités liées aux activités d'élevage et de maraîchage (<https://www.plastiques-agricoles.com/agriculture-plastique-et-environnement-ape-commission-ape/>). Responsables de l'élimination de leurs plastiques usagés, les agriculteurs ne disposent pas des moyens techniques et économiques nécessaires à la gestion en fin de vie de déchets plastiques. Depuis 2007, les acteurs du secteur, distributeurs et fabricants, agriculteurs ont choisi de s'engager dans le développement d'une filière gestion sur le principe de la responsabilité élargie des producteurs, REP dont la gestion est assurée par ADIVALOR. Près de 4 500 points de collecte par apport volontaire sont disponibles pour les acteurs du secteur sur le territoire français, pour la récupération de ficelles, filets, films plastiques. Toutefois, près de 25% des films de paillage et 70% des ficelles et filets ne seraient pas collectés. Le recyclage des films plastiques de paillage pour les activités de maraîchage est théoriquement possible mais difficile du fait qu'ils soient souillés par de

la terre ou de la matière organique. Par conséquent, il est nécessaire de les nettoyer pour garantir leur recyclage matière.

Selon Nizzetto et al (2016), après les centres de stockage de déchets et les espaces urbains, les sols agricoles seraient parmi les compartiments terrestres les plus contaminés par les micro-plastiques. L'usage des films de paillage, majoritairement constitués de PEBD (Duis et Coors 2016b) est l'une des sources identifiées de genèse de micro-plastiques dans les sols agricoles, avec l'épandage de MAFORS (digestats, composts urbains, boues de STEU) et les dépôts atmosphériques. Le taux de collecte des films de paillage est estimé à 30% pour l'Europe, et à 70% pour la France.

Sous l'effet des conditions pédoclimatiques (humidité, variations thermiques, acidité, conditions redox, activité microbienne du sol, rayonnement UV, ...) les films de paillage subissent une altération des chaînes polymériques (Barnes et al. 2009; Lambert et al. 2014). Ces altérations principalement physico-chimiques sont susceptibles de conduire à leur fragmentation à la surface ou dans le sol et à la formation des micro-particules plastiques impossible à traiter (Sivan 2011; Rillig 2012a; de Souza Machado et al. 2018).

Les films agricoles peuvent également contenir des additifs photosensibles, tels que les dibutyldithio-carbamates ferriques et nickel, dont le rapport peut être ajusté de sorte que le film soit utilisable pendant une saison de croissance spécifique, après quoi le produit commence à se photo-dégrader (Klemchuk 1990). Cela se traduit en fin de compte par la désintégration du matériau, et lorsqu'elle est associée à des événements de précipitation successifs, les particules désintégrées peuvent être emportées dans le sol où elles s'accumulent (Klemchuk 1990).

D'autres matériaux en polymères synthétiques tels que des chips de PS-E et mousses de PU sont également volontairement ajoutés en horticulture pour améliorer la qualité des sols ou utilisés comme additifs pour le compostage (Do et Scherer 2012).

3 TRANSFERTS DES MICRO- ET NANO-PARTICULES SYNTHÉTIQUES AU SEIN DU CYCLE URBAIN DE L'EAU

3.1 INTRODUCTION

La pollution plastique dans les environnements marins a été largement étudiée et de nombreuses études ont observé la présence de débris plastiques dans les eaux superficielles ou dans les sédiments (Clark et al. 2016; Ling et al. 2017). La présence de micro-particules organiques synthétiques (MPS) a été également largement reportée dans les écosystèmes aquatiques non salins (Dris, Gasperi, et al. 2015a; Li et al., 2018). Leur présence est également avérée dans les sols (Corradini et al. 2019; Ng et al. 2018a) et dans l'atmosphère (Dris et al. 2016b). Leur détection dans la plupart des compartiments de la biosphère et leur risque pour l'Homme et son Environnement forcent à considérer les MPS comme des polluants émergents.

Comme nous l'avons montré dans le chapitre II, les sources de production des MPS sont diverses dans le milieu urbain. La figure 22 schématise les différentes sources urbaines de production de NP/MPS. Le transfert des MPS du milieu terrestre vers le milieu naturel s'effectue en grande partie au travers des différents ouvrages urbains du cycle de l'eau. Le cycle urbain de l'eau comprend les ouvrages de gestion des **eaux pluviales** et des **eaux usées** produites par l'activité domestique et parfois industrielle (eaux de lavage, eaux de toilettes, ...). Ces eaux sont acheminées *via* le réseau d'assainissement ou le ruissellement de surface vers des ouvrages spécifiques de traitement, de rétention ou d'infiltration avant rejet dans les milieux récepteurs superficiels (rivière, lac) ou souterrain (nappe).

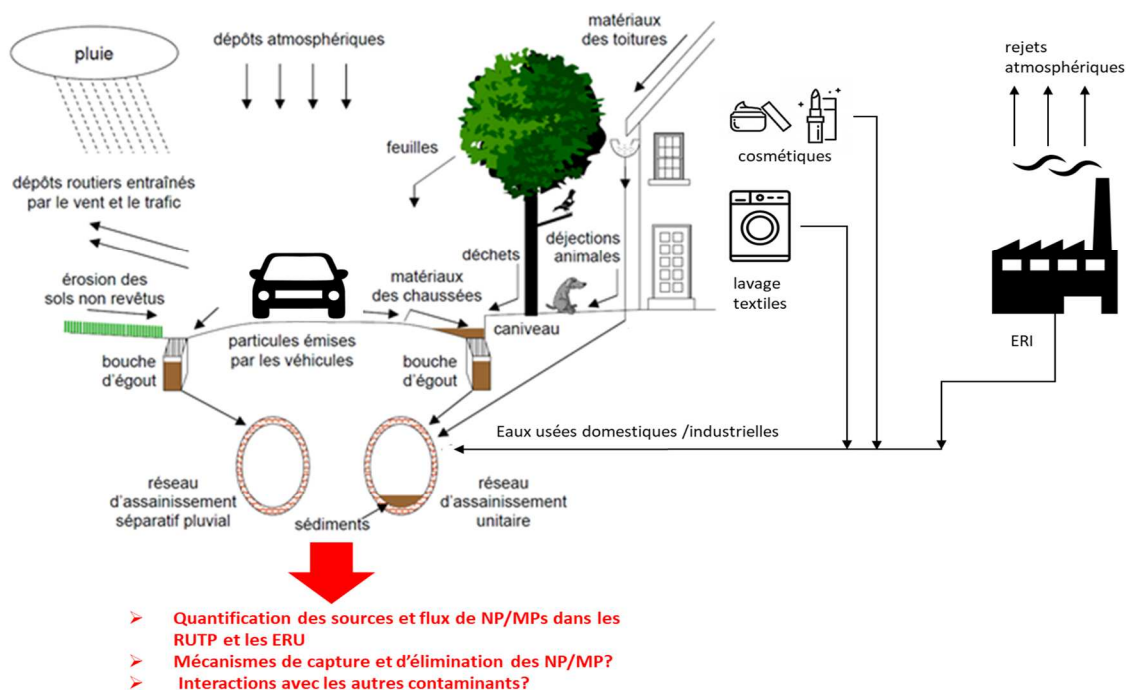


Figure 22 : Vue d'ensemble des activités urbaines émettrices de MPS/NPS et des dispositifs de gestion des rejets urbains par temps de pluie (RUTP) véhiculant ces MPS/NPS.

Les Stations de Traitement des Eaux usées (STEU) traitent les pollutions (carbone, azote, phosphore, matières en suspensions) afin de rejeter une eau de qualité acceptable pour le milieu récepteur. Plusieurs études ont montré que, malgré la forte rétention des micro-particules organiques synthétiques dans les STEU, un nombre considérable de celles-ci pénètrent malgré tout dans l'environnement en raison du flux élevé d'eaux usées (Carr et al. 2016a; Murphy et al. 2016b; Ziajahromi et al. 2017b). Les MPS capturées dans la station d'épuration se retrouvent très majoritairement dans les boues (Mahon et al. 2017a). Ces dernières sont généralement utilisées comme engrais pour le sol, ce qui représente une autre source de rejet de micro-plastiques dans l'environnement (Corradini et al. 2019; Mahon et al. 2017a). Compte tenu de leur rôle central dans le cycle de l'eau urbain, les STEU jouent un rôle majeur pour répondre au problème croissant de contamination MPS dans l'environnement.

D'autre part, les ouvrages de gestion des eaux usées (canalisations d'assainissement) et des eaux pluviales (ouvrages à la source ou centralisés en réseau unitaire ou séparatif eau pluviale) permettent de véhiculer (canalisation, déversoir d'orage), de stocker (bassins de retenue, poste de relèvement) ou d'infiltrer (techniques alternatives infiltrantes) ces eaux. Hitchcock 2020 indique que les concentrations en MPS en rivière sont 40 fois plus importantes en temps de pluie. Cela signifie sans doute que le ruissellement sur les surfaces urbaines, notamment les chaussées et les rues, constitue un vecteur majeur des MPS (Piñon-Colin et al. 2020; Järlskog et al. 2021).

Dans ce chapitre III, nous réalisons un état des lieux des ouvrages de gestion et de traitement des eaux usées et des eaux pluviales de manière à identifier les procédés et mécanismes inhérents. Nous précisons l'occurrence et les caractéristiques des MPS observées dans ces ouvrages à travers les différentes études disponibles. Nous analyserons l'efficacité de rétention des MPS dans les ouvrages de gestion des eaux urbaines afin d'identifier les facteurs clefs de leur persistance et de leur traitement. Nous discuterons également des principaux mécanismes d'interactions des MPS dans un milieu aqueux. Enfin nous établirons les risques associés à la présence des particules de micro-plastiques dans le contexte de gestion actuelle des eaux urbaines.

3.2 DESCRIPTION DES OUVRAGES DU CYCLE URBAIN DE L'EAU (PLUVIALE ET STEU)

3.2.1 Le réseau d'assainissement urbain

Les eaux résiduaires urbaines (ERU) sont produites principalement par les activités domestiques telles que les eaux de toilette, de nettoyage, de cuisine ou encore d'hygiène. Ces eaux sont chargées en polluants organiques et inorganiques sous formes dissoutes ou particulaires. A l'entrée d'une STEU, les ERU sont souvent diluées par les eaux de pluies, selon le type du réseau d'assainissement. Dans certains cas, les ERU peuvent être associées à des rejets industriels. Un certain nombre de paramètres sont définis pour caractériser les ERU : le pH, les MES, la DCO, la DBO₅, le NTK ou encore le P_{tot}.

Les ERU sont amenées des zones résidentielles vers les STEU *via* le réseau d'assainissement. Ces eaux circulent à travers ce réseau souterrain par gravité jusqu'à l'entrée de la STEU. On distingue deux configurations de réseau d'assainissement :

- Le système unitaire : collecte les eaux usées et les eaux pluviales dans un seul conduit. Par conséquent, en temps de pluie, les volumes d'eau à traiter sont plus importants, avec dilution de la charge polluante. Le système unitaire est souvent équipé de déversoirs d'orage ou de bassins de stockage permettant d'éviter de surcharger les STEU en cas de fortes pluies ;
- Le système séparatif : collecte les eaux usées dans des réseaux différents de ceux recueillant les eaux de pluie (Figure 23). Ce système dispose d'un réseau et d'unités de traitement dédiés aux eaux pluviales.

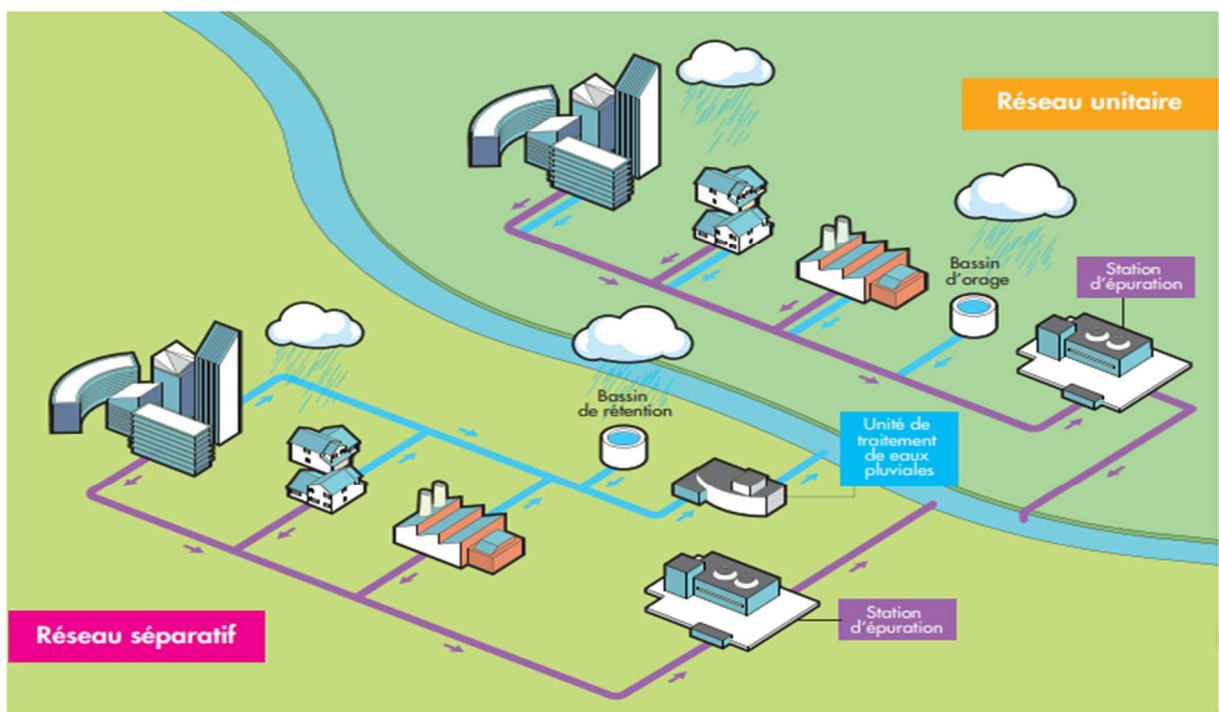


Figure 23 : Les deux types de réseau de collecte des eaux urbaines : réseau unitaire et réseau séparatif (Le Jeune 2018).

Il existe également des réseaux pseudo-séparatifs dans lesquels les eaux pluviales provenant des toitures et des cours intérieures sont reliées au réseau dédié à la collecte des eaux usées, alors que

les eaux pluviales provenant du ruissèlement des surfaces de voiries sont collectées *via* un réseau spécifique.

En 2008, les réseaux unitaires représentaient 25% de la longueur totale des canalisations en France (de 5% à 72% selon les régions métropolitaines). Le pourcentage réservé à la collecte séparative des eaux usées était de 51 % et 24 % pour la collecte séparative des eaux pluviales (SOeS 2008).

3.2.2 Les ouvrages de gestion des eaux pluviales en milieu urbain

Pour gérer les eaux pluviales en milieu urbain, les ouvrages mis en place sont insérés soit au sein d'un réseau unitaire (déversoirs d'orage, bassins d'orage), soit au sein d'un réseau séparatif eau pluviale (bassin de retenue/décantation, bassin d'infiltration), soit à la source (techniques alternatives, e.g. noue d'infiltration, tranchée d'infiltration, chaussée à structure réservoir, jardin de pluie). Le comportement des MPS au sein de ces ouvrages lors d'événements pluvieux est très peu étudié. Cela constitue un des axes de recherche à développer à l'issue de cette étude bibliographique. Les quelques études menées considèrent le milieu urbain et les rejets à travers certains ouvrages (déversoirs d'orage) ou type de réseau (réseau séparatif eau pluviale) comme la source prépondérante des MPS apportées au milieu marin (Bollmann et al. 2019a).

3.2.3 Les ouvrages collectifs de traitement des ERU

Les directives européennes du 21 mai 1991 (E. U. W. Directive 1991) et du 23 octobre 2000 (Council 2000) relatives au traitement des eaux usées urbaines ont fixé un cadre pour une politique européenne globale pour l'eau et l'assainissement collectif des eaux usées domestiques. En France, l'arrêté du 21 juillet 2015, fixe les prescriptions techniques applicables à la conception, l'exploitation, la surveillance et l'évaluation de la conformité des systèmes d'assainissement collectif des agglomérations.

En assainissement collectif, les ERU sont traitées en station de traitement des eaux usées. Ce traitement est indispensable avant rejet des eaux traitées dans le milieu naturel, une eau suffisamment dépolluée pour réduire les risques d'impacts sur l'environnement ou sur la santé des riverains. La France compte environ 22 000 STEU pour une capacité épuratoire de 105 millions d'équivalent-habitant (EH). Les zones urbaines (agglomérations de plus de 2000 EH) représentent environ 4 000 STEU pour une charge polluante de 74 millions d'EH. La Figure 24 décrit la répartition de la charge polluante française totale en fonction de la capacité nominale des stations françaises (GREENBIRDIE et CRIGEN 2015). Nous observons que 90% de la pollution entrante est traitée par les stations d'agglomérations supérieures à 10 000 EH habitants. Elles représentent environ 1000 stations sur le territoire français.

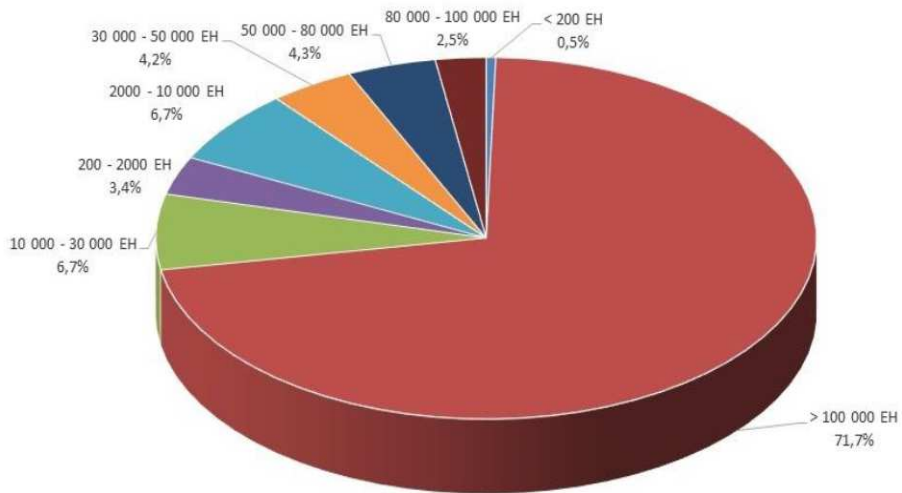


Figure 24 : Répartition des capacités de traitements des STEU du parc Français (GREENBIRDIE et CRIGEN 2015).

La station de traitement des eaux usées consiste en une série d'opérations de traitements mécaniques, physico-chimiques et biologiques visant à éliminer les principales charges polluantes, notamment les MES, la DCO, NTK et le Phosphore. En France, les normes de rejet sont définies par l'arrêté du 21 juillet 2015, relatif à la collecte, au transport et au traitement des eaux usées des agglomérations d'assainissement.

La filière type d'une STEU de grandes collectivités est illustrée par la Figure 25. Nous distinguons classiquement la succession de plusieurs étapes de traitement telles que : le traitement préliminaire des eaux usées brutes qui rentrent dans la station, suivi d'un traitement primaire – décantation primaire, du traitement secondaire – traitement biologique et clarificateur -, et parfois un traitement tertiaire (Michielssen et al. 2016).

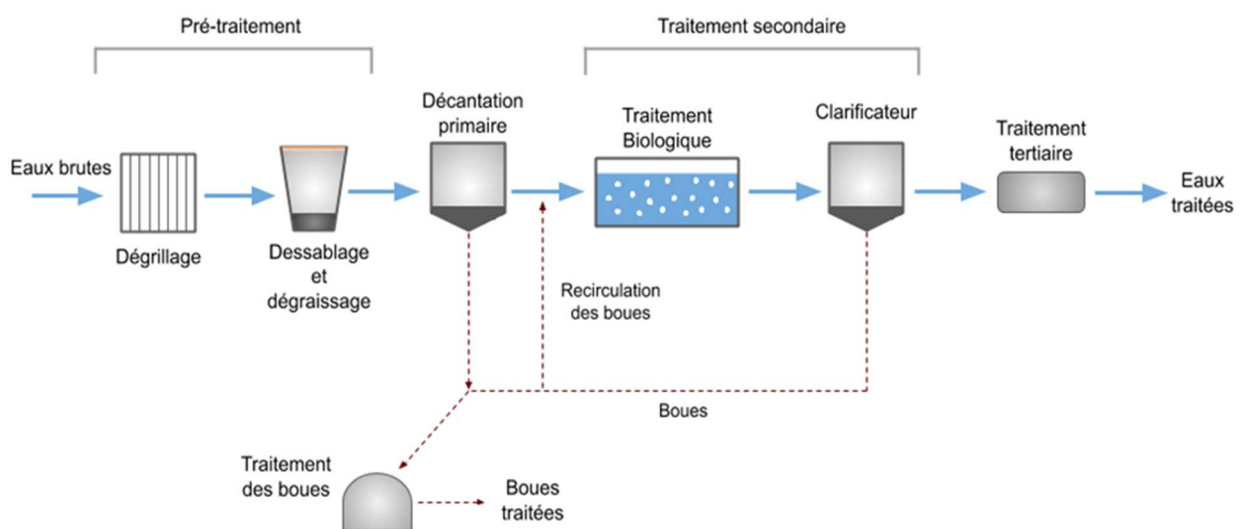


Figure 25 : Schéma d'une filière de traitement des eaux usées urbaines.

Le traitement des eaux usées génère des sous-produits solides, les boues, pour lesquels il est nécessaire de disposer d'une fin de vie acceptable pour l'Environnement. En France, près de 1 million

de tonnes (MS) de boues a été produit en 2016 (Ministère chargé de l'écologie, direction de l'eau et la biodiversité 2018). En 2016, la répartition entre les différents exutoires était la suivante :

- Epannage agricole comme amendement organique (44% des boues) ;
- Production de compost utilisé comme amendement organique (31%) ;
- Incinération (17%) ;
- Valorisation industrielle (1%) ;
- Mise en décharge (1%).

Ces boues sont donc principalement destinées à l'amendement organique des terres agricoles, soit en y étant directement épannées, soit *via* la production de compost (co-compostage des boues en mélange avec d'autres déchets organique, type déchets verts).

3.2.3.1 Les opérations de prétraitements

La première étape du procédé de traitement des eaux usées consiste en une série d'opérations de prétraitements des eaux usées brutes telles que le dégrillage, le dessablage et le dégraissage. Ces opérations unitaires permettent d'éliminer les particules grossières telles que le bois, les cailloux, le sable, les résidus alimentaires ou hygiéniques et les graisses (Enfrin et al. 2019b). Ils permettent de protéger les équipements aval et d'améliorer les performances des procédés de traitements primaires et secondaires en éliminant les fractions grossières présentes dans les eaux usées brutes.

Dans l'opération de dégrillage, les eaux usées brutes traversent des grilles généralement métalliques. Ces dégrilleurs assurent la séparation des particules grossières, afin de réduire le risque de colmatage des ouvrages en aval et les dommages qui peuvent être causés par les objets de grande taille. Cette opération permet d'éliminer les déchets volumineux tels que les macro-déchets plastiques, les textiles, les branches et les feuilles, ainsi que d'autres produits d'hygiène personnelle (protections périodiques, préservatifs, coton-tiges, etc. ...).

L'efficacité des dégrilleurs dépend principalement de l'écartement entre les barreaux ou des mailles. Ils sont généralement classés ainsi : un dégrillage grossier (mailles > 50 mm), un dégrillage moyen (mailles comprises entre 10 et 50 mm), un dégrillage fin (mailles comprises entre 3 et 10 mm) et un tamisage (mailles < 3 mm) (Le Hyaric 2009). Le choix de la maille dépend de la filière de traitement aval. Pour un procédé sensible au colmatage, un dégrilleur fin ou un tamis est privilégié.

L'étape de dessablage est conçue pour éliminer par décantation les particules de grande taille (> 200 μm) et de densité élevée tels que les sables, les graviers (densité : 1,5 g/cm^3), les cendres (densité : 5 g/cm^3) et tout autre particule de densités similaires. Sous l'effet de la gravité, les particules les plus lourdes sédimentent au fond du dessaleur et sont raclées.

Pour des ERU, le dégraissage est également indispensable. Le dégraissage utilise les propriétés hydrophobes et de flottation naturelle des graisses. Plus légères que l'eau et non miscibles, les graisses remontent à la surface où elles sont recueillies sous forme d'écume par un pont racléur.

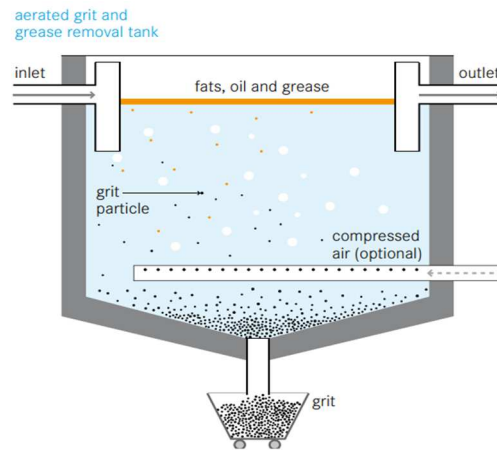


Figure 26 : Schématisation d'un bassin de dessablage et dégraissage (Tilley et al. 2016).

Le dessablage et le dégraissage sont souvent réalisés au sein d'une même unité de traitement. Plusieurs types de procédés sont utilisés pour le dessablage/dégraissage. De forme circulaire ou rectangulaire, ces ouvrages sont équipés d'un aérateur fine bulle pour optimiser la flottation (cf. Figure 26). L'aération assure une turbulence qui favorise la séparation de la matière organique agglutinée aux particules plus denses.

3.2.3.2 Le traitement primaire

Le traitement primaire, le plus souvent un décanteur primaire, consiste à éliminer le maximum de matières en suspensions (MES) afin d'alléger la charge organique et inorganique entrant dans le traitement secondaire. La Figure 27 présente le schéma général d'un décanteur primaire. Sous l'action de la gravité, les particules de MES plus denses décantent au pied de l'ouvrage alors que les plus légères flottent à la surface. Les solides décantés sont retirés sous forme de boues – boues primaires - alors que les solides flottants sont retirés sous forme d'écume. Le taux d'élimination des MES sur le traitement primaire se situe entre 50 à 80 % de la charge entrante (Michelbach et Wöhrle 1994).

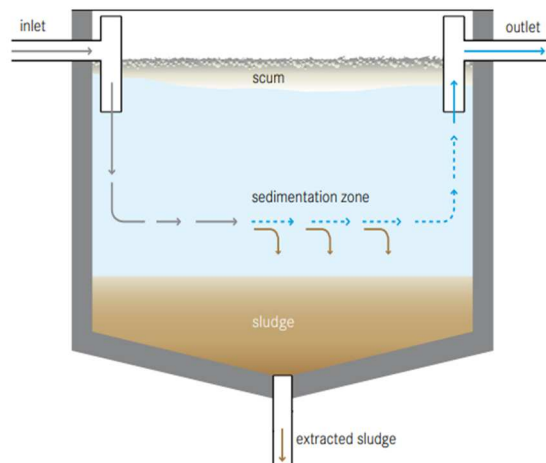


Figure 27 : Schématisation d'un décanteur primaire circulaire (Tilley et al. 2016).

La séparation des particules de MES est fonction de leurs caractéristiques de décantation et de la géométrie de l'ouvrage. Dans un fluide, les particules sont soumises à différentes forces qui favorisent, ou non, leur sédimentation : gravité, poussée d'Archimède et trainée (frottement). Selon l'équilibre de ces forces, une particule va flotter ou décanter avec une vitesse spécifique. La vitesse de chute des particules va dépendre principalement de leur densité, forme, taille mais également des propriétés du fluide dans laquelle elles se trouvent. La loi de Stokes permet de modéliser la vitesse de chute des particules de forme sphérique pour des régimes laminaires.

Les eaux contiennent des particules en suspension décantables qui sont, soit de grande taille (généralement $> 50\mu\text{m}$) et de faible densité (de 1,1 à $1,5\text{ g/cm}^3$), soit de petite taille mais de densité élevée ($1,5\text{ kg/L}$ ou g/cm^3). Le décanteur primaire assure, sans additif, l'élimination par sédimentation de ces matières (Tilley et al. 2016). Cependant, les eaux usées contiennent également des matières colloïdales correspondant à des particules de 1 nm à plusieurs μm et qui ont la particularité d'avoir des vitesses de chute très faibles voir nulles ce qui complexifie leur élimination par décantation. L'élimination de ces matières colloïdales en suspension est favorisée par l'ajout de produits chimiques, coagulants et floculants. Les colloïdes sont chargées électro-négativement et se repoussent mutuellement (répulsions inter-colloïdales). L'ajout de coagulant lors de la décantation primaire consiste à ajouter une espèce chimique (sels métalliques) chargée positivement afin de neutraliser ces répulsions. Ainsi, les particules colloïdales peuvent se rejoindre. L'ajout ultérieur de floculant provoque l'agglomération des colloïdes sur un polymère. L'amas de particules est appelé floc, sa masse est alors suffisante pour décanter. Les floculants sont généralement des molécules polymères comme le polyamine, polyDADMAC, tanins, etc. ...

3.2.3.3 *Le traitement secondaire*

Le traitement secondaire a pour objectif de dégrader les matières organiques dissoutes (DCO soluble) et certains éléments, azote et phosphore, par voie biologique. Ce traitement est généralement réalisé en deux étapes : un réacteur biologique qui biodégrade les polluants organiques et produit des boues secondaires, et un décanteur de clarification qui assure la séparation eaux traitées - boues (*cf.* Figure 28). Parmi les procédés biologiques les plus répandus on distingue :

- Les procédés biologiques à cultures libres par boues activées. Ceci représente plus de 80% de la capacité de traitement des STEU françaises des grandes collectivités ;
- Les procédés biologiques à cultures fixées ou mixtes tels que les biofiltres ou le procédé MBBR.

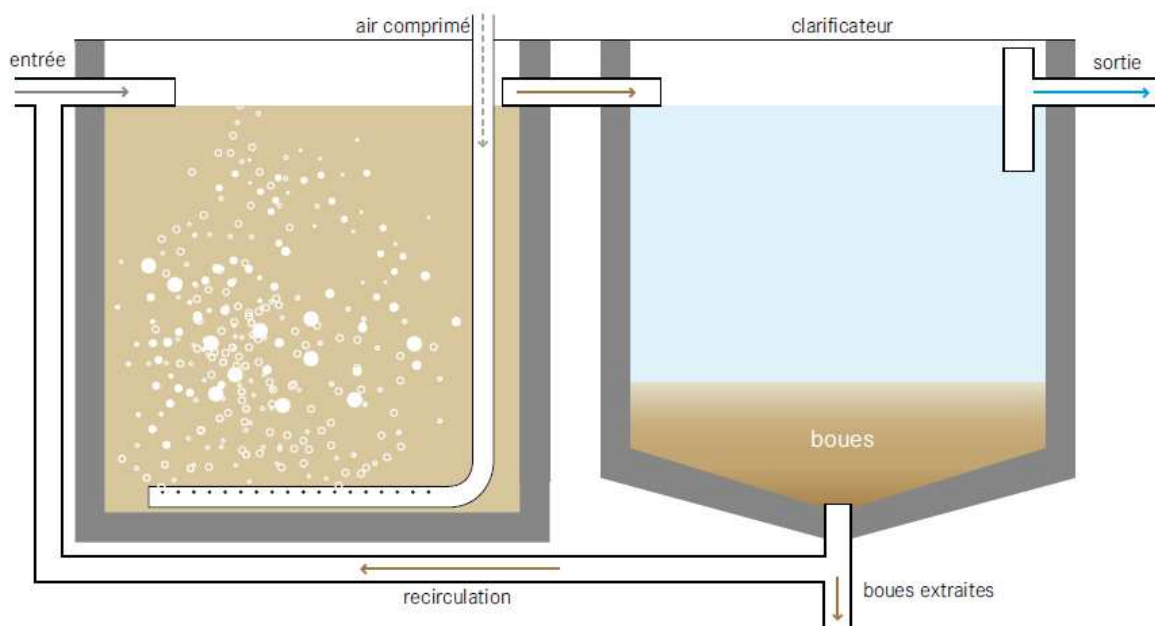


Figure 28 : Schéma d'un système à boues activées (Tilley et al. 2016).

Dans un réacteur à boue activée, les micro-organismes sous forme de floc dégradent les polluants en condition aérobie, anoxie ou anaérobie. Le mélange boues et eau est parfaitement agité et forme une liqueur mixte. Les boues sont séparées dans le bassin de décantation secondaire (le clarificateur) dont une partie est recirculée en amont du réacteur biologique. Une partie des boues est extraite afin de maintenir un taux de MES stable dans ce réacteur.

Les procédés à biofilm, du type biofiltre, utilisent des biofilms constitués de micro-organismes qui se développent sur un support fixe. Les eaux usées traversent le support colonisé par le biofilm. La charge organique dissoute et les nutriments des eaux usées diffusent dans les couches de biofilm afin d'être consommés par les micro-organismes pour leur croissance.

Parmi les technologies de séparation eau/boues disponibles autre que le clarificateur, nous citerons également le bioréacteur à membrane (MBR). Dans ce type de système l'effluent traité par voie biologique passe à travers une membrane de microfiltration (taille de pore de 0,1 à 50 μm) ou d'ultrafiltration (taille de pore de 0,001 à 0,1 μm) (Metcalf & Eddy 2003).

Dans les procédés biologiques, les matières organiques et les micro-organismes interagissent entre eux par différentes voies (Henze et al. 2000; Modin et al. 2016), ces voies sont présentées dans la Figure 29.

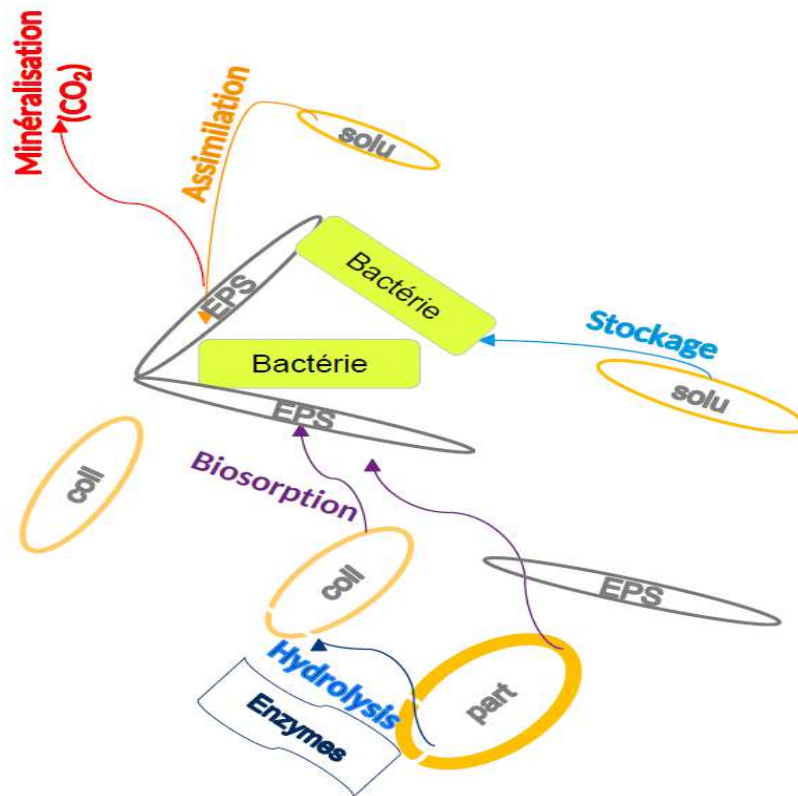
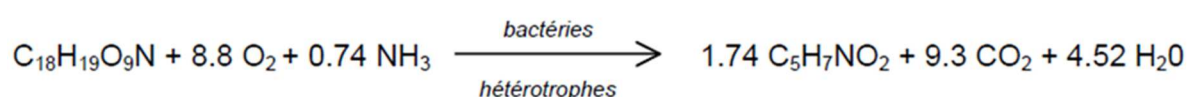


Figure 29 : Interactions entre matière organique et bactéries.

- **Assimilation et oxydation biologique** : une partie de la DCO soluble et des nutriments sont assimilés pour la croissance microbienne par différentes voies de métabolisation ;
- **Stockage** : les bactéries consomment la DCO et stockent sous forme de polymères non solubles (glycogène, Polyhydroxyalkanoate, lipides, ...) ;
- **Biosorption** : il s'agit de l'adhésion entre les floccs et les composés organiques. Le modèle communément utilisé et développé par l'IWA (<https://iwa-network.org/>) pour les boues activées part du principe que la DCO lentement biodégradable (particulaire et colloïdale) est adsorbée instantanément sur les floccs par l'intermédiaire des polymères extracellulaires (EPS) (Henze et al. 2000).

Les EPS sont à l'interface entre les matières organiques et la biomasse vivante. Ces EPS, généralement hydrophobes, proviennent des sécrétions, pertes ou lyses cellulaires et entourent les floccs et les bactéries. Ils jouent un rôle protecteur pour les bactéries mais aussi de transport et de capture des substances et matières organiques.

Les bactéries dégradant les matières organiques sont organo-hétérotrophes. Pour se multiplier elles utilisent une source de carbone organique (substrat). Elles utilisent également ce carbone comme source d'énergie (respiration). La réaction de bio-oxydation de la matière organique ($C_{18}H_{19}O_9N$) s'écrit de façon générale comme suit (Henze et al. 2000) :



La stœchiométrie de réaction de croissance et de respiration est définie par la connaissance de l'évolution de plusieurs composés au cours du temps (vitesses (ou taux) de réaction).

3.2.3.4 *Traitement tertiaire*

Le traitement tertiaire est envisagé en cas de normes de rejets plus drastiques dans les zones sensibles notamment ou pour des effluents particuliers (effluents industriels). Une très grande diversité de procédés de traitement existe répondant chacun à des objectifs spécifiques de rejets. Par exemple, pour éliminer les agents pathogènes, les MES résiduels et/ou la DCO, les procédés de filtration tertiaire et de désinfection sont utilisés.

Plusieurs traitements tertiaires utilisent le principe de la filtration pour extraire les solides en suspension et les matières organiques. Les procédés les plus courants sont la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration, l'osmose inverse et la filtration sur support granulaire (comme par exemple le sable). Le charbon actif peut également être utilisé comme un milieu filtrant. Il peut éliminer une variété de composés organiques et inorganiques par adsorption. À la fin du traitement, les eaux usées peuvent également contenir des éléments métalliques et des micropolluants. Un traitement tertiaire avec du charbon actif en grains ou en poudre permet de les piéger dans sa structure microporeuse par adsorption physique.

Dans certains cas, comme pour un rejet en zones sensibles, l'élimination de la pollution azotée et phosphorée est essentielle. Le traitement tertiaire de l'azote consiste en une étape de nitrification et/ou de dénitrification après le traitement secondaire. Ce traitement est effectué par une voie biologique. Pour le traitement tertiaire du phosphore, ce traitement peut être biologique, en anaérobie strict, ou physico-chimique par addition de chlorure ferrique et formation d'un précipité (par exemple Struvite).

Parmi les différents traitements tertiaires, les procédés d'oxydations avancées (AOP) ont trouvé une large application dans le traitement des effluents industriels ou domestique de diverses origines (Ribeiro et al. 2015). Avec le charbon actif, ce type de traitement tertiaire est souvent l'ultime solution de traitement pour la dégradation des micropolluants organiques, des composés réfractaires ou la neutralisation des odeurs. Les AOP sont des procédés physico-chimiques qui génèrent des espèces très réactives avec ou sans catalyseur et qui convertissent les polluants organiques en dioxyde de carbone et en eau. Les espèces chimiques actives produites sont l'ozone, le peroxyde d'hydrogène, les radicaux hydroxydes et autres. Les AOP sont classées selon deux catégories, les procédés non photochimiques : O_3 avec $pH > 8$, O_3/H_2O_2 , O_3 /ultrason, O_3 /Charbon Actif, US, Irradiation par faisceau d'électron, H_2O_2/Fe^{2+} (fenton) ; et les procédés photochimiques : H_2O_2/UV , $H_2O_2/O_3/UV$, O_3/UV , $TiO_2/h\nu/O_2$, $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$. Toutefois, les AOP peuvent conduire à la formation de sous-produits moléculaires nocifs.

3.2.3.5 *Traitement et valorisation des boues d'épuration*

Les boues sont produites lors de la décantation primaire (boues primaires) ou du traitement biologique secondaire (boues secondaires). En Europe, la production de boues d'épuration devrait passer de 11,5 millions de tonnes (en MS) en 2010 à 13 millions de tonnes en 2020 (Palfrey 2010).

Les principales voies de valorisation sont l'incinération, la mise en décharge, l'épandage et le compostage, en proportion variable d'un pays à un autre (Bianchini et al. 2016). Par exemple,

l'incinération représente 90% en Belgique, 50% en Allemagne, alors que la réutilisation en agriculture atteint 50% au Danemark, 25% en Suède (Kelessidis et Stasinakis 2012; Malmborg et Magnér 2015). Kelessidis and Stasinakis (2012) reportent que 53% des boues des 27 pays de l'UE sont réutilisés en agriculture directement ou après compostage et, en Union Européenne, près de 5 millions de tonnes de boues sèches sont valorisés dans l'agriculture chaque année (Willén et al. 2016). En France, 73% des boues de station d'épuration sont épandus, dont 31% après compostage (ADEME 2018a). Les sols agricoles représentent donc la destination finale la plus importante en Europe.

Hormis le compostage, nous distinguons également la digestion anaérobie comme traitement émergent des boues de STEU. La méthanisation est utilisée à des fins de récupération d'énergie, de réduction de volume et de stabilisation des boues. Au cours de la digestion, les micro-organismes anaérobies convertissent le carbone organique présent dans les boues en biogaz, ce qui réduit le volume des boues et produit *in fine* un digestat constitué de matière organique stabilisée. Le digestat est ensuite, incinéré ou épandu sur les sols agricoles.

3.3 CARACTERISTIQUES ET OCCURRENCE DES MICRO-PARTICULES ORGANIQUES SYNTHETIQUES DANS LE CYCLE DE L'EAU EN ZONE URBAINE

Les particules de MPS constituent un groupe hétérogène de particules synthétiques dont la composition chimique, la taille, la forme et la couleur varient considérablement. Leur identification et leur classification dans les eaux nécessitent une étude précise des différents profils de particules. Dans ce chapitre, nous réalisons une synthèse des données disponibles sur les caractéristiques et occurrences des MPS observées dans les eaux urbaines.

3.3.1 Caractéristiques et occurrence dans les retombées atmosphériques

Une des sources notables des MPS dans l'environnement est le résultat des retombées atmosphériques humides ou sèches, dues aux différentes conditions météorologiques et aux activités humaines. Dans des zones urbaines comme Paris (France) ou Dongguan (Chine) des microplastiques ont depuis longtemps été retrouvés dans l'air (Allen et al. 2019).

En Chine notamment, une identification visuelle a montré que les fibres étaient particulièrement présentes dans les retombées atmosphériques de la région de Dongguan. Tous les échantillons présentaient des MPS et l'identification des fibres a permis de montrer qu'ils étaient composés de polyéthylène (14%), de polypropylène (9%), de polystyrène (4%). Il est cependant soulevé que la quantité de fibre est souvent surestimée visuellement, elles peuvent aussi et surtout se composer de cellulose (73%), à savoir des fibres naturelles et non synthétiques (Cai et al. 2017).

Des MPS sont retrouvées même dans des zones reculées, peu peuplées, loin de zones urbaines et sans activité industrielle. Pendant 5 mois, des échantillons de dépôts atmosphériques ont été collectés dans les montagnes des Pyrénées (France). Ces échantillons ont permis d'identifier si des MPS étaient présents dans les retombées atmosphériques. Dans chaque échantillon, des MPS ont bien été retrouvés, avec une moyenne de 365 ± 69 MPS/m²/jour. Leur quantité est du même ordre de grandeur que celle des échantillons récoltés à Paris (France) ou Dongguan (Chine) (Allen et al. 2019). Dans les Pyrénées, les plastiques prédominants sont le polystyrène (PS) sous forme de fragment et le polyéthylène (PE). La majorité des fragments a une taille inférieure à 50 µm. Les fibres se classent à 47% entre 200 µm et 700 µm et à 30% entre 50 µm et 200 µm. Le nombre de particules augmente avec la diminution de leur taille (Allen et al. 2019) (Figure 30).

Malgré leur densité plus élevée que celle de l'air, avec 0,96-1,1 g/cm³ pour le polystyrène, 0,92-0,97 g/cm³ pour le polyéthylène et 0,9-0,91 g/cm³ pour le polypropylène, les MPS semblent être transportés par l'air. Il existe effectivement une corrélation entre le nombre d'événements pluvieux, neigeux mais surtout venteux (vitesse et mouvement du vent) et la quantité de MPS retrouvée dans les échantillons. Ce n'est pas la durée des événements mais plutôt leur occurrence et leur intensité qui influent sur la quantité de MPS retrouvée dans les échantillons (Allen et al. 2019). Chaque site présente des quantités et des types de MPS différents, mais il ne semble pas y avoir de corrélation entre le type de MPS transporté par le vent et le type d'événement météorologique (Allen et al. 2019).

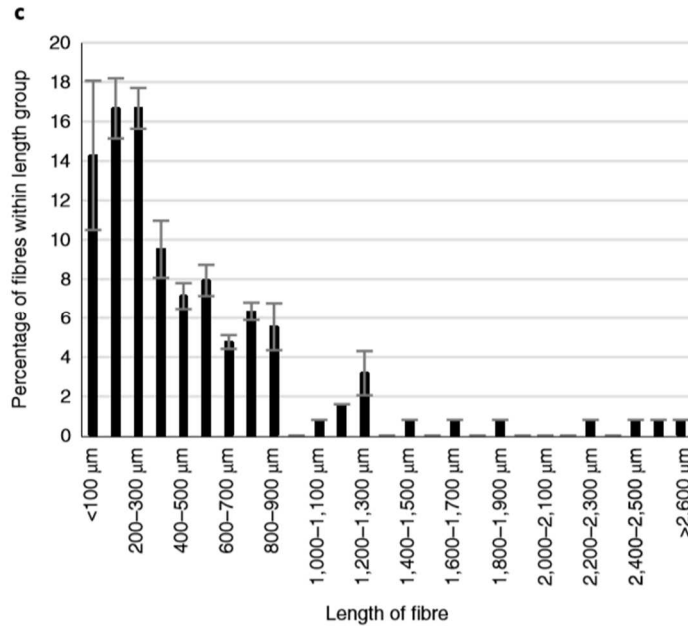


Figure 30 : Pourcentage de fibres selon leur taille (Allen et al. 2019).

A Shanghai, les micro-plastiques retrouvés dans les retombées atmosphériques se présentent le plus souvent sous forme de fibres et se composent principalement de poly-téréphtalate d'éthylène (PET) (51%), de poly-époxyde (19%), de polypropylène (12%) et de résine d'alkyde (8%). Plus de détails concernant leurs caractéristiques sont donnés dans la Figure 31 (Liu et al. 2019).

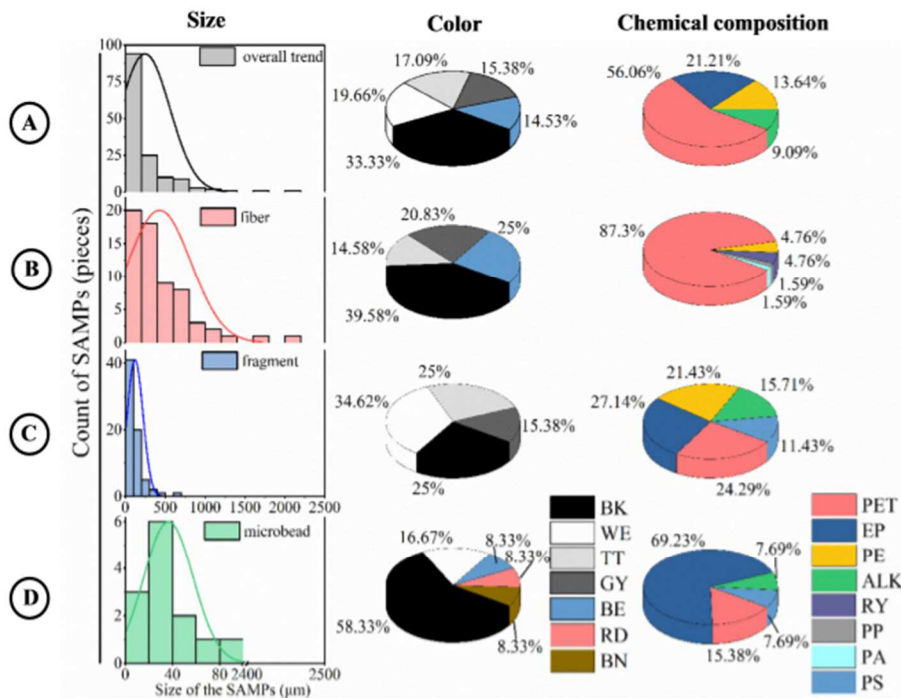


Fig. 4. Size, color, and chemical composition of the SAMPs in this study. In the figure, A illustrates the size, color, and chemical composition of the total SAMPs. B, C, and D depict the size, color, and chemical composition of the fiber-, fragment-, and microbead-shaped SAMPs. BK, WE, TT, GY, BE, RD, and BN are the percentages of black, white, transparent, gray, blue, red, and brown SAMPs, respectively. PET: polyethylene terephthalate; EP: epoxy resin; PE: polyethylene; ALK: alkyd resin; RY: rayon; PP: polypropylene; PA: polyamide; PS: polystyrene. Only the top 4 in terms of quantity of color and chemical composition were included. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Figure 31 : Caractérisation des micro-plastiques dans les retombées atmosphériques de Shanghai (Liu et al. 2019).

3.3.2 Source et occurrence dans les eaux de ruissellement pluvial et les ouvrages de gestion associés

La majorité des travaux fait état de données dans le ruissellement issu des chaussées urbaines (en lien avec le trafic en milieu urbain) (Piñon-Colin et al. 2020; Järlskog et al. 2021). L'occupation des sols détermine surtout la forme des MPS, mais pas leurs concentrations (He et al., 2020). Hitchcock (2020) indique que les concentrations en MPS dans les milieux récepteurs sont 40 fois supérieures en temps de pluie comparées à celles observées à d'autres moments. Le ruissellement pluvial est donc une source majeure de MPS véhiculées vers les milieux récepteurs. Une relation statistiquement significative entre la concentration en MPS et le débit total déversé en temps de pluie (débit total apporté par le bassin versant urbain dont une part importante via les déversoirs d'orage) a été établie par Wagner et al., 2019. Les rejets urbains par temps de pluie au sens large sont la principale source d'apport des MPS au milieu marin (Bollmann et al. 2019b).

Liu et al. (2019a) ont investigué sept bassins de retenue en eau collectant les eaux de ruissellement drainés par des bassins versants différents (résidentiel, présence de commerce ou industriel). Les tailles des MPS échantillonnés dans la phase aqueuse (eaux superficielles de ces bassins) étaient comprises entre 10 μm et 2 mm. Les dénombrements obtenus étaient compris entre 490 et 22 894 MPS/ m^3 , soit des concentrations allant de 85 à 1143 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Les eaux de ruissellement transférées à travers les bassins versants industriels et munis de commerces sont celles qui apportent le plus de MPS. Les polymères majoritairement identifiés étaient PVC, PS, PP, PE et polyester.

Les études portant sur le transfert de MPS issues de l'abrasion de pneumatiques vers les eaux de surface sont encore peu nombreuses (Leads et Weinstein 2019b; Ziajahromi et al. 2020b). Elles sont supposées être transportées sous l'effet du lessivage des voies routières vers les ouvrages de gestions des eaux de ruissellement (Vogelsang 2019), comme c'est le cas observé pour d'autres micro-particules plastiques (Sutton et al. 2016; Horton et al. 2017a; Kole et al. 2017; Olesen, Stephansen, Alst, et al. 2019).

Les travaux de Ziajahromi et al. (2020) ont permis d'identifier et quantifier des micro-particules de pneumatiques, caoutchouc synthétique + noir de carbone, dans un filtre planté, phase liquide et sédiments. De $0,9 \pm 0,3$ et $4,0 \pm 2,4$ particules MPS en moyenne / L ont été détectées dans la phase aqueuse dans les échantillons d'entrée et de sortie, respectivement. Les sédiments contenaient en moyenne 595 ± 120 et 320 ± 42 particules MPS / kg de sédiments secs dans les sédiments d'entrée et de sortie, respectivement. Entre 15 et 38% des MPS dans les sédiments ont été identifiés par FTIR comme des particules constituées de caoutchouc synthétique et de carbone dérivées de pneus de voiture. Les sédiments sont donc le lieu de fixation et d'accumulation prédominant des MPS.

3.3.3 Caractéristiques et occurrence dans les eaux résiduaires urbaines (ERU)

La charge de MPS dans les eaux usées à l'entrée de STEU a été mesurée en entrée de plusieurs STEU sur différents continents. Le Tableau 15 en annexe 3 présente les concentrations observées dans les stations, données issues de plusieurs études disponibles (Conley et al. 2019; Edo et al. 2020; Lares et al. 2018a; Magnusson et Norén 2014; Murphy et al. 2016b; Sun et al. 2019b).

A travers 31 stations dans plus de 8 pays différents, la concentration en particules de MP en entrée de station varie de 1 à 18 285 MP/L. Conley et al. (2019) ont suivi pendant 1 an les concentrations en

MP dans les effluents bruts de 3 stations de caroline du Sud (cf. Figure 32). Leurs résultats montrent une quantité très importante de particules produites par habitant et par jour, $83\,500 \pm 29\,200$ MP/hab./j. Ils observent également que cette concentration est variable : la concentration en MP en entrée de STEU peut varier d'un facteur 2,5 sur une année. Ces variations sur le long terme sont peu étudiées et encore mal comprises.

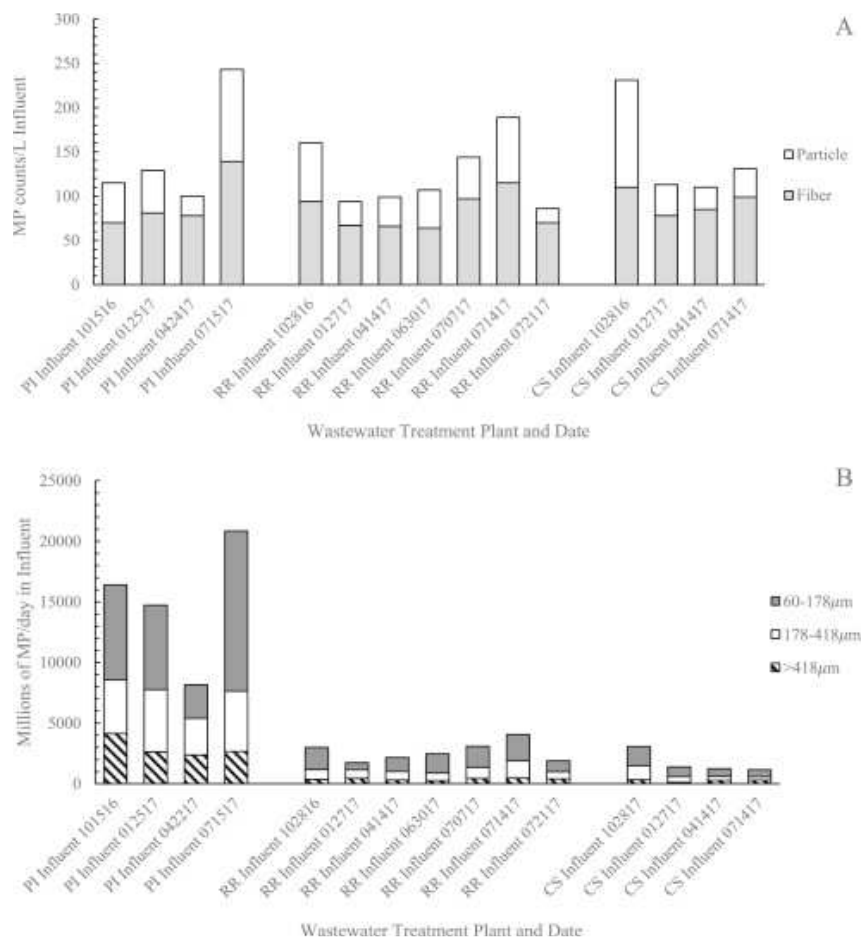


Figure 32 : Suivi des concentrations en MP des eaux usées brutes en entrée dans trois STEU de Caroline du Sud – USA (Conley et al. 2019).

La présence de particules de MP en entrée de STEU est variable d'une station à l'autre. Le cycle urbain de l'eau est un système complexe dans lequel de nombreux facteurs interagissent dans la production d'eau usée. Les activités domestiques, commerciales et industrielles impactent la qualité des eaux usées en entrée de STEU. Les MPS sont issus des produits de consommation ou mode de vie urbains courant. L'identification des sources de MPS dans les eaux usées se base le plus souvent sur des essais ex-situ ou une déduction par rapport au profil de particules de MP observé. Parmi les nombreuses sources identifiées, deux sources majeures sont fréquemment citées dans la littérature : le lavage (domestique et professionnel) des textiles synthétiques, et les produits de soins personnels. Ainsi, la démographie, le type d'activité commercial (saisonniers ou non) ou industriel, le taux d'urbanisation et le comportement des consommateurs sont autant de paramètres qui influencent la nature et la concentration en MPS dans les eaux usées brutes traitées dans la STEU.

De nombreuses études sur les eaux côtières, estuaires et rivières montrent que la densité de population est un facteur important influençant la concentration des particules de MP dans ces environnements (Browne et al. 2011b; Jenna R. Jambeck et al. 2015; L. C. M. Lebreton et al. 2017a;

Yonkos et al. 2014). En ce sens, Li et al. (2018) ont investigué la concentration en particules de MP des boues de 28 STEU dans différentes provinces de chine (cf. Figure 33).

B

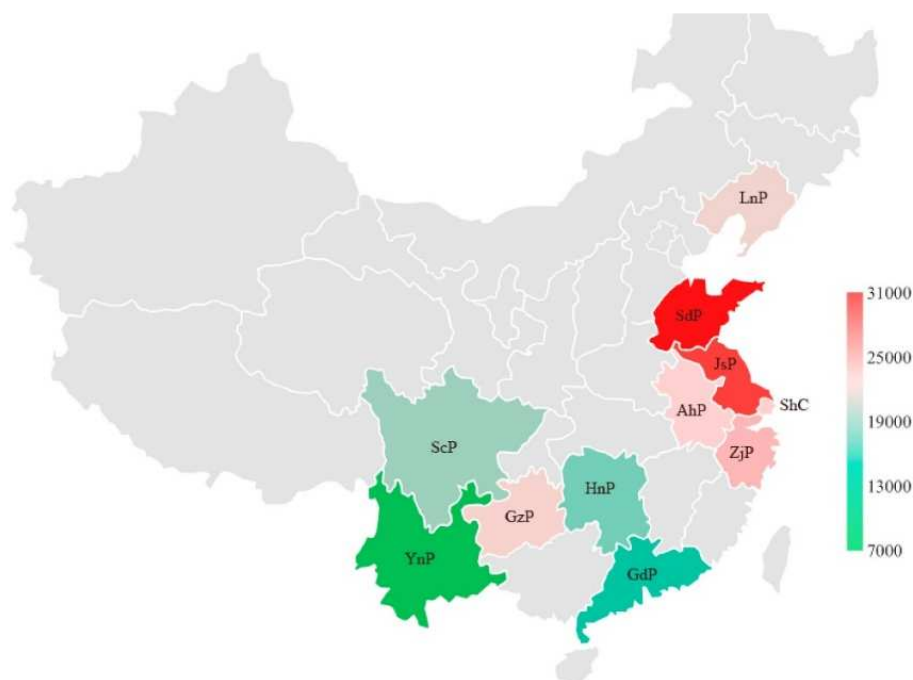


Figure 33 : Concentrations en MP observées dans les boues de 28 STEU en Chine (en MP/kg de boues sec) , Province : GdP, Guangdong Province; ScP, Sichuan Province; YnP, Yunnan Province; GzP, Guizhou Province; HnP, Hunan Province; AhP, Anhui Province; JsP, Jiangsu Province; ZjP, Zhejiang Province; ShC, Shanghai city; SdP, Shandong Province; LnP, Liaoning Province. Source : (X. Li et al. 2018a).

Leurs résultats montrent qu'une concentration élevée est observée dans les boues de STEU de l'est de la chine, plus peuplé. Une raison possible à cela est que, entre autres, une densité plus élevée amène un changement de mode de vie, plus urbain, favorisant la consommation de produits cosmétiques et des lavages plus fréquents (Carr et al. 2016a; Jambeck et al. 2015; Talvitie et al. 2015; Ziajahromi et al. 2016). *A contrario*, les zones moins denses sont souvent plus boisées favorisant des charges d'ERU moins importantes et une consommation moins élevée en plastique. Ces résultats montrent que l'urbanisation, la prospérité économique, et les forêts, comme indicateurs du développement urbain, sont des facteurs déterminant la distribution spatiale des particules MP dans les eaux de STEU.

3.3.4 Caractéristiques des micro- et nano-particules synthétiques présentes dans les STEU

3.3.4.1 *Nature des MPS*

Sun et al. (2019) ont recensé les MPS les plus fréquemment identifiées dans les eaux usées brutes en entrée de STEU à partir de l'analyse détaillée de la littérature. Des données collectées par ces auteurs ont été complétées, et sont présentées dans le Tableau 3. Les familles de polymères les plus fréquemment rencontrées dans les eaux brutes sont les polyesters (PES, 28%-89%), le polyéthylène (PE, 4%-51%), le polyéthylène téréphtalate (PET, 4%-35%) et le polyamide (PA, 3%-30%). Le PES, le PET et le PA sont largement utilisés dans les vêtements synthétiques, tandis que le PE est utilisé dans les produits de soins personnels, y compris les produits pour le corps et le visage, ainsi que les emballages alimentaires et les bouteilles d'eau (Cheung et Fok 2017; Lares et al. 2018a; H. Liu et al. 2019; Mintenig et al. 2017a; Ziajahromi et al. 2017b). L'acrylique (AC), l'alkyde, le polypropylène (PP), le polystyrène (PS), le polyuréthane (PU), l'alcool polyvinylique (PVA) et polymères d'acide lactique (PLA) ont également été observés dans les eaux usées.

D'un point de vue global, ces observations sont confortées par les type de polymères les plus courants dans notre vie quotidienne : PE, PP, PS, PVC et PET (Ray et Cooney 2012), même si leur proportion change en fonction des régions, des saisons et des modes de collecte.

La typologie des polymères de MPS dans les eaux usées est très variable d'une station à une autre. La diversité de particules de MPS dans les eaux usées dépend de nombreux facteurs, incluant le nombre d'habitants, le niveau d'urbanisation et les activités industrielles connectées au réseau. Ces facteurs sont spécifiques à chaque station ce qui rend la comparaison des études très difficile. Par exemple, 55% de PA est observé en entrée de la station de Wuhan en chine (Liu et al. 2019) alors que Mintenig et al. (2017) ont observé sur 12 stations allemandes une prédominance de PE. De même, Blair et al. (2019) sont les seuls à avoir détecté du polyvinyle stéarate (PVS) en quantité importante, ce dernier étant utilisé dans l'industrie plastique comme copolymère du PVC couramment utilisé pour la construction (Blair et al. 2019). Ces auteurs ont également mis en évidence une quantité importante de fibres PP dans l'effluent à l'entrée de stations Ecossaises. Ces fibres peuvent avoir de nombreuses sources : produits sanitaires, vêtements techniques, milieu médical et construction.

Tableau 3 : Polymères de MPS identifiés en entrée de STEU, densité et abondance relative.

Polymères	Abréviation	Densité*	Abondance relative**
Acrylique	AC	1,09 - 1,20	++
Alkyd	-	1,24 - 2,01	++
Polyethylene Terephthalate	PET	0,96 - 1,45	+++
Polyamide (Nylon)	PA	1,02 - 1,16	+++
Polyaryl éther	PAE	1,14	+
Famille des Polyesters (hors PET)	PES / PEST	1,24 - 2,3	+++
Polyéthylène	PE	0,89 - 0,98	+++
Polypropylène	PP	0,83 - 0,92	++
Polystyrène	PS	1,04 - 1,10	++
Polyuréthane	PU / PUR	1,2	++
Polyvinyle Fluoride	PVF	1,7	+
Polyvinyle Acétate	PVAC	1,19	+
Polyvinyle Chloride	PVC	1,16 - 1,58	+
Polytetrafluoroéthylène	PTFE	2,1 - 2,3	+
Styrène Acrylonitrile	SAN	1,08	+
Ethylene Vinyl Acétate	EVA	0,92 - 0,95	+
Polyvinyle Alcohol	PVAL	1,19 - 1,31	++
Acrylonitrile butadiene Styrene	ABS	1,04 - 1,06	+
Polyactide	PLA	1,21 - 1,43	++
Copolymère Vinyle-acétate-acrylique	-	1,22	+
Copolymère PE-PP	-	0,94	+
PolyPhthalimide	-	1,10	+
Polycarbonate	PC	1,20 - 1,22	+
Résine Terpène	-	0,98	+
Résine Plexar	-	0,92	+
Polyoxyméthylène	POM	1,41	+
Poly sulfone	PSU	1,24	+
Silicone	-	1,1 - 1,2	+
Polystyrène Acrylique	PS Acrylique		++
Polyvinyle Acrylate	PV Acrylate		+
Polyvinyle Ethylène	PVE		+
Poly(méthyle méthacrylate)	PMMA	1,12 - 1,17	+
Polyvinyle Stéarate	PVS	-	+

*Densité en $kg.L^{-1}$: (Chanda 2017; Duis et Coors 2016a; Hidalgo-Ruz et al. 2012b; Márta Simon, van Alst, et Vollertsen 2018a) ; **Abondance relative d'après les études de (Blair, Waldron, et Gauchotte-Lindsay 2019; Edo et al. 2020; Lares, Ncibi, Sillanpää, et al. 2018a; X. Li et al. 2018a; Mintenig, Int-Veen, Löder, et al. 2017a; Murphy et al. 2016c; Márta Simon, van Alst, et Vollertsen 2018a; Talvitie, Mikola, Setälä, et al. 2017a; Ziajahromi et al. 2017b)

3.3.4.2 Formes des MPS

Différentes formes de micro-plastiques ont été observées dans les eaux usées urbaines. Parmi celles-ci, les fibres sont les plus récurrentes et les plus présentes dans les eaux usées (Browne et al. 2011b; Ziajahromi et al. 2017b). D'autres formes sont également abondantes telles que les microbilles (ou granules), les fragments, les mousses et les films (Magnusson et Norén 2014; Mason et al. 2016a; Murphy et al. 2016c). Sun et al. (2019) ont synthétisé les différentes formes de MPS couramment identifiées dans les eaux usées de STEU dans différents pays (Figure 34). Avec la Figure 35, Talvitie et al. (2017) présentent une photo des résidus de micro-plastiques observées en STEU.

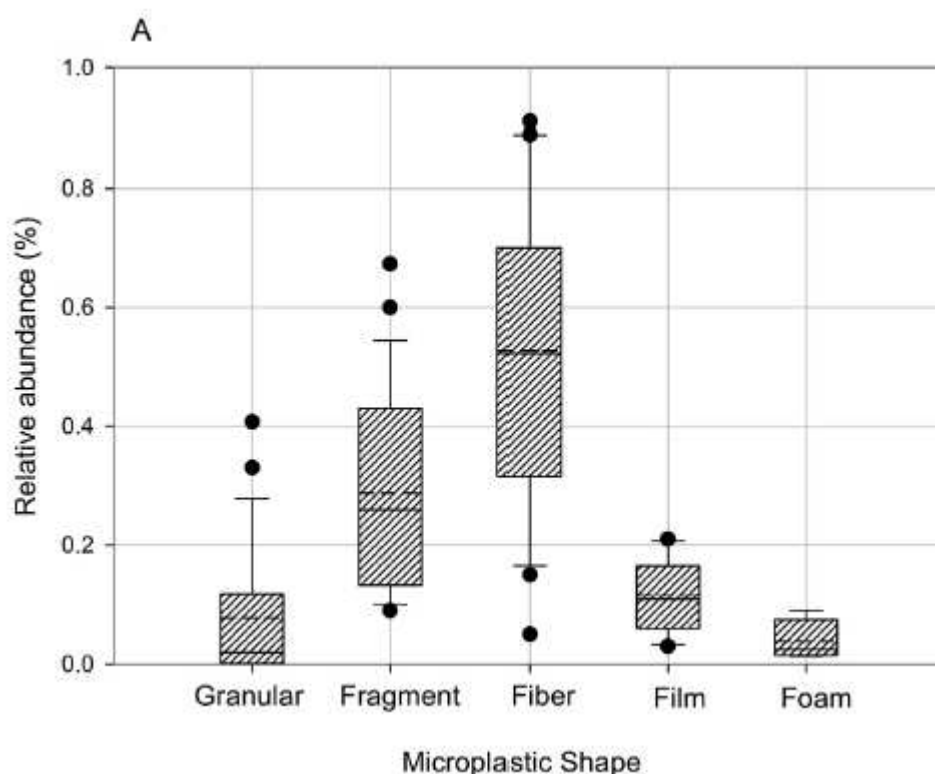


Figure 34 : Abondance relative des différentes formes de MPS dans les eaux usées. Les moyennes sont représentées par les traits en pointillés, les points noirs sont les valeurs aberrantes de la série. Basé sur les données de : Dyachenko et al 2017; Lares et al. 2018; Mason et al. 2016a; Michielssen et al. 2016; Murphy et al. 2016c; Talvitie et al. 2017; Ziajahromi et al. 2017b.

Les fibres représentent la proportion la plus élevée des MPS synthétiques observées dans les eaux usées. Cette observation corrobore l'hypothèse d'une source importante de MPS générées aux cours du lavage des vêtements (Browne et al. 2011b). En effet, Napper et Thompson (2016) estime qu'un cycle de lavage de 6 kg libère entre 138 000 à 728 000 fibres, en fonction du type de textile. Browne et al. (2011a) et De Falco et al. (2018b) estiment également qu'un cycle de lavage libère entre 19 000 à 106 000 fibres. Ainsi, en zone urbaine densifiée, la concentration en fibres est potentiellement plus élevée en raison de la fréquence du lavage domestique. La forte présence de microfibrilles pourrait également être attribuée à la difficulté de distinguer les fibres synthétiques des fibres naturelles. Blair et al. (2019) ont identifié une proportion importante de films et fibres de cellulose dans les eaux usées. Par conséquent, différencier efficacement les fibres est essentiel pour quantifier précisément les microfibrilles synthétiques.

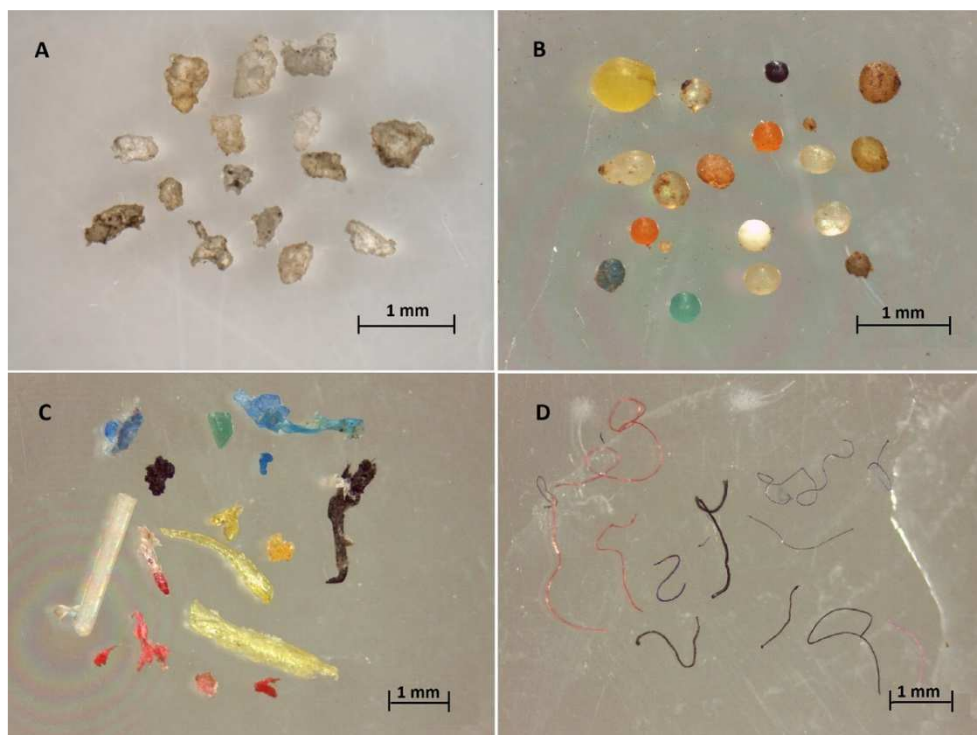


Figure 35 : MPS observées en STEU. A et B : MPS primaires telles que microbilles issues de produits cosmétiques. C et D : MPS secondaires telles que fragments et fibres issus de macro-déchets (Source : Talvitie et al., 2017).

Les fragments irréguliers sont également observés dans les eaux usées, avec un pourcentage moyen de 28,8% (Sun *et al.*, 2019). Cette catégorie fait souvent référence à des particules irrégulières ou détériorées. Dans les eaux usées, les fragments sont la forme la plus abondante après les fibres (Blair *et al.*, 2019; Magnusson et Norén 2014; Mason *et al.* 2016a; Sutton *et al.* 2016). Les fragments peuvent être issus d'une grande variété de sources. Ces MPS secondaires peuvent être le résultat de la fragmentation de produits en plastique tel que les déchets. De plus, les STEU ont également des équipements en plastique qui peuvent se fragmenter et peuvent être une source de fragments pendant le traitement (Blair *et al.* 2019).

Les microbilles font parties des MPS primaires (Figure 35) issues des produits cosmétiques (Cheung et Fok 2017). Elles sont fréquemment observées dans les eaux usées urbaines. Elles ont un diamètre compris entre 85 à 186 μm et sont principalement composées de PE ou LDPE. Les paillettes ont également été mises en évidence dans les eaux usées par Raju *et al.* (2020) même si peu d'études reportent ce type de microparticules. L'étude de Lusher *et al.* (2017) identifie également des paillettes dans les boues de STEU en Norvège. Les sources possibles de paillette sont les produits cosmétiques, l'industrie ou les produits de célébration et de décoration.

Notons que les termes utilisés pour catégoriser ces particules varient d'une étude à une autre (Hidalgo-Ruz *et al.* 2012b). Par exemple, les films (2 dimensions) sont distingués de la catégorie des fragments, alors que dans d'autres études ils sont inclus dans cette dernière catégorie. De même les mousses (fragments poreux) sont souvent incluses dans la catégorie des fragments. Ainsi, il est nécessaire d'unifier cette classification pour des comparaisons adéquates.

3.3.4.3 Taille des MPS dans les eaux usées

La méthode la plus utilisée pour la classification des tailles est basée sur la rétention des MPS sur tamis de différentes mailles. Les dimensions de 25 μm , 100 μm et 500 μm ont été les plus fréquemment utilisées pour la classification des tailles (Dris, Gasperi, et al. 2015a; Lares, Ncibi, Sillanpää, et al. 2018a; Mintenig, Int-Veen, Löder, et al. 2017a; Márta Simon, van Alst, et Vollertsen 2018a; Ziajahromi et al. 2017b).

Dans les eaux en entrée de STEU, le nombre de MPS de diamètre de plus de 500 μm pourrait atteindre plus de 70% (Dris *et al.*, 2015; Lares *et al.*, 2018). Dans l'effluent, plus de 90% des MPS seraient de diamètre inférieur à 500 μm et dans certains échantillons, environ 60% des MPS étaient inférieurs à 100 μm (Mintenig et al. 2017a; Raju et al. 2020; Simon et al. 2018a; Ziajahromi et al. 2017b).

La masse des MPS dans les eaux usées n'est généralement pas ou peu mesurée. La plupart des auteurs expriment les concentrations en nombre de particules par unité de volume d'effluent. Simon *et al.* (2018) ont quantifié la masse de MPS dans les eaux usées. Ils ont montré que, si les particules de polypropylène (PP) n'étaient pas les plus abondantes en termes de nombres de particules présentes, elles sont cependant les plus importantes en masse comme l'illustre la Figure 36. Cette figure présente de manière très visuelle la diversité des MPS observées dans les eaux usées de STEU. Cette diversité est significative du point de vue du type de polymères (> 12 unités) et de leur dimension. Les particules les plus petites (< 50 μm) se caractérisent par une très grande diversité de polymères.

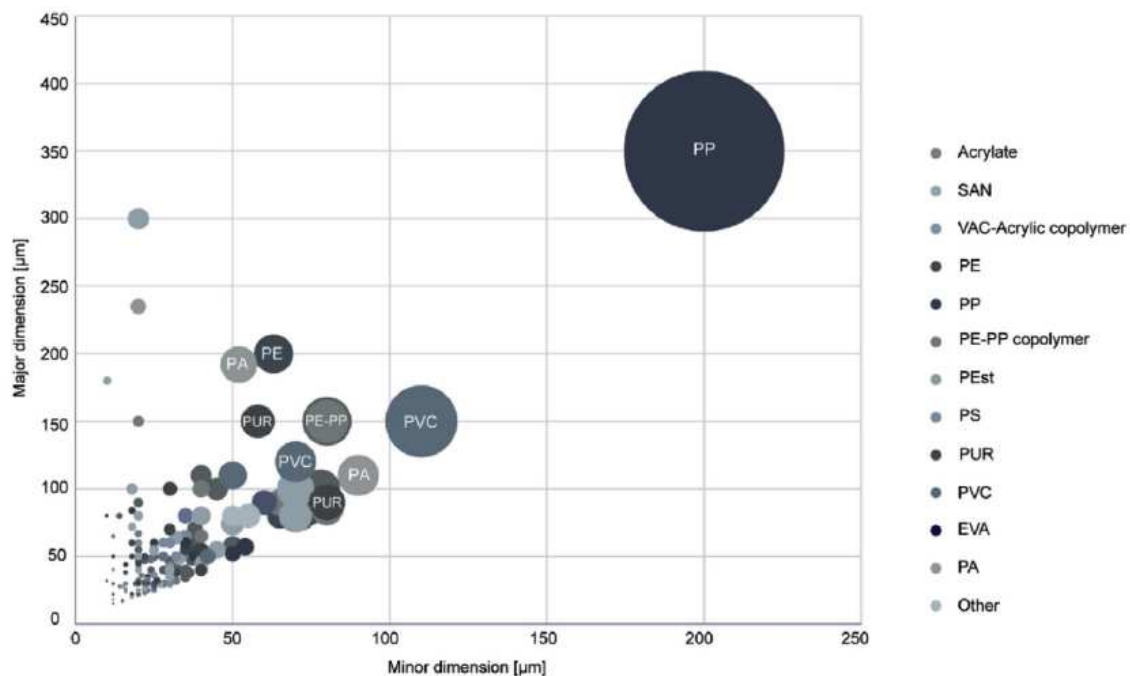


Figure 36 : Dimensions des particules de chaque type de polymères provenant des eaux usées brutes par rapport à leur dimension mineure. La taille des points de données représente la masse calculée des particules. Source : Simon et al., (2018).

3.3.5 Efficacité de rétention des particules synthétiques dans les ouvrages de gestion des eaux urbaines

Les ouvrages urbains de gestion des eaux sont destinés à la collecte et au transport des eaux urbaines avant leur rejet dans l'environnement. Ils sont souvent la dernière étape avant le rejet de polluants dans le milieu récepteur. Les MPS présentes dans ces eaux traversent ces ouvrages qui, même s'ils ne sont pas conçus directement pour cela, ont un impact sur la capture ou non des particules de MP avant rejet dans le milieu naturel. Dans ce chapitre nous nous intéressons à l'efficacité de traitement des MPS dans les ouvrages de gestion des eaux pluviales et des ERU.

3.3.5.1 *Ouvrage de gestion des eaux pluviales*

Très peu d'études ont été menées sur l'efficacité de traitement des ouvrages de gestion des eaux pluviales vis-à-vis des MPS. La seule étude répertoriée dans la littérature est celle menée par Olesen et al. (2019) sur les concentrations en MPS dans l'eau et les sédiments d'un bassin en eau autoroutier. Une première estimation a montré que l'efficacité de rétention des MPS était similaire à celle obtenue pour les polluants particulaires véhiculés par les eaux pluviales (entre 50 et 90 % d'après les résultats obtenus dans le cadre de l'OTHU).

3.3.5.2 *Ouvrage de gestion des eaux usées (STEU)*

Nous présentons dans un premier temps l'efficacité globale constatée des stations de traitement des eaux usées puis, dans un second temps, un état des connaissances sur l'efficacité des différentes étapes de traitement (primaire, secondaire et tertiaire).

La littérature scientifique permet de disposer de données sur les quantités de MPS entrant et sortant des STEU. Edo et al. (2020) et Sun et al. (2019) ont répertorié de nombreuses données sur les intrants et sortant de MPS sur différentes stations d'Europe, d'Amérique du nord et d'Asie. Le Tableau 15 en Annexe 3 synthétise les concentrations en particules de MPS dans les eaux traitées de plus de 70 stations à travers le monde. La concentration en MPS des effluents de STEU varie de 0 à 447 particules synthétiques par litre d'eau. Le taux d'élimination des MPS dans les eaux est calculé en tenant compte de la concentration mesurée en entrée et en sortie de STEU. Ce taux est en moyenne de 88% pour les STEU avec traitement secondaire et atteint 97% dans les STEU avec traitement tertiaire. Des auteurs reportent un taux d'élimination des particules de MPS entre 98 à 99% pour des particules d'une dizaine de μm (Gies et al. 2018a; Lares et al. 2018a; Murphy et al. 2016c; Ziajahromi et al. 2017b). D'autres auteurs reportent toutefois des taux d'élimination plus faibles (Liu et al. 2019; Talvitie et al. 2017a).

Ces variations de concentration dans les eaux traitées s'expliquent par plusieurs facteurs d'influence. L'hétérogénéité des méthodes de prélèvement rend difficile les comparaisons. Par exemple, une concentration plus élevée en MPS est constatée quand un seuil de coupure faible est utilisé (Leslie et al. 2017b; Simon et al. 2018a). Or ce seuil de coupure varie d'une étude à une autre. Ainsi, les différentes méthodes d'échantillonnage (point de mesure, gamme de seuil de coupure) compliquent les études comparatives. Mintening et al. (2017) présentent la quantité et la typologie de MPS observées dans les eaux traitées de 12 STEU de Basse-Saxe avec un seuil de coupure 500 μm (cf. Figure 37).

La Figure 37 confirme l'importance du choix de seuil de coupure sur la quantité et la diversité des MPS observées en sortie de STEU. Pour les particules de diamètre > 500 µm, 6 polymères différents sont observés, principalement PE, pour une décharge moyenne max de 100 Particules/m³ pour les 12 STEU étudiées. Sur les particules de diamètre < 500 µm, une diversité de plus de 12 polymères est observée représentant de 100 à 100 000 P/m³. Ces résultats alimentent l'hypothèse que les particules de MP les plus petites (e.g. < 500 µm) sont potentiellement plus abondantes dans les eaux traitées, hypothèse également proposée par d'autres équipes de recherche (Sun et al. 2019b; Ziajahromi, Neale, et Leusch 2016). De même, il est complexe de différencier les microparticules synthétiques et naturelles. Si l'on prend le cas des fibres de cellulose, leur forme et leurs tailles sont souvent identiques aux fibres de PE, ce qui peut biaiser l'analyse quantitative (Mason et al. 2016a; Talvitie et al. 2015). Une standardisation des méthodes de prélèvement est en ce sens nécessaire.

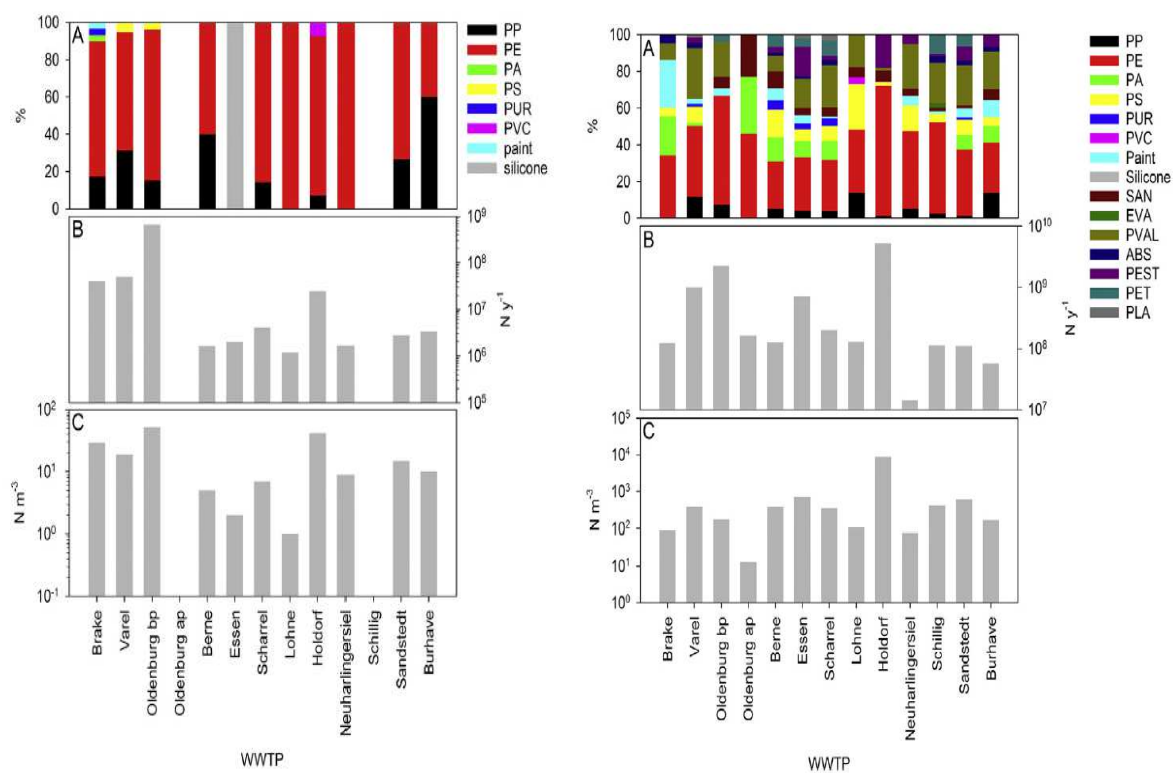


Figure 37 : Typologie et quantité des MP dans les eaux de sorties de 12 STEU de Basse-Saxe, Allemagne, (a) > 500 µm, (b) < 500 µm (Mintenig, Int-Veen, Löder, et al. 2017b).

La filière de traitement des eaux usées a également une forte influence sur l'efficacité d'élimination des particules de MP dans les eaux de sortie. Le design et les opérations de traitement sont des facteurs déterminant la qualité des eaux traitées. L'élimination des MPS n'est pas uniforme d'un traitement à un autre et il est nécessaire de s'intéresser à leur élimination au cours des différentes étapes de traitement des eaux usées. La Figure 38 de la page suivante présente le taux global d'élimination des particules de MP à différentes étapes de traitement grâce à la compilation de données de différentes études (Sun et al. 2019).

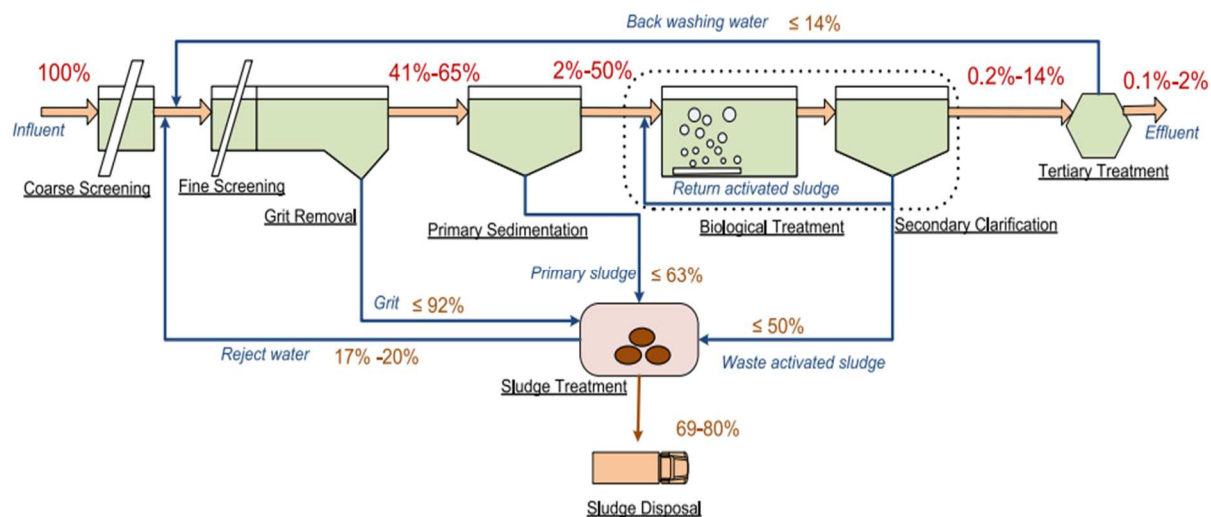


Figure 38 : Estimation de l'efficacité d'élimination des MPS dans les stations d'épuration par étape du traitement (Sun et al. 2019).

Le prétraitement et le traitement primaire réalisent l'abattement de MPS le plus important rapporté au flux entrant, de 50% à 98% du flux éliminé en sortie de ces étapes. Le traitement biologique participe également à l'élimination des MPS mais dans des proportions plus variables. Enfin, si seulement 0,1 à 2 % du flux entrant de MPS sont rejetés avec l'effluent, plus de 70% de ces MPS sont piégées dans les boues d'épuration (primaire et secondaire). Sans traitement, les boues sont ainsi le premier vecteur d'entrée des particules de MPS dans l'environnement par leur épandage dans les sols.

Des particules de MPS de tailles et de formes différentes ne sont pas éliminées de la même manière lors de leur passage dans la STEU. Talvitie et al. (2017) ont suivi l'élimination des micro-particules au cours des différentes étapes de traitement des eaux usées de la plus grande STEU de Finlande dans la région de Helsinki (800 000 EH). Le prétraitement inclut un dégrillage à 10 mm, une coagulation-floculation et une décantation primaire. Le traitement secondaire correspond à un traitement de boues activées et un clarificateur. Enfin, le traitement tertiaire inclut un biofiltre aéré pour la finition du traitement de l'azote. La Figure 39 de la page suivante présente les proportions de formes et de tailles de MPS observées à la sortie de chaque étape de traitement.

La STEU est capable d'éliminer les micro-particules de tailles les plus élevée (> 300 μm). Cependant, les effluents contiennent une proportion très importante (70%) de micro-particules de tailles comprises entre 20 et 100 μm . Ces résultats montrent que la STEU est moins performante dans l'élimination des micro-particules de petites tailles. Après le traitement tertiaire, les fractions 20-100 μm et 100-190 μm se sont avérées être les plus abondantes (Ziajahromi et al. 2017b). Concernant leurs formes, les effluents sont chargés majoritairement de microfibrilles et de fragments de petites tailles. Ces particules sédimentent mal ou/et traversent les étapes de filtration tertiaire dans le sens longitudinal. Pour expliquer ces différences de traitement il est nécessaire de s'intéresser à chaque compartiment de traitement et aux mécanismes qui influencent l'élimination et la capture des MPS dans les boues.

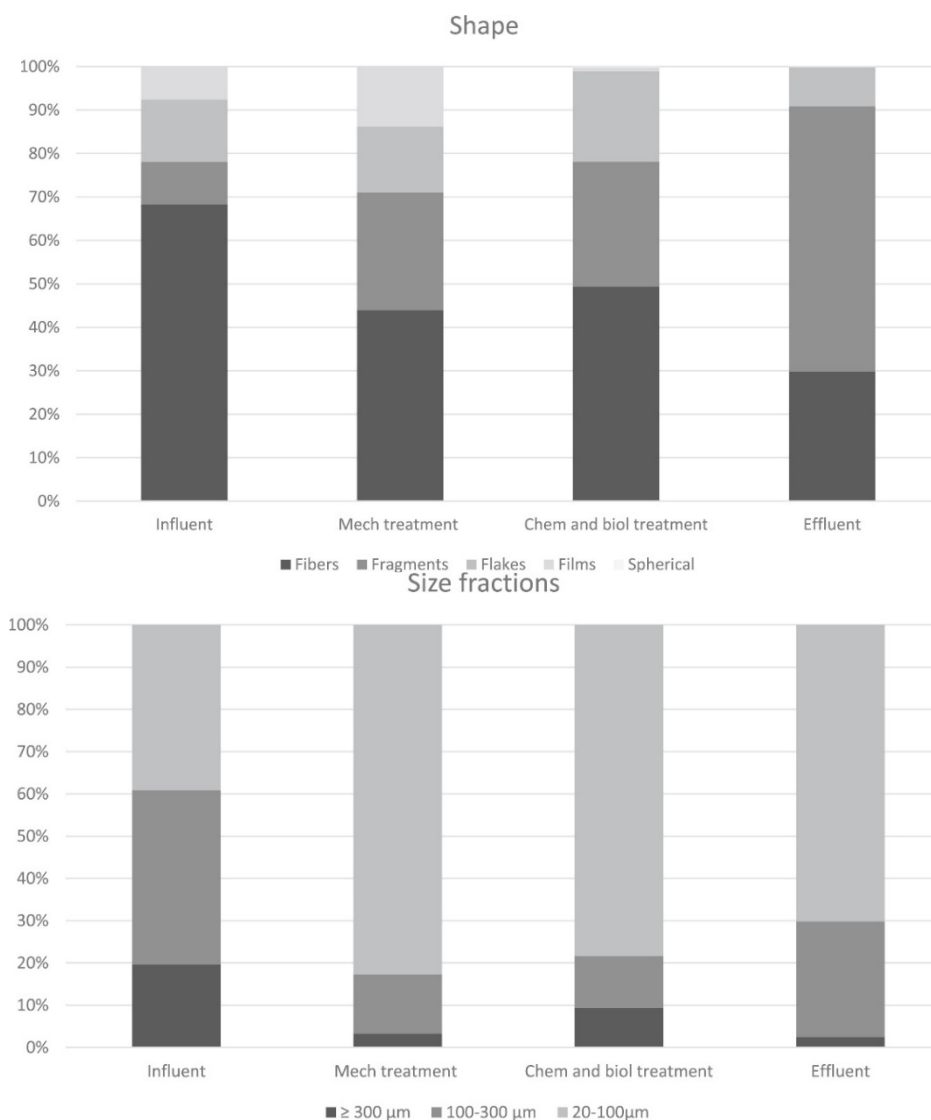


Figure 39 : Proportion de débris plastiques et organiques à différentes étapes du traitement. (a) formes (b) dimensions (Talvitie, et al. 2017a).

3.3.5.2.1 Prétraitement et traitement primaire

Le prétraitement des eaux usées brutes et le traitement primaire éliminent efficacement une majeure partie des MPS des eaux usées. Les études reportent entre 35 à 59% d'abattement de MPS en sortie de prétraitement et 50 à 98% en sortie du traitement primaire (Sun et al. 2019b).

L'élimination des MPS à ces étapes est effectuée par flottation puis écumage lors de l'étape de dégraissage, et par sédimentation lors de la décantation primaire. L'élimination de ces particules est donc influencée par leur taille, leur forme et leur densité (Carr et al. 2016a).

Le prétraitement a un impact conséquent sur la distribution des tailles de MPS, en favorisant particulièrement l'élimination des particules de plus grandes dimensions. Dris et al. (2015) ont observé que la quantité de particules les plus grosses (1000 μm - 5000 μm) diminue de 45% à 7% après traitement primaire. Concernant l'impact de la forme des particules, différentes études montrent que le traitement primaire élimine une grande partie des microfibrilles synthétiques

(Magnusson et Norén 2014; Talvitie et al. 2015; Ziajahromi et al. 2017b). Remy et al. (2015) et Carr et al. (2016) ont observé que les fibres synthétiques sont fortement liées aux fibres de celluloses et aux résidus de nourriture dans les effluents bruts. Ces interactions favoriseraient leur sédimentation lors de la décantation primaire. Concernant les microbilles, Murphy et al. (2016) ont mis en évidence que les microbilles étaient en majorité éliminées au cours de l'étape de dégraissage. En effet, la majorité des microbilles sont en PE, et donc de densité inférieure à l'eau, elles flottent et sont facilement piégées dans les graisses et les huiles. Ces résultats ont été confirmés par les travaux de Michielssen et al. (2016) et Sutton et al. (2016a), dans lesquels les microbilles n'ont pas été identifiées dans les effluents de sortie de STEU. A contrario, l'étude réalisée sur 10 stations de New York mettent en évidence la présence de microbilles en sortie (Schneiderman 2015). Cela pourrait s'expliquer par la différence de concentration en corps gras dans les eaux brutes à traiter. Également, d'après cette étude, les paillettes ont la particularité de traverser facilement l'étape de dégrillage. Cependant elles sont pour la plupart composées de PBT ($C_{12}H_{12}O_4$)ⁿ et PET ($C_{10}H_8O_4$) de densité élevée (1,31–1,38 g cm³) ce qui favorise leur sédimentation lors de l'étape de décantation.

Peu d'études ont été menées sur l'influence des coagulants et flocculants sur les MPS au cours du traitement primaire. Yurtsever et Çelik (2017) ont étudié les effets du chlorure ferrique ($FeCl_3$), le coagulant le plus répandu, sur des MPS en PVC. Leurs résultats montrent que, plus la quantité de coagulant est élevée, plus la décantation des MPS en PVC est importante. Cependant, après avoir atteint un niveau optimal, toute nouvelle augmentation de coagulant se traduit par une augmentation de PVC en surface. Ma et al. (2019) ont étudié l'effet du $FeCl_3$ à pH neutre sur la coagulation des micro-particules de PE en *jar test*. Leurs résultats ont montré que seulement +15% de masse de particules < 500 µm de PE décantent après ajout de coagulant. Cependant, l'ajout de flocculant, le Polyacrylamide, associé à 2 mmol/L de $FeCl_3$ augmente les performances d'élimination : environ 60 à 90 % MPS de PE < 500 µm sont éliminées après décantation. Ceci montre l'importance de l'association de coagulant et de flocculant pour la capture des MPS. Les agents flocculants permettent une meilleure agrégation des matières particulaires pour former des floes.

3.3.5.2.2 Traitement secondaire

Le traitement secondaire, comprenant généralement un traitement biologique et une clarification, réduit la charge de MPS dans les eaux usées de 0,2%-14% du flux entrant, d'après les travaux de Sun et al. (2019).

La plupart des études ont montré que les MPS d'une taille supérieure à 500 µm étaient presque absents de l'effluent du traitement secondaire (Mintenig et al. 2017a; Ziajahromi et al. 2017b). Talvitie et al. (2017), cf. Figure 39, montrent que les particules de MP > 300 µm comptent seulement pour 8% dans l'effluent sortant du traitement secondaire. Ces résultats sont à mettre en contraste avec l'étude de Dris et al. (2015) dans laquelle la catégorie de MP de 500 à 1 000 µm compte pour 43% dans les eaux de sortie. Cette différence est difficile à comprendre. Toutefois, il est vraisemblable que le type de procédé biologique type biofiltre étudié dans les travaux de Dris et al. (2015) ne favorise pas l'élimination des particules les plus grosses.

Le traitement secondaire serait moins efficace à éliminer les fibres que les fragments (Talvitie et al. 2015; Ziajahromi et al. 2017b). L'une des hypothèses des auteurs est que le traitement primaire a déjà éliminé une fraction importante de microfibrilles, laissant une fraction de fibres réfractaire plus

petite et moins disponible. Pourtant, l'étude de Schmiedgruber et al. (2019) a montré que les microfibres sont fortement associées aux floccs de boues, ce qui favorise leur décantation. Dans plusieurs études, les microbilles (> 65 µm) ne sont pas identifiées après le traitement secondaire (Blair et al. 2019; Magnusson et Norén 2014; Murphy et al. 2016c). Elles seraient pour la plupart éliminées à l'étape de prétraitement (dégraissage) et sédimenteraient également avec les boues lors de l'étape secondaire.

Les MPS interagissent avec la biomasse vivante à l'étape de traitement biologique. Quelques études ont montré que les protozoaires et les métazoaires sont capables d'ingérer des MPS (Jeong et al. 2016; Scherer et al. 2018). D'autre part, les floccs de boues et/ou les polymères extracellulaire (EPS) produits par les bactéries favorisent l'agrégation de débris organiques et inorganiques qui sédimentent lors de l'étape de clarification. Li et al. (2020) ont démontré que les EPS ont un impact négatif sur la mobilité des MPS des boues de STEU. Ils suggèrent que les EPS emprisonnent les particules synthétiques dans les floccs de boues et ainsi modifient leurs propriétés de flottaison ou de décantation (Cole et al. 2016; Long et al. 2015). Carr et al (2016) supposent que certaines MPS sont également emprisonnées dans des floccs instables qui sédimentent mal, ceci participerait à une redistribution des particules en phase aqueuse qui conduirait à la remobilisation de MPS dans l'effluent. Hoellein et al. (2014) ont également mis en évidence le développement d'un biofilm sur les MPS dans les eaux de rejets de l'effluent secondaire. Ce biofilm modifie les propriétés physiques des particules. L'étude de ces mécanismes d'interactions est développée dans le chapitre 3.4.

3.3.5.2.3 Traitement tertiaire

Le traitement tertiaire a peu d'effet sur l'élimination des MPS dans les STEU. Sun et al. (2019) reportent un taux d'élimination de 0,2% à 2% selon les eaux traitées. L'efficacité du traitement dépend du procédé utilisé.

Talvitie et al. (2017a) ont comparé le taux d'élimination de MPS de différents procédés de traitement tertiaire : filtre à disque, filtre à sable, filtre biologique aéré et MBR. Leurs essais expérimentaux montrent que le MBR assure le meilleur taux d'élimination, avec 99,9% d'abattement, suivi du filtre à sable et du filtre biologique aéré, avec 97% et 95% d'abattement respectivement. Les performances du filtre à disque varient de 40 à 98,5%. Ziajahromi et al. (2017) observent une concentration en MPS significativement réduite après ultrafiltration ou osmose inverse. La filtration granulaire, le biofiltre (tertiaire) et les zones de rejets végétalisés n'impactent pas significativement le flux de MPS dans l'effluent (Mason et al. 2016a; Mintenig, Int-Veen, Löder, et al. 2017a; Talvitie, Mikola, Koistinen, et al. 2017). Blair et al. (2019) ont également montré des performances élevées d'élimination par post-nitrification en lit bactérien.

Devant la diversité des traitements tertiaires et de leurs objectifs, il est difficile de conclure sur une tendance globale d'élimination à cette étape. Il est important de noter que la concentration en particules de MPS dans l'eau brute et l'effluent du traitement tertiaire est souvent très faible (< 1 particules / L). Le prélèvement de grand volume d'eau est nécessaire pour éviter les faux négatifs et obtenir des résultats robustes.

3.3.5.2.4 Rétention des MPS dans les boues

L'efficacité d'élimination des MPS dans les eaux usées par les STEU est élevée. Ces MPS sont cependant récupérés dans les boues primaires et les boues secondaires d'épuration.

La plupart des études montrent en effet que les boues d'épuration contiennent entre 69 à 80% du flux de MPS synthétiques entrant dans la STEU (Sun et al. 2019b). Le Tableau 4 présente les concentrations en MPS observées sur les boues de STEU d'après les études actuellement disponibles. La concentration en MPS dans les boues varie de 1 à 240 particules/g_{MS}. Les variations de concentration dans les boues proviennent d'une part de la diversité des procédés de traitement et, d'autre part, des différentes méthodes d'échantillonnage et de prélèvement utilisées.

Peu d'études différencient les boues primaires et les boues secondaires dans leur analyse. Murphy et al. (2016) montrent que les boues générées au cours du traitement primaire sont les plus concentrées, avec 50 particules/g_{MS}, soit une concentration 5 à 10 fois plus élevée que les concentrations mesurées dans les boues issues du dégrillage et du traitement biologique secondaire, respectivement. Les mêmes observations ont été faites lors des expérimentations de Carr et al. (2016) et de Gies et al. (2018). Elles confirment l'hypothèse que la décantation primaire est l'étape importante de capture des particules des MPS dans les boues. Comparativement, Lares et al. (2018) observent que les boues digérées sont 5 fois plus chargées en MPS que les boues de bassin d'aération et de MBR.

Telle que rapportée par Murphy et al. (2016), la taille moyenne des MPS identifiées dans les boues est supérieure à celles présentes dans les eaux usées. Cela soutient la thèse que les MPS de plus grosse taille sont plus facilement capturées.

De plus, nous constatons que la fraction de microfibres dans des échantillons de boues de STEU en Finlande atteint plus de 80% (Lares, Ncibi, Sillanpää, et al. 2018a). Parallèlement, Gies et al., (2018) ont observé sur la station de Vancouver au Canada que 98% des MPS entrant dans la station sont retenues dans les boues et que 70% de celles-ci sont des fibres. Des observations identiques ont été faites par Li *et al.* (2018) sur 28 STEU chinoises.

La forte présence de polymères de faible densité tel que le PE a été reportée dans les boues (Edo et al. 2020; Mahon et al. 2017a; Mintenig et al. 2017a). La présence importante de ce type de polymères montre que la sédimentation ou la flottation des particules n'expliquent pas à elles seules leur capture dans les boues.

Li et al. (2018) se sont également intéressés aux facteurs qui influencent la concentration de particules de MPS dans les boues. Les 28 STEU étudiées se distinguent par les procédés de traitement mis en œuvre et desservent des zones géographiques différentes (*cf.* Figure 33). Ils présentent les concentrations en particules de MP par rapport à différents paramètres opératoires (*cf.* Figure 40).

Tableau 4 : Synthèse des concentrations de MPS dans les boues de STEU en fonction des conditions d'échantillonnage et la capacité des STEU.

Référence	Localisation STEU	Capacité (EH)	Seuil de coupure	Point d'éch.	MPS (P/gMS)	Flux émis par an
Mintenig et al., 2017	Allemagne 6 STEU	-	<500 µm	Boues d'épuration	1-24	1,24 – 5,67 .10 ⁹
(Mahon et al. 2017a)	Irlande 7 STEU	6 500 – 2 400 000	250 – 4000 µm	Boues d'épuration	4,2 – 15	-
(Li et al. 2018a)	Chine 28 STEU	51 900 - 7 050 000	37 µm – 5 mm	Boues d'épuration	1,6 – 56,4	1,56 × 10 ¹⁴
(Magnusson et Norén 2014)	Suède 1 STEU	12 000	<300 µm	Boues d'épuration	16,7 ± 2	
(Magni et al. 2019a)	Italie 1 STEU	1 200 000	10 µm – 5 mm	Recirculation BA	113 ± 57	1,24.10 ¹²
(Lares et al. 2018a)	Finlande 1 STEU	55 000	250 µm – 5 mm	Boues activée	23	1,68 × 10 ¹⁰
				Boues digérées	171	
				Boues MBR	27	
(Lusher et al. 2017)	Norvège 10 STEU	18 150 – 615 000	>50 µm	Boues Primaire	7,9	2,2 – 280 .10 ⁹
				Boues Secondaire	2,5 – 7,9	
				Boues Tertiaire	1,7 – 19,8	
(Gies et al. 2018a)	Canada 1 STEU	1 300 000	> 1 µm	Boues primaire	14,9 ±6,3 (MH)	1,64.10 ¹²
				Boues secondaire	4,4 ±2,8 (MH)	
(Liu et al. 2019)	Chine 1 STEU	-	20 µm – 5 mm	-	240 ± 31	-
(Murphy et al. 2016b)	Ecosse 1 STEU	650 000	<65µm	Dégrillage	10	-
				Primaire	50	
				Boues (gâteau)	5	
(Leslie et al. 2017c)	Hollande 2 STEU	-	<0,7 µm	Boues secondaires	1,17 - 1,42	-
(Carr et al. 2016a)	USA 1 STEU	-	-	Recirculation BA	0,05 (MH)	--
				Primaire	4 – 5 (MH)	

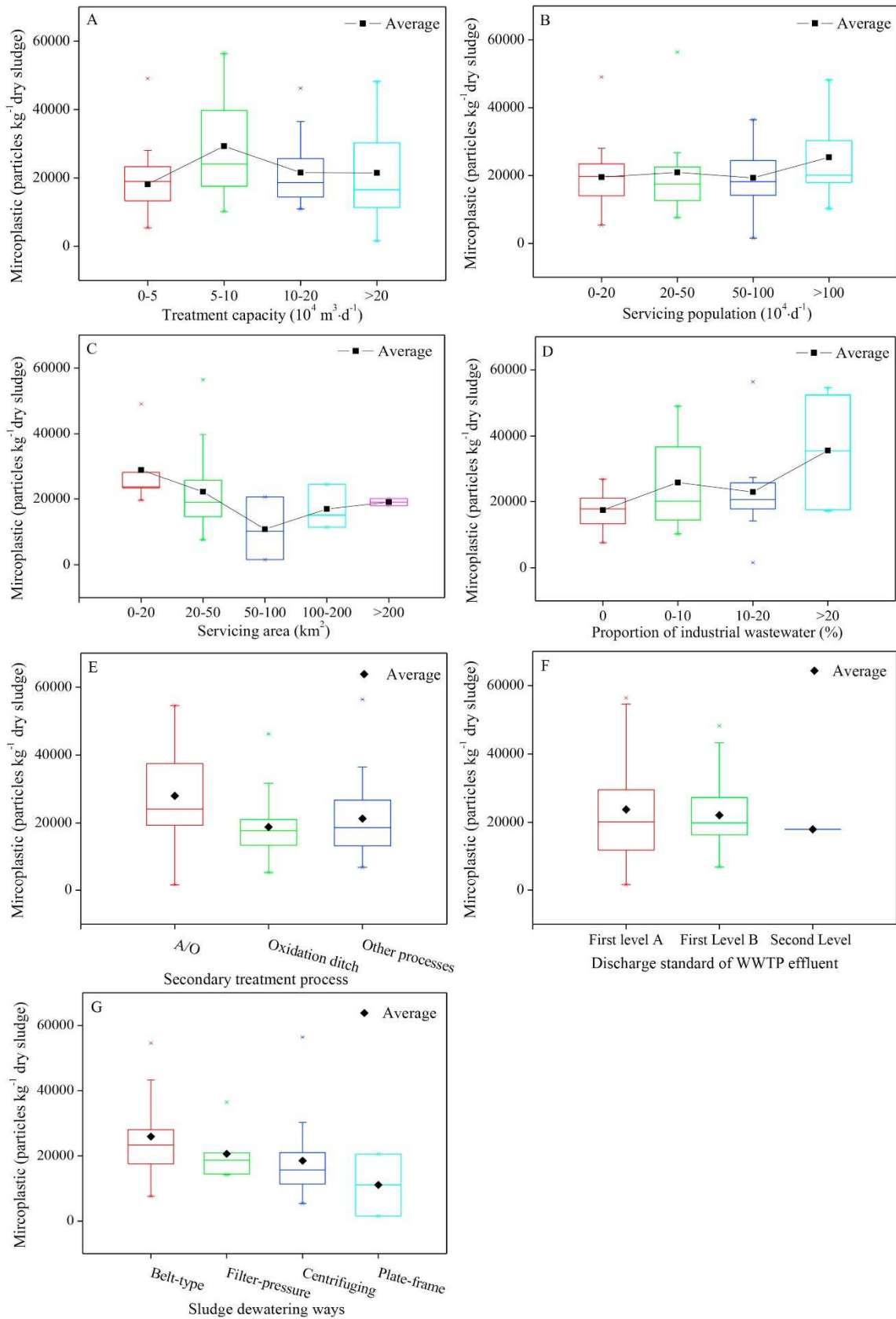


Figure 40 : Effet des différents paramètres opératoires des STEU sur la concentration des MPS dans les boues d'épuration en chine - 28 STEU étudiées - (d'après Li et al. 2018a). A, capacité de traitement ; B, population desservie ; C, surface desservie ; D, proportion d'eau industriel dans l'eau brute à traiter E, traitement secondaire ; F, norme de rejet imposées ; G, procédé de déshydratation des boues.

La capacité de traitement de la station influence peu la concentration moyenne en MPS dans les boues (Figure 40 A et B). Cependant, ce paramètre influence la quantité de boues produites et donc indirectement le flux libéré par les boues dans les sols ou l'environnement.

Le niveau de rejet imposé a également peu d'effet sur la concentration moyenne de particules de MPS constaté dans les boues. Ceci est en accord avec le fait que le traitement primaire est l'étape principale de la capture des MPS dans les boues (Carr et al. 2016a; Murphy et al. 2016c; Talvitie, et al. 2015).

La concentration moyenne de MPS dans les boues tend à décroître avec la surface desservie par la station (Figure 40 C). La surface desservie est corrélée à la densité de population sur le territoire : plus la population est dense, plus la zone desservie sera petite. La densité de population est également connue pour augmenter la concentration de MPS dans les eaux usées (Jambeck et al. 2015; Lebreton et al. 2017a; Yonkos et al. 2014).

La proportion d'eaux usées industrielles augmente significativement la concentration de MPS dans les boues (Figure 40 D). Il a été observé que les eaux industrielles sont une source importante de particules de MPS, notamment dans les effluents des industries fabricant des résines polymères et des produits en plastique (Eerkes-Medrano et Thompson 2018; Lechner et Ramler 2015; Ziajahromi, 2016).

Li et al. (2018) ont également mis en évidence que les stations disposant de procédés favorisant des temps de séjours hydrauliques et des temps de séjour des boues élevés (HRT>16h ; SRT>15 jours) diminuent la concentration de MPS dans les boues. Cette hypothèse est alimentée par différentes études qui montrent que les particules synthétiques seraient dépolymérisées par certaines exoenzymes durant le traitement secondaire et ainsi dégradées dans les boues (Mahon et al. 2017a; Shah et al. 2008a; Yoshida et al. 2016). Ces différences peuvent également provenir d'une meilleure efficacité de la décantation qui serait favorisée par l'âge des boues. Des recherches supplémentaires sont toutefois nécessaires pour préciser ces hypothèses et plus particulièrement celle d'une biodégradation des polymères synthétiques.

Finalement, Lares et al. (2018) ont estimé, en se basant sur la production annuelle de boues et les concentrations constatées, qu'environ $1,68 \cdot 10^{10}$ particules organiques synthétiques par an seraient ainsi piégées dans les boues. Li et al. (2018) estiment que $1,56 \cdot 10^{14}$ particules par an se déversent dans l'environnement en Chine (Li et al. 2018). Les boues d'épurations sont donc les premiers vecteurs de MPS dans l'environnement.

3.3.5.2.5 MPS et procédés de traitement des boues

Avant leur utilisation comme amendement organique des sols agricoles ou leur incinération, les boues sont souvent soumises à un traitement visant à réduire les agents pathogènes, faciliter leur stockage et leur transport en réduisant leur masse et leur volume.

Les procédés de déshydratation des boues ont un impact sur la concentration finale en MPS. La centrifugation des boues conduit à une concentration plus faible que la plupart des autres procédés testés (filtre à bande). Cette différence provient des conditions distinctes de déshydratation des boues. Le filtre presse élimine l'eau par extrusion de celle-ci, alors que la centrifugation se base sur la

différence de densité entre l'eau et les boues. Ainsi, les MPS de plus faible densité sont facilement éliminées avec l'eau lors de la centrifugation. L'étude de Mahon et al. (2017) s'attèle à comparer les effets de différents procédés de traitement des boues de 7 stations sur la persistance des MPS dans celles-ci. Les concentrations varient de 4 196 à 15 385 particules. $\text{kg}_{\text{MS}}^{-1}$ et, parmi les résultats de cette étude, nous notons qu'une quantité significativement plus élevée de MPS de petite taille est observée dans les boues chaulées. Selon les auteurs, ceci pourrait s'expliquer par l'hydrolyse alcaline des polymères avec élévation du pH, de la température et sous l'effet du mixage.

La digestion anaérobie des boues de STEU dans le but de produire du biogaz est un procédé de plus en plus utilisé comme voie de valorisation. Plusieurs études ont démontré l'inhibition des processus anaérobie par les MPS lors de la digestion de boues (Zhang et al. 2020). (Pittura et al. 2021) ont notamment observé que l'activité méthanogène en réacteur anaérobie (UASB) diminue de 58% pour une concentration en microparticules de PP dans les boues de 50 MPS-PP. $\text{g}_{\text{MS}}^{-1}$. L'inhibition de l'activité méthanogène a également été observée pour les microparticules de PE, PET, PVC et PS sur des essais laboratoire de digestion anaérobie de boues ou d'eaux usées (Wei et al. 2019; Zhang et al. 2020; Fu et al. 2018). Wei et al. (2019) ont montré que les MPS-PVC diminuent le potentiel biométhane des boues au-dessus de 20 MPS-PVC. $\text{g}_{\text{MS}}^{-1}$. Cette diminution provient du relargage de bisphénol A des MPS-PVC qui inhibe l'hydrolyse et l'acidogénèse. Le même test réalisé avec des MP-PE (100 et 200 MPS. $\text{g}_{\text{MS}}^{-1}$), montre une diminution de 12 à 28% du BMP induite par la production d'espèce oxydante dérivé de l'oxygène.

3.4 MECANISMES D'INTERACTIONS DES MPS DANS LES OUVRAGES DE GESTIONS DES EAUX URBAINES

Les particules organiques synthétiques sont transportées par les systèmes urbains vers le milieu naturel par différents vecteurs de transfert : les installations de traitement des eaux usées, la pollution atmosphérique, ouvrage pluvial. En milieu liquide, des mécanismes physico-chimiques guident le transport de ces particules dans les différents flux favorisant, ou non, leur transfert vers les milieux récepteurs naturels. Dans cette partie, nous présentons les principaux mécanismes associés au transport des MPS.

3.4.1 Caractérisation hydrodynamique et influence sur le mouvement des particules

Le transport des MPS dans les eaux de ruissellement et dans les eaux usées, est affecté par de nombreux processus. En mécanique des fluides, tout mouvement collectif de particules, aussi bien de plastiques que d'autres, est régi par des phénomènes de transfert de masse advectif, dispersif et diffusif. L'advection désigne le transport longitudinal des particules par le mouvement moyen, la dispersion est une conséquence directe de la turbulence qui fait qu'il y ait un transfert multidirectionnel de masse des zones de forte concentration vers les zones de faible concentration comme c'est le cas pour la diffusion. La seule différence existante entre ces deux processus (dispersion et diffusion) est l'échelle à laquelle chacun des processus se déroule. La dispersion est macroscopique et la diffusion est microscopique et résulte d'un mouvement aléatoire des molécules (mouvement brownien). Sans ces différents mécanismes, le transport des micro- et nano-plastiques ne pourrait avoir lieu (Kooi et al. 2018a). Les particules peuvent soit sédimenter soit de nouveau être remises en suspension sous l'effet de la turbulence. Par l'absence de turbulence du fluide, les particules peuvent subir une sédimentation et s'enfouir. Le devenir des particules dépend ainsi de

nombreux facteurs extérieurs difficilement modélisables (Kooi et al. 2017; 2018b). Qui plus est, au cours de leur transport, les propriétés des particules peuvent varier, complexifiant encore davantage la modélisation de leur comportement. Leurs propriétés peuvent en effet évoluer du fait de leur agrégation avec de la matière organique ou minérale ou de leur encrassement biologique avec la formation de biofilms (cf. Figure 41 de la page suivante).

Pour une meilleure compréhension du comportement des MPS dans les écoulements à surface libre et en charge, il est impératif de bien connaître l'influence de leurs propriétés physiques et des caractéristiques hydrodynamiques sur leur mouvement. Ainsi, il est légitime de se demander comment est-ce que la taille, la forme, la densité et le coefficient de traînée modifient la vitesse de chute de la particule lors de la sédimentation.

Dans les hydrosystèmes urbains, nous pouvons distinguer les particules de nature et de composition différentes, les sédiments, les micro-organismes, ou encore les minéraux. Le transport des MPS pourrait être modélisé de la même façon que ce qui est fait pour les autres types de particules. Malgré ces similitudes, leur devenir et leur comportement restent néanmoins spécifiques et difficilement comparables à celui des autres particules. Les micro-particules métalliques, les sédiments ou encore les argiles ont des tailles similaires à celles des MPS mais leurs densités sont nettement plus élevées. Les fragments de végétaux, biomasses vivantes (bactéries, algues, spores, ...) sont dans la même gamme de densité que les MPS mais sont néanmoins beaucoup moins persistants dans l'eau. Enfin, pour les autres particules présentant les mêmes propriétés (densité, persistance, etc.), elles ne sont présentes que pour des tailles supérieures au centimètre, contrairement aux MPS (< 5 mm). Ainsi, la combinaison de faible densité, de forte persistance et de différentes formes et tailles expliquent toute la spécificité de l'étude de leur comportement dans un milieu liquide. Cependant, malgré ces différences, une première hypothèse serait de supposer que les MPS présentent un comportement au sein des écoulements similaire à celui de certaines particules telles que la cellulose (Kooi et al. 2018a).

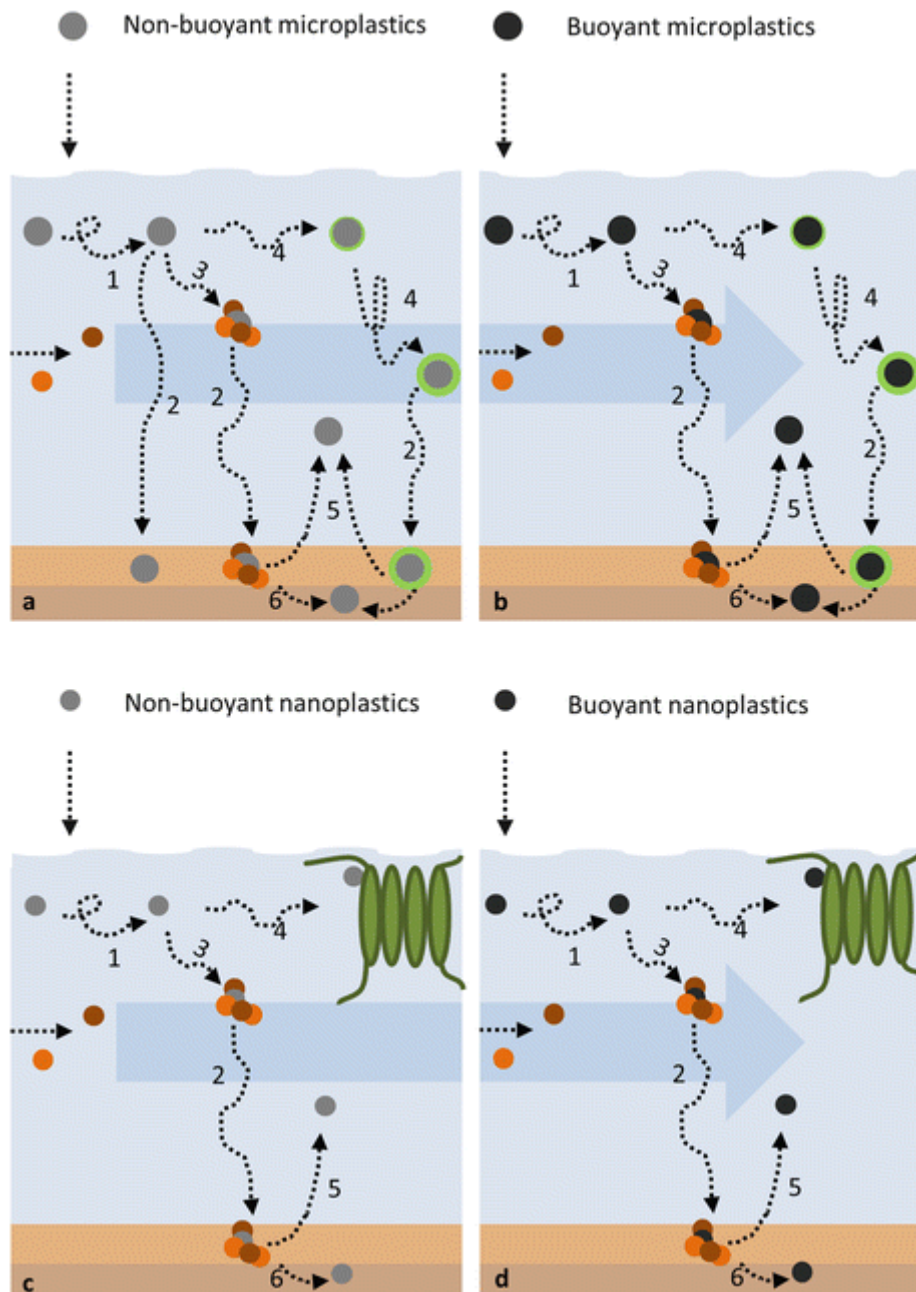


Figure 41 : Représentation schématique des différents processus intervenant dans le transport des MPS. (1) le transport turbulent, (2) la décantation, (3) l'agrégation, (4) l'encrassement biologique, (5) la remise en suspension, et (6) l'enfouissement) (Kooi et al. 2017).

Environ la moitié des plastiques fabriqués ont une densité supérieure à celle de l'eau (e.g. PET et PVC) et peuvent donc sédimenter, si les conditions hydrodynamiques le permettent, avant même que d'autres processus de transport puissent intervenir. Il apparaît alors que ce sont ces particules-là qui subissent une érosion, saltation, remise en suspension du fait de leur positionnement près du fond. Elles sont par ailleurs plus faciles à remobiliser par rapport au sable présent dans les bassins de retenue ou les dessableurs (contrainte de cisaillement critique $\tau_{c\text{ sable}} \approx 0,27\text{ Pa}$ à $0,47\text{ Pa}$ pour un sable grossier de taille variant entre 0,5 et 1 mm selon l'USGS - United States Geological Survey - contre $\tau_{c\text{ MPS}} \approx 0.002\text{ Pa}$ à 0.233 selon une étude menée par Waldschlaeger et al, (2019) sur 14 MPs de différentes formes, densités et tailles et pour différents lits sédimentaires).

En outre, il existe des différences certaines dans le comportement des MPS lors de l'érosion. Ainsi, les particules sphériques sont celles qui sont remobilisées en premier voire avant les paillettes à faible diamètre et à faible densité. Cette tendance est tout simplement due à la faible surface spécifique et donc à la faible résistance au cisaillement que présentent les sphérules avec le fond. La surface spécifique (S_s) appelée aussi « Aire massique » est par définition la surface totale (A_s) par unité de masse (M). Elle est exprimée généralement en m^2/g . De plus, les sphérules ne subissent qu'un roulement contrairement aux fibres qui subissent un mouvement de saltation et se retrouvent de facto facilement piégées dans les plus gros sédiments. Par conséquent, la mise en mouvement des particules sphériques requiert une force de traînée plus élevée. Ce résultat est corroboré par le diagramme de Shields (1936) qui montre qu'il faudrait un seuil de contrainte plus élevé pour pouvoir remobiliser les billes. Quant aux fibres, leur extraction du fond nécessite une force de portance plus élevée.

Cependant, la rugosité du fond intervient également lors de l'érosion. Dans le cas d'un fond lisse, les particules sphériques ne subissent qu'un roulement. A contrario dans le cas d'un fond présentant des aspérités, ces dernières sont plutôt soumises à une saltation. Au regard de ces observations, on déduit que c'est généralement la force de traînée qui constitue un facteur d'influence éminent dans la dynamique des MPS (Waldschläger et Schüttrumpf 2019).

D'autre part, la vitesse de sédimentation, souvent modélisée par la loi de Stokes, se définit comme étant la vitesse d'un mouvement uniforme sans aucune accélération, autrement dit, lorsque la force de traînée hydrodynamique et les forces gravitationnelles sont équilibrées. Effectivement, suivant leur densité, les MPS vont soit sédimenter, se mettre en suspension ou bien flotter. Chubarenko et al. (2016) précisent que la densité de celles-ci varie selon le type de polymère et les différentes transformations qu'elles subissent. Ils les classent ainsi dans un intervalle de densité variant de 0.05 g.cm^{-3} pour la mousse de polystyrène à $2.1\text{-}2.3 \text{ g.cm}^{-3}$ pour les PTFE (polytétrafluoroéthylène plus communément connus sous le nom de Téflon). Hoellein et al. (2019) ont montré notamment que la vitesse de dépôt des fibres est différente de celle des fragments et des microbilles. Les fibres acryliques sont plus sensibles à la re-suspension en conditions turbulentes et sont moins sensibles à l'encrassement biologique.

La compréhension et la modélisation du transport des MPS impliquent l'étude de la vitesse de sédimentation (Khatmullina et Isachenko 2017). Ces auteurs ont étudié la vitesse de sédimentation de trois types de MPS, toutes issues d'une fabrication artificielle et de forme régulière. Les MPS étudiées sont des granulés sphériques de polycaprolactone (PCL), des granulés cylindriques de PCL (rapport Diamètre/Hauteur ≈ 1) et enfin des fils de pêche (FL) (souvent en PA, mais le type de polymère n'est pas précisé dans l'article). L'étude de la vitesse de sédimentation de ces trois particules, aux formes différentes, a permis de mettre en évidence une corrélation entre la forme et la vitesse de sédimentation (*cf. Figure 42, page suivante*).

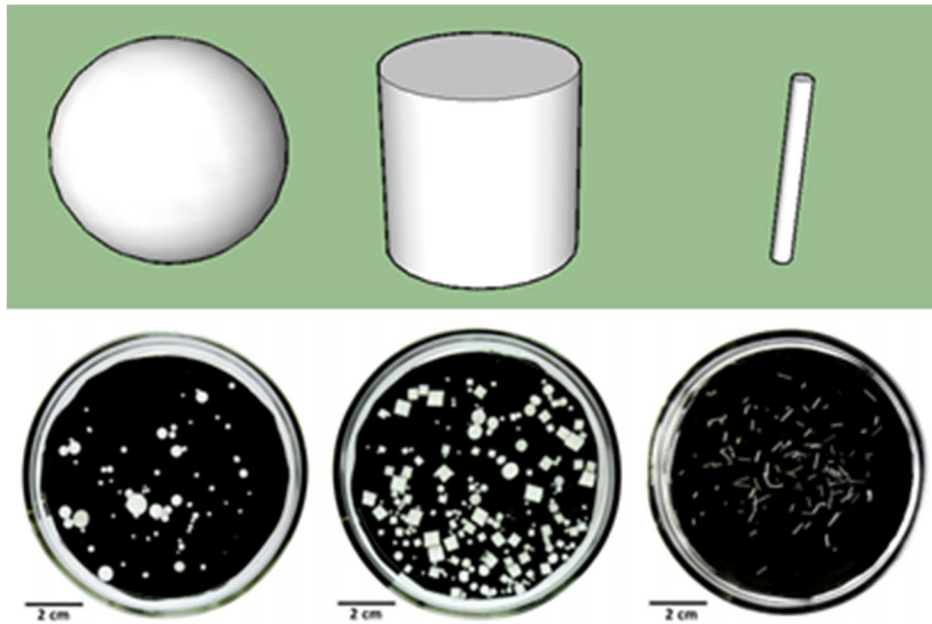


Figure 42 : Illustration des particules expérimentales. A gauche : sphères de polycaprolactone (PCL) ; au centre : cylindres de PCL ; à droite : fils de de pêche (FL) de différents diamètres). (Khatmullina et Isachenko 2017).

Les expériences réalisées par Khatmullina et Isachenko (2017) ont consisté à chronométrer le temps de chute des particules dans une grande colonne d'eau, placées initialement à 1 cm de la surface afin d'éviter la tension superficielle qui s'y applique et qui serait susceptible de retenir les particules. La vitesse de sédimentation finale est ensuite déterminée par le rapport de la distance de descente (87 cm dans cette série d'essais) avec la durée de la chute. Les vitesses obtenues sont regroupées dans le Tableau 5 suivant. Les résultats obtenus montrent que la forme de la particule a un impact certain sur sa vitesse de sédimentation. En effet, plus la particule a une forme sphérique et plus sa traînée dans l'eau sera faible et par conséquent plus sa vitesse de sédimentation sera élevée.

Contrairement aux particules sphériques, les particules cylindriques présentent des mouvements secondaires, à savoir des rotations, des oscillations ainsi que des culbutages. Ces mouvements ont une conséquence majeure sur la trajectoire de sédimentation. En effet, à l'inverse des particules sphériques, la trajectoire des particules cylindriques n'est pas rectiligne. Les fibres ont, quant à elles, tendance à chuter « allongées » : c'est-à-dire perpendiculairement à leur direction de la décantation. Les forces de trainée étant plus importantes, leur vitesse de sédimentation sera donc plus faible. Ces résultats laissent sous-entendre que, sur un laps de temps donné, les fibres seront plus exposées aux turbulences du fluide, et qu'elles auront ainsi plus de chance de se retrouver vers les hydrosystèmes finaux ainsi que dans les effluents. L'utilisation de différents diamètres de fils a permis d'apporter davantage de précision concernant la décantation des fibres. Expérimentalement, six diamètres différents ont été étudiés, variant de 150 μm à 710 μm . D'après les résultats (cf. Figure 43), il semblerait que plus le diamètre est important et plus la vitesse de sédimentation le sera aussi. Également, pour chaque diamètre, plusieurs longueurs de fils ont été étudiées. De même, d'après les résultats des expériences, il s'avère que plus la longueur de fil augmente et plus sa vitesse de sédimentation augmentera, comme l'illustre la Figure 43.

Tableau 5 : Vitesse de décantation mesurée en mm/s (Khatmullina et Isachenko 2017).

Particle sets	Size, mm	Mean	Min	Max
PCL spheres	0.90–4.90	59.7 ± 26.9	27.2	127.0
PCL cylinders	0.59–5.09	59.7 ± 20.8	13.7	97.1
FL cuts	0.15	6.7 ± 0.7	5	8.9
	0.22	9.6 ± 1.3	6.6	15.8
	0.34	13.2 ± 1.3	10.3	14.95
	0.46	19.2 ± 2	13.7	20.8
	0.60	23.6 ± 0.7	19.2	25.9
	0.71	24.6 ± 1.5	20.1	26.3

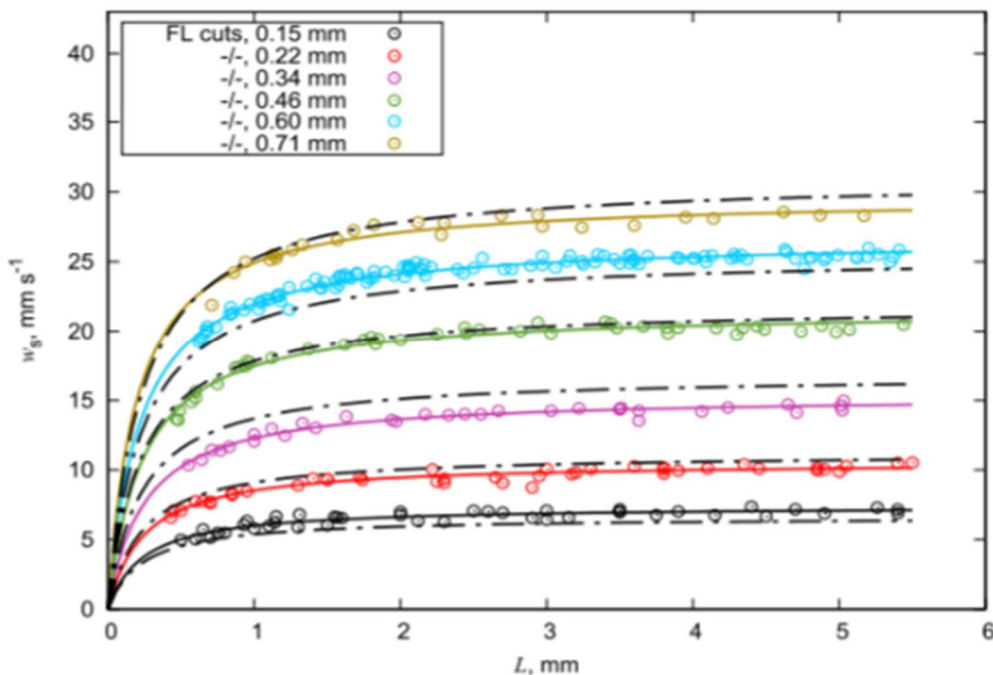


Figure 43 : Vitesse de sédimentation finale des fibres FL (mm/s) (Khatmullina et Isachenko 2017).

Il est important de noter que la turbulence exerce une influence certaine sur la dynamique des particules et notamment sur leur vitesse de sédimentation. Plusieurs observations expérimentales et simulations numériques menées sur la sédimentation de particules en présence de turbulence homogène et isotrope ont montré qu'une forte turbulence augmente la vitesse de sédimentation considérablement alors qu'une faible turbulence la réduit (Dey, Zeeshan Ali, et Padhi 2019).

Nielsen (1992) a suggéré que la vitesse de sédimentation d'une particule soit régie par les quatre mécanismes clés suivants :

- La traînée non linéaire (Nonlinear drag) qui a pour effet de réduire la vitesse de décantation (u_s) ;
- Piégeage des particules par des vortex forcés (Vortex trapping), ce qui réduit également leur vitesse de décantation. Ainsi, toujours selon Nielsen, toute particule piégée dans un vortex forcé de vitesse angulaire Ω_V aura une vitesse égale à la somme de la vitesse d'écoulement et de la vitesse de sédimentation. Sous ces conditions, la particule sera condamnée à se déplacer indéfiniment sur tout cercle dont le centra se trouve à $(u_s/\Omega_V, 0)$;

- Fast tracking : la particule ne pourra être déviée de sa trajectoire que s'il existe une différence considérable dans la densité ou l'inertie ou éventuellement si le vortex tendait à disparaître. Par conséquent, les particules les plus grossières sont celles qui auront le plus de facilité à s'échapper. Le « Fast Tracking » consiste à créer un chemin préférentiel (« Fast track ») pour les particules les plus fines augmentant ainsi leur vitesse de sédimentation. Celui-ci se dessine à droite des vortex tournant dans le sens des aiguilles d'une montre et à gauche de ceux tournant dans le sens inverse comme montré dans la Figure 44 ;
- Effets du « Loitering » : si les particules se déplacent trop rapidement ou si les vortex se dissipent très vite alors les mécanismes de « Fast tracking » et de « Vortex trapping » deviennent inefficaces ce qui a pour effet de réduire la vitesse de décantation. L'essence même de ce mécanisme est qu'une particule sédimentant à travers un champ de vitesse non uniforme aura tendance à passer davantage de temps dans les zones de fluide ascendant que dans les zones de fluide descendant comme par exemple la particule chutant le long de la ligne verticale de symétrie dans la Figure 44. Ces effets s'effacent presque complètement dans le cas d'une turbulence homogène et isotrope (Dey, Zeeshan Ali, et Padhi 2019).

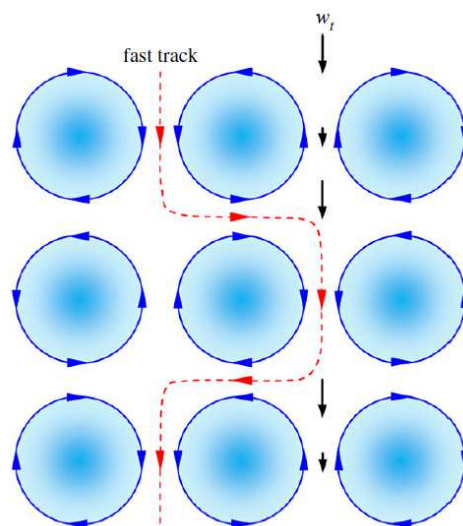


Figure 44 : Schéma descriptif du « Fast Tracking » et des effets du « Loitering », (Dey et al, 2019).

3.4.2 Interaction MPS et micro-organismes

3.4.2.1 Formation de biofilm et agrégation

L'encrassement biologique est un phénomène naturel dans les eaux qui apparaît sous la forme d'un biofilm visible sur la surface d'un support. Les particules plastiques ne font pas exception à ce phénomène, Carr et al. (2016) et Hoellein et al. (2014) ont observé le développement de biofilms sur des MPS dans les eaux de rejets de l'effluent secondaire.

Un biofilm est l'agglomération de biomasse vivante (bactéries, algues, champignons, protozoaires, ...) sur un support fixe formant une couche d'épaisseur variable. Les différents composants du biofilm sont liés par des polymères extracellulaires (EPS) qui enveloppent les bactéries dans une gangu

organique. Ces EPS, souvent hydrophobes, proviennent des sécrétions, perte cellulaire ou lyse. Les caractéristiques du biofilm en termes de densité, porosité et activités microbiennes varient en fonction des micro-organismes qui le composent et de son environnement. Les espèces microbiennes peuvent adhérer à la surface des matériaux grâce à la sécrétion d'EPS (Cappitelli, Principi, et Sorlini 2006).

Le mécanisme d'adhésion des microbes sur la surface des matériaux a été l'objet de différentes recherches et débat par les microbiologistes. L'adhésion des micro-organismes peut se faire en quelques minutes voir quelques secondes (Marshall 1985; Wiencek et Fletcher 1995). Cependant ce mécanisme dépend largement du type de matériaux sur lesquels la biomasse va s'attacher (Fletcher et Loeb 1979). Dans les environnements aquatiques, les bactéries, algues, champignons et protozoaires, colonisent les débris plastiques en quelques jours (Lobelle et Cunliffe 2011).

La forme ou la taille de ces MPS favorisent ou non un habitat protecteur pour le développement de toute une flore de microorganismes. Par exemple, par leur structure poreuse, les mousses en PS offrent une surface spécifique importante pour le développement de biofilm (Raju et al. 2020). Kaiser et al. (2017) ont étudié la formation de biofilms sur deux types de MPS de taille < 1 mm (PS et PE) en milieu naturel. Ces micro-particules ont été placées dans des incubateurs sur site (estuaire) et des prélèvements ont été réalisés après 0, 2, 4, 6, 10 et 14 semaines. La Figure 45 de la page suivante présente les images de microscopie électronique à balayage (SEM) de la surface de ces particules aux différents temps de prélèvement. Pour ces deux polymères, un biofilm se forme à la surface des particules dès 2 semaines d'incubation et recouvre la totalité de leur surface après 10 semaines. La cinétique de développement de biofilm sur les particules en suspension dépend de l'environnement dans lequel évoluent les particules. La présence de matières organiques et un temps de séjour élevé favorisent la croissance du biofilm. Ainsi, au regard des taux de séjour important dans les systèmes d'assainissement et la concentration élevée en matière organique, nous pouvons suggérer que dans les ouvrages urbains d'assainissement ces particules sont rapidement colonisées par un biofilm.

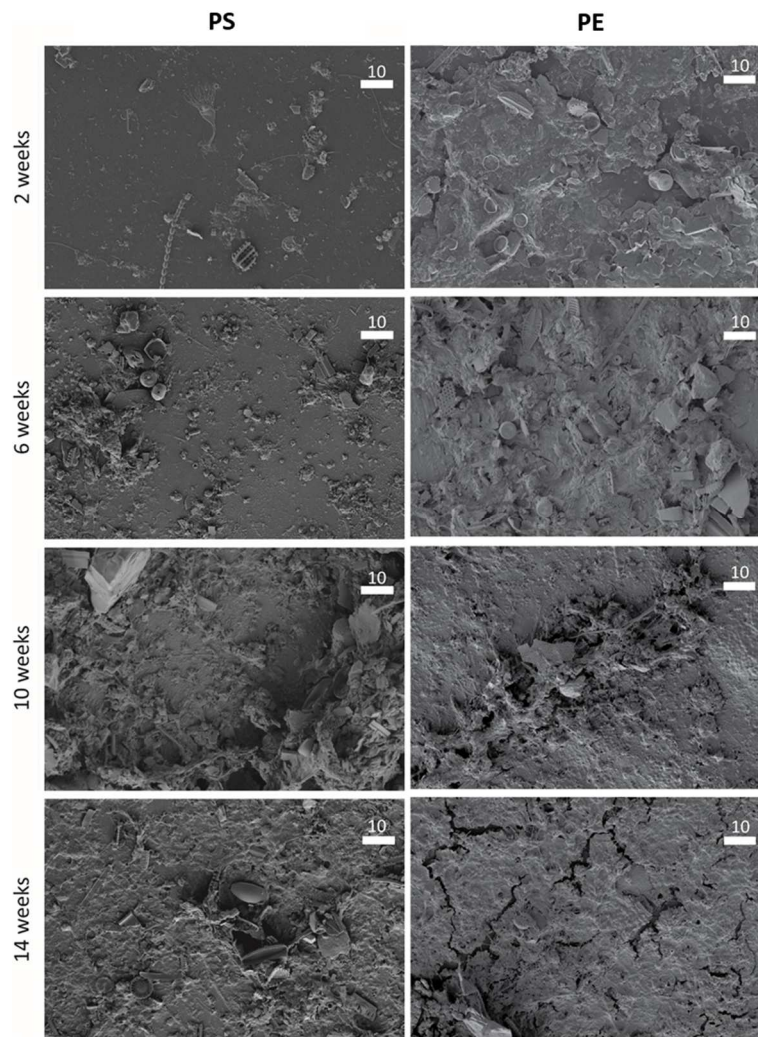


Figure 45 : Image SEM du développement de biofilm sur des micro-particules de PE et PS incubées dans un estuaire marin (Kaiser et al. 2017).

Les propriétés des particules synthétiques influencent la nature de la communauté bactérienne. L'étude de Johansen et al. (2019) a permis l'observation d'un biofilm riche en Si, Al et oxygène sur les particules de HDPE et de PP, correspondant à la composition des argiles présentes dans leur environnement aquatique. Cependant, la relation entre propriété du polymère et compatibilité avec les micro-organismes est encore mal comprise (Urbanek et al. 2018). Ogonowski et al. (2018) et Urbanek et al. (2018) ont identifié des souches de bactéries dégradant les polymères constitutifs de MPS dans l'eau de mer. Zettler et al. (2013) ont montré que les micro-organismes colonisant les plastiques varient selon le milieu considéré, et selon la nature du polymère (Eich et al. 2015).

La formation de biofilm favorise également l'agrégation des micro-particules synthétiques entre elles dans les milieux aquatiques. La Figure 46 illustre un agrégat de particules de PE et de biomasse observé après 22 jours au fond d'un lac (Leiser et al. 2020). Cette agrégation peut avoir lieu en zone peu turbulente, favorisant un contact lent des particules et le développement de biofilm (Lagarde et al. 2016; Michels et al. 2018). Le biofilm participe alors à la cohésion et à la formation de l'agrégat par attachement ou détachement de colloïdes. L'encrassement biologique joue alors le rôle de liant pour l'association de différentes particules de polymères (Long et al. 2015; Porter et al. 2018). Cette agrégation peut donner lieu à des agrégats hétérogènes de polymères (Kaiser et al. 2017).

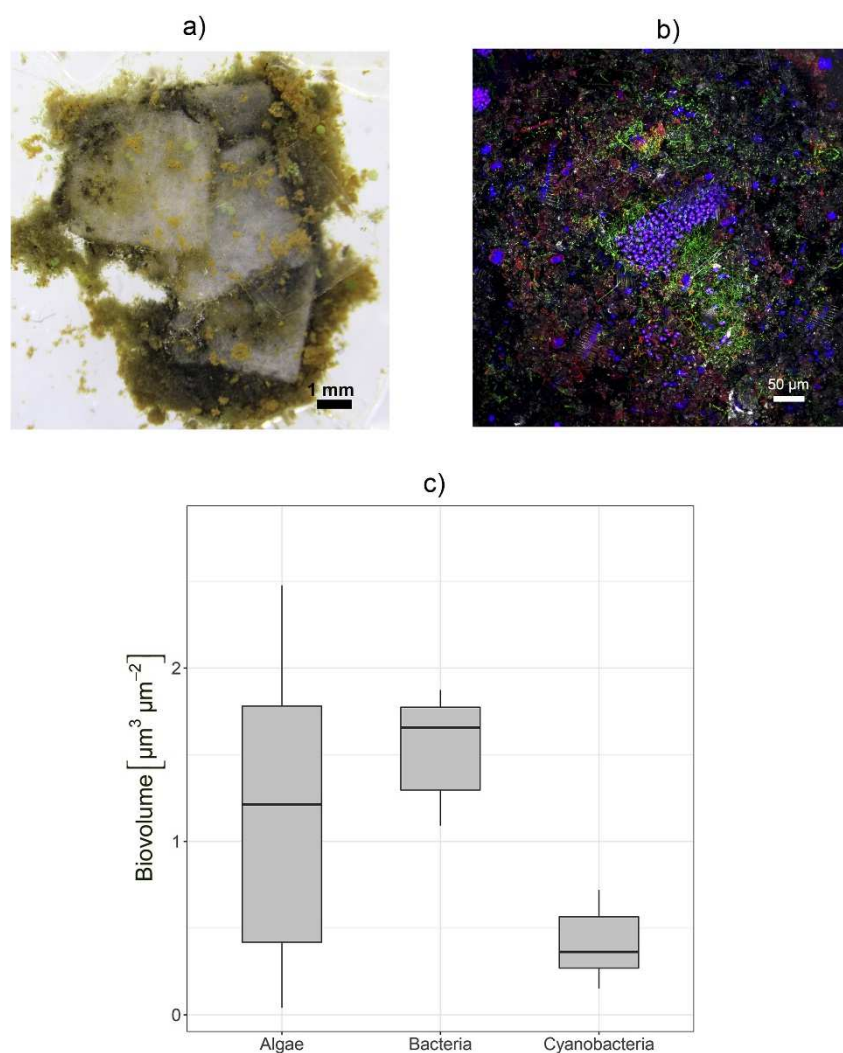


Figure 46 : Images des agrégats de PE des eaux profondes d'un lac après 22 jours, a) au microscope (10x), b) image avec balayage laser (CLSM) qui fait apparaître les EPS en rouge, bactéries en vert, cyanobactéries en pourpre et algues en bleu, c) volume de biomasse des agrégats triés par algues, bactéries et cyanobactéries (Leiser et al. 2020).

Les MPS sont insolubles dans l'eau, difficilement biodégradables et possèdent des propriétés physico-chimiques qui sont propres à leur nature et leur composition. Ces caractéristiques déterminent leur comportement hydrodynamique et leur biodisponibilité aux micro-organismes (Raju et al. 2020; Rocha-Santos et Duarte 2015). La colonisation des particules synthétiques par un biofilm modifie les propriétés de ces particules. Ces changements influent sur leur transfert dans les ouvrages urbains. Par exemple, Carr et al. (2016) suggèrent que la formation de biofilms à la surface des MPS est responsable d'une large proportion de MPS en sortie de traitement secondaire dans les STEU. Ils associent le temps de contact de traitement à l'augmentation de développement de biofilm sur les particules contribuant ainsi à une augmentation des MPS en sortie de traitement secondaire.

Le biofilm modifie les propriétés physiques des particules de MPS (hydrophobicité, densité, surface), lesquelles impactent considérablement l'efficacité d'élimination de celles-ci (Rummel et al. 2017). Des études montrent que la colonisation des particules MPS par des microorganismes est un driver pour la transformation de celles-ci. Zettler et al. (2013) observent des cratères à la surface des

polymères associés à un développement microbien de surface, suggérant la dégradation de surface des particules. L'étude de McGivney et al. (2020) évalue les changements physico-chimiques des MPS après 2 semaines d'exposition des particules PE, PP et PS au bactério-plancton : augmentation de la cristallinité pour le PE, la diminution de rigidité pour PP ou encore l'augmentation du maximum de compression pour PS. Ces modifications confirment celles de Reisser et al. (2014) et Santo et al. (2013). Les couches de biofilm agissent également comme un agent hydrophile et diminuent les propriétés hydrophobes de certains fragments (R. Wang et al. 2012). Par exemple, Lobelle et Cunliffe (2011) observent une diminution de l'hydrophobicité de la surface des fragments de PE après 3 semaines d'incubation en mer.

Ces changements de propriétés induisent une modification des interactions entre MPS et composés organiques et inorganiques des eaux. Les biofilms sont connus pour accumuler certains métaux et polluants organiques (Dranguet et al. 2017; Eich et al. 2015; Johansen et al. 2019; Zettler et al. 2013), ils forment ainsi une nouvelle base pour l'adhérence et la capture de ces composés.

La modification des propriétés de sédimentation des particules MP dans les milieux aquatiques par l'encrassement a été démontrée (Cauwenberghe et al. 2013; Khatmullina et Isachenko 2017; Setälä et al. 2014). C'est le paramètre le plus impactant sur leur comportement dans les milieux aquatiques, les eaux urbaines y compris. Par exemple, la présence dans les sédiments marins de MPS de faible densité suggère que l'encrassement biologique est très fréquent et est un mécanisme influent sur leur devenir. Les micro-organismes et leurs métabolites modifient la géométrie, la taille ou la densité d'une particule se répercutant ainsi sur leur comportement hydrodynamique.

Des études ont été menées pour quantifier l'impact de la formation de biofilms sur la vitesse de sédimentation de MPS (Cole et al. 2016; Kaiser et al. 2017; Long et al. 2015; Nguyen et al. 2020). Nguyen et al. (2020) ont mis en évidence la relation entre vitesse de sédimentation et fraction de MPS colonisées par le biofilm. Des fragments de Polyuréthane (PUR) ont été exposés à des micro-organismes d'eaux de rivières. Les auteurs ont réalisé le suivi de la colonisation du biofilm par mesure optique (*cf.* Figure 47). La fraction biologique, f_b , a été définie comme le nombre de « pixel biologique » sur le nombre total de pixel de la particule. Leurs résultats montrent que l'encrassement biologique augmente la largeur des particules avec la fraction colonisée. Ils montrent également que les particules de polyuréthane les plus colonisées ont des formes plus irrégulières.

Nguyen et al. (2020) ont également montré que la corrélation entre la fraction d'encrassement et l'architecture de la particule est non linéaire. La forme la plus irrégulière, la taille la plus large et la plus faible dimension fractale a été obtenue entre 60 et 80 % d'encrassement. Ces modifications des propriétés des particules par le biofilm induisent également un changement non-linéaire des vitesses de sédimentation en fonction du taux de colonisation f_d .

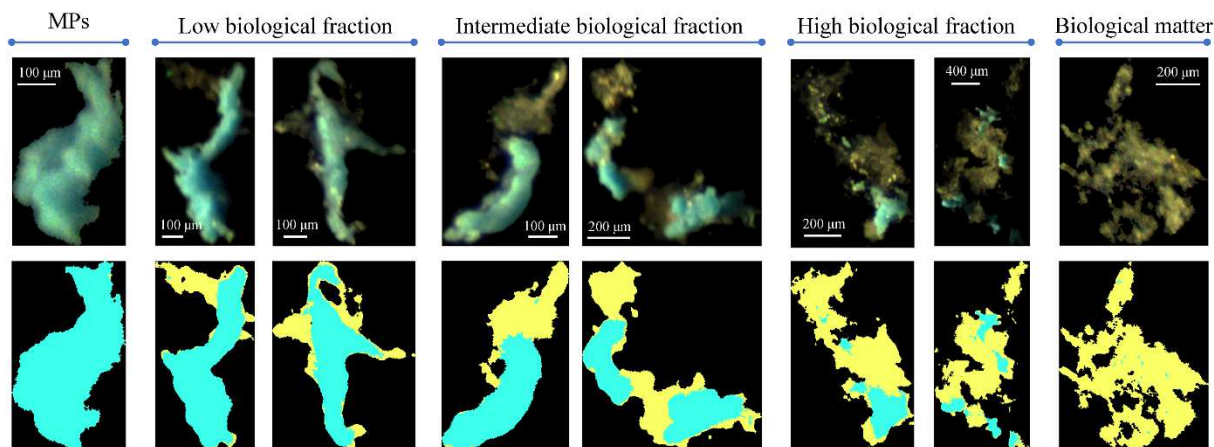


Figure 47 : Suivi de l'encrassement biologique d'une particule de PUR (Nguyen et al. 2020).

Pour aller plus loin, Nguyen et al. (2020) ont également modélisé la vitesse terminale de chute des micro-particules de différents polymères en se basant sur une forme modifiée de la loi de Stokes afin d'intégrer des agrégats de forme non sphériques. Ils ont appliqué ce modèle à 7 polymères fréquemment rencontrés dans les eaux de surfaces avec deux types de densité de biofilm, $\rho_b = 1.048 \text{ g.cm}^{-3}$ dans les eaux naturelles et $\rho_b = 0.900 \text{ g cm}^{-3}$ correspondant à un biofilm riche en algue ou cyanobactéries. Ils ont considéré l'hypothèse que la colonisation de ces polymères est identique à celle observée sur le PUR. La Figure 48 présente la modélisation des vitesses terminales de chute de 7 microparticules de polymères en fonction du taux d'encrassement.

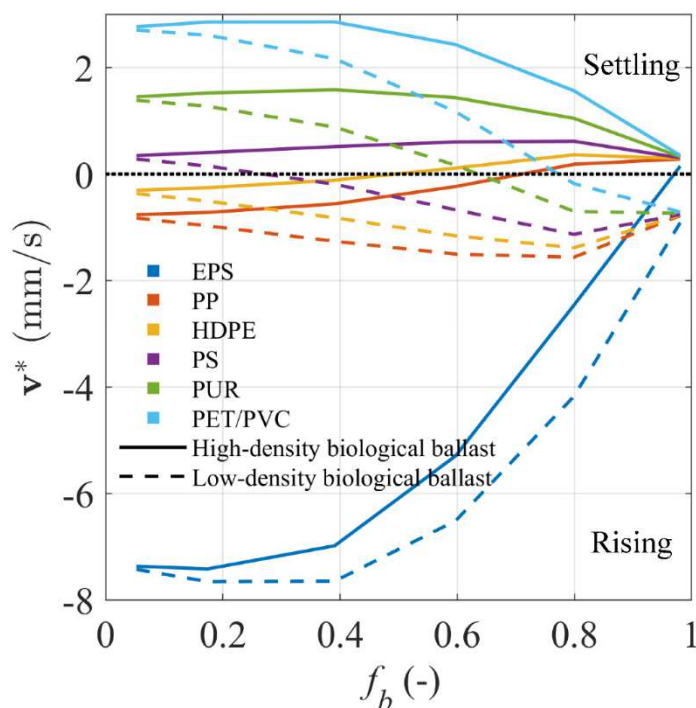


Figure 48 : Modélisation des vitesses terminales de chute pour des MPS à différents taux de colonisation de biofilm (f_b) (Nguyen et al. 2020).

L'encrassement biologique favorise un changement de la vitesse de chute mais peut également inverser la direction de cette vitesse. La vitesse de sédimentation est largement réduite pour le PVC, PET et le PUR alors que le PP et l'HDPE double leur vitesse de flottaison pour un biofilm dense. Le

polystyrène expansé, avec une très faible densité, diminue sa vitesse de flottaison avec l'encrassement sans arriver dans la zone de sédimentation.

Si la plupart des études ont montré que l'encrassement biologique favorise ou accentue la vitesse de sédimentation (Kaiser et al. 2017; Lagarde et al. 2016; Long et al. 2015; Porter et al. 2018), les travaux de Nguyen et al. (2020) suggèrent des conclusions plus nuancées. En effet, la vitesse terminale de chute dépend des modifications induites par la croissance des biofilms et des propriétés (notamment densité) de ce dernier. Par exemple, une diminution de la vitesse de chute a été observée pour des MPS de haute densité soumises à l'encrassement par un biofilm de faible densité (1,048 g.cm⁻³).

En ce sens, l'encrassement biologique peut allonger le temps de rétention des particules de MP dans l'environnement ou diminuer leur élimination dans les procédés de décantation. L'encrassement biologique favoriserait même un twist entre sédimentation et flottation par rapport à la propriété initiale d'une particule. Cette observation est en effet confortée par la présence de MPS de faible densité dans les sédiments marins (MPS de PE et PP) (Graca et al. 2017; Munari et al. 2017) et de forte densité à la surface des eaux (PES, PVC, PET) (Eriksen et al. 2014a; Hidalgo-Ruz et al. 2012b).

Les résultats de Nguyen et al. (2020) sont à mettre en perspective avec la diversité des composés dans les eaux (minéraux, détritiques ...), notamment dans les eaux usées, qui peuvent affecter le transport vertical des particules. De même ces modélisations se basent sur l'encrassement de microparticules de PUR. Or, différents polymères (formulation, liaisons, groupe chimique, additifs) favorisent différentes activités microbiennes et donc des encrassements différents. Par exemple, PUR contient de l'azote et des liaisons faibles qui sont favorables à sa biodégradation (Russell et al. 2011). Les agrégats biomasse-MPS formés sous différentes conditions (hydrodynamique, nutriment, concentration en particules, polymères...) influencent le développement et la structure du biofilm en termes de géométrie, cinétique et type de micro-organismes. Dans ce sens, des recherches plus approfondies sont nécessaires dans les systèmes d'assainissement urbains.

3.4.2.2 *Interaction entre microfibrilles et floccs de boue activée*

Les microfibrilles représentent plus de 85% des MPS retrouvés sur plusieurs littoraux à travers le monde. Bien que le polyester domine l'industrie du textile et constitue de fait la principale source de fibres qui finissent dans l'environnement, le nylon PA, plus vieille source de fibres synthétiques, domine toujours le marché avec plus de 400 millions de tonnes de la production mondiale en 2014 (Carr et al. 2017).

Les fibres sont principalement transportées dans les effluents car bien que les stations de traitement des eaux soient capables d'éliminer plus de 96% des MPS contenus dans les eaux résiduaires, les plus petites fibres échappent souvent aux différents traitements. Celles de taille moyenne quant à elles s'emmêlent très vite en raison de leur forme filiforme et finissent par être piégées dans des floccs. En outre, des études sur la pollution atmosphérique ont montré que les fibres pouvaient se retrouver dans la nature en suivant des chemins alternatifs comme dans les retombées atmosphériques, les eaux pluviales ou les boues d'épuration traitées (« biosolides »). Les conditions climatiques telles que le vent et les pluies orageuses contribuent de plus à disperser les fibres déjà sédimentées (Carr et al. 2017).

La mise en contact entre microfibre synthétique et floccs de boues lors du traitement biologique secondaire donne lieu à des interactions. Schmiedgruber et al. (2019) ont mis en évidence une

association entre microfibrilles et floes de boues activées. Ils se sont intéressés à localiser les fibres après décantation secondaire (avec liqueur mixte). Pour cela, ils ont marqué à l'indium des microfibrilles de PE (seuil de tamis de 500, 250 et 125 μm), puis ils les ont mises en contact avec de la liqueur mixte. Ils ont pu obtenir le profil de répartition des fibres en fonction de la profondeur (voir Figure 49 ci-dessous). Leurs résultats montrent que 99% des fibres ont été trouvées dans les boues et 0,1% dans le surnageant.

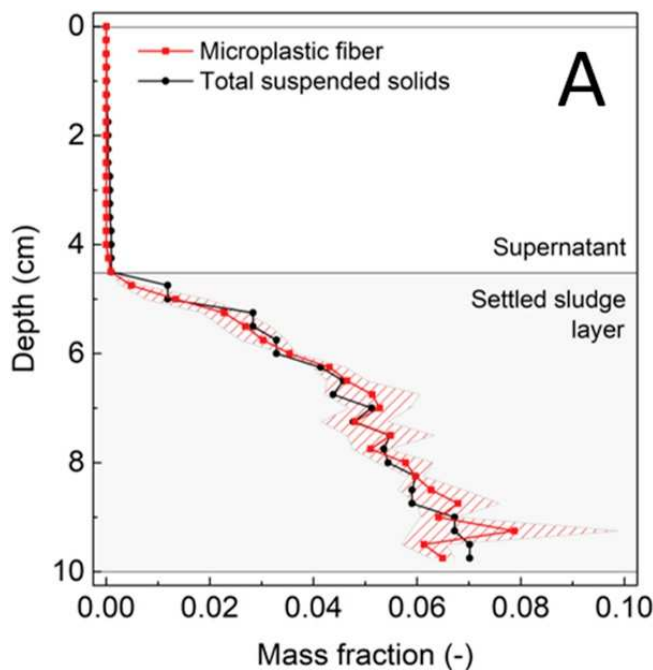


Figure 49 : Profil de répartition des microfibrilles de PE marquées à l'indium en fonction de la profondeur et des compartiments décantés (surnageant et boues) (Schmiedgruber et al. 2019).

De plus, le profil de concentration des fibres, montre une augmentation des fibres avec le taux de MS. Ceci suppose l'hypothèse que les fibres sont associées ou agrégées avec les boues ou les floes.

Leur étude a également identifié les cinétiques de ce processus d'attachement aux floes. Pour cela ils ont injecté 25 mg de fibres marquées à l'indium (25 mg de fibres, PE seuil de tamis de 500, 250 et 125 μm) dans un récipient contenant de la liqueur mixte et un récipient contenant du filtrat de liqueur mixte (0,45 μm). Ces récipients ont été mélangés entre 1 min à 2h avant de les laisser décanter (30 min). La Figure 50 présente le suivi de la concentration en fibres de PE dans le surnageant pour différents temps de mélange et après décantation. Un temps de mélange long diminue visiblement la concentration de microfibrilles dans le surnageant pour la liqueur mixte (boues). En effet, elle tend vers zéro après 10 min de mélange. En comparaison, le récipient avec liqueur mixte filtré (sans boue) montre une concentration de fibres stable.

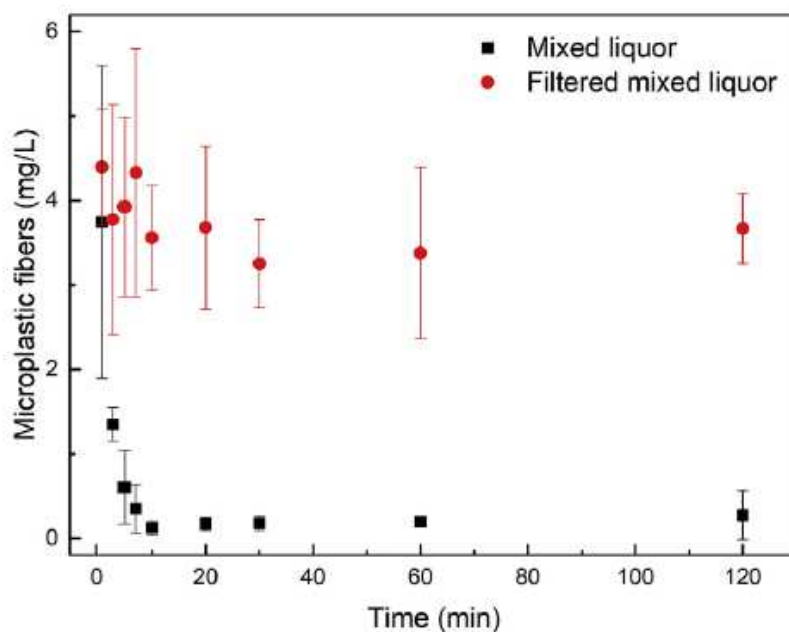


Figure 50 : Suivi de la concentration en microfibrilles de PE marquées à l'indium dans une liqueur mixte et une liqueur mixte filtrée pendant leur décantation en réacteur batch (Schmiedgruber et al. 2019).

Ainsi, il est démontré que les microfibrilles de PE sont plus facilement éliminées quand des flocons de boues se forment. Cette élimination n'est pas seulement dépendante de la capacité de sédimentation des microfibrilles. Cet attachement entre fibres et flocons a lieu en quelques minutes, une durée bien inférieure au temps de rétention des ouvrages urbains (STEU, réseau, Pluvial). Ceci suggère donc que les microfibrilles de PE sont probablement déjà agglomérées à des flocons ou d'autres solides avant d'entrer dans les procédés de traitement. Ce comportement reste encore à vérifier avec les microfibrilles de PA.

3.5 RISQUES ASSOCIES AU TRANSFERT DES MICRO- ET NANO-PARTICULES DE PLASTIQUE A TRAVERS LES OUVRAGES DE GESTION DES EAUX URBAINES

3.5.1 Les particules de micro- et nano-particules de plastique comme support pour les polluants organiques

Les MPS sont considérées comme des vecteurs potentiels de polluants organiques dans l'environnement. En effet, certaines particules de MPS sont capables d'adsorber différents types de polluant.

La grande surface spécifique des MPS facilite leur capacité d'adsorption comme cela a été démontré pour les éthers diphenyliques polybromés (PBDE), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les biphenyles polychlorés (PCB), les perturbateurs endocriniens, le DDT et les métaux lourds (Chua et al. 2014; Endo et al. 2005; Fries et Zarfl 2012; Holmes et al. 2014; Koelmans et al. 2013; Rochman et al. 2014; Velzeboer et al. 2014). Une étude sur les polluants organiques présents dans les granulés de PE montre que des polluants, notamment les PCB, peuvent être détectés dans ces granulés et que leurs concentrations sont liées à l'utilisation locale des polluants organiques dans les zones échantillonnées (Ogata et al. 2009). Des potentiels d'adsorption élevés ont également été observés pour des antibiotiques sur différents types de MPS, en particulier sur les particules de PA (Jia Li, Zhang, et Zhang 2018).

L'adsorption de certains polluants chimiques sur les MPS dans l'environnement reste cependant soumis à débat (Burns et Boxall 2018; Koelmans et al. 2016; Kwon et al. 2017; Seidensticker et al. 2018). En effet, la capacité d'adsorption de ces particules dépend des conditions dans lesquelles celles-ci évoluent. Elizalde-Velázquez et al. (2020) n'ont par exemple pas montré de potentiel d'adsorption des anti-inflammatoires non stéroïdiens (Ibuprofène, Diclofénac et Naproxen) sur les PE, PS, PP lors d'essais laboratoires en batch pour des pH de 7, 8 et 10. Cette adsorption n'a été observée qu'à pH 2, trop faible pour l'environnement naturel ou urbain.

Cette capacité des MPS à servir de vecteur favorise, en plus de leur toxicité propre, le transport des polluants organiques dans les différents compartiments de la biosphère.

3.5.2 Les boues comme première source de relargage de micro- et nano-particules de plastique dans les écosystèmes

La majorité des particules de MPS entrant en STEU sont capturées dans les boues primaires et secondaires (Sun et al., 2019). Schmiedgruber et al. (2019) ont démontré par exemple en essais batch que 99% des fibres de PE sont associés aux boues du fait de leur agglomération avec les matières organiques.

Les boues de STEU et leur valorisation sont soumises au strict respect de différentes directives européennes relatives au traitement des eaux usées et des déchets. Des traitements spécifiques sont nécessaires à leur valorisation. L'union européenne encourage la protection des environnements aquatiques en promouvant la réduction et le traitement des polluants dans les eaux (Council 2000; E. U. W. Directive 1991) notamment par l'amélioration des stations de traitements des eaux usées et parfois résultants par la production plus importante de boues d'épuration. De plus, l'UE encourage la réutilisation des boues d'épuration (E. U. W. Directive 1991) et, dans cet objectif, elle a mis en place des limites qualitatives et quantitatives de polluants à travers la directive des boues d'épuration (C.

Directive 1986). Dans ce contexte, les membres de l'UE ont établi, en accord avec les directives européennes, des législations nationales sur la qualité des boues épandues. En France, l'arrêté du 8 janvier 1998 fixe les prescriptions techniques auxquelles doivent satisfaire les opérations d'épandage sur sols agricoles de boues issues du traitement des eaux usées. Les réglementations stipulent des niveaux limites pour la teneur en agents pathogènes et en métaux, par exemple, mais ne mentionnent pas la présence de MPS dans les boues d'épuration épandues. La plupart des législations européennes autorise une certaine fraction de matières non organiques, incluant les plastiques, dans les fertilisants d'épandage. En Allemagne, qui a la réglementation la plus stricte, plus de 0,1% de masse de plastique est autorisé (en négligeant les particules inférieures à 2 mm). Weithmann et al. (2018) estiment qu'environ 33 billions à 2.2 trillions de particules supérieures à 1 mm sont déversés dans les sols allemands par an en incluant la filière des biodéchets.

L'utilisation des boues d'épuration sur les terres agricoles représente un intrant majeur des particules de MPS dans les sols et l'environnement. Li et al. (2018) estiment que $1,56 \cdot 10^{14}$ particules par an se déversent dans l'environnement en Chine (Li et al. 2018). D'autre part, Ng et al. (2018a) présentent les polymères de MPS et NPS les plus fréquemment observés dans les sols (cf. Figure 51).

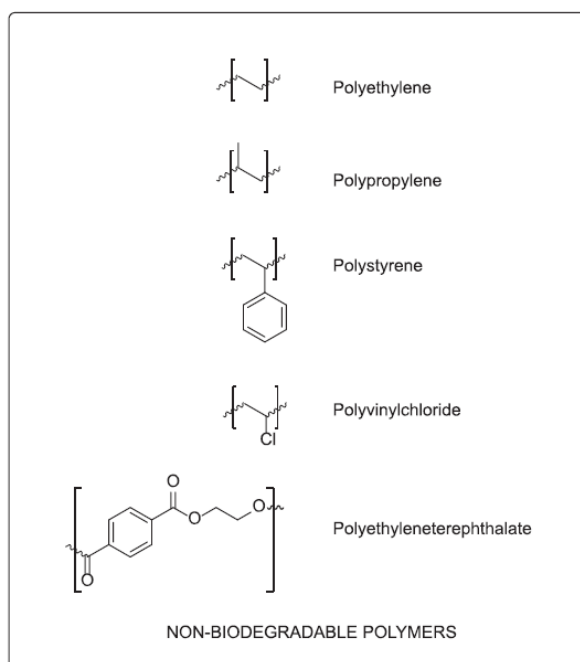


Figure 51 : Polymères de MP et NP les plus fréquemment observés dans les sols (Ng et al. 2018a).

L'accumulation de MPS dans le sol agricole, suite à l'utilisation des boues, a été observée par Zubris et Richards (2005a). Ces auteurs ont rapporté un résultat moyen de $1,21 \pm 0,25$ fibres synthétiques/g de sol, cinq ans après la dernière application de boues (215 tonnes de boues sèches/ha au total). Des fibres synthétiques ont été trouvées sur le sol 15 ans après leur épandage, et des preuves de translocation verticale à travers le sol ont également été trouvées (Nizzetto et al. 2016a; Zubris et Richards 2005a).

Ces particules sont rémanentes et peuvent s'accumuler dans le sol. (Corradini et al. 2019) ont évalué 31 champs au Chili avec différentes pratiques d'épandage de boues, couvrant une période de dix ans d'application. Leur objectif était d'évaluer la contamination en MPS dans les sols et l'impact des applications répétées de boues. La majorité des micro-particules observées dans les échantillons de

sol et de boue étaient des fibres (97 % dans le sol et 90 % dans la boue), suivis par les films (58 % des non-fibres). Dans l'ensemble, à chaque application successive de boues, ils ont constaté une augmentation de la médiane des micro-plastiques comme l'illustre la Figure 52. Les sols, où 1, 2, 3, 4 et 5 applications de boues ont été effectuées, ont une médiane de 1,1, 1,6, 1,7, 2,3 et 3,5 particules/g (sol sec), respectivement. Leurs résultats suggèrent que les MPS s'accumulent dans les sols lors des applications successives de boues. Une autre étude réalisée en Chine a évalué la présence de particules de MPS dans les sols (Zhang et Liu 2018a). Les auteurs ont rapporté que les sols où environ 23 tonnes/ha/an de boues ont été appliquées pendant au moins 3 ans avaient entre 7 et 43 MP/g (sol sec).

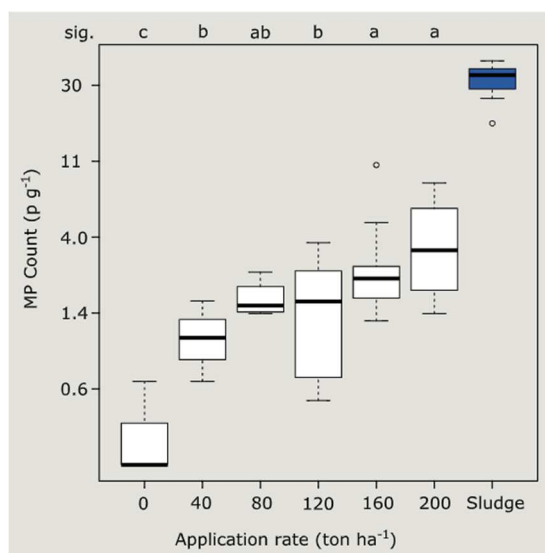


Figure 52 : Nombre de MPS en fonction du taux d'applications de boues. Source : Corradini et al. (2019).

A l'heure actuelle, il y a un besoin urgent de connaissance sur l'impact et les devenir des particules de MPS dans les sols (notamment agricoles) à la suite de leurs épandages. Les quelques études sur ce sujet suggèrent que l'accumulation de plastique dans les sols agricoles affecte ses propriétés physico-chimiques (Keller et al. 2019). Il a été démontré que les particules de MPS avaient un effet négatif sur la capacité de rétention en d'eau, l'activité microbienne et la densité apparente des sols (Souza Machado et al., 2018). Les MPS représentent également une menace pour une variété d'espèces en cas d'ingestion, affectant négativement leurs croissances et leur reproduction (Lusher et al., 2019). Cette ingestion de MPS favorise leur accumulation et leur transport à travers le biote (Rillig 2012b).

La mobilité et le transport des MPS dans les sols est un enjeu majeur si l'on considère ceux-ci comme des vecteurs de polluants organiques et de métaux lourds (Turner et Holmes 2015). Cependant, la mobilité des MPS dans les sols est encore peu étudiée et nécessite des études approfondies.

Concernant l'épandage, l'accumulation des MPS est prouvée dans les sols agricoles et représente un risque majeur tant que l'épandage ou compostage des boues sera pratiqué. L'état des connaissances sur les quantités de MPS déversées dans les sols par les boues et leur rémanence dans les sols, indique qu'une régulation doit être posée pour limiter l'impact des MPS dans le domaine agricole. Comparativement, en 20 ans, la présence de métaux lourds dans les boues, leur devenir et leur toxicité au regard de l'épandage a amené à une gestion plus raisonnée (Verlicchi et Zambello 2015).

Des connaissances supplémentaires sont également nécessaires sur le transport des MPS dans les sols afin de fixer la limite critique de MPS et NPS acceptable pour l'utilisation des boues sur les sols agricoles. Des recherches supplémentaires sont nécessaires pour préciser comment les particules plastiques sont transportées à travers les sols agricoles et comment les interactions entre fraction organique et nano-plastique (agrégat ou non) sont à l'interface des composés solides statiques.

D'autre part, les MPS ont également été observées dans les lixiviats de décharge et ont la capacité de migrer vers les eaux souterraines et d'infiltrer les écosystèmes d'eau douce (Mahon et al., 2016; He et al., 2019).

3.6 CONCLUSIONS SUR LES ASPECTS TRANSFERTS

3.6.1 Conclusions

Ce chapitre a mis en évidence l'occurrence, les caractéristiques et le transfert des MPS à travers les différents ouvrages du cycle de l'eau urbain.

Les stations de traitement des eaux résiduaires urbaines, bien que non conçu pour cela, éliminent jusqu'à 98% des MPS des eaux usées entrantes. Les étapes de prétraitement et de traitement primaire réalisent l'abattement de MPS le plus important, 50 à 98% du flux de particules a été éliminé de l'eau après ces étapes. La STEU capture efficacement la plupart des MPS de taille élevée (<100 µm). Cependant, une proportion très élevée de MPS de petite taille (<500 µm) a été reportée dans les eaux traitées, notamment en forme de fibres. Ces petit MPS, qui sédimentent mal, traversent la STEU et représentent un risque élevé pour le biotope.

La majorité des MPS, jusqu'à 80% du flux entrant, sont capturés dans les boues. Lares et al. (2018) ont estimé en se basant sur la production annuelle de boues et les concentrations constatées qu'environ $1,68.10^{10}$ particules organiques synthétiques par an seraient ainsi piégées dans les boues et environ $1,56.10^{14}$ particules par an se déversent dans l'environnement en Chine (Li et al. 2018). Les boues d'épurations sont donc les premiers vecteurs de MPS dans l'environnement. Ces boues sont principalement valorisées comme amendement organique sur les sols agricoles. En conséquence, les boues restent le premier point d'entrée des MPS dans le milieu naturel.

Concernant les ouvrages de gestion des eaux pluviales, les mécanismes de transfert ne sont pas maîtrisés, surtout les interactions des MPS avec les autres polluants lors de ce transfert. L'érosion au niveau des surfaces urbaines (chaussée, façades de bâtiments), l'advection (déplacement par la vitesse), la dispersion (effet de la turbulence), la sédimentation, la remise en suspension font partie des processus à prendre en compte pour mieux appréhender le transport et l'accumulation des MPS au niveau des hydrosystèmes urbains.

Les MPS sont insolubles dans l'eau, difficilement biodégradables et possèdent des propriétés physico-chimiques qui sont propres à leur nature et leur composition. Ces caractéristiques déterminent leur comportement hydrodynamique et leur biodisponibilité aux micro-organismes. Les principaux mécanismes d'interactions des MPS dans les ouvrages urbains concernent leur comportement hydrodynamique (sédimentation ou flottation) et leur colonisation par un biofilm (encrassement).

Le comportement hydrodynamique des MPS est largement influencé par la taille, la forme, la densité et le coefficient de traîné. Suivant leurs propriétés, les MPS vont soit sédimenter, se mettre en suspension ou bien flotter. Dans les hydrosystèmes urbains, nous pouvons distinguer les particules de nature et de composition différentes, et le comportement des MPS reste néanmoins spécifique et difficilement comparable à celui des autres particules. Environ la moitié des plastiques fabriqués ont une densité supérieure à celle de l'eau (e.g. PET et PVC) et peuvent donc sédimenter, si les conditions hydrodynamiques le permettent, avant même que d'autres processus de transport puissent intervenir. Il existe des différences certaines dans le comportement des MPS. Ainsi, les particules sphériques sont celles qui sont remobilisées en premier voire avant les paillettes à faible diamètre et à faible densité.

L'encrassement biologique est un phénomène naturel dans les eaux qui apparaît sous la forme d'un biofilm visible sur la surface d'un support. L'adhésion des microorganismes peut se faire en quelques minutes voire quelques secondes. Cependant ce mécanisme dépend largement du type de matériaux sur lesquels la biomasse va s'attacher. La forme ou la taille de ces MPS favorisent ou non un habitat protecteur pour le développement de toute une flore de microorganismes. La cinétique de développement de biofilm sur les particules en suspension dépend de l'environnement dans lequel évoluent les particules. Au regard des taux de séjour importants dans les systèmes d'assainissement et la concentration élevée en matière organique, nous pouvons suggérer que dans les ouvrages urbains d'assainissement ces particules sont rapidement colonisées par un biofilm. Les microorganismes et leurs métabolites modifient la géométrie, la taille ou la densité d'une particule se répercutant ainsi sur leur comportement hydrodynamique. La formation de biofilm favorise également l'agrégation des MPS synthétiques entre elles dans les milieux aquatiques, cette agrégation participe alors à la cohésion et à la formation de l'agrégat hétérogène en polymères. Ces changements influent sur le transfert des MPS dans les ouvrages urbains. Nous proposons en Figure 53 une schématisation des différentes voies de captures et de transfert des MPS au sein de le STEU.

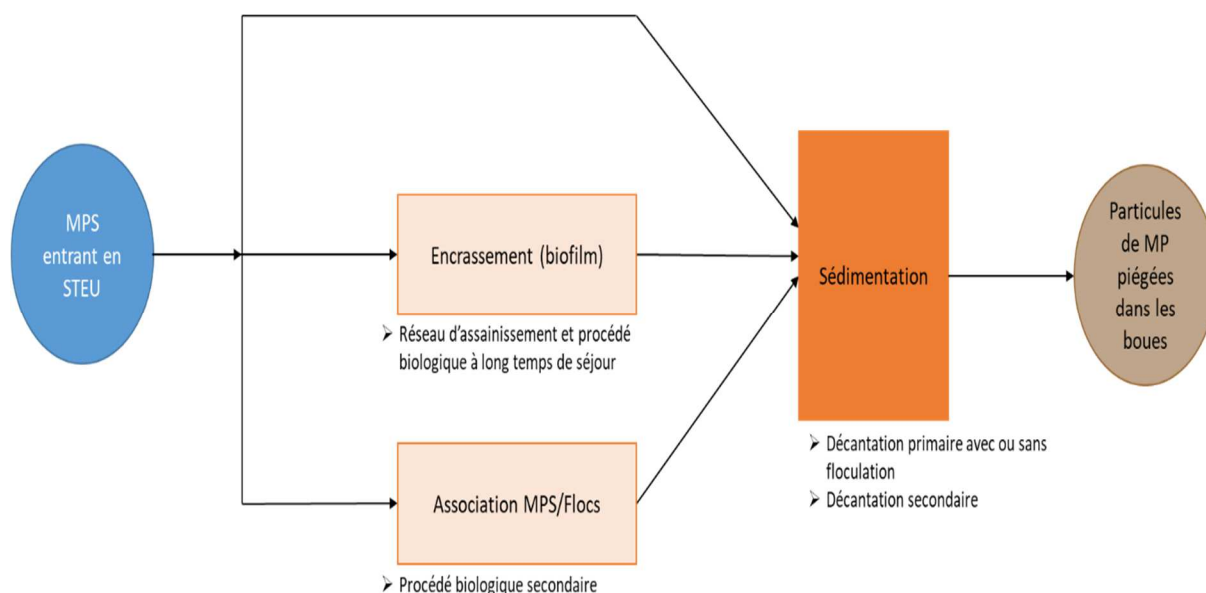


Figure 53 Principale voies identifiées de captures des MPS au sein de la STEU

Le biofilm modifie les propriétés physiques des particules de MPS (hydrophobicité, densité, surface), lesquelles impactent considérablement l'efficacité d'élimination de celles-ci. L'encrassement biologique favorise un changement de la vitesse de chute mais peut également inverser la direction de cette vitesse. Ces changements de propriétés induisent également une modification des interactions entre MPS et composés organiques et inorganiques des eaux. Les biofilms sont connus pour accumuler certains métaux et polluants organiques, ils forment ainsi une nouvelle base pour l'adhérence et la capture de ces composés.

3.6.2 Synthèse

Suite aux connaissances acquises à travers les différents travaux bibliographiques réalisés, nous proposons une schématisation du transfert global des MPS dans le cycle de l'eau urbain dans le cas d'un réseau unitaire (cf. Figure 54) et d'un réseau séparatif (cf. Figure 55).

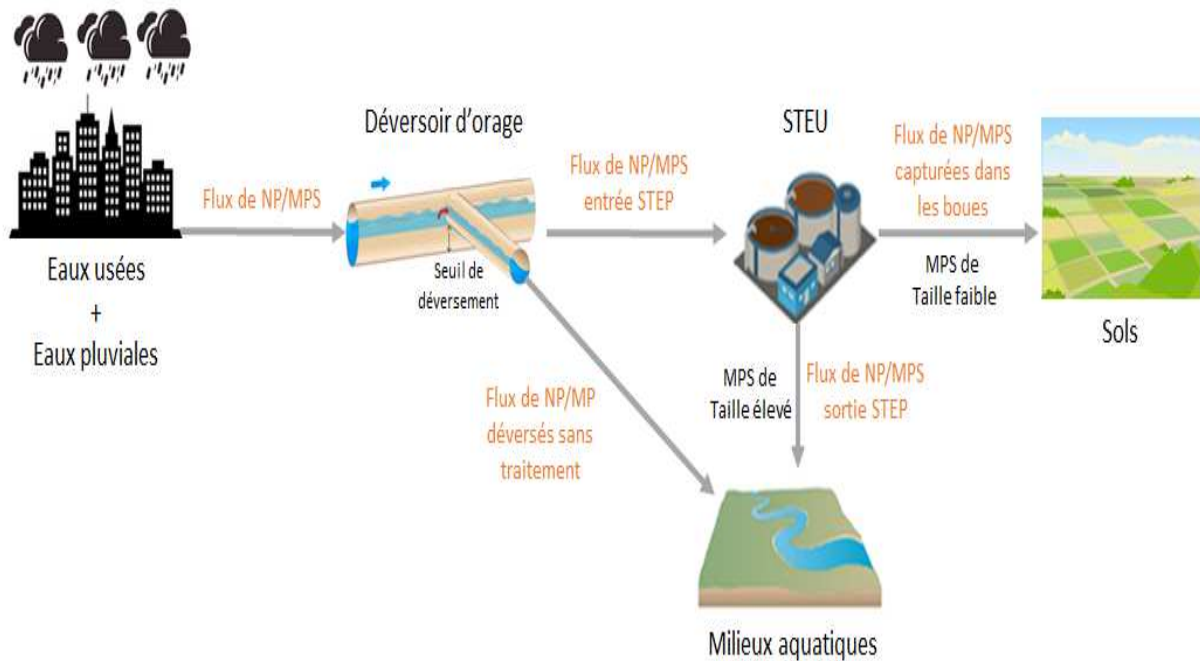


Figure 54 : Voies de transfert possibles des MPS et NPS pour le cas d'un réseau unitaire.

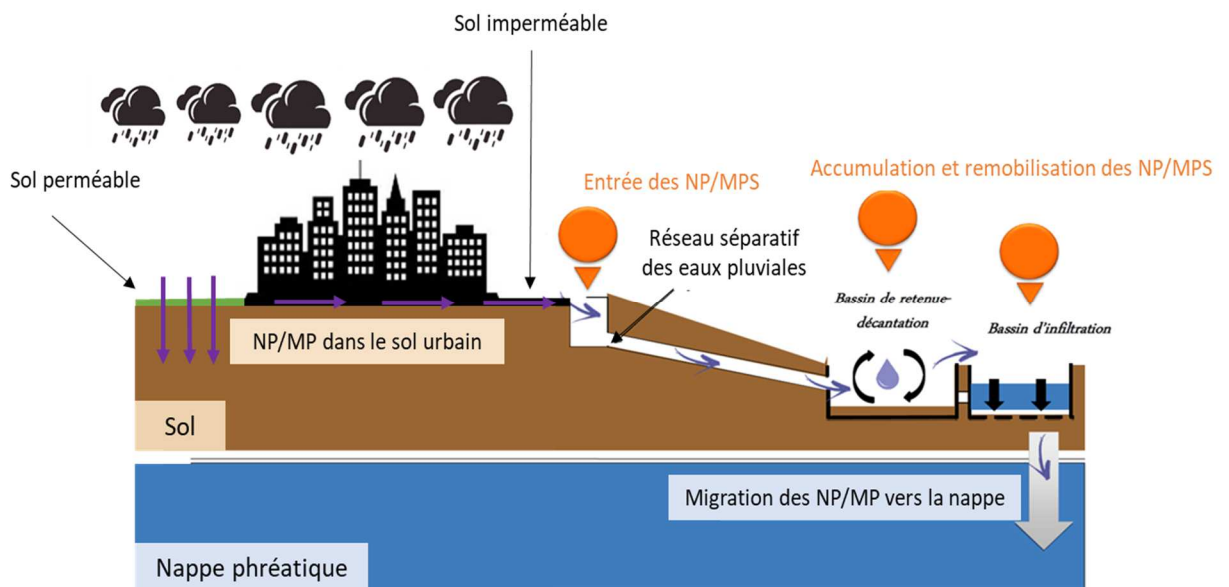


Figure 55 : Voies de transfert possibles des MPS et NPS pour le cas d'un réseau séparatif eaux pluviales.

4 METROLOGIE DES MICRO- ET NANO-PARTICULES SYNTHETIQUES DANS LES DIFFERENTS COMPARTIMENTS DU MILIEU NATUREL ET DES HYDROSYSTEMES URBAINS

4.1 INTRODUCTION

Avant de considérer l'analyse d'un échantillon à proprement parlé, il faut considérer les étapes d'échantillonnage et de préparation qui sont essentielles pour garantir d'une part la représentativité de l'échantillon et d'autre part permette l'analyse en elle-même. En effet, les échantillons environnementaux (eaux usées, boues, sédiments, ...) sont des matrices complexes, riches en matière organique et/ou minérale notamment, qui interféreront quelle que soit l'analyse envisagée. Le choix des protocoles d'échantillonnage et de préparation va directement impacter les données d'identification et de quantification. La Figure 56 présente les différentes étapes de la métrologie allant de l'échantillonnage à l'identification.

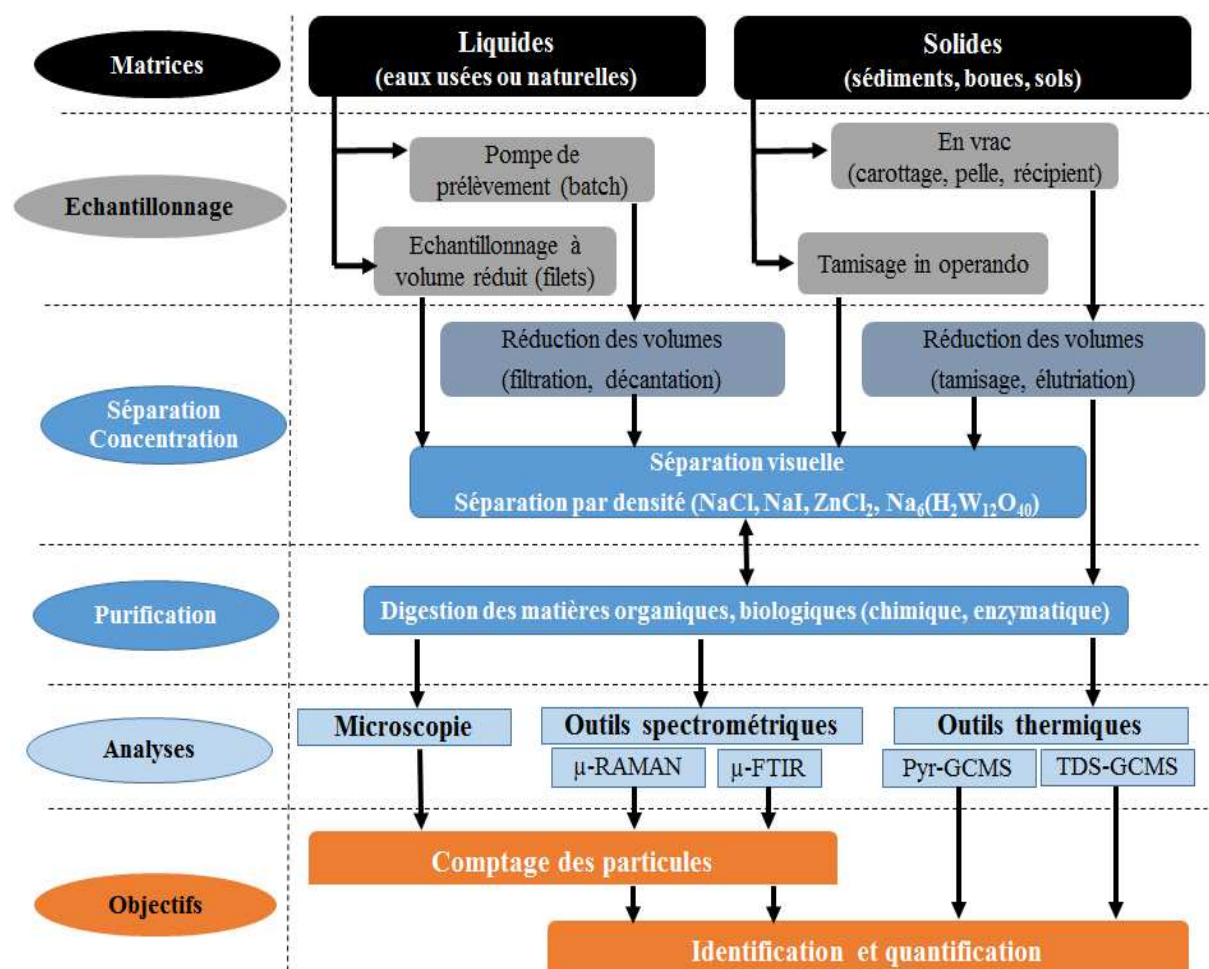


Figure 56 : Métrologie des particules de plastiques dans différentes matrices.

L'échantillonnage *in situ* et en laboratoire des matrices liquides et solides est plutôt bien défini dans la littérature dédiée aux MPS (cf. paragraphe 4.2 « *Collecte d'échantillons de micro-particules synthétiques dans l'environnement* », page 119). La rigueur d'exécution sera un élément essentiel à la qualité des résultats.

La préparation des échantillons (séparation et traitement) est également un maillon indispensable de la chaîne métrologique et permet de concentrer les particules et purifier l'échantillon pour une analyse dans des conditions optimales. La littérature mentionne de nombreuses approches complémentaires :

- **Étape de séparation - extraction - concentration** : réduction des volumes d'échantillon si besoin – Préconcentration, tri visuel des indésirables et des particules susceptibles d'être synthétiques, tamisage et séparation de ces particules de la matrice minérale par densité (méthode la plus adaptée et la plus pratiquée) ;
- **Étape de purification** : la digestion chimique de la matière organique naturelle est la méthode la plus souvent appliquée contrairement à la digestion enzymatique mais elles peuvent être utilisées de façon complémentaire. C'est une étape obligatoire pour les échantillons comme les eaux usées ou les boues de STEU pour assurer une analyse avec le moins d'interférences possibles.

In fine, l'analyse sera réalisée sur les particules purifiées et isolées sur un filtre ou certaines techniques analytiques pourront aussi analyser l'échantillon solide purifié. Dans la plupart des publications, les auteurs cherchent à dénombrer les particules plastiques, à définir leur taille et à les identifier. D'autres travaux, moins nombreux, s'attachent à la quantité globale des plastiques présents dans un échantillon, sans distinction des tailles, si ce n'est en considérant les fractions granulométriques obtenues par différentes filtrations lors de la préparation de l'échantillon.

Les techniques de séparation et de concentration citées précédemment ne sont pas suffisantes pour isoler les particules nanométriques et permettre leur identification. Certes des filtres de 5 µm jusqu'à 20 nm peuvent être utilisés de façon à fractionner les tailles mais d'autres techniques comme le fractionnement d'écoulement de champ, aussi appelé fractionnement par couplage flux-force, ou la chromatographie liquide peuvent être utilisés (W. Fu et al. 2020). Ces techniques de séparation étant couplées à des outils analytiques, elles sont présentées dans le paragraphe 4.5.3.5 « *Identification et quantification par couplage séparation/détection* », page 160.

La contamination des échantillons (solide ou liquide) par des MPS qui ne proviennent pas du milieu, mais du matériel utilisé pour le prélèvement, le transport ou le stockage est une problématique abordée dans la littérature et des protocoles sont mis en place (Tamminga et al. 2019).

4.2 COLLECTE D'ÉCHANTILLONS DE MICRO-PARTICULES SYNTHÉTIQUES DANS L'ENVIRONNEMENT

Avant toute étude d'identification ou de quantification de MPS, il est nécessaire de disposer de méthodes d'échantillonnage des matrices à analyser, et de méthodes de préparation. Il existe actuellement de nombreuses procédures d'échantillonnage et de préparation des échantillons avant analyse, procédures développées par les équipes de recherche travaillant sur l'analyse de MPS dans un large éventail de matrices liquides et solides échantillonnés dans les différents compartiments de

notre écosystème (cf. Figure 57) : eau, sédiment, sol agricole, air ou biote. Les conditions d'échantillonnage dépendent bien évidemment du milieu étudié.

Malgré la croissance exponentielle des travaux de recherche sur la problématique de sources, de transport, de distribution, de quantification et de caractérisation des MPS, il n'existe pas actuellement de procédures standards. Ceci s'explique par le fait que l'échantillonnage, mais également la préparation et l'analyse des échantillons, font encore à l'heure actuelle l'objet de recherches pour la mise au point de procédures fiables, adaptées selon les caractéristiques des matrices solides ou liquides à analyser. Une grande majorité des recherches sur les MPS depuis une vingtaine d'années concerne les milieux récepteurs marins (eau et sédiments). Plus récemment, les recherches sur l'identification des sources de MPS se sont intéressées aux compartiments terrestres naturels et anthropiques : rejets atmosphériques, eaux de surfaces, eaux souterraines, eaux de ruissellements, eaux de rivières, eaux usées, mais également sédiments, boues de STEU et sols (cf. Figure 57).

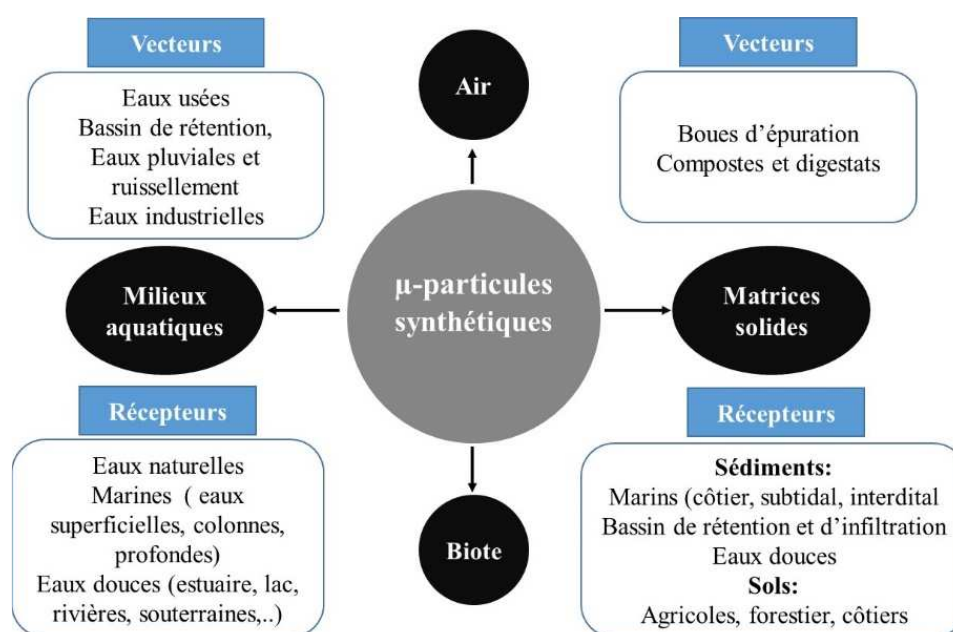


Figure 57 : Micro-particules synthétiques dans différents compartiments environnementaux allant des eaux et sédiments marins aux écosystèmes d'eau douce et terrestres, y compris le biote et l'atmosphère.

Indépendamment de la matrice étudiée, l'étude des MPS est fondée sur trois étapes clés :

- i) Échantillonnage de la matrice à analyser ;
- ii) Extraction, séparation et nettoyage des échantillons ;
- iii) Identification et quantification des micro-particules synthétiques.

Il est possible de distinguer trois typologies de méthodes de prélèvement des MPS : échantillonnage sélectif, échantillonnage à volume réduit et échantillonnage en vrac, ayant chacune, leurs avantages et leurs inconvénients (Hidalgo-Ruz et al. 2012a; Ng et Obbard 2006; Zbyszewski et al. 2014; Imhof et al. 2013b).

- a. **Échantillonnage sélectif** : les débris visibles à l'œil nu, généralement de tailles supérieures à 1 mm, dans l'eau ou dans des sédiments sont collectés et classifiés en fonction de leurs dimensions, formes ou couleurs. Cette approche simple et directe est bien adaptée à l'analyse de MPS secondaires sous forme de fragments de plastique, de diamètres compris entre 1 et 5 mm. Cependant, cette méthode présente une part de subjectivité. Elle dépend de l'expérimentateur et des conditions de collecte de l'échantillon (Wang et Wang 2018) ;
- b. **Échantillonnage à volume réduit** : le volume de l'échantillon est réduit et seulement une petite partie contenant les éléments d'intérêt à analyser est conservée (Hidalgo-Ruz et al. 2012a). Les matrices liquides, en particulier les échantillons d'eaux de surface, peuvent être filtrées à l'aide de filets (de porosité fixée). Les matrices, comme les sédiments par exemple, sont traitées par tamisage, et flottation des particules. Ces méthodes d'échantillonnage avec réduction de volume présentent l'avantage de concentrer les MPS, mais avec le défaut de présélectionner la gamme de taille de particules recherchées et le risque de négliger les particules synthétiques les plus fines et donc de sous-estimer l'abondance des MPS ;
- c. **Echantillonnage en vrac** : cette approche consiste à prélever l'échantillon entier, sans prétraitement. Cette condition d'échantillonnage permet de collecter en théorie des échantillons plus représentatifs dans lesquels toutes les tailles de MPS sont présentes. Contrairement à la méthode d'échantillonnage par réduction de volume, aucune fraction n'est écartée. Toutefois, cette approche ne permet de prélever qu'une quantité relativement faible, ce qui peut avoir un effet négatif sur la représentativité de l'échantillon (Wang et Wang 2018).

Pour ces trois typologies d'échantillonnage, la méthode sélective est généralement utilisée pour l'échantillonnage des plages. La méthode en vrac est principalement utilisée pour la collecte d'échantillons de sédiments, et parfois pour la collecte d'échantillons d'eau. La réduction du volume semble être la méthode d'échantillonnage d'eau la plus courante (Wang et Wang 2018).

Avant d'entreprendre les quantifications et les analyses, les échantillons en vrac et en volume réduit doivent être traités, pour cela le choix des outils de traitement et d'extraction doit être fait. Ce caractère sélectif est commun aux trois méthodologies.

L'objectif principal de cette partie est non seulement de discuter des techniques employées pour échantillonner mais aussi d'examiner les travaux en cours sur la normalisation des méthodes suscitées. Il convient d'insister sur le fait que l'identification des MPS et leur quantification – mesure de leur abondance - nécessite la parfaite maîtrise des conditions d'échantillonnage des matrices et de séparations des MPS avant analyse.

4.2.1 Echantillonnage de micro-particules synthétiques dans les eaux

4.2.1.1 *Echantillonnage de micro-particules synthétiques dans les eaux naturelles terrestres*

Les techniques d'échantillonnage dans les eaux sont utilisées pour différents milieux aquatiques à savoir :

- Les eaux douces : nous distinguons deux milieux : les écosystèmes lentiqes (à renouvellement lent : lacs, marécages, étangs, ...) et lotiques (eaux courantes : rivières). La quantité de MPS dans les milieux lentiqes est plus grande, en raison du temps de séjour de ces eaux et de leur proximité avec les sources de pollution ;
- Les eaux estuariennes : une zone de transition entre les rivières d'eau douce et les eaux marines, lieux d'échanges de matière entre les milieux marins et terrestres. Ils sont soumis d'une part aux dynamiques fluviales (courant) et d'autre part aux influences marines (marées, houle, ...) ;
- Les eaux marines : les plus abondantes sur terre, elles sont caractérisées par leurs salinités (chlorures de sodium et de magnésium, sulfates, carbonates) et leur pH légèrement basique (entre 7,5 et 8,4). La plupart des études et des analyses de MPS sont réalisées sur des échantillons des eaux du milieu marin. Dans la majorité des cas, elles ne tiennent compte que des macro- et micro-débris. Entre 70 à 80% des débris plastiques sont acheminés de la terre par les rivières (Liu et al., 2019). Dans ces milieux les micro-particules synthétiques peuvent se trouver sur la surface de l'eau ou bien en suspension à une profondeur donnée, il existe donc deux stratégies d'échantillonnage adaptées.

4.2.1.1.1 Techniques d'échantillonnage dans les eaux superficielles

Il est primordial de définir la typologie des particules ciblées afin d'adapter les techniques et équipements nécessaires pour prélever des échantillons (taille, forme, nature). Au cours des dernières années, plusieurs techniques ont été développées pour collecter des échantillons en surface afin d'analyser les MPS flottantes, leurs densités étant inférieures à celle de l'eau du milieu (Tamminga, Stoewer, et Fischer 2019). En raison des concentrations faibles en MPS, des quantités importantes d'eau sont nécessairement prélevées. Les filets Manta sont généralement utilisés pour la prise d'échantillon de l'eau de surface dans les océans, mers et rivières. La profondeur de la couche prélevée peut atteindre 25 cm. Il s'agit des méthodes établies pour la collection du plancton (cf. Figure 59). Ils sont composés d'une ouverture comprise entre 3 et 200 cm pour les chaluts rectangulaires et d'un filet de longueur entre 350 et 400 cm. La porosité du filet impacte directement la taille des MPS collectées. L'utilisation de filets à très faible porosité peut assurer une collecte optimale des MPS. Toutefois, ils présentent un risque de colmatage des pores du filet. Il est donc nécessaire de trouver un compromis entre le type de particules à étudier et le souci d'éviter l'obstruction du filtre. Le maillage du filet peut varier entre 53 µm à 3 mm, 300 µm étant le plus fréquemment utilisé (Hidalgo-Ruz et al. 2012a). Afin de s'assurer d'un débit de filtration constant au cours du prélèvement, deux débitmètres sont utilisés : le premier est placé au milieu de l'ouverture du filet Manta et le second à l'extérieur de celui-ci. La comparaison des deux valeurs permet de renseigner la présence ou pas du phénomène de colmatage. Pour pallier le problème de colmatage, l'utilisation d'une cascade de filtres est souvent nécessaire. Il en résulte un fractionnement d'échantillonnage par taille de MPS présentes dans la matrice.

L'abondance en MPS est exprimée par unité de volume filtré, volume calculé selon la formule suivante :

$$V = S \cdot D, \text{ avec } S : \text{surface de l'ouverture et } D : \text{distance parcourue.}$$

4.2.1.1.2 Techniques d'échantillonnage d'une colonne d'eau

Il existe deux méthodes d'échantillonnage des MPS des eaux sous la surface, une méthode horizontale et une méthode verticale, décrites dans la Figure 58 (Tekman et al. 2020).

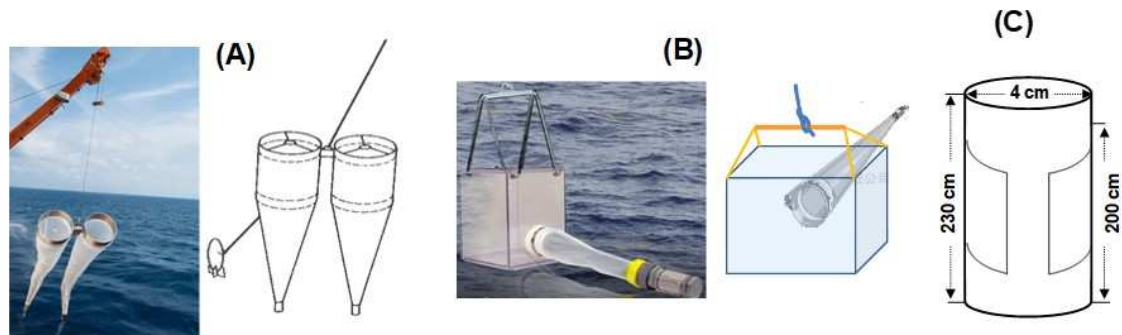


Figure 58 : Dispositifs utilisés pour échantillonner les MPS des eaux de sub-surface , le filet Bongo (A), le piège à plancton Schindler-Patalas (B), Clarke – Bumpus plancton (C) (Tekman et al. 2020).

La collecte horizontale d'échantillon d'une colonne d'eau est réalisée à l'aide d'un filet Bongo constitué d'une paire d'anneaux en acier inoxydable et d'un double filet monté horizontalement, chacun avec un débitmètre situé au milieu de l'ouverture. Ce dispositif est abaissé à une certaine profondeur par l'intermédiaire d'un poids dépresseur suspendu, puis ensuite remorqué à cette profondeur à une certaine vitesse (cf. Figure 58A).

Pour l'échantillonnage vertical de MPS, le filet est tiré d'une certaine profondeur vers le haut, à une vitesse constante. Le filet est équipé d'un profondimètre et d'une trappe qui s'ouvre et se referme, ceci permet de prélever plusieurs couches de façon discrètes à différentes profondeurs. D'autres techniques comme la filtration *in operando* où des pompes à eau peuvent également être utilisées. L'utilisation d'une pompe à eau permet l'échantillonnage de grandes quantités d'eau. Néanmoins, ce prélèvement n'est réalisé qu'autour d'un point précis, et nécessite de réaliser plusieurs échantillonnages sur différentes zones pour une plus grande représentativité. D'autres mesures de MPS sont réalisées dans certaines études en utilisant le piège *Schindler-Patalas*, initialement dédié à l'échantillonnage du plancton (cf. Figure 58B). Une fois le dispositif immergé à une profondeur souhaitée, un échantillon d'un volume d'eau constant pour des analyses quantitatives est prélevé. Cependant, comme le volume du piège est faible, plusieurs prélèvements sont nécessaires pour réaliser des mesures fiables et représentatives. L'échantillonneur *Clarke – Bumpus plancton* est également utilisé pour prélever des échantillons sur une colonne d'eau. Il s'agit typiquement d'un tuyau rigide de 230 cm de longueur et de 4 cm de diamètre. Le tube est immergé verticalement dans l'eau, un bouchon est placé en haut du tube ensuite en remontant lentement un second bouchon en caoutchouc est positionné au-dessous du tube pour éviter la perte de l'eau. Si ce dispositif est simple d'utilisation, il est utilisé pour l'échantillonnage de faibles profondeurs (Lenaker et al. 2019).

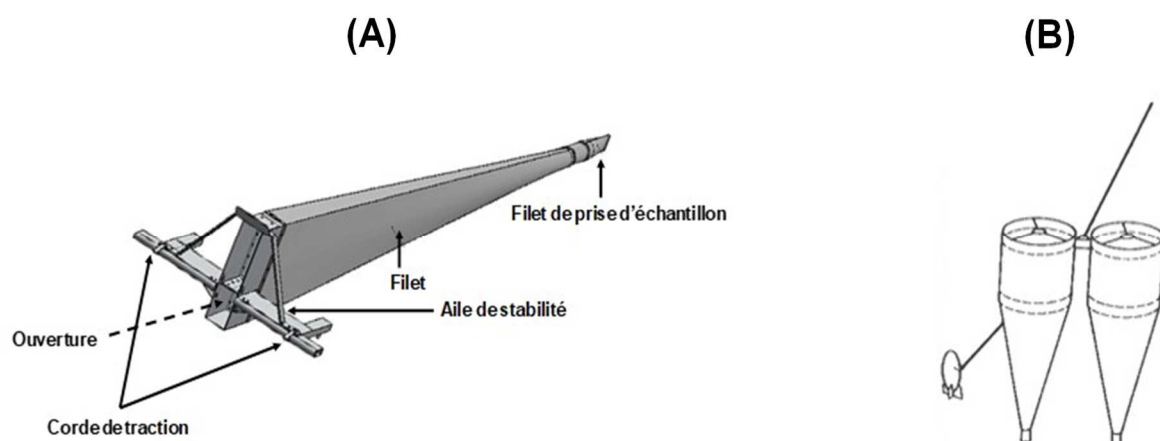


Figure 59 : Dispositifs utilisés pour échantillonner les MPS dans les eaux. (A) Manta utilisés pour l'échantillonnage des eaux de surface (chalut AVANI), également adapté pour l'échantillonnage des eaux agitées et à grande vitesse de traction (Eriksen et al. 2018) ; (B) filet Bongo utilisé pour échantillonner des eaux de sub-surface (Tekman et al. 2020).

4.2.1.2 Techniques d'échantillonnage des eaux usées des systèmes d'épuration et des eaux résiduaires

La mesure de l'abondance des MPS dans les eaux usées des systèmes de traitement nécessite la prise d'échantillons dans les différentes zones de la station de traitement des eaux usées (eaux usées, traitement primaire, secondaire, eau traitée). Différentes méthodes de collecte sont utilisées pour recueillir des échantillons d'affluents et d'effluents : le pompage couplé à une filtration in situ, collecte en récipients (seau en acier inoxydable, bocaux en verre, ...), filtration de surface (Sun et al. 2019a; Mintenig, Int-Veen, Loeder, et al. 2017; Mason et al. 2016b; Ziajahromi et al. 2017a). Les méthodes d'échantillonnage peuvent être réparties en deux catégories : échantillonnage manuel et échantillonnage automatique. Afin d'obtenir un échantillon plus représentatif, la réplication de la prise d'échantillons et d'analyse est généralement indispensable.

4.2.1.2.1 Échantillonnage automatique

Les échantillonneurs entièrement automatisés prélèvent des échantillons d'eau, pour les stations d'épuration (amont, aval), ou en milieu naturel. Ils sont également utilisés dans d'autres domaines pour l'échantillonnage de liquides, par exemple dans l'industrie pétrochimique, biotechnologie.... Le prélèvement est effectué par une vanne automatisée qui assure une prise exacte de quantité d'échantillon avec peu de contacts avec l'environnement (la contamination peut être exclue) (cf. Figure 60). Ce dispositif permet un échantillonnage discontinu, en fonction du temps, du débit ou du volume écoulé ponctuel ou avec asservissement au débit ou au temps. Ce type d'échantillonneur est couramment utilisé pour réaliser des échantillons moyens 24h en entrée et sortie de STEU.

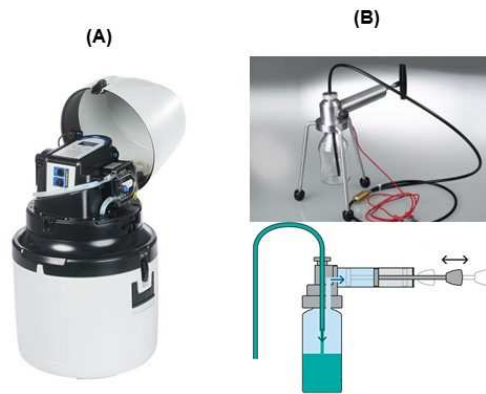


Figure 60 : Illustration et représentation schématique des échantillonneurs utilisés pour des prélèvements en station de traitement des eaux usées. (A) échantillonneur manuel ; (B) échantillonneur automatique.

En raison des variations de la concentration des MPS en fonction du temps et du débit d'eau, plusieurs stratégies peuvent être adoptées pour constituer un échantillon représentatif moyen :

- **Asservissement au temps, avec volume de prise d'essai fixe** : des prélèvements de volume fixe V sont effectués, durant des intervalles de temps réguliers, les échantillons ainsi collectés sont ensuite regroupés de manière appropriée dans un même récipient, celui-ci représente l'échantillon moyen, sur lequel des traitements et des analyses pourront être effectués ;
- **Asservissement au temps, avec volume de prise variable lié au débit instantané** : des prélèvements de volume variable sont effectués en fonction du débit instantané en amont (l'aval étant très difficilement accessible) mesuré au moment du prélèvement, durant des intervalles de temps réguliers. Les fractions collectées sont regroupées dans un même récipient, celui-ci représente l'échantillon moyen ;
- **Asservissement au temps, avec volume de prise variable asservi au volume écoulé** : pour des intervalles de temps réguliers, des prélèvements de volume variable sont effectués en fonction du volume écoulé après le prélèvement précédent. Les fractions collectées sont regroupées dans un même récipient, celui-ci représente l'échantillon moyen ;
- **Asservissement au temps, avec volume de prise fixe et reconstitution de l'échantillon** : des prélèvements sont réalisés pour chaque laps de temps et chaque échantillon est collecté dans un récipient. L'échantillon final représentatif est reconstitué au *pro rata* du volume d'eau écoulé correspondant à chaque flacon ;
- **Asservissement au volume écoulé, avec volume de prise fixe** : un prélèvement de volume fixe est effectué par unité de volume écoulé (ex. 70 ml/m^3). Tous les prélèvements sont regroupés dans un même récipient pour constituer un échantillon moyen.

4.2.1.2.2 Échantillonnage manuel

Les échantillonneurs sous vide manuel peuvent être utilisés. Ces dispositifs peu coûteux, ne permettent que des prélèvements ponctuels de volumes constants (*cf* Figure 61). Ils sont généralement constitués d'un récipient en aluminium et d'une canule en PTFE qui permet des prélèvements à plusieurs profondeurs et plusieurs distances horizontales. L'échantillon aspiré est recueilli à l'intérieur d'une chambre d'échantillonnage. Cet échantillonnage en vrac est également

adopté pour les prélèvements dans les bassins de rétention. Comme la teneur totale en polluants des eaux de ruissellement des eaux pluviales est étroitement liée à la variabilité climatique et aux régimes pluviométriques saisonniers, plusieurs échantillons sont prélevés par temps sec avec des laps de temps d'au moins 14 jours entre chaque prélèvement (Olesen et al., 2019).

L'échantillonnage par pompage couplé à la filtration est également utilisé pour la collecte d'échantillons d'effluents de STEU. Cette méthode n'est pas limitée par le volume (échantillonnage à volume réduit). Le dispositif est généralement constitué d'un tuyau en PVC flexible relié à un embout lesté, d'une pompe à membrane, d'un débitmètre et d'une série de tamis en acier inoxydable à plusieurs maillages (porosité de 355, 125, 63 et 43 μm) (cf. Figure 61). Pour prélever l'échantillon, cet outil doit d'abord être rincé avec les eaux usées pendant 5 min, ensuite l'embout est plongé sous la surface des eaux usées, par exemple 10 cm (Long et al. 2019). Les échantillons sont collectés après le passage par un criblage grossier de 2 cm afin de séparer les macro-particules qui peuvent bloquer les pores des tamis ou endommager le système de pompage. Pour assurer une filtration optimale, le débit est généralement adapté entre 10-20 L/min et 6-20 L/min, respectivement pour les effluents et les affluents (Long et al. 2019). Les filtres de porosité inférieure à 63 μm sont facilement colmatés par la matière organique très concentrée dans les effluents, impliquant la nécessité d'un contrôle visuel pour éviter le colmatage. Le volume total filtré peut atteindre 232 m^3 (Carr et al. 2016b).

Une autre méthode est décrite pour l'échantillonnage des affluents, il s'agit de la filtration de surface. Un ensemble de filtre est déployé en aval, ce qui permettrait d'échantillonner des quantités d'eau plus importante jusqu'à 10³ m^3 . Toutefois, cette méthode présente plusieurs inconvénients : elle ne peut être déployée qu'aux chutes d'eau, les échantillons prélevés sont exposés à la contamination, elle favorise la collecte des MPS de faible densité et sous-estime la concentration totale (Sun et al. 2019a; Steve A. Carr, Liu, et Tesoro 2016b).

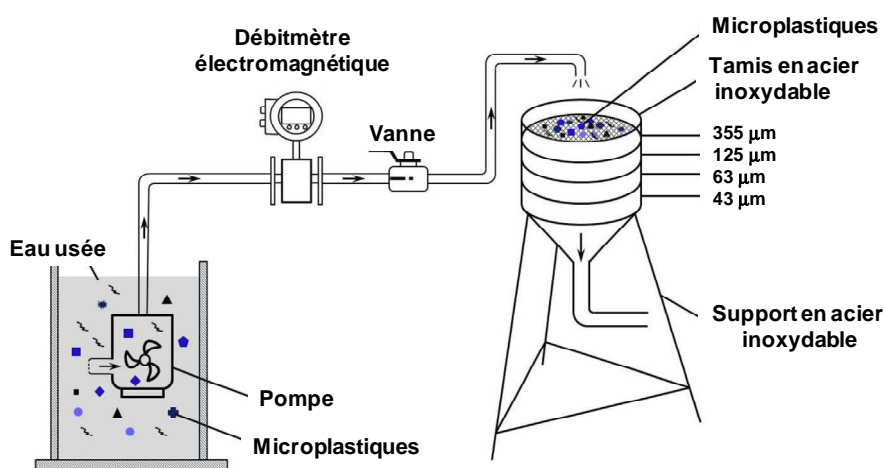


Figure 61 : Représentation schématique de l'équipement d'échantillonnage des MPS dans les eaux usées (d'après Long et al., 2019).

La taille des maillages des tamis utilisés influence le nombre et les dimensions des MPS collectés. Une station d'épuration comprend des traitements (primaire, secondaire et parfois tertiaire) pour dépolluer l'eau en utilisant des procédés physiques, chimiques, ou biologiques. Les eaux usées contiennent des quantités élevées de matières organiques, prélever de gros volumes en amont peut aboutir au colmatage des filtres. En aval, les effluents ayant une teneur en matière organique plus faible, la filtration de grands volumes est donc possible. De plus, les eaux usées traitées devraient

contenir moins de MPS. Par conséquent, il est nécessaire d'envisager l'échantillonnage des volumes plus élevés (Gatidou et al. 2019). La majorité des études des MPS dans les eaux usées utilise la collecte d'échantillons d'effluents par pompage couplé à la filtration.

En résumé, les techniques courantes appliquées pour l'échantillonnage des matrices liquides, à savoir l'utilisation de filets type Manta et les approches basées sur le pompage couplé à la filtration peuvent être complémentaires. La première stratégie permet d'échantillonner de grandes quantités d'eau et de couvrir des surfaces importantes. Toutefois, elle n'est généralement pas efficace pour prélever les MPS de tailles inférieures à 300 µm. La seconde approche donne la possibilité d'adapter la taille des filtres selon les dimensions de MPS ciblées. Toutefois, elle ne permet pas de prélever des grandes quantités d'eau. La question de savoir comment échantillonner les MPS de manière représentative reste encore posée. En raison des disparités spatio-temporelles des polluants dans les stations d'épuration, il est judicieux de réaliser des prélèvements automatisés en utilisant des pompes associées à des tamis ou des filtres avec un asservissement au temps, au volume ou au débit de l'écoulement.

Des données quantitatives sur les MPS dans les effluents des STEU sont disponibles : France (Dris et al. 2015b), Chine (Long et al. 2019), Australie (Browne et al. 2011c), Royaume-Uni (Murphy et al. 2016d), Finlande (Talvitie et al. 2015), et États-Unis (Carr et al. 2016b). Le Tableau 6 résume les méthodologies adoptées pour l'échantillonnage des liquides. Les choix de volume de prise d'essai, ainsi que le maillage de filtres utilisés varient considérablement d'une étude à l'autre, par conséquent les abondances en MPS déterminées diffèrent également. Il a été rapporté que les quantités de particules dans les eaux brutes peut atteindre jusqu'à 10 044 particules/L (Simon et al. 2018).

Tableau 6 : Présentation de quelques études sur l'échantillonnage et la quantification des MPS dans les eaux des STEU.

Localisation	Echantillonnage	Mailles des filtres (µm)	Volume (L)		Teneur (P/L)		Référence
			Effluent	Affluent	Effluent	Affluent	
France	Echantillonneur automatique	5000, 1000, 100	0,05	0,05	293	35	(Dris, Gasperi, et al. 2015b)
Royaume-Uni	Seau en acier	65	30	50	15,7	0,25	(Murphy et al. 2016d)
Etats-Unis	Pompe couplée à un tamis	355, 125	/	21000	/	0,05	(Mason et al. 2016b)
Australie	Pompe couplée à des tamis	5000, 190, 100, 25	3-100	27-150	/	0,48	(Ziajahromi et al. 2017a)
Finlande	Pompe couplée à des tamis	300, 100, 20	0,1	1000	567,8	1,43	(Talvitie, Mikola, Setälä, et al. 2017b)
Danemark	Automatique	10 µm	4,1-81,5	/	2223-10044	29-447	(Marta Simon, van Alst, et Vollertsen 2018)
Chine	Pompe couplée à des tamis	355, 125, 63, 43	142,98	348,71	6,55	0,59	(Z. Long et al. 2019)
Italie	Seau en acier	5000, 2000, 63	30	30	2,5	0,4	(Magni et al. 2019b)

4.2.2 Echantillonnage de micro-particules synthétiques dans les matrices solides

Les MPS sont identifiées également dans les matrices solides : dans les sédiments marins, fluviaux et lacustres, dans les sols et dans les boues de STEU. En ce qui concerne l'échantillonnage, il y a lieu de noter le manque de protocole standardisé, tout comme pour l'eau. La méthode adoptée pour la collecte des sédiments a un impact plus au moins significatif sur l'analyse (identifications des MPS et quantification). Le processus de fragmentation des plastiques ne s'arrête pas seulement au stade de micro-particules synthétiques mais évolue vers des particules de taille nanométrique (< 100 nm). Plusieurs études ont adopté une approche d'échantillonnage sélectif où seuls sont pris en compte les MPS identifiables *a priori*. De ce fait, l'évaluation sous-estime nettement les concentrations en MPS, notamment lors de l'utilisation de l'identification visuelle (Hidalgo-Ruz et al. 2012a).

Afin de disposer d'échantillons représentatifs pour l'analyse, une attention particulière doit être portée à la taille de l'échantillon à prélever, au nombre de répliques d'échantillonnage et aux méthodes de séparation des autres particules solides. En outre, tout comme pour la métrologie des MPS dans l'eau, les concentrations sont exprimées dans différentes unités. Certaines études expriment leurs données de concentration en nombre de particules par unité de surface (m²) ou de volume (m³), d'autres travaux rapportent la quantité de MPS par unités de masse (g ou kg), en poids sec ou humide, ce qui ne facilite pas la comparaison des données d'une étude à l'autre.

4.2.2.1 Techniques d'échantillonnage dans les sédiments

La répartition des MPS dans les sédiments sableux intertidaux est très aléatoire, en effet les débris peuvent être enterrés ou bien déterrés en fonction du régime de leurs dépôts, de la dynamique des marées, des courants et du vent. Généralement les MPS sont transférées activement de la mer et déposés le long de la ligne de rivage. En outre, cette distribution peut être influencée d'une part par les facteurs géographiques, comme la proximité vis-à-vis des zones industrielles, les usines de traitement des eaux usées et, d'autre part, par les conditions météorologiques récentes telles que les vents et précipitations. Dans la littérature, il y a une variation entre les zones échantillonnées allant de l'étage supra littoral à l'étage infra littoral, et parfois la zone n'est pas spécifiée. Afin d'avoir une meilleure évaluation de l'abondance de MPS, plusieurs précautions sont nécessaires pour la collecte de plusieurs échantillons et leurs traitements. Il est conseillé de réaliser cinq prélèvements séparés de 5 m, sur chaque emplacement (topographie, granulométrie des sédiments).

Zones intertidales. Une fois que la zone à échantillonner est identifiée et délimitée à l'aide d'un cadre, des prélèvements sélectifs de sédiments en surface sont généralement réalisés manuellement. Des carottiers sont également employés pour un échantillonnage en profondeur. Pour les prises d'échantillons superficiels, les prélèvements sont majoritairement effectués en surface : 5 cm en moyenne, et jusqu'à 30 cm de profondeur maximum. Pour les MPS de tailles comprises entre 5 et 1 mm, la stratégie d'échantillonnage à volume réduit est utilisée : le sédiment prélevé est doublement tamisé à l'aide de deux tamis de maillage 5 et 1 mm. La fraction récupérée est soumise à des opérations de prétraitements pour la séparation des MPS de la matrice avant analyse. La stratégie d'échantillonnage en vrac serait plus adaptée à l'analyse de nano-particules synthétiques selon Wang and Wang, (2018), puisque les procédures d'extraction et de séparation de NPS ne peuvent être réalisées qu'en laboratoire.

Zones subtidales. L'échantillonnage des sédiments sous l'eau est réalisé en utilisant les bennes Van Veen ou Ekman, carottiers et chalutage de fond. Le choix de l'outil dépend du type de sédiment et de la profondeur de la zone d'échantillonnage. Pour les moyennes profondeurs, la benne de type Van Veen est couramment utilisée. Celle-ci est constituée de deux mâchoires maintenues ouvertes par un crochet qui se referme hermétiquement lors du levage de l'échantillonneur (cf. Figure 62). La benne est remontée lentement afin de minimiser le lessivage du sédiment. Deux autres méthodes de prélèvement sont également utilisées, quelle que soit la profondeur : la méthode dite de traîneau-drague ou bien la méthode de carottage. On utilise un carottier manuel pour les faibles profondeurs ou un carottier mécanique pour les profondeurs plus importantes (Hidalgo-Ruz et al. 2012a). La profondeur de pénétration peut atteindre 50 cm. Une bêche se referme pour emprisonner l'échantillon afin d'éviter toute perte de matériaux au cours du prélèvement. Cette technique a l'avantage de conserver les différentes strates de sédiments. Les sédiments sont généralement sous-échantillonnés afin de prélever exactement l'épaisseur souhaitée. Ils sont ensuite séchés et stockés par congélation dans l'obscurité, avant l'étape de séparation. Le traîneau-drague (chalutage de fond) est composé d'un cadre en acier inoxydable (ouverture : 0,5 m x 0,27 m) équipé d'une lame de drague lui garantissant une « assiette » constante quelle que soit la nature du fond. Une caméra sous-marine est montée au-dessus du cadre afin de s'assurer de la collecte de l'échantillon et de visualiser le remorquage. Le traîneau est également équipé d'une poche à mailles carrées de 2 mm de côté, de capteurs qui fournissent des informations précises sur l'eau, la température et la profondeur. La taille de l'échantillon est optimisée en fonction de la strate ciblée en jouant sur la profondeur de la lame, le maillage et le volume du filet.

Les approches utilisées initialement pour l'étude des sédiments marins peuvent être mises en œuvre pour d'autres types de sédiments.

Bassins de rétention. Les sédiments d'un bassin de retenue des eaux pluviales peuvent également être échantillonnés par carottage. Un carottier en verre d'un diamètre de 5 cm a été mise en œuvre par Olesen et al. (2019). Dans cette étude, l'échantillon représentatif de 1 à 2 kg a été constitué à partir des prélèvements des couches supérieures (environ 5 à 8 cm) issues de plusieurs carottes de sédiments. Avant préparation et analyses, les échantillons sont stockés dans des bocaux en verre et à basse température, environ 5°C.

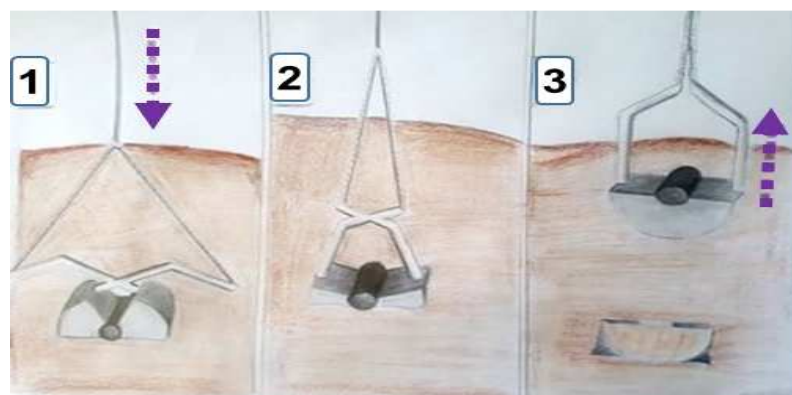


Figure 62 : Exemple de benne Van Veen utilisé pour l'échantillonnage des sédiments ; 1) introduction de l'échantillonneur, 2) fermeture des mâchoires et prise d'échantillons, 3) récupération du prélèvement.

4.2.2.2 Techniques d'échantillonnage de boues de stations de traitement des eaux usées

L'identification et la quantification des MPS des STEU nécessite d'échantillonner et d'analyser non seulement les effluents liquides en entrée et en sortie de STEU, mais également les boues d'épuration puisque, comme nous l'avons déjà vu, les boues sont un vecteur important de la pollution des sols amendés aux MPS. En raison de l'hétérogénéité de la distribution des MPS ainsi que de leurs quantités et origines variables, l'analyse de MPS dans les boues est considérée comme difficile (Sun et al. 2019a; Gatidou et al. 2019). Les boues sont généralement échantillonnées de manière aléatoire en utilisant des techniques d'échantillonnage ponctuel. Il s'agit de la méthode la plus couramment adoptée. Pour pallier le problème d'hétérogénéité, des répliques (prélèvement et traitement) sont réalisées le plus souvent dans différentes zones de la STEU (Murphy et al. 2016d; Leslie et al. 2017a; Gies et al. 2018; Magni et al. 2019b). Des récipients en plastique, comme le PVC, sont parfois utilisés pour prélever à la pelle des échantillons de 500 g en poids humide de boues (Mintenig et al. 2017). Les granulés de boues (boues d'épuration ayant subies un séchage) ont été également prélevés et analysés : avant l'extraction des MPS par tamisage et filtration, les boues sont placées dans l'eau pendant une semaine pour induire un adoucissement, puis transférées dans un bain d'eau à 30°C et agitées (Murphy et al. 2016d).

4.2.2.3 Techniques d'échantillonnage dans les sols

La question de la présence des micro-particules synthétiques dans les sols a été abordée pour la première fois par Rillig (2012). Depuis, il existe un nombre croissant d'études consacrées à cette thématique (voir la revue bibliographique de Xu et al. 2019). Les MPS peuvent être transférées dans les sols *via* plusieurs sources ; i) la dégradation de films plastiques (PE principalement) utilisés dans l'horticulture, ii) l'utilisation d'engrais sous forme de granulés plastifiés, iii) l'épandage de boues de stations d'épuration contaminée par des MPS, iv) l'irrigation avec de l'eau contenant des traces de MPS, v) dépôts atmosphériques de MPS (Rillig 2012c; Bläsing et Amelung 2018). Leur ubiquité dans le sol serait équivalente ou supérieure à celle observée dans les compartiments marins (Chae et An 2018; Bläsing et Amelung 2018).

Les boues d'épuration sont largement utilisées comme fertilisants en Europe et en Amérique du Nord et peuvent être une source majeure de la pollution plastique des sols dans ces régions. Une fois dans le sol, les MPS peuvent être dégradés par photo-oxydation sous rayonnement UV et par abrasion (usure mécanique). Leur accumulation entraîne une série d'impact sur l'écosystème du sol. Ils peuvent entre autres modifier les propriétés physico-chimiques, réduire la fertilité du sol et perturber les communautés microbiennes, affectant ainsi la qualité du sol et le cycle des nutriments. À l'aide d'expériences sur colonnes remplies de matériaux poreux, plusieurs études se sont intéressées au transport des MPS dans les sols, y compris le transfert de nano-particules synthétiques (Alimi et al. 2018; L. He et al. 2018; O'Connor et al. 2019). En général leurs mobilités dépendent à la fois de leur taille et de la texture du sol (Bläsing et Amelung 2018). Des études estiment la pollution des sols par les nano-plastiques comme parfaitement plausible. Toutefois, étant donné le manque de méthodes fiables et praticables, il n'y a pas encore d'études consacrées à ce sujet (Ng et al. 2018; Hurley et Nizzetto 2018).

La question de la pollution des sols par les micro-particules synthétiques est relativement récente. Par conséquent, ni les techniques d'échantillonnage et d'extraction, ni les procédures analytiques, ni encore moins les unités descriptives ne sont standardisées. La profondeur d'échantillonnage peut

avoir un effet direct sur l'abondance des micro-particules synthétiques, puisque les couches profondes du sol contiennent des quantités plus faibles de micro-particules synthétiques. Dans la plupart des études sur sols agricoles, la profondeur échantillonnée varie entre 10 à 30 cm, ce qui correspond à la couche arable (Xu et al., 2019; Zhang et al., 2019). Plusieurs carottes, généralement cinq, sont prélevées dans des zones équidistantes puis sont soigneusement mélangées pour générer un échantillon moyen (Zhang et al., 2019). Des prélèvements d'aliquotes de sols sont également réalisés à l'aide d'un outil sous forme de cadre en acier sur une superficie carrée 32 × 32 cm (Piehl et al. 2018). La profondeur d'échantillonnage des sols est généralement faible : par exemple des échantillons de sol ont été collectés dans les 5 cm de profondeur sur un carré de 8 cm pour les plaines inondables (Scheurer et Bigalke 2018), des prélèvements de la couche de surface pour l'étude des dépôts atmosphériques ont été aussi réalisés (Luo et al. 2020). Les échantillons de sol séchés à l'air sont généralement passés à travers un tamis métallique, de maillage de 2 mm, bien que le maillage de 5 mm semble plus recommandé (Dioses-Salinas et al. 2020). Après tamisage, les fractions minérales des échantillons de sol sont éliminées par la méthode de séparation de tri densimétrique. Les matières organiques abondantes dans les sols, interfèrent avec l'analyse des MPS. Pour une meilleure évaluation des MPS, leur élimination est donc indispensable (Bläsing et Amelung 2018). Les matières organiques n'étant pas éliminées par tri densimétrique, elles sont généralement éliminées par digestion chimique ou enzymatique quand la digestion chimique ne peut pas être appliquée, comme c'est le cas pour les sols calcaires (Wang et al. 2020).

4.2.2.4 *Techniques d'échantillonnage dans les composts et digestats*

Les résidus organiques issus des opérations de traitement biologiques des déchets organiques sont identifiés comme source potentielle de contamination plastiques des sols agricoles, dans la mesure où ces produits organiques résiduels sont utilisés comme amendement organique pour les sols agricoles (Weithmann et al. 2018). C'est plus particulièrement le cas des biodéchets des ménages et professionnels dont les flux collectés « à la source » des producteurs de déchets sont souvent pollués par la présence de déchets plastiques. La réglementation Européenne est encore tolérante sur la qualité des matières fertilisantes d'origine résiduelles : < 0,1% de particules plastiques de diamètre supérieure à 2 mm. La France, quant à elle, autorise jusqu' à 1,1 % de plastiques, soit jusqu'à 2,7 kg de plastiques par mètre cube de matière fertilisante. Ainsi, en absence d'exigences réglementaires, les micro-particules synthétiques ne sont donc pas recherchées (Watteau et al. 2018b).

L'une des premières étapes lors de l'échantillonnage consiste à sélectionner la taille des particules d'intérêt, indépendamment de la méthode de quantification selon Weithmann et al. (2018). À cet effet, dans le cadre de leurs travaux sur des produits résiduels organiques de traitement biologique, les auteurs proposent de réaliser un fractionnement des échantillons par tamisages successifs, avant ou après séchage, selon la teneur en eau de l'échantillon. Le maillage utilisé est de 5, 2, 1 et rarement 0,5 mm (Dioses-Salinas et al. 2020). Pour les digestats issus de la méthanisation de déchets organiques, les échantillons de 2 L de digestats ont été prélevés à la sortie du post-digesteur. Pour les autres types de composteurs de biodéchets ménagers, quatre prélèvements de 0,75 L ont été effectués. Les échantillons ont été prélevés de façon équidistante. La hauteur du prélèvement dépend de la taille du tas allant de 30 cm à 1,5 m. Des lots de compost achetés dans le commerce ont été sous-échantillonnés pour des volumes de 3 litres, à l'aide de pelle métallique. Le stockage est

effectué dans des bocaux en verre ou en acier pour éviter leur post-contamination au contact de conteneur plastique (Weithmann et al. 2018; Scopetani et al. 2020).

4.2.2.5 Synthèse

Le Tableau 7 présente des méthodes d'échantillonnage et les concentrations en MPS de quelques études réalisées sur les matrices solides. Il y a lieu de noter que l'échantillonnage développé pour les sédiments est adapté aux autres matrices solides (sols, boues d'épuration, composts, digestats). En termes d'abondance, les MPS ont tendance à s'accumuler dans les solides et des différences significatives ont été obtenues en fonction de la proximité ou de l'éloignement de l'activité humaine.

Tableau 7 : Echantillonnage et concentrations en micro-particules synthétiques dans les matrices solides (sédiments, boues d'épuration, composts et digestats).

Matrice	localisation	Echantillonnage	Teneur P/ Kg (sec)	Références
Sédiments	Côtes Belges	Stratifié en utilisant un carottier. Profondeur 25 cm tamisage (38 µm)	390	(Claessens et al. 2011)
	Plages Hauts-de-France	Spatule métallique sur 25 × 25 × ~3 cm (profondeur) tamisage (5, 2 et 1mm)	23,4±18,9 à 69,3±30,6	(Doyen et al. 2019)
Boues de station d'épuration	Irlande	Echantillon de 30 g tamisage (250 ; 212 ; 63 ; 45 µm)	4,2 à 15,4	(Mahon et al. 2017b)
	Ecosse	Seaux d'acier tamisage (65µm) Dessablage Dégraissage et déshuilage Boue déshydratée	1440 7868 1200	(Murphy et al. 2016d)
	Etats-Unis	Tamisage (400 ; 180 ; et 100-150 µm)		(Carr et al. 2016b)
		Boues activées Dégraissage et déshuilage Biosolide	50 4000-5000 1000	
	Allemagne	Pelle pour prélever 500 g Filtration (500 et 10 µm)	1000-24000	
	Chine	Sous-échantillon 20 g Filtration (37 µm) après dispersion dans solution NaCl	1565-56386	(Li et al. 2018b)
Sols	Allemagne	~ 5 L d'échantillon prélevé sur 32 × 32 × 5 cm (profondeur), tamisage (1 et 5 mm)	0,34±0,36	(Piehl et al. 2018)
	Suisse	Outil métallique 8× 8 × 5 cm (profondeur), tamisage (1 mm à 125 µm)	55,5 à 593 P/kg	(Scheurer et Bigalke 2018)
	Chine	Echantillon 20 g tarière de diamètre de 5 cm 0-30 cm (profondeur), tamisage (0,45 à 5mm)		(Zhang et al. 2019)
Composts	Allemagne	Sous-échantillon 3L, tamisage (5 ; 2 ; 1; et 0,5 mm)	20 à 895 P/Kg	(Weithmann et al. 2018)
	Allemagne	/	2,38–180 mg/Kg	(Bläsing et Amelung 2018)
Digestats	Allemagne	2 L, tamisage tamiser (5 ; 2 ; 1)	0 à 146 P/Kg	(Weithmann et al. 2018)

4.2.3 Conclusion sur l'échantillonnage

La méthodologie mise en place et le choix d'outils (cf. Figure 63) pour l'échantillonnage dépendent de plusieurs paramètres :

- i) *Le type de la matrice à étudier ;*
- ii) *Les tailles, les formes et les longueurs des MPS que l'on souhaite isoler et quantifier ;*
- iii) *Le volume des prélèvements et le nombre de répétition nécessaires pour constituer l'échantillon moyen et estimer les incertitudes.*

Des études complémentaires doivent être réalisées afin d'élaborer des protocoles de prélèvements standardisés. A titre d'exemple, le volume d'échantillon est souvent relativement faible, ou bien constitué de plusieurs fractions. Cependant, le prélèvement de volume plus important est statistiquement plus représentatif. De plus, les approches de prélèvements et les modèles utilisés pour l'analyse de micropolluants dans les différentes matrices (eaux, sédiments, boues, sols) peuvent potentiellement être adaptés pour pallier les problèmes de disparités spatiotemporelles rencontrés lors de la constitution d'échantillons représentatifs d'une matrice donnée.

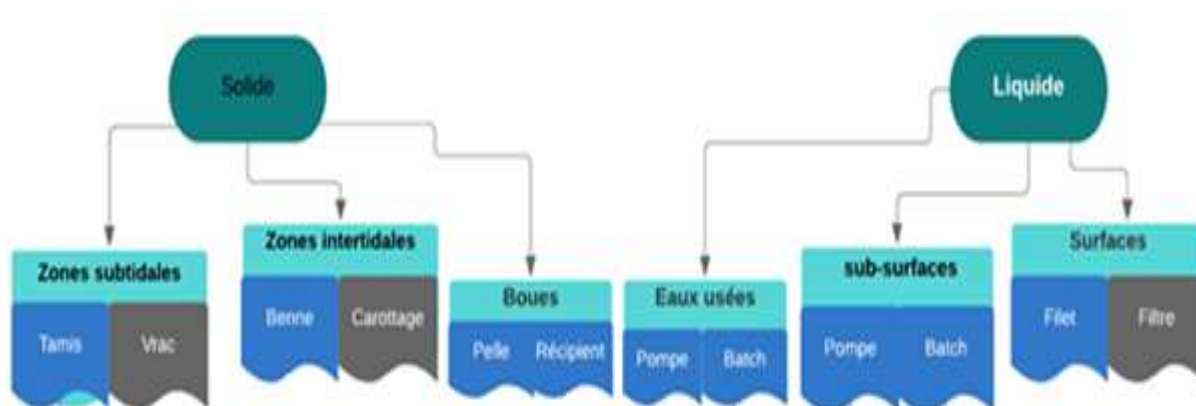


Figure 63 : Procédures élémentaires pour le prélèvement d'échantillon en fonction de la matrice étudiée.

4.3 PRETRAITEMENT DES ECHANTILLONS

En raison des niveaux élevés de matières organiques et inorganiques présents dans les échantillons d'eau, de sédiments ou de sols, les échantillons doivent être purifiés pour mieux isoler les MPS présents. Ces procédures sont également nécessaires afin de réduire les interférences qui peuvent avoir lieu lors des étapes d'identification et de quantification.

Il y a un manque général de standardisation entre les techniques d'extraction utilisées pour séparer les MPS des matières organiques et inorganiques, en particulier en ce qui concerne les sédiments. Les différentes distinctions de classes de taille et des outils utilisés réduisent la comparabilité des résultats entre les travaux. Certaines études avancent qu'il est peut-être encore trop tôt pour unifier les procédures de séparation. Le programme NOAA sur les débris marins a publié un manuel sur les méthodes de laboratoire recommandées pour la quantification des plastiques dans les eaux et les sédiments océaniques (Blair et al. 2017b). Plusieurs techniques sont fréquemment utilisées en laboratoire pour l'extraction des MPS : le tri visuel, la filtration, le tamisage, la séparation par densité, la digestion chimique ou biologique, l'élutriation et la flottation par mousse.

L'examen des différentes méthodes rapportées dans la littérature (cf. Figure 64) fait apparaître que, globalement, les mêmes procédures sont utilisées indépendamment de la matrice étudiée (solide ou liquide). En effet, les conditions opératoires sont plutôt définies d'une part par les caractéristiques physico-chimiques des MPS (la taille, la forme, densité, structure chimique, ...), et d'autre part par la charge de l'échantillon en matières organiques et minérales.

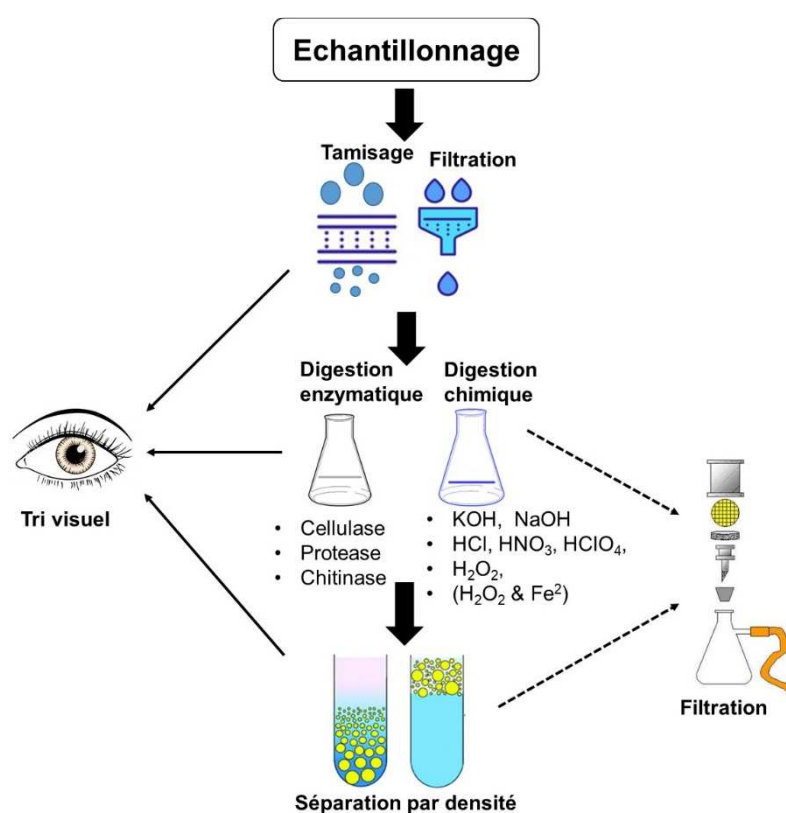


Figure 64 : Etapes élémentaires généralement utilisées pour l'extraction de micro-particules synthétiques à partir d'échantillons liquides ou solides.

4.3.1 Tri visuel

Le tri visuel consiste tout d'abord à éliminer les macro-fragments organiques (algues, racines, feuilles, morceaux de bois, ...), les macro-fragments d'origine anthropique (métaux, verres). C'est une étape nécessaire et quasi-systématique dans la préparation des échantillons solides et liquides avant analyse des micro-particules synthétiques (Löder et al. 2017). Cette étape d'élimination des particules « indésirables » permet de faciliter la seconde étape de reconnaissance visuelle des particules organiques synthétiques et leur collecte. Cette reconnaissance visuelle des particules peut être réalisée par examen direct soit « à l'œil nu » pour les macro- ou micro-particules de taille supérieure à 0,5 mm, soit avec l'usage de la microscopie optique ou de fluorescence pour les particules de taille inférieure à 0,5 mm. Cette collecte des particules reste toutefois délicate et nécessite d'excellentes compétences de l'opérateur, une bonne acuité et de la patience ..., ainsi que des outils de collecte adaptés aux dimensions micrométriques des éléments à prélever (Bläsing et Amelung 2018). Ces MPS sont ensuite classées en fonction de leurs couleurs, tailles et formes, et analysées pour identification chimique des polymères constitutifs majeurs.

Si cette technique de préparation des échantillons (et de quantification des MPS) pour analyse est souvent critiquée pour son manque de précision, et les nombreuses incertitudes liées aux opérateurs avec des taux d'erreur de 20 à 70% (Bläsing et Amelung 2018), elle reste une méthode largement utilisée dans les études d'investigation sur les MPS.

4.3.2 Séparation par filtration et tamisage

La filtration et le tamisage sont des procédés physiques utilisés pour séparer les MPS des échantillons liquides ou pour fractionner les échantillons en fonction des dimensions des particules. La taille des particules retenues dépendra de la taille des pores du dispositif filtrant utilisé (filtre ou tamis) (Wang et Wang 2018; Bläsing et Amelung 2018). Cette étape est nécessaire pour les échantillons collectés en vrac. La filtration est généralement réalisée sous vide sur un filtre d'une porosité de 1 à 2 μm . Pour éviter le colmatage du filtre une étape de préfiltration ou de décantation est parfois nécessaire pour séparer les macro-particules. Toutefois, ces étapes de préparation doivent être réalisées avec prudence car elles peuvent conduire à une perte de MPS et la sous-estimation de leur abondance dans l'échantillon. En ce qui concerne le tamisage, les échantillons d'eau et de sédiments sont passés à travers une série de tamis avec un maillage décroissant, généralement compris entre 500 à 20 μm , selon la gamme de MPS que l'on souhaite isoler. Ces techniques de séparations basées sur le diamètre de particule ne sont pas suffisantes pour isoler les MPS dans des matrices riches en matière organique et/ou matière minérale. Il est enfin utile de souligner qu'on peut être amené à réaliser ce processus de séparation plusieurs fois après digestion et/ou après le tri-densimétrique (*cf.* Figure 64).

4.3.3 Digestion des échantillons

Dans les milieux naturels les MPS sont généralement en interaction avec des matières organiques et inorganiques. Pour l'identification et la quantification fiables des MPS, l'élimination des substances organiques ou inorganiques indésirables par digestion et/ou sédimentation est indispensable. L'étape de séparation par sédimentation est nécessaire sur la plupart des matrices à analyser. Elle peut même être employée à plusieurs reprises (Karami et al. 2017). Si l'étape de digestion n'est pas conseillée sur des matrices pauvres en matière organique (eaux, sédiments, sables), elle est indispensable pour les échantillons biologiques, des sols riches en matière organiques, les composts, les digestats, les boues de STEU, les eaux usées, Cependant, l'efficacité de l'élimination sélective

des matières organiques sans dégrader la structure des polymères ou modifier leurs tailles de particules n'est pas vraiment étayée (Hurley et al. 2018).

La digestion de la matière organique naturelle peut être effectuée par voie chimique. Trois types de réactifs sont couramment employés : les acides et les bases pour réaliser une hydrolyse des polymères naturels, et les peroxydes pour l'oxyder (Desforges, Galbraith, et Ross 2015; Nuelle et al. 2014; Cole et al. 2011). D'autres études proposent l'utilisation ou la combinaison avec la digestion enzymatique (protéase, cellulase, chitinase) pour pallier le risque de dégradation que présente les traitements alcalin ou acide fort sur les MPS (Loeder et al. 2017).

Les acides forts les plus couramment utilisés sont l'acide chlorhydrique (HCl), l'acide nitrique (HNO₃), et l'acide perchlorique (HClO₄). Ils sont employés seuls ou en combinaison (Claessens et al. 2013; De Witte et al. 2014). Cette stratégie a démontré une très bonne efficacité d'hydrolyse de la matière organique allant jusqu'à 95%. Néanmoins elle présente l'inconvénient de la dégradation de certains polymères comme les polyamides (Claessens et al. 2013).

L'hydrolyse alcaline de la matière organique en présence de soude (NaOH) ou de potasse (KOH) a été décrite dans plusieurs études. La soude est conseillée par plusieurs auteurs pour la préparation d'échantillons riches en matière organique, comme c'est le cas des échantillons biotiques (Karami et al. 2017; Catarino et al. 2017; Cole et al. 2014). Son efficacité à hydrolyser les tissus biologiques est directement proportionnelle à sa concentration. Toutefois, l'hydrolyse alcaline des échantillons présente l'inconvénient majeur de la dégradation partielle, voire totale, de certains polymères (PET, PE, PS, PA, PC et PVC), ainsi que de la décoloration des plastiques (Hurley et al. 2018; Nuelle et al. 2014; Dehaut et al. 2016). La désintégration potentielle peut falsifier l'analyse concernant la quantité et la taille des MPS présentes dans l'échantillon. Par ailleurs, l'hydrolyse de la matière organique naturelle présente dans les échantillons sédimentaires et les échantillons de boues de station d'épuration serait limitée (Blaesing et Amelung 2018). En conséquence, la digestion alcaline ne serait pas adaptée à ce type de matrices riches en matières ligno-cellulosiques.

La méthode de prétraitement chimique la plus utilisée pour éliminer les matières organiques naturelle dans les échantillons d'eaux usées et de boues d'épuration est l'oxydation chimique par peroxydation, avec l'emploi de peroxyde d'hydrogène concentré (H₂O₂ à 30%) (Ziajahromi et al. 2017; Li et al. 2018). Cette méthode est très efficace pour éliminer la matière organique naturelle présente dans les échantillons à hauteur de 90%, sans altération majeure des MPS, à l'exception de la taille de quelques familles de polymères comme le polyéthylène (McCormick et al. 2014) et le polypropylène (Nuelle et al. 2014). Cependant, la réaction est relativement lente. A titre d'exemple, des échantillons d'eau usée ont été traités avec H₂O₂ (30%) à température ambiante pendant 3, 5 et 7 jours, une réduction de 83% de la matière organique initialement présente est atteinte après 7 jours de prétraitement (Alexander S. Tagg et al. 2015). En outre, il a été constaté par analyse FTIR que l'exposition de quelques polymères comme le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP) et le chlorure de polyvinyle (PVC) jusqu'à 7 jours dans une solution H₂O₂ à 30% n'entraîne aucune modification substantielle de leurs structures chimiques (Alexander S. Tagg et al. 2015). Cette stratégie de prétraitement requiert des jours voire des semaines ; cela rend son utilisation inappropriée pour les volumes importants ou pour des échantillons contenant des quantités élevées de matières organiques (Sun et al. 2019; Alexander et al. 2015).

Pour accélérer la procédure de digestion de la matière organique, des essais de digestion ont été conduits à hautes températures. Sujathan et al. (2017) ont rapporté la décomposition totale de la

matière organique contenue dans des échantillons de boues, en présence de H₂O₂ à 70°C et après 12h de traitement. Toutefois, les auteurs ont constaté la dégradation des MPS de poly méthacrylate de méthyle (PMMA). Cette dégradation partielle ou totale de MPS constitués de PP, PS, PA 6,6 (Nylon) sous traitement d'H₂O₂ à haute température (*comprises entre 40 et 70°C*) a été confirmée par Hurley et al. (2018). Ces auteurs concluent sur la nécessité de trouver un compromis entre température et temps de réaction pour éviter toute dégradation des MPS au cours du prétraitement des échantillons (Hurley et al. 2018).

Des procédures de digestion biochimique avec des cocktails d'enzymes types protéases, lipases et cellulases sur échantillons prétraités au sulfate de dodécyle (tensioactif ajouté pour détacher les MPS adsorbées à la matière organique naturelle) ont été décrites pour éliminer les matières organiques dans les eaux usées (Mintenig et al. 2017; Simon et al. 2018; Enders et al. 2015). Les traitements enzymatiques sont globalement lents et ne conduisent pas à une réduction suffisante de la matière organique naturelle dans les échantillons de boues et de sédiments.

La technique la plus efficace pour l'élimination des matières organiques des boues de STEU est la réaction de Fenton, qui consiste à amorcer la décomposition de H₂O₂ en présence de sels métalliques (Fe²⁺) et à pH acide afin de générer le radical hydroxyle HO[•], un oxydant très puissant (Cheung et al. 2018, Lee and Kim 2018, Gatidou et al. 2019). La réaction d'oxydation n'affecterait pas les structures chimiques des MPS (Tagg et al. 2017) et permet de minéraliser les matières organiques particulières. La catalyse de Fenton réduit le temps de prétraitement de plusieurs jours à seulement quelques minutes (Hu et al. 2019). Hurley et al. (2018) considère la réaction de Fenton comme étant la procédure optimale pour le prétraitement des échantillons des STEU. C'est actuellement la procédure de digestion la plus largement utilisée (Simon et al. 2018).

4.3.4 Séparation par densité

La séparation par densité est un processus qui exploite la différence de densité entre MPS et les autres particules solides minérales présentes dans les échantillons solides ou liquides à analyser. En effet, lorsqu'un mélange de matériaux de densités différentes est placé dans une solution saline saturée, le matériau de densité inférieure à celle du liquide flottera, tandis que le matériau ayant une densité supérieure coulera. Habituellement, les MPS de faible densité flottent, ils peuvent être récupérés après décantation (Hu et al. 2019). Toutefois, il demeure quelques difficultés.

La première difficulté est en relation avec la large gamme de densité des MPS (entre 0,9 et 2,3 g.cm⁻³), avec des valeurs proches à la fois de celles de la matière organique (1,2 à 1,5 g.cm⁻³) et de celles des fractions minérales type sable, limons et argiles (*ca.* 2,65 g.cm⁻³). La seconde difficulté réside dans le fait que les propriétés des MPS peuvent varier. Ce problème est lié à leur bio-encrassement et à la taille micrométrique des particules synthétiques à séparer, à leurs propriétés de surface telles la tension superficielle et l'hydrophobicité qui augmentent leurs interactions avec la matrice organique. Pour réaliser cette étape de séparation par tri densimétrique, l'utilisation de solution (généralement du chlorure de sodium ou une autre solution de sel) peut être ajustée pour permettre aux MPS de flotter sur la surface. Des mécanismes physiques (agitation vigoureuse combinée à la centrifugation ou la décantation) peuvent améliorer la séparation densimétrique des MPS.

La technique de séparation par flottaison des MPS dans les échantillons de boues de STEU et de sédiments est l'utilisation de solution saturée de chlorure de sodium (NaCl) (densité de 1,2 g.cm⁻³),

écologique et peu coûteux. Elle est efficace pour les polymères à basse densité tels que le polystyrène mousse expansé (EPS) (densité comprise entre 0,01 et 0,05 g.cm⁻³), le polypropylène (PP) (densité de 0,82 - 0,90 g.cm⁻³), le polyéthylène (basse et haute densité) (PE) (densité de 0,92-0,97 g.cm⁻³), le polystyrène (PS) (densité de 1,05-1,06 g.cm⁻³), l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS) (densité de 1,00-1,15 g.cm⁻³), le polyamide (PA) (densité de 1,13-1,15 g.cm⁻³), le poly (méthyle)méthacrylate (PMMA) (densité de 1,16-1,20 g.cm⁻³) et le polycarbonate (PC) (densité de 1,20-1,22 g.cm⁻³) (Sun et al. 2019a; Nuelle et al. 2014a; Jingyi Li, Liu, et Chen 2018).

Cependant, des polymères à haute densité (> 1.2 g.cm⁻³) tels que le polyéthylène téréphtalate (PET) (1,31-1,43 g.cm⁻³), le polyoxyméthylène (POM) (1,20-1,58 g.cm⁻³), le chlorure de polyvinyle (PVC) (1,41-1,61 g.cm⁻³) et le Polytetrafluoroéthylène (PTFE) (2,10-2,30 g.cm⁻³) ne seront pas extraits. Cela engendre une sous-évaluation de l'abondance des MPS dans les échantillons (Magni et al. 2019b). C'est particulièrement le cas pour les sédiments marins : l'eau de mer ayant une densité de 1,025 g.cm⁻³, les MPS plus denses ont tendance à se déposer sur les fonds marins. Pour remédier à cela et pouvoir séparer et quantifier à la fois les MPS à basses et à hautes densités, il est recommandé de recourir à d'autres solutions plus denses, à savoir le sodium polytungstate (Na₆(H₂W₁₂O₄₀) : 1,4 g.cm⁻³), le chlorure de zinc (ZnCl₂ : 1,5-1,7 g.cm⁻³) et l'iodure de sodium (NaI : 1,8 g.cm⁻³) (Hurley et al. 2018a; Ziajahromi et al. 2017a; Quinn, Murphy, et Ewins 2017). Ces solutions ont été utilisées avec succès et avec des taux de récupération supérieurs des MPS à 99%. L'agence américaine d'observation océanique et atmosphérique recommande l'utilisation de métatungstate de lithium de 5,4 M (1,6 g.cm⁻³) pour les sédiments, afin de garantir une séparation optimale des MPS. Par ailleurs, l'utilisation d'une solution NaCl saturée présente le meilleur rapport efficacité/coûts/écologie. Il convient de noter tout de même que cette approche de séparation par densité est souvent inefficace pour extraire des polymères à haute densité dans les matrices types sol ou sédiment, leurs densités étant proches de celles des matières inorganiques.

4.3.5 Elutriation et flottation par mousse

L'élutriation est un procédé de traitement dans lequel les particules d'un solide sont séparées en fonction de leur comportement hydrodynamique global vis-à-vis d'un fluide. Les particules peuvent être en suspension dans un fluide en fonction de leurs densités, formes et leurs tailles (*cf.* Figure 65). Cette technique n'est pas toujours efficace. Toutefois, elle est utilisée pour réduire le volume d'échantillons à traiter par les autres techniques comme la séparation par densité (NaI) (X. Zhu 2015; Doyen et al. 2019; H. Wang, Zhang, et Wang 2019). Cependant, lors du traitement de sédiments, la proportion de sable restant à la fin du traitement est trop importante pour permettre une extraction aisée de MPS. Une séparation par flottaison en présence d'une solution aqueuse concentrée peut être réalisée (Kedzierski et al. 2016). Les auteurs ont montré que la solution de NaI utilisée sur matrices solides riches en sable peut être réutilisée sans altérer sa densité, et seulement 35,9% de sa masse est perdue après une dizaine d'utilisations (Kedzierski et al. 2017).

Le processus de flottation de la mousse (Figure 65B) combine à la fois la séparation par densité et la propriété d'hydrophobicité naturelle de micro-particules synthétiques. C'est une technique utilisée dans l'industrie minière pour la valorisation des minerais sulfurés par extraction sélective de minéraux précieux. Elle est largement utilisée dans les usines de traitement des eaux usées industrielles pour éliminer les graisses, les huiles et les solides en suspension. Les MPS étant généralement hydrophobes, leur séparation peut être réalisée avec succès par flottation dans une mousse générée avec un tensio-actif (Doyen et al. 2019; Bolto et Xie 2019). Crichton et al., (2017) ont

décrit l'extraction de MPS de plusieurs familles de polymères (polystyrène expansé (PSE), polychlorure de vinyle (PVC), acrylonitrile butadiène styrène (ABS), fibres de polyamide (PA) et fibres de polyesters (PES)) en exploitant les propriétés d'hydrophobicité des MPS, par l'intermédiaire des huiles de colza (50 grammes de sédiments secs dans 5 ml d'huile). Les taux de récupération par densité des MPS augmentent avec l'utilisation de sels ioniques (NaI et du CaCl₂), et le temps nécessaire à la séparation a été réduit. De plus, ce procédé est très peu coûteux, permettant de traiter des quantités élevées de sédiments et ne nécessitant qu'un minimum de réactifs (Crichton et al. 2017). De même, en exploitant les propriétés oléophiles des plastiques, Scopetani et al. (2020) proposent pour l'analyse de composts une méthode d'extraction utilisant de l'huile d'olive. Le dispositif utilisé est un cylindre en polytétrafluoroéthylène (PTFE ; 25 cm de longueur, 4 cm de diamètre extérieur, 3 cm de diamètre intérieur), équipé d'un piston pour pousser les fractions. L'échantillon, l'eau ultra-pure et l'huile d'olive sont vigoureusement mélangés, puis laissés à décanter pendant quelques heures. Le mélange est ensuite congelé à -40°C. Les couches d'huile et de glace sont ensuite récupérées pour être filtrées. Les auteurs rapportent des taux de récupération de polymères de faible, moyenne et haute densité de 90% ± 2%, 97% ± 5% et 95% ± 4%, respectivement (Scopetani et al. 2020). Signalons cependant que ces techniques nécessitent l'utilisation de solvants organiques pour rincer les échantillons, qui peuvent solubiliser quelques MPS.

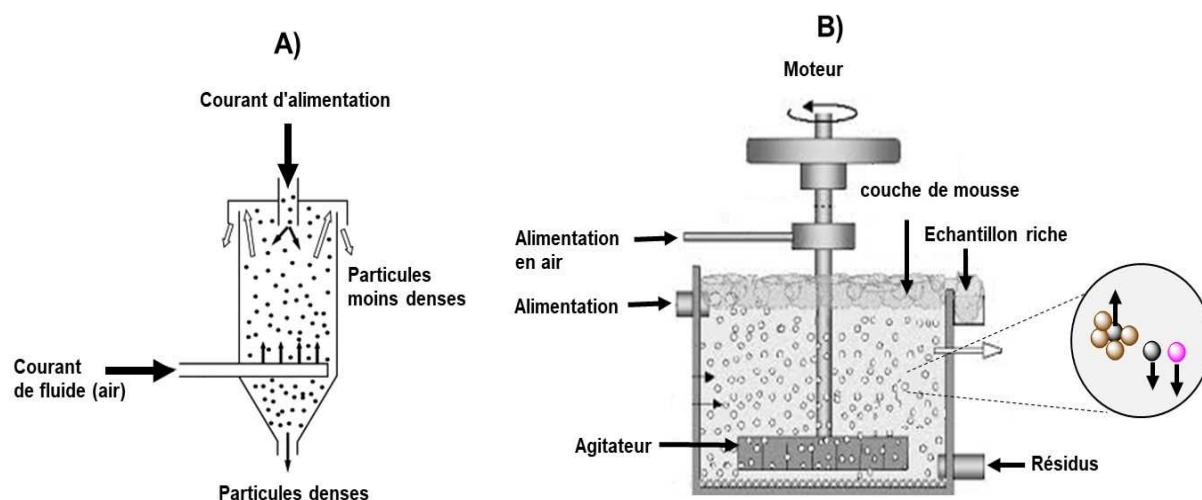


Figure 65 : Equipements pour les procédés d'extraction de micro-particules synthétiques par élutriation (A) et de flottation par mousse (B).

Enfin, une autre alternative de séparation en présence d'un solvant sous pression (ELP) a été développée par Fuller and Gautam (2016). Leur méthode est basée sur l'extraction des MPS présents dans des échantillons de déchets municipaux et de sols, mais aussi des échantillons liquides à l'aide d'une phase supercritique. Cette technique basée sur l'émulsion et/ou la solvatation serait rapide, simple, peu coûteuse et précise. Cette méthode est réalisée en deux étapes : la première, en présence de méthanol pour extraire les matières organiques suivi, de la seconde, pour récupérer les matières plastiques à l'aide d'un solvant (eau, acétone, hexane, dichlorométhane). Elle serait également efficace pour des MPS de taille inférieure à 30 µm qui sont difficilement isolées par les autres techniques (Fuller et Gautam 2016). En théorie, cette technique semble être efficace et idéale puisque même les nano-plastiques seront récupérés sans avoir à utiliser d'autres méthodes de séparation physique, parfois à plusieurs reprises. En pratique, elle présente plusieurs inconvénients.

Comme les MPS sont partiellement ou totalement solubilisés, elle donne lieu à un échantillon constitué d'un mélange de toutes les MPS. L'identification des polymères par les techniques spectroscopiques de ce mélange de MPS est encore plus complexe. Cette technique ne permet pas également de conserver la morphologie des MPS de départ. La classification en fonction des catégories de taille est donc impossible.

4.3.6 Synthèses des techniques d'extraction des MPS

Plusieurs techniques d'extraction de micro-particules synthétiques en vue de leurs identifications et quantifications, ont été décrites dans la littérature, elles sont regroupées dans le Tableau 8. Ces méthodes présentent des avantages et des inconvénients, il faut généralement combiner plusieurs méthodes de séparation pour atteindre des taux de récupération optimaux. Les procédures varient d'une étude à une autre. La présence d'un mélange de plusieurs types de polymères dans les échantillons complique la tâche de séparation et peut augmenter les incertitudes lors de leurs quantifications. Par exemple, certaines conditions de digestion peuvent dégrader spécifiquement certaines familles de polymères (cf. Tableau 8), et conduire à leur sous-estimation.

Tableau 8 : Synthèse des principales méthodes de séparation des micro-particules synthétiques décrites dans la littérature.

Méthodes	Description	Avantages	Inconvénients	Ref.
Broyage	Concasser les macro-agrégats qui risquent de piéger des particules de plastiques en utilisant un mortier, un broyeur mécanique ou un disperseur	Facilite les autres étapes de séparation par densité et la digestion chimique et enzymatique	Risques de fragmentation du plastique, et modifier leurs propriétés	(Cole et al. 2014 ; Löder et al. 2017)
Tamissage	Fractionnement, et tri préliminaire en utilisant des tamis avec un maillage entre 1 µm et 5 mm	Réduire le volume de l'échantillon, simplifier les autres étapes de traitement ; effectuer une distribution de tailles de particules	Elle peut exclure des MPS si elles sont attachées aux particules de sédiments de tailles supérieures à la porosité du tamis	(W. Wang et Wang 2018; Sun et al. 2019a)
Filtration	Préconcentration ou tri préliminaire ; séparation des MPS de la phase liquide en utilisant des filtres de porosités de 0,2 µm à 1 mm	Réduire le volume de l'échantillon, isoler le surnageant et extraire les MPS ; la faible porosité est idéale pour une récupération optimale des MPS	Le choix du filtre impose la limite de détection des MPS. La porosité idéale est comprise entre 10 et 20 µm, la faible porosité ralentie la filtration et provoque le colmatage	(Scheurer et Bigalke 2018; G. S. Zhang et Liu 2018b)
Séparation par densité	Principe de flottaison ; les solutions les plus utilisées sont : NaCl (1.2 g.cm ⁻³), ZnCl ₂ (1.7 g.cm ⁻³), NaI (1.8 g.cm ⁻³)	Permet facilement une meilleure séparation MP, ne dépend que de la masse de l'échantillon, de l'agitation, du rapport échantillon/volume et de la densité de la solution	Ne permet pas d'éliminer la matière organique ; l'efficacité dépend de la densité de la solution, certaines comme NaI sont toxiques	(Claessens et al. 2013; Sun et al. 2019a; Nuelle et al. 2014a)
Traitement basique	Décomposition de la matière organiques en utilisant NaOH, KOH (KOH/NaClO : 1/1), elle dépend de : la concentration, la température et le temps	Convient aux échantillons biologiques, efficace pour dissoudre les acides humiques	Peut causer la dégénérescence du PET, PC, PS ; peu efficace pour les matières organiques d'échantillons de sol	(Cole et al. 2014; Dehaut et al. 2016)

Méthodes	Description	Avantages	Inconvénients	Ref.
Traitement acide	Élimination des matières organiques en utilisant HNO ₃ , HCl, HNO ₃ :HClO ₄	Convient aux échantillons pour la décomposition de la matière organique des échantillons biologiques et de sédiments	Pertes de certaines MPS ; décomposition de bio-polymères, l'utilisation de HNO ₃ est déconseillée	(Sun et al. 2019; De Witte et al. 2014)
Oxydation	Utilisation H ₂ O ₂ Réaction de Fenton (H ₂ O ₂ + FeSO ₄)	Convient pour l'élimination de matières organiques dans les échantillons de sols, de sédiments et de biotes	Peut potentiellement affecter totalement ou partiellement les MPS comme le PE et le PP	(Piehl et al. 2018; G. S. Zhang et Liu 2018b)
Traitement enzymatique	Protéinase K; Protéases; Lipases; Cellulases, parfois combinées avec l'oxydation chimique (H ₂ O ₂)	Convient échantillons d'eaux usées et marines de sols, très sélective, n'affecte pas les MPS	Elle est lente, coûteuse, elle n'est pas adaptée aux échantillons très riches en matières organiques	(Mintenig, Int-Veen, Loeder, et al. 2017; Cole et al. 2014)
Elutriation flottation par mousse	L'élutriation exploite le comportement hydrodynamique des MPS, et la flottation en mousse combine avec leurs propriétés oléophiles	Convient aux échantillons volumineux ; de sédiments et de sols agricoles	Peu adapté aux échantillons très riches en matières organiques, peuvent exclure les MPS qui adhèrent fortement aux particules solides	(Kedzierski et al. 2016; Doyen et al. 2019; Bolto et Xie 2019)
Extraction par fluide pressurisé	Extraction en conditions supercritiques en deux étapes	Convient également pour les nano-plastiques	Affecte la morphologie des MPS ; Le lavage peut solubiliser les MPS, l'identification des MPS est plus compliquée	(Fuller et Gautam 2016)

4.4 CONCLUSIONS SUR L'ÉCHANTILLONNAGE ET LA PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS AVANT ANALYSE

Les MPS synthétiques sont omniprésentes dans les différentes matrices de l'environnement. Ce chapitre a présenté les techniques actuellement utilisées pour préparer les échantillons à l'analyse des MPS présents dans diverses matrices liquides et solides. Le choix de la méthode d'échantillonnage et celui de la préparation des échantillons de MPS à analyser conditionnent la fiabilité de l'identification et, si possible, de la quantification des MPS.

Il n'existe pas à l'heure actuelle de pratiques communes sur l'échantillonnage des MPS et leur prétraitement avant analyse. Par ailleurs, la variabilité des approches expérimentales limite les possibilités de comparaison des données d'une étude à l'autre. L'analyse de la bibliographie confirme la diversité des conditions expérimentales de collecte des matrices, et de conditions de prétraitement des échantillons. Elle confirme également la diversité des techniques analytiques mises en œuvre pour identifier et quantifier les MPS, présentées dans le chapitre suivant. Il est à souligner que la question de la représentativité des échantillons est très peu abordée et discutée. En effet, plusieurs facteurs peuvent faire en sorte que les échantillons et par conséquent les résultats obtenus ne soient pas représentatifs et fiables du fait entre autres : de l'extrapolation à tout l'échantillon d'une observation faite sur un filtre de quelques centimètres carrés, les méthodes d'aide au choix du lieu de prélèvement. Cette aide au choix du lieu de prélèvement doit s'appuyer sur la compréhension du fonctionnement des hydrosystèmes urbains investigués (prise en compte de la dynamique des flux).

4.5 TECHNIQUES ANALYTIQUES D'IDENTIFICATION ET DE QUANTIFICATION

4.5.1 Problématique de l'identification et de la quantification des MPS

Aucune méthode analytique ne permet de définir tous les critères physiques et chimiques en une seule analyse. De même, aucune technique analytique ne permet d'identifier tous les polymères existants. A ce jour, il n'existe pas de méthode standardisée pour l'analyse des particules de plastique dans l'environnement. Toutefois, le projet Baseman (Gerdtts 2019) lancé en 2017 par JPI Oceans a défini des lignes de bases pour l'analyse des MPS dans les eaux et sédiments marins et le National Oceanic and Atmospheric Administration en 2015 a édité des recommandations (Masura et al. 2015). Les techniques spectrométriques (ATR-FTIR, μFTIR, μRaman) et thermiques (Py-GCMS et TDS-GCMS) y sont recommandées.

Selon les informations recherchées, les chercheurs utilisent différentes techniques analytiques qui sont à leur disposition :

- Quel est le nombre de particules plastiques par volume ou par masse d'échantillon traité ? Quelles sont leur taille ?

La microscopie permet de répondre à ces questions en analysant une partie de la surface des filtres utilisés lors de la préparation des échantillons. Le nombre de particules comptabilisées sur cette surface permet ensuite d'extrapoler le résultat sur tout l'échantillon. Mais ce simple comptage visuel est entaché d'une grande incertitude dans la mesure où des particules comptées peuvent ne pas être du plastique.

- Quel est le nombre de particules plastiques par volume ou par masse d'échantillon traité ? Quelles sont leur taille ? Quels plastiques sont présents ? En quelle quantité ?

Les spectroscopies FTIR ou Raman, associés à la microscopie, apportent une réponse complète à toutes ces questions. Le choix de l'outil analytique à employer dépendra de la taille des particules plastiques récupérées sur les filtres, celles-ci pouvant aller de quelque mm à moins de 1 micromètre (μm). S'il est bien évident que les particules visibles à l'œil nu peuvent être retirées manuellement, comptabilisées, pesées et identifiées par des techniques de routine, ATR-FTIR¹ la plus simple et la moins coûteuse à mettre en œuvre, il n'en va pas de même pour les petites particules qui nécessitent un couplage entre la microscopie et la spectroscopie. Les particules sont ainsi catégorisées selon leurs caractéristiques physiques (taille, forme et couleur) et identifiées grâce à leurs caractéristiques chimiques (type de polymère). Les quantités massiques de chaque plastique identifié peuvent également être estimées avec ces outils (Márta Simon et al. 2018b).

- Quels plastiques sont présents ? En quelle quantité ?

La pyrolyse-GCMS, technique d'analyse thermique, est la plus couramment employée malgré une analyse sur une faible prise d'essais (0,5 à 1,0 mg maxi). L'analyse peut être réalisée sur les fragments extraits d'un échantillon ou récupérés sur un filtre ou directement sur l'échantillon solide avec un pré-traitement pour éliminer la matière organique.

¹ Les techniques analytiques citées sont soulignées et expliquées en annexe

Le couplage thermodésorption - chromatographie gazeuse (désigné sous les sigles TD ou TED ou TDS-GCMS) commence à être utilisé pour identifier les polymères dans les échantillons environnementaux complexes et hétérogènes car il ne nécessite pas de préparation lourde de l'échantillon et permet d'analyser de plus grandes quantités d'échantillons (> 100 mg). L'analyse peut se faire ainsi directement sur un échantillon brut ce qui présente un grand avantage. Les quantités de polymères analysés sont déterminées grâce à un étalonnage de l'appareil mais, compte tenu des incertitudes, on parle d'une analyse semi-quantitative.

Quid des particules inférieures à 1 µm : les nano-plastiques ?

Les techniques analytiques spectrométriques classiques ne permettent pas de quantifier et d'identifier les particules de plastique à l'échelle nanométrique. Par ailleurs, l'approche par les techniques thermiques après filtration à 1 µm se heurte à la limite de détection du détecteur de masse utilisé. De plus, les filtres peuvent retenir des nanoparticules par affinité des plastiques avec leur membrane polymérique (El Hadri et al. 2020), et aboutir à une sous-estimation des quantités. La plupart des publications portant sur les nano-plastiques utilisent le PS comme modèle dans des solutions tests mais peu de publications les étudient dans des échantillons réels liquides (Ter Halle et al. 2017) et encore moins dans les échantillons solides comme les sols (Ng et al. 2018 ; Zhu et al. 2018).

L'analyse de la fraction nanométrique des plastiques dans l'environnement est donc un vrai défi pour les chercheurs qui doivent améliorer les techniques existantes ou inventer de nouveaux couplages (cf. paragraphe 4.5.3.5 « *Identification et quantification par couplage séparation/détection* », page 160).

4.5.2 Caractérisation physique des particules synthétiques et identification

Les caractéristiques physiques plus simples à déterminer doivent être recherchées avant toute identification chimique qui peut détruire l'échantillon lors de l'analyse thermique par exemple ou tout du moins le détériorer comme avec la spectroscopie Raman. La caractérisation physique peut être réalisée simplement par microscopie. Cependant, les critères physiques seuls pris en considération aboutissent à des erreurs d'identification. La spectroscopie et le couplage microscopie/spectroscopie (µFTIR, µRaman) auront ainsi un double avantage : visualisation des caractéristiques physiques et identification des particules synthétiques ciblées.

4.5.2.1 Recherche des tailles de particules

Etant donné que la toxicité des plastiques augmente quand leur taille diminue, il est primordial de connaître leur distribution en taille quelle que soit l'approche d'identification choisie.

Les particules visibles à l'œil nu peuvent être retirées de l'échantillon avec une pince pour être ensuite mesurées et identifiées une à une par IR ou Raman. Les tailles plus petites doivent être recherchées par microscopie (Blair et al. 2017a) ou spectroscopie (Márta Simon et al 2018b).

Les procédures de description et de détermination de la taille des MPS ne sont pas cohérentes d'une étude à l'autre (Hartmann et al. 2019 ; Hidalgo-Ruz et al. 2012a). En effet, la taille et la quantité des particules est rapportée sous forme de fractions générées par la porosité des mailles des tamis, des filets ou des filtres. Par ailleurs, les concentrations en MPS peuvent être exprimées selon plusieurs unités. Comme illustré dans le Tableau 9 : Unités couramment utilisées pour exprimer l'abondance

des micro-particules synthétiques., leur abondance peut être exprimée par unité de masse ou en nombre de particules par surface (Km²) ou par volume (m³) pour les échantillons d'eau, en fonction des caractéristiques de la matrice étudiée et de la procédure d'échantillonnage mise en œuvre. En ce qui concerne les sédiments, les concentrations en MPS sont exprimées en unité de masse ou en nombre de particules, par unité de surface, de masse (poids humide ou poids sec) ou bien par unité de volume de sédiments. Pour les échantillons biologiques, la même diversité est constatée dans le choix des unités de concentration employées. Elles sont exprimées en nombre de particules par espèce ou par g de tissu ou même par m³ (Cheung et al. 2018a; Fok et al. 2020).

Tableau 9: Unités couramment utilisées pour exprimer l'abondance des micro-particules synthétiques.

Echantillon	Unité	Ref.
Eaux	Particules par L	(Ziajahromi et al. 2017a)
	Particules par m ³	(Dris, Gasperi, et al. 2015b)
	Particules par 1000 m ³	(Lechner et al. 2014)
	Grams par 1000 m ³	(Lechner et al. 2014)
	Particules par Km ²	(Guyen et al. 2017)
	Particules par jour, Particules par an	(Murphy et al. 2016d)
Sédiments	<i>Particules par 250 mL de sédiment</i>	(Browne et al. 2011c)
	<i>µg/kg</i>	(Gomiero et al. 2019)
	Particules par m ²	(Hidalgo-Ruz et al. 2012a)
	Grams par m ²	(Hidalgo-Ruz et al. 2012a)
	Grams par gram sédiment	(Hidalgo-Ruz et al. 2012a)

Des filtrations successives avec différents seuils de porosité des filtres permettent donc d'isoler les fractions et de les caractériser avec l'outil analytique approprié (microscopie, spectroscopie, ...). Il n'y a pas de consensus sur ces seuils dans les publications alors que les distributions en taille et les quantités mesurées en dépendent. La majorité des études utilisent des filtrations *via* des tamis de 0,038 à 4,75 mm et de 0,02 à 5,00 µm (W. Fu et al. 2020) mais chaque auteur applique des seuils intermédiaires différents. Par exemple, Magnusson et Norén (2014) appliquent un seuil à 300 µm, Mason et al. (2016) à 125 µm et Mintenig et al. (2017) à 10 µm. Ce manque d'uniformisation abouti à des résultats non comparables. Par ailleurs, bien souvent par manque de temps, les tailles et le nombre de particules de plastiques sont recherchés seulement sur une partie du filtre ; les teneurs en nombre de particules avec la définition de leur taille de tout l'échantillon sont donc obtenues par extrapolation ce qui apporte une incertitude supplémentaire sur les résultats (Enfrin et al. 2019a). Seule l'automatisation du couplage microscopie/spectrométrie permet de couvrir l'ensemble d'un filtre.

Les techniques dédiées aux mesures de distribution granulométrique en solution jusqu'à l'échelle nanométrique peuvent être utilisées mais ces techniques n'identifient pas la nature chimique des particules et comptabilisent toutes particules confondues. On peut donc se poser la question sur la justesse de ces techniques dans les milieux réels environnementaux complexes même prétraités.

Ainsi, La DLS (diffusion dynamique de la lumière) et la NTA (nano-particles tracking analysis) permettent de définir les tailles de 1 nm à 10 µm et de 10 nm à 1 µm respectivement, la distribution granulométrique et les quantités des particules en suspension dans un échantillon aqueux. La DLS donne une taille moyenne des particules alors que la NTA donne la taille de chaque particule. Enfrin, Dumée, et Lee (2019) précisent que le modèle mathématique appliqué par DLS suppose des particules sphériques ce qui n'est pas le cas pour toutes les particules de plastique d'où une incertitude plus élevée. Summers, Henry, et Gutierrez (2018) indiquent que la DLS n'est pas adaptée aux particules de plastiques de 50 et 500 nm. D'une part parce que les grosses particules n'ont pas toutes un mouvement Brownien comme cela est supposé pour une mesure juste (d'où une limite haute à 200 nm selon Bhattacharjee (2016)) et, d'autre part, parce que les plus petites particules s'agglomèrent entre elles quelque fois de façon irréversible. Dans les 2 cas, les tailles des particules sont surestimées. La NTA étant aussi basée sur les mouvements Browniens, on peut supposer que l'observation de Bhattacharjee (2016) faite avec la DLS s'applique aussi aux mesures des grosses particules par NTA. Malheureusement, en solution, les nano-plastiques forment facilement des agrégats selon le pH, la force ionique, la température, la matière organique du milieu (Gigault et al. 2018b). Leur comportement en solution va donc impacter la mesure de leur distribution en taille par DLS notamment. El Hadri et al. (2020) ont d'ailleurs observé qu'une heure suffit pour que les nano-plastiques forment un agrégat dans l'eau saline. De plus, la DLS est peu résolutive. Il faut un rapport 3 minimum entre 2 tailles pour pouvoir les distinguer (Bhattacharjee 2016). Les signaux des grandes particules vont également avoir tendance à recouvrir les signaux des plus petites particules qui seront sous-estimées par DLS. Pour des mesures exactes par NTA, les particules ne doivent pas être trop dispersées ou trop proches les unes des autres en taille. Lambert et Wagner (2016) utilisent avec succès la NTA pour mesurer la distribution en taille des particules présentes entre 30 nm et 60 µm dans des échantillons tests de façon à suivre la dégradation de polymères tels que PE, PP, PS, PET et PLA au cours du temps et sous certaines conditions.

La DLS est plus couramment employée dans les laboratoires car elle est plus simple à mettre en œuvre et moins coûteuse que la NTA.

4.5.2.2 *L'identification selon la couleur*

Les plastiques peuvent être noirs, bleus, blancs, transparents, rouges, verts ou multi couleurs pour les principaux et plus rarement jaune, gris, marron, violet, rose. Les granulés clairs et transparents sont du PP (Hidalgo-Ruz et al. 2012c) mais aussi de l'EVA (éthylène acétate de vinyle). Les granulés blancs sont du PE mais le PE basse densité peut être opaque. Le PS est facilement reconnaissable à l'œil nu d'après Song et al. (2015) car il est de couleur blanche laiteuse avec un léger éclat et d'aspect amorphe mais il peut être obscurci en présence de perlite. Les fibres de PP sont typiquement bleues ou rouges (Vianello et al. 2013). Cependant, la couleur des particules de plastique peut changer en vieillissant (Hidalgo-Ruz et al. 2012b) : par exemple, le PE se décolore par oxydation dans l'eau de mer. Par contre, Prata et al. (2019) précisent que les digestions acides pratiquées lors du traitement de l'échantillon peuvent décolorer certains plastiques induisant ainsi des erreurs lors de l'identification selon la couleur et, inversement, ils indiquent que la matière organique peut colorer les échantillons. L'attribution de la couleur est également subjective (Frias et Nash 2019) pouvant ainsi conduire à des erreurs. Ces différentes observations démontrent bien que le critère seul de la couleur ne permet pas d'identifier une particule de plastique.

4.5.2.3 Définition de leur forme

Pour définir la forme des particules, un opérateur peut les isoler manuellement ou utiliser la microscopie. L'étude *Baseman* (Gerdtts 2019) propose 8 catégories de forme : bille, fragment, fibre, film, corde et filament, caoutchouc, microbille et éponge/mousse. Bessa et al. (2019) précisent que les microbilles et les caoutchoucs sont plutôt trouvés dans le zooplancton et moins dans l'environnement.

4.5.2.4 Définitions de leurs caractéristiques de surface

Le potentiel électrocinétique (potentiel Zêta) est un paramètre déterminé par la plupart des auteurs étudiant les nanoparticules. Ce potentiel Zêta est intéressant à définir puisqu'il gouverne leur stabilité, leurs interactions avec les contaminants, le zooplancton et les colloïdes du milieu (Saavedra, Stoll, et Slaveykova 2019). Ce potentiel est déterminé par électrophorèse laser Doppler sur des particules allant de 4 nm à 100 µm (Electrophoretic light scattering : ELS) ou par DLS.

4.5.3 Identification et quantification des particules de plastique

Les résidus retenus par les filtres utilisés sont identifiés : après un tri manuel simple pour les plus grosses (> 500 µm) ou directement sur les filtres pour les plus petites.

Plusieurs méthodes de caractérisation chimique des plastiques à l'état particulaire existent. Il y a celles qui dépendent de la taille des particules (approche visuelle, microscopie, spectroscopie) et qui donnent les caractéristiques physiques des particules (forme, taille, couleur). Les résultats sont donnés en nombre de particules par litre ou par kg et par masse /L ou masse/kg. Seule la spectroscopie permet d'identifier en plus les plastiques selon leur empreinte chimique. D'autres techniques ne dépendent pas de la taille des particules car elles peuvent être mises en œuvre sur quelques mg d'échantillon de préférence traité (analyses thermiques). Dans ce cas, les résultats obtenus sont en masse par litre filtré ou par kg d'échantillon sec sans indication sur les caractéristiques physiques des particules de plastiques. La taille n'étant pas un frein pour ces techniques, tous les plastiques, qu'ils soient micrométriques ou nanométriques, sont identifiés et quantifiés s'ils sont présents en assez grande quantité (> 10 µg dans les quelques mg d'échantillon analysés).

4.5.3.1 Identification et quantification par approche visuelle

Les particules de plastique de taille 2 à 5 mm peuvent être identifiées à l'œil nu grâce à leur couleur (Shim, Hong, et Eo 2017). Strungaru et al. (2019) préconisent l'identification visuelle seulement pour les particules supérieures à 5 mm. Les particules plus petites peuvent être assimilées à des matériaux inorganiques ou organiques et ne pas être comptabilisées comme des MPS. Il est donc primordial de confirmer la nature du polymère *via* une technique analytique d'identification (FTIR, Raman, PyGCMS).

Les particules prélevées manuellement peuvent être simplement quantifiées par pesée avec une microbalance (Dekiff et al. 2014). Les quantités sont exprimées en g/L, en kg par masse sèche de sédiment ou en nombre de particules par litre ou masse traitée (Masura et al. 2015).

Mais la taille limite des particules triées manuellement par un opérateur morceau par morceau varie dans les études selon que le tri se fasse à l'œil nu ou à l'aide d'un microscope. Ce tri manuel varie aussi en fonction de l'opérateur aboutissant à des faux positifs (une particule est considérée à tort comme étant du plastique) ou à des faux négatifs (une particule de plastique est exclue du tri par erreur). Pour éviter ces sous et surestimations, chaque particule isolée doit être analysée à l'aide d'outils analytiques d'identification comme la spectroscopie Infra-Rouge ou Raman, ou la Py-GCMS pour les principales.

4.5.3.2 *Identification et quantification par microscopie*

La microscopie donne des informations sur la surface du matériau : sa texture et sa structure (taille, forme, couleur). L'identification seulement visuelle des plastiques est basée sur leur morphologie. Pour éviter les erreurs, les particules triées par un opérateur et supposées être du plastique doivent être ensuite identifiées et quantifiées par d'autres techniques (Enders et al. 2015). Pour pouvoir être observé par microscopie, l'échantillon doit être déposé sur un support transparent. Différentes microscopies existent et sont plus ou moins résolutive et sensibles.

4.5.3.2.1 La stéréomicroscopie et la microscopie optique

La stéréomicroscopie est une loupe binoculaire grossissant l'image (x16 par exemple). C'est une méthode simple et peu coûteuse adaptée à l'identification des MPS de taille inférieure à 1 mm mais limitée à 100 µm d'après Shim et al. (2017). Cette identification visuelle, effectuée par un opérateur, est très longue. Pour minimiser les erreurs humaines, un seul opérateur doit interpréter l'ensemble d'une série d'échantillons. Pour distinguer les particules plastiques des fibres biologiques, Norén (2007) a suggéré différents critères à considérer : les fibres synthétiques ont une épaisseur similaire sur toute leur longueur, les fibres organiques ne sont pas entièrement droites, aucune cellule ou structure organique n'est visible sur du plastique, les particules transparentes ou vertes doivent être examinées avec plus de soin.

Un microscope optique est un appareil ayant un grossissement beaucoup plus important (x 16 000) mais les particules doivent être fines pour être visualisées.

4.5.3.2.2 La microscopie optique à lumière polarisée

La microscopie optique à lumière polarisée (MOLP), est utilisée par Graca et al. (2017) pour isoler les particules de plastique et les compter avant d'être identifiées par µFTIR. Cette méthode ne s'applique qu'aux échantillons suffisamment minces pour que la lumière polarisée puisse traverser l'échantillon. Cette microscopie est plus adaptée aux milieux minéraux bi-réfringents comme les sédiments. Cependant, 0-27 particules sont trouvées par Kg de sédiments marins contre plus de 53 particules dans les sédiments de plage alors qu'il devrait y en avoir autant si ce n'est plus. Les auteurs expliquent que cette sous-estimation serait due à la préparation de l'échantillon par densité qui n'est pas adaptée à un échantillon fin et riche en matière organique.

4.5.3.2.3 La microscopie appliquée aux nano-particules synthétiques

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais) ou à transmission (TEM) sont des techniques plus résolutive et permettent de mieux identifier les particules de plastique des particules organiques biogénique. Les particules, même à l'échelle nanométrique, sont visualisées.

Leurs formes sont ainsi mises en évidence. Pour atteindre les très petites particules, le microscope électronique à balayage est souvent couplé à un détecteur auxiliaire de rayon X à énergie dispersive (SEM-EDS ou EDX) permettant de déterminer également la composition élémentaire notamment l'identification du carbone des plastiques parmi des particules inorganiques (Cooper et Corcoran 2010b; Zhu et al. 2018b) et des éléments comme Al, Ti, Ba, S, O, Zn (Fries et al. 2013). D'ailleurs, Watteau et al. (2018) utilisent le Ti et le Ba comme traceur des plastiques.

Ce sont des techniques coûteuses et longues à mettre en œuvre pour caractériser tout un échantillon. Ces techniques n'identifient pas le type de plastique et des erreurs (faux positifs) peuvent être commises. D'ailleurs, ils sont plutôt utilisés dans des études de laboratoire portant sur le comportement de plastiques connus introduits dans des échantillons tests (Gigault et al. 2016; El Hadri et al. 2020) ou pour visualiser les métaux adsorbés par des débris de plastique isolés manuellement d'un échantillon d'eau de mer (Prunier et al. 2019). De plus, les plastiques comme le PVA et le PVC peuvent fondre ou brûler sous le faisceau électronique de haute énergie (W. Fu et al. 2020).

Dussud et al. (2018) et Kumari, Chaudhary, et Jha (2019) ont utilisé l'AFM (microscopie à force atomique) pour étudier respectivement la dégradation des particules de PVC et PE et l'adhérence bactérienne dans le milieu marin. L'AFM permettant de visualiser à l'échelle atomique les éléments constituant la surface d'un matériau, elle est couramment employée pour caractériser les surfaces à l'échelle nanométrique dans les sols. Cette microscopie ne détruit pas le matériau par échauffement comme c'est le cas avec le MEB. La préparation d'échantillon serait plus simple à mettre en œuvre car l'échantillon doit simplement être piégé sur des plaques d'or, de silicium ou de mica. Malheureusement, cette technique a aussi ses limites : l'acquisition doit être lente pour obtenir une haute résolution d'image, la zone scannée est petite (120 µm x 120 µm). De plus, certains plastiques peuvent se coller à la pointe de l'AFM réduisant la résolution de l'image voire même aboutissant à des erreurs.

4.5.3.2.4 Retour d'expériences

La microscopie est une technique interférée par les particules fines des sédiments qui ont une densité similaire aux plastiques et qui se retrouvent donc sur les filtres utilisés lors de la préparation de l'échantillon. Également, la matière organique n'ayant pas été suffisamment éliminée lors de la préparation de l'échantillon peut interférer le visuel. L'erreur d'identification peut atteindre 20% à 70% pour les plastiques incolores (Shim, Hong, et Eo 2017). Gies et al. (2018) ont montré que seulement 32,4% des particules identifiées comme étant du plastique par microscopie ont été confirmées par FTIR. Notamment, Les fibres de coton de couleur peuvent être confondues avec des fibres de polyester. Les fibres sont les formes les plus courantes des MPS dans les eaux usées, les eaux naturelles, les sédiments ou les organismes vivants. Masura et al. (2015) proposent d'utiliser la pince pour vérifier si la particule est du plastique ou non : si la particule s'écrase ou se déforme sous l'appui d'une pince alors ce n'est pas du plastique. *A contrario*, si la particule conserve sa forme, il s'agit certainement de plastique. Par ailleurs, les auteurs précisent que l'expérience de l'opérateur est l'assurance d'obtenir un bon tri. Sun et al. (2019) indiquent que l'erreur peut être estimée à plus de 70% et augmente quand la taille des particules diminue. Les auteurs citent les critères de Norén (2007) à appliquer pour distinguer les fibres synthétiques des fibres biologiques (*cf.* paragraphe sur la

stéréomicroscopie). Malgré toutes les erreurs possibles, encore 13% des études sur les boues de STEU appliquent cette approche visuelle (Rolsky et al. 2020).

Pour améliorer la détection, Andrady (2011) et Shim et al. (2016) proposent une coloration avec le Nile Red qui colore les micro-particules plastiques hautement hydrophobes de façon sélective. La coloration avec le Nile Red du PE, PP et PS est très efficace dans des matrices inorganiques. Sun et al. (2019) citent l'utilisation d'une solution à 95% de Rose-Bengal (4,5,6,7-tetrachloro-2',4',5',7'-tetraiodofluorescéine) qui colore en rose les fibres naturelles. Ces colorations induisant une fluorescence, on utilise la microscopie à fluorescence pour distinguer les fibres naturelles (Qiu et al. 2015). Ces auteurs ont appliqué cette approche au comptage de MPS dans des sédiments. Mais les constituants des milieux environnementaux (acides humiques, argiles par exemple) fluorescent également, d'où l'importance encore une fois d'un prétraitement adapté pour enlever les impuretés organiques en surface, mais une efficacité de 100% n'est jamais assurée (Elert et al. 2017). De plus, aucun prétraitement ne permettra de supprimer la fluorescence liée à certains colorants des polymères (Lenz et al. 2015).

La microscopie est dorénavant bien souvent couplée aux techniques spectroscopiques afin d'identifier la nature chimique de la particule.

4.5.3.3 *Identification et quantification par spectroscopie*

Si un consensus émerge sur la taille limite basse des MPS à 1 μm (Frias et al. 2018), les techniques analytiques courantes les plus sensibles ont une limite de détection de quelques μm à 10 μm (micro-FTIR et micro-Raman) et une grande imprécision de mesure pour les particules inférieures à 50 μm . Frias et al. (2018) recommandent de limiter l'analyse des MPS dans les sédiments à 100 μm .

Le développement d'une technique analytique sensible et fiable jusqu'au micromètre est donc un vrai challenge pour les chercheurs. Les solutions proposées restent peu nombreuses et passent par une optimisation des paramètres de réglage des outils augmentant encore malheureusement le temps d'analyse et par une automatisation des couplages pour rendre ces solutions réalisables. Cabernard et al. (2018) a démontré qu'une approche automatisée et à faible énergie du micro-Raman permet d'atteindre 1 μm de façon beaucoup plus fiable.

4.5.3.3.1 L'Infra-Rouge à Transformée de Fourier

L'Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FT-IR) est une technique largement utilisée et recommandée par le National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA Marine Debris Program) (Masura et al. 2015) et par l'étude Baseman organisée par JPI Oceans (Frias et al. 2018 ; Gerdtz 2019; Bessa et al. 2019). La FT-IR identifie les liaisons chimiques d'un matériau lui attribuant ainsi une empreinte qui est comparée aux empreintes enregistrées dans des bases de données intégrées aux logiciels. Cette technique évite les faux positifs liés à la présence de matière non plastique et permet l'identification des MPS non colorés et sans structure particulière (Shim, Hong, et Eo 2017). La FTIR permet d'identifier mais aussi de définir l'origine des MPS (Song, Hong, Jang, Han, et Shim 2015) et d'évaluer leur vieillissement. Cette technique n'est pas destructive mais elle est interférée par la présence d'eau et par les additifs ou contaminants adsorbés. Il faut donc prétraiter les échantillons. Cette technique permet difficilement l'identification de résidus synthétiques de pneumatiques car le noir de carbone ajouté dans les élastomères synthétiques absorbe la lumière IR (Olesen et al. 2019) et

diminue fortement le signal. Seules 2 bandes d'absorption à 950 and 900 cm^{-1} , spécifiques au styrène butadiène (SBR), permettent d'identifier la présence du caoutchouc synthétique des pneus (Ziajahromi et al. 2020b). Ces auteurs mettent d'ailleurs l'accent sur l'influence des conditions environnementales, comme le pH, sur les caoutchoucs de pneus pouvant modifier leurs caractéristiques chimiques et donc rendre impossible leur identification à partir d'une bibliothèque de spectres IR. La qualité de l'analyse par FTIR dépend entre autres de l'épaisseur des particules (Käppler et al. 2016) : entre 50-100 μm d'épaisseur, les particules absorbent complètement la lumière IR transmise et ne donneront donc pas de spectre. La technique est adaptée aux échantillons d'eau, de boues, de sédiments, de biote après préparation de l'échantillon. D'après la revue bibliographique de Rolsky et al. (2020), cette technique est employée à 73% par les auteurs ayant étudiés les boues de STEU avec ATR (13%) ou sans ATR (60%).

En transmission, il faut que l'échantillon soit filtré sur un filtre transparent aux rayons IR comme les filtres en oxyde d'aluminium, en silicone (Strungaru et al. 2019 ; Elert et al. 2017) ou placé dans une fenêtre en séléniure de zinc (Rolsky et al. 2020). Contrairement au mode en transmission, le mode par réflexion ATR-FTIR (attenuated total reflexion) ne nécessite pas de préparation pour les particules épaisses et opaques (Song, Hong, Jang, Han, Rani, et al. 2015b). Le mode ATR donne des résultats stables avec des matériaux même de surface irrégulière ; ce qui n'est pas le cas en mode réflexion. Des particules de 10 μm sont analysables par ATR en théorie (la limite étant le diamètre du faisceau IR) mais la limite est plutôt 50 μm . La pression du pointeau utilisé en ATR peut abîmer les plastiques fragiles. Les minuscules morceaux de plastiques peuvent adhérer au cristal de l'ATR par électricité statique (Shim et al. 2017) ou se coller (Strungaru et al. 2019). Le cristal en diamant, utilisé couramment en ATR-FTIR, émet des bandes dans le spectre entre 1900 et 2300 cm^{-1} , zone qui devient donc inexploitable (Hurley et al. 2018b). Un cristal en germanium peut être endommagé par des particules dures inorganiques comme le sable. Les échantillons analysés complexes ont des spectres IR difficiles à interpréter : les bases de données des spectres IR des polymères ne permettent pas toujours de proposer, avec une probabilité suffisante, une composition de l'échantillon. Une analyse minutieuse des spectres par un expert est primordiale. Avec un ATR FT-IR, Jung et al. (2018) ont construit leur propre bibliothèque à partir de matériaux NIST et de plastiques commercialisés et n'ont pas utilisé les bases de données disponibles pour traiter leurs spectres car ces auteurs dénoncent le coût élevé des bases de données commercialisées et le risque plus élevé d'erreur d'attribution par le traitement automatique. Jung et al. (2018) arrivent à différencier les PE haute densité (HDPE) et basse densité (LDPE) en étudiant la zone 1400-1330 cm^{-1} et plus particulièrement la bande à 1377 cm^{-1} .

L'analyse ATR-FTIR est réalisée sur les morceaux isolés manuellement mais pour les petits morceaux de MPS, il est nécessaire d'utiliser un microscope couplé à la FTIR (μ FTIR, μ ATR-FTIR) afin de cibler toute petite particule susceptible d'être du plastique (limite basse 10-20 μm). La sélection est faite par un observateur qui va focaliser la FTIR sur les particules choisies pour aboutir à une cartographie : on parle de cartographie FTIR. Les particules transparentes ou translucides et les très petites particules peuvent ne pas être remarquées par l'observateur conduisant ainsi à une sous-estimation. Cette approche est également très longue sans automatisation. Tagg et al. (2015) ont donc cherché à diminuer le temps d'analyse en associant la μ FTIR au détecteur FPA (Focal Plane Array) permettant ainsi d'acquérir des centaines de spectres rapidement sur une plus grande surface (150-250 μm). On parle d'imagerie μ FTIR. Il n'y a plus d'observateur choisissant les particules à analyser avec la FPA-

μFTIR mais les spectres doivent encore être étudiés par un expert d'où des erreurs possibles. D'après Enfrin et al. (2019b), cette technique ne permet pas l'analyse des MPS de formes irrégulières car la lumière se diffuse et ne peut être traitée. Pimpke et al. (2017) ont réussi à totalement automatiser la FPA-μFTIR (imagerie FTIR) grâce à l'utilisation d'une macro OPUS[®] (Bruker) et du langage Python permettant ainsi une identification, une quantification et une analyse de la distribution des tailles de MP dans les échantillons sans intervention humaine. Leur approche consiste à comparer les spectres de l'échantillon à une base de données générant ainsi plusieurs millions de données. 7 fois plus de particules ont été identifiées par la macro OPUS[®] avec 52% des particules de très petites tailles (<25-30 μm) en moins de temps que l'approche manuelle qui a nécessité 12 à 15h pour traiter environ 100 particules. Pour gagner encore du temps, ces auteurs proposent d'utiliser plusieurs ordinateurs pour traiter la quantité considérable de spectres générés. Ces chercheurs ont mis à disposition en accès libre leur base de données (<https://simple-plastics.eu/>). Hufnagl et al. (2019), quant à eux, proposent d'utiliser un algorithme encore plus rapide de classification statistique dit des forêts d'arbres décisionnels, en anglais Random Decision Forest classifiers (RDF). Il s'agit d'une technique d'apprentissage automatique. Ces solutions mathématiques de traitement de données ne sont qu'à leur début, présentent des points à améliorer et ouvrent la voie à d'autres modèles (PLS-DA, SVM). Les corrélations obtenues entre les spectres des échantillons et ceux des bibliothèques sont ensuite analysées avec des tests statistiques. Simon et al. (2019) utilisent le test de normalité Shapiro-Wilk, suivis des tests non-paramétriques : test H de Kruskal-Wallis, somme de rang de Wilcoxon et test de Dunn.

4.5.3.3.2 La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman fournit un spectre unique pour chaque polymère grâce aux différentes fréquences de la lumière rétrodiffusée par le matériau sous l'action d'un laser en fonction de sa structure moléculaire et des atomes présents. Cette technique n'est pas destructive et n'est pas interférée par l'eau selon Shim, et al. (2017). Enfrin, Dumée, et Lee (2019b) précisent toutefois que l'eau affecte quelque peu le spectre. Cabernard et al. (2018) indiquent que le matériau peut être altéré par échauffement. La spectroscopie Raman a l'avantage de détecter les additifs inorganiques et les pigments chimiques (Tagg et al. 2015 ; Enfrin et al. 2019b ; Käßpler et al. 2016) mais cela rend les spectres encore plus complexes à interpréter. Le faisceau laser dans la technique Raman est plus fin que celui utilisé en FTIR, ce qui permet d'analyser des particules plus petites de l'ordre de quelque μm. Toutefois, Enfrin et al. (2019b) donnent comme limite basse 10 μm pour garder une bonne précision. Le couplage d'un microscope comme le SEM avec un appareil Raman permettrait d'atteindre le μm (Cabernard et al. 2018). Cette analyse de cartographie point par point est longue (24h classiquement pour couvrir 1 cm²) mais peut être plus rapide avec la méthode SRS (stimulated Raman scattering) : 4,5h pour caractériser 1 cm² (Prata et al. 2019). Cabernard et al. (2018) démontrent également qu'il est possible d'automatiser la μRaman (ASPEX-μRaman) : 5H pour identifier 100 particules sur un filtre contre 10h avec la μRaman manuelle. Toutefois, cette technique ne permet pas d'analyser les particules en présence d'impuretés organiques ou minérales qui fluorescent (Käßpler et al. 2016). En cas d'automatisation de la μRaman sur une surface ciblée, on parle d'imagerie μRaman. Cette automatisation diminue également les faux négatifs car les particules transparentes ou translucides ou les très petites particules peuvent ne pas être remarquées par l'observateur lors de la cartographie.

Lv et al. (2020) proposent d'utiliser la SERS (surface-enhanced Raman spectroscopy) pour atteindre les faibles concentrations (40 mg/L) et les petites tailles de micro- et nano-plastiques (jusqu'à 100 nm). Ainsi, les auteurs ont analysé des particules de PS, PE et PP en solution aqueuse à 100 nm, 500 nm et 10 µm en optimisant les conditions de mesure par ajout d'un colloïde d'argent. L'analyse est toutefois simplement qualitative et peu efficace pour identifier les tailles à l'échelle du micromètre.

4.5.3.3.3 Autres techniques spectroscopiques

Quelques chercheurs ont utilisé la spectroscopie de fluorescence pour suivre le PS dans des solutions tests ou dans des organismes après digestion acide ou oxydante, de l'échelle nanométrique à millimétrique (Chen et al. 2018 ; Feng et al. 2018 ; Yu et al. 2018). Cette spectroscopie peut suivre les composés qui fluorescent naturellement ou ceux colorés par des additifs. Mais il n'y a pas de publications portant sur l'analyse de particules de plastiques dans des échantillons environnementaux.

D'autres études ont appliqué l'imagerie hyperspectrale (HSI : hyperspectral imaging) plus classiquement employée en médecine, dans l'agriculture ou pour caractériser les nanomatériaux de carbone ou métalliques. Cette technique permet de définir la taille, la forme et d'identifier la particule mais seulement en surface d'un échantillon. Shan et al. (2018 et 2019) ont caractérisé des particules de PE blanches et noires (0,5-5,0 mm) dans un sol en les distinguant de la roche, des feuilles, des branches et des élastomères. C'est une technique rapide et non destructive mais complexe avec un nombre de données à traiter important nécessitant le développement d'un algorithme. Pour traiter un échantillon inconnu, il faut en amont avoir défini un modèle à partir d'échantillons connus. Cette technique est limitée dans son développement car elle nécessite un haut niveau d'expertise, et possède une résolution de l'image faible par rapport au MEB.

4.5.3.3.4 La micro-spectroscopie appliquée aux nano-plastiques

Jusqu'à récemment, les techniques spectrométriques couplées à la microscopie ne permettaient pas d'identifier les particules de plastique inférieures au micromètre. L'utilisation de l'AFM (atomic force microscopy) couplée à l'IR ou la spectroscopie Raman permettant d'identifier des tailles inférieures au µm grâce à la haute résolution d'image de l'ordre du nanomètre a été citée par Shim et al. (2017). Mais cette technique est très longue à mettre en œuvre (plusieurs heures voire plusieurs jours) car elle n'est pas automatisée et l'opérateur doit focaliser le faisceau sur chaque nanoparticule qui se comptent en plusieurs millions. Sobhani et al. (2020) ont quant à eux amélioré l'imagerie µRaman en jouant entre autres sur la taille du spot laser et la résolution des pixels pour identifier des NPS jusqu'à 100 nm dans des solutions tests reconstituées. Cette approche est très longue à mettre en œuvre car l'analyse se fait particule par particule et nécessite d'être encore étudiée.

4.5.3.3.5 Retour d'expériences

Les deux techniques spectrométriques couplées à la microscopie, µFTIR et µRaman, sont toutes deux recommandées et largement utilisées. Ce sont deux techniques complémentaires. Le µRaman est plus juste dans la gamme des petites microparticules car plus sensible (1 µm) mais il est gêné par la fluorescence de certains matériaux et a contrario la µFTIR est moins sensible (10-20 µm) mais la fluorescence n'interfère pas les mesures. La présence d'eau interfère le spectre IR et, en moindre mesure, le Raman. La µRaman est une technique plus coûteuse et 4 à 5 fois plus longue à mettre en

œuvre. La matière organique résiduelle ainsi que la précipitation de sels empêchent également l'identification de la totalité des MPS.

Käppler et al. (2016) ont comparé les spectres par μ Raman et μ ATR-FTIR obtenus pour 4 différentes particules supérieures à 500 μ m extraites avec une pince d'un sédiment de plage (cf. Figure 66 : analyse de 4 particules par μ Raman (à gauche) et par μ ATR-FTIR (à droite) : particule sphérique blanche (A), fragment blanc (B), particule bleue de forme irrégulière (C) et fibre noire (D) . La particule A, blanche, de 1 mm de diamètre et de forme sphérique, a été identifiée comme du PS par les 2 techniques grâce aux bandes caractéristiques à 1000 et 1600 cm^{-1} (Raman) et 1601 et 1492 cm^{-1} (FTIR). La particule B, fragment blanc de 5 x 2 mm, a été identifiée comme une particule de TiO_2 par Raman alors que la FTIR propose une résine acrylique. A partir de ces deux conclusions différentes, les auteurs supposent que cette particule pourrait être de la peinture faite à base d'un polymère, résine acrylique, avec un pigment blanc, le TiO_2 . Cet exemple montre bien que les deux techniques sont complémentaires pour identifier cette particule de peinture. La 3^{ème} particule (C) est de forme irrégulière sur 0,8 x 0,8 mm et bleue. La FTIR l'identifie comme du PE avec quelques impuretés de composés inorganiques (1000 cm^{-1}) qui pourraient être des silicates. Le Raman montre les bandes du PE classique rouge à 1061, 1127, 1297, 1448, 2845 et 2886 cm^{-1} et des bandes supplémentaires à 588, 680, 1337 et 1530 cm^{-1} liées au pigment bleu. Le Raman donne donc plus d'informations sur cette particule que la FTIR. En ce qui concerne, la particule D, fibre noire de 30 μ m de diamètre et 2-3 mm de long, le spectre Raman montre un phénomène de fluorescence ne permettant pas d'identifier le matériau alors que la FTIR l'identifie comme un polyacrylonitrile (PAN). Le spectre IR montre 2 bandes d'absorption interférentes à 3400-3000 et à 1100-1000 cm^{-1} dues à la présence d'eau et/ou à une impureté inorganique ce qui laisse peu de bandes caractéristiques du PAN.

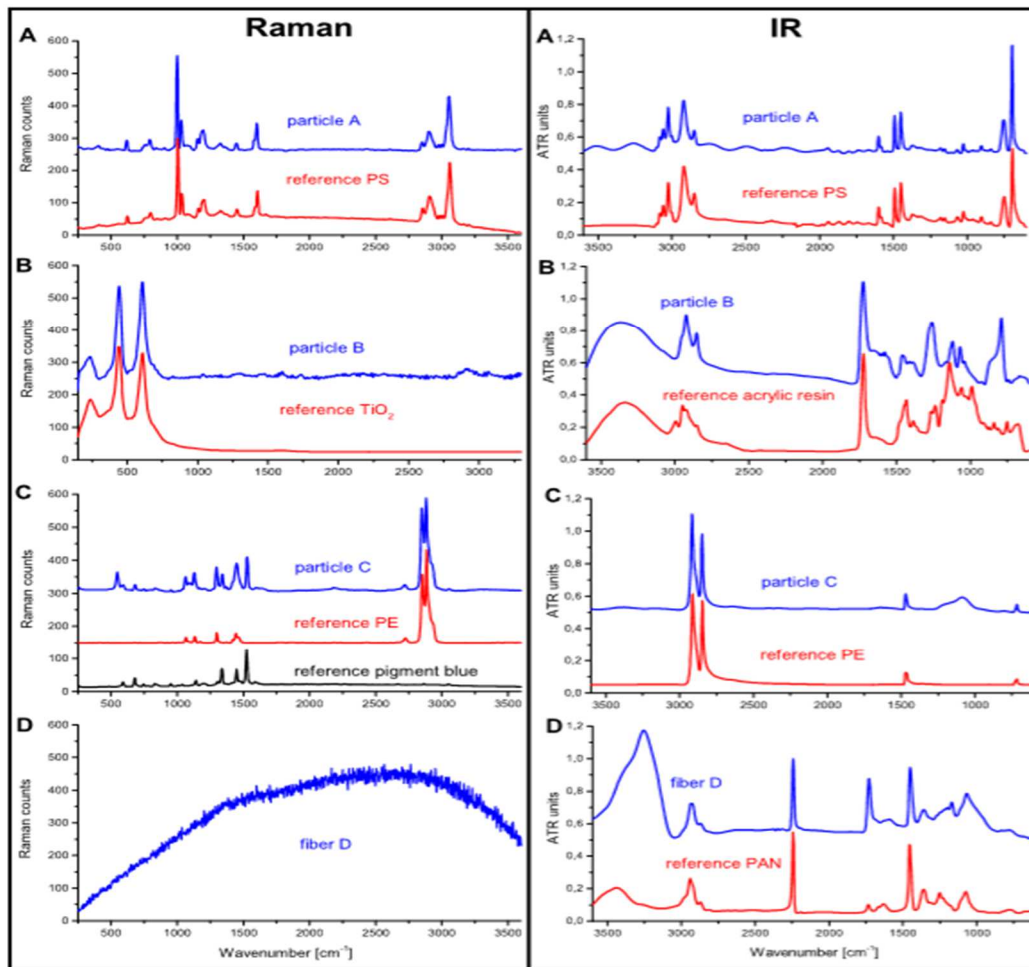


Figure 66 : analyse de 4 particules par μ Raman (à gauche) et par μ ATR-FTIR (à droite) : particule sphérique blanche (A), fragment blanc (B), particule bleue de forme irrégulière (C) et fibre noire (D) (Käppler et al. 2016).

La même comparaison a été faite sur des particules inférieures à 400 μ m récupérées sur un filtre à 10 μ m après purification du même sédiment de plage. Le filtre est directement analysé par imagerie FPA- μ FTIR et par imagerie μ Raman avec une recherche automatisée de particules suivi d'une évaluation des spectres semi-automatisée. L'imagerie Raman utilise 3 bandes caractérisant la plupart des plastiques (2780-2980, 1580-1640 et 709-759 cm^{-1}) et l'imagerie FTIR utilise cinq zones : 2980-2780, 1800-1740, 1760-1670, 1480-1400, 1174-1087 cm^{-1} (cf. Figure 67).

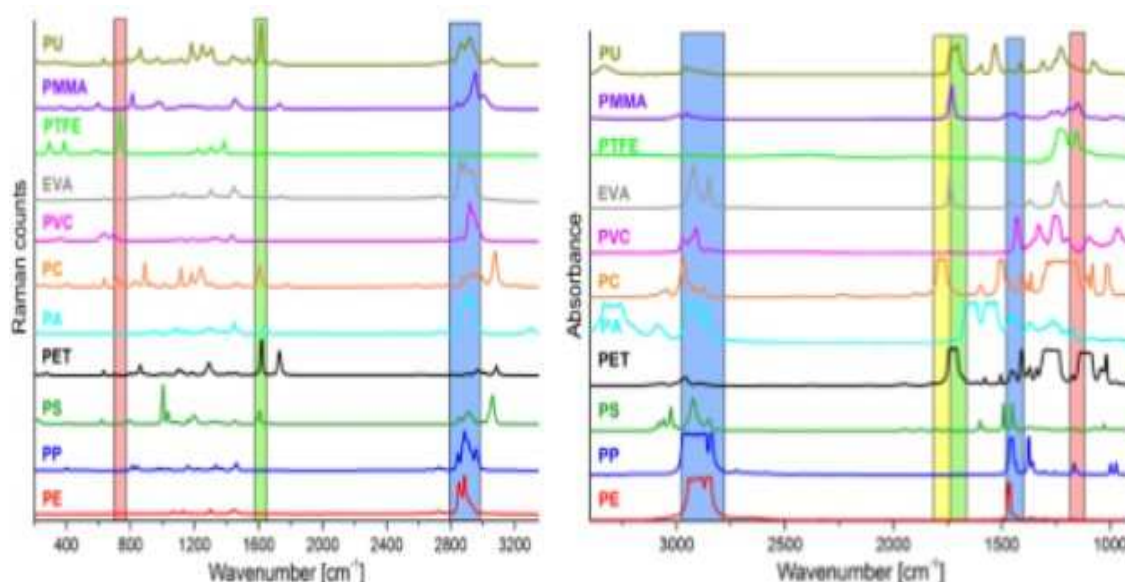


Figure 67 : Spectres Raman (à gauche) et spectre FTIR (à droite) des polymères courants (Käppler et al. 2016).

49 particules de plastiques ont été identifiées par Raman contre seulement 32 par FTIR soit une sous-estimation de 35% par FTIR. La sous-estimation par FTIR est plus importante vis-à-vis des particules de PVC (-89%) car les bandes caractéristiques du PVC sont inférieures à 600 cm^{-1} , zone non analysable par le détecteur FPA de la FTIR mais accessible au Raman. La FTIR identifie ces particules de PVC comme étant du PET ce qui conduit à une surestimation de ce type de plastique dans l'échantillon. Les deux techniques identifient seulement 20 particules identiques au même endroit du filtre. Beaucoup d'autres particules ne sont pas identifiées car ce sont de la matière organique ou des particules inorganiques. 28 particules de taille inférieure à $20\text{ }\mu\text{m}$ ont été identifiées par μ Raman alors que la μ FTIR ne les trouve pas du fait de leur trop petite taille. L'analyse Raman est bien plus longue à réaliser que l'analyse FTIR : 38 h et 20 min respectivement pour identifier la même zone de 1 cm^2 . Le temps par spectroscopie Raman peut être réduit à 90 min en diminuant le nombre de scans, le temps d'intégration et en augmentant la distance entre deux points de mesure à $10\text{ }\mu\text{m}$ mais plus que 32 particules sont identifiées. Les particules inférieures à $20\text{ }\mu\text{m}$ ne peuvent plus être identifiées dans ces conditions. Par imagerie μ Raman, un compromis doit être fait entre la résolution de l'analyse et le temps d'analyse. Les auteurs proposent de n'utiliser l'imagerie μ Raman qu'en-dessous de $50\text{ }\mu\text{m}$.

4.5.3.4 Identification et quantification par analyse thermique

La taille des particules de plastique étant une limite à leur analyse et à leur quantification, des techniques ne recherchant pas le nombre de particules, leur taille, leur forme mais donnant la proportion de chaque plastique par masse d'échantillon analysé sont utilisées. Contrairement aux techniques précédentes, ces techniques sont destructives. Les analyses thermiques couplées à la GCMS (gas chromatography-mass spectrometry) permettent d'identifier les polymères mais aussi les additifs organiques ce qui n'est pas possible par spectroscopie (Shim et al. 2017 ; Enfrin et al. 2019b).

Les analyses thermiques sont plus rapides que l'analyse par μ FTIR et μ Raman mais elles nécessitent une certaine expertise pour traiter les données puisque c'est à l'opérateur de valider les attributions de pics proposées par les bases de données.

4.5.3.4.1 La DSC

La DSC (calorimétrie différentielle) est utilisée pour étudier les propriétés thermiques des polymères (Shim et al. 2017). C'est une technique simple et rapide mais qui est limitée pour identifier les polymères dans les échantillons environnementaux. Il faut des polymères de référence pour pouvoir identifier les différents types existants comme le polyéthylène (PE). Cette technique est peu utilisée dans les travaux sur les particules de plastique.

4.5.3.4.2 La TGA et TED-GC/MS

La TGA (thermogravimétrie) combinée à la DSC (calorimétrie différentielle) permet d'identifier le PE (polyéthylène), le PP (polypropylène) mais ne permet pas d'identifier le PVC (polychlorure de vinyle), le PA (polyamide), le PES (polyester), le PET (polyéthylène téréphtalate), le PU (polyuréthane) car les signaux des transitions de phases se chevauchent (Majewsky et al. 2016).

La TED-GC/MS (Thermal Extraction and Desorption – Gas Chromatography / Mass Spectrometry) permet d'analyser une plus grande quantité d'échantillon (plus de 100 mg) par rapport à la quantité limite en Py-GCMS (1 mg) (Dümichen et al. 2015 ; Elert et al. 2017). Cette approche consiste à adsorber sur un adsorbant solide (un twister) les gaz produits par TGA (ATG-SPE). Ensuite, le twister est placé dans un système de thermodésorption couplé à un chromatographe en phase gazeuse à détection par spectrométrie de masse. Cette approche présente l'avantage de diminuer les impuretés interférentes puisque l'étape avec la TGA purifie en quelque sorte l'échantillon. Cette technique est cependant très peu utilisée pour identifier les particules de plastiques dans les études environnementales.

4.5.3.4.3 La Py-GCMS

La pyrolyse couplée à la chromatographie gazeuse équipée d'un spectromètre de masse comme détecteur (Py-GCMS) permet d'analyser les gaz de décomposition des polymères. Pour un échantillon solide, les polymères sont soit détectés à partir de la pyrolyse de l'échantillon traité pour éliminer la matière organique ou à partir de la pyrolyse des fragments récupérés sur les filtres utilisés lors de la préparation de l'échantillon. Pour un échantillon liquide, les polymères sont seulement analysés à partir de la pyrolyse des fragments récupérés sur les filtres utilisés lors de la préparation de l'échantillon car cette technique ne permet pas d'analyser directement un échantillon aqueux puisque cela détériorerait le système analytique.

Fabrizi et al. (2000) ont testé l'analyse directe d'un sédiment marin et n'ont pu qu'estimer la présence de quelques polymères (PS, PVC, caoutchouc) par manque de marqueurs spécifiques assez intenses. Les résultats pour le PVC ont été comparés à ceux obtenus après analyse d'un extrait au Soxhlet (norme : USEPA, SW-846 Reference Methodology : Method 354B-Soxhlet Extraction, 3rd Edition, 1986) par Py-GCMS mais le manque de concordance pour une majorité d'entre eux démontre bien la difficulté de l'analyse sur un échantillon solide brut. De plus, la faible homogénéité d'un échantillon solide brut associée à la faible prise d'essai pratiquée en Py-GCMS classique complexifie encore l'analyse des plastiques par Py-GCMS (Mallow et al. 2020). C'est pourquoi, il est essentiel de prétraiter l'échantillon solide pour éliminer notamment la matière organique sans détériorer chimiquement les plastiques présents.

Fries et al. (2013), Enfrin et al. (2019b) et Dekiff et al. (2014) indiquent que 10 µg d'un plastique doivent être présents *a minima* dans la prise d'essais pour détecter les produits de dégradation de ce plastique par Py-GCMS. Cette limite de détection non suffisante étant un facteur limitant, des chercheurs ont voulu l'améliorer. Fischer et Scholz-Böttcher (2017), Dworzanski et Meuzelaar (2017) ont utilisé un Curie-Point pyrolyseur (CP-PyGCMS), associé à une chimiolyse, permettant d'atteindre le µg. Ce CP-pyrolyseur utilise un champ magnétique pour accélérer la pyrolyse au sein du pyrolyseur la rendant quasi instantanée (1 ms) ce qui permet une séparation plus fine par le chromatographe et une meilleure sensibilité. La chimiolyse est une méthylation directement réalisée dans la nacelle d'échantillonnage du pyrolyseur par ajout d'hydroxyde de tétraméthyle ammonium (TMAH) et permet une meilleure séparation des pyrolysats. La limite de détection peut aussi être améliorée avec un détecteur encore plus sensible : Thermo Fisher Scientific propose d'utiliser un spectromètre de masse à haute résolution comme l'Orbitrap. Leur note d'application 10643 de 2018 sur l'analyse des plastiques extraits des matrices biologiques issues du milieu marin donne de très bons résultats : jusqu'à 0,5 µg sont détectés.

La Py-GCMS peut aussi être appliquée sur les particules de plastique retirées de l'échantillon en amont manuellement même si cela peut être long. Ainsi, Dekiff et al. (2014), Hermabessiere et al. (2018), Nuelle et al. (2014) appliquent cette approche en comparant des pyrogrammes de matériaux de référence (PE, PS, PMMA, PET, ...) aux pyrogrammes des MPS isolés manuellement des échantillons. Les auteurs précisent évidemment que la limite d'analyse dépend dans ce cas de la capacité à isoler les micro-particules plastiques : en-dessous de 50 µm, même avec un microscope, cela devient impossible sans colorer les particules. Hermabessiere et al. (2018) cite la coloration avec du Nile red avant une filtration et la cytométrie en flux combinée ou non à une caméra pour faciliter la visualisation des particules. La méthode est validée pour une analyse qualitative mais la répétabilité n'est pas suffisante pour une analyse quantitative.

Watteau et al. (2018) proposent quant à eux d'utiliser le styrène (produit de dégradation thermique des polymères) comme traceur des polymères dans les sols sans chercher à faire un screening des polymères présents.

4.5.3.4.4 L'analyse élémentaire

Mallow et al. (2020) proposent d'associer l'analyse élémentaire de l'échantillon à un traitement mathématique des données (EA-OEM). Les auteurs ont développé leur méthode sur l'analyse des MPS dans les eaux usées industrielles. C'est une méthode rapide et économique réalisée sur les cendres de l'échantillon (après calcination pendant 4,5 h). Hormis l'étape préliminaire assez longue de caractérisation de tous les polymères purs susceptibles d'être présents qui doit être réalisée une seule fois en amont afin de renseigner le logiciel, l'analyse en elle-même ne dure que 10 min. L'échantillon est filtré à 250 µm par ultracentrifugation sous azote liquide pour éviter une surchauffe qui entraînerait des modifications chimiques des polymères. La prise d'essai est de 35 mg pour C, H, N, S et de 7 mg pour O. L'erreur sur l'analyse de C et H est de 3%, celle sur N et S de 50% et 10 % sur O. L'erreur sur N et S est très élevée car les teneurs sont très faibles. La limite de détection a été estimée à 3,3% en masse avec des essais sur un mélange de PE/PP. Mais là aussi, l'approche a des limites puisque la matrice organique complexe rend difficile l'analyse élémentaire et impossible si la matière organique est inconnue ou ne peut être totalement éliminée. Le traitement au peroxyde d'hydrogène préconisé par Prata et al. (2019) améliorerait toutefois la précision des résultats. Par

ailleurs, il faut que les MPS susceptibles d'être présents soient connus pour traiter mathématiquement les données. Les graisses, ayant une composition proche de celle des plastiques, peuvent aussi conduire à une mauvaise interprétation des résultats. Cette approche semble à ce stade difficile à appliquer dans des échantillons environnementaux complexes.

4.5.3.4.5 Retour d'expériences

La Py-GCMS et encore moins les autres techniques d'analyses thermiques sont peu employées dans les études d'identification des plastiques des milieux environnementaux. L'analyse des échantillons par Py-GCMS est assez longue puisque les chromatogrammes sont comparés un à un par un opérateur expérimenté à une base de données. C'est pourquoi Matsui et al. (2020) ont développé un traitement automatisé des données pour analyser plus rapidement un mélange de polymères. Les auteurs ont construit un algorithme à partir des pics chromatographiques majeurs caractérisant les 11 plastiques étudiés en éliminant les pics des pyrolysats communs à différents plastiques comme le styrène, pyrolysat produit aussi bien par le PS que par l'ABS (*cf.* Figure 68). La répétabilité des mesures est satisfaisante et inférieure à 10% sauf pour le PET et le PC. Cependant, l'approche est à ses débuts et doit être améliorée.

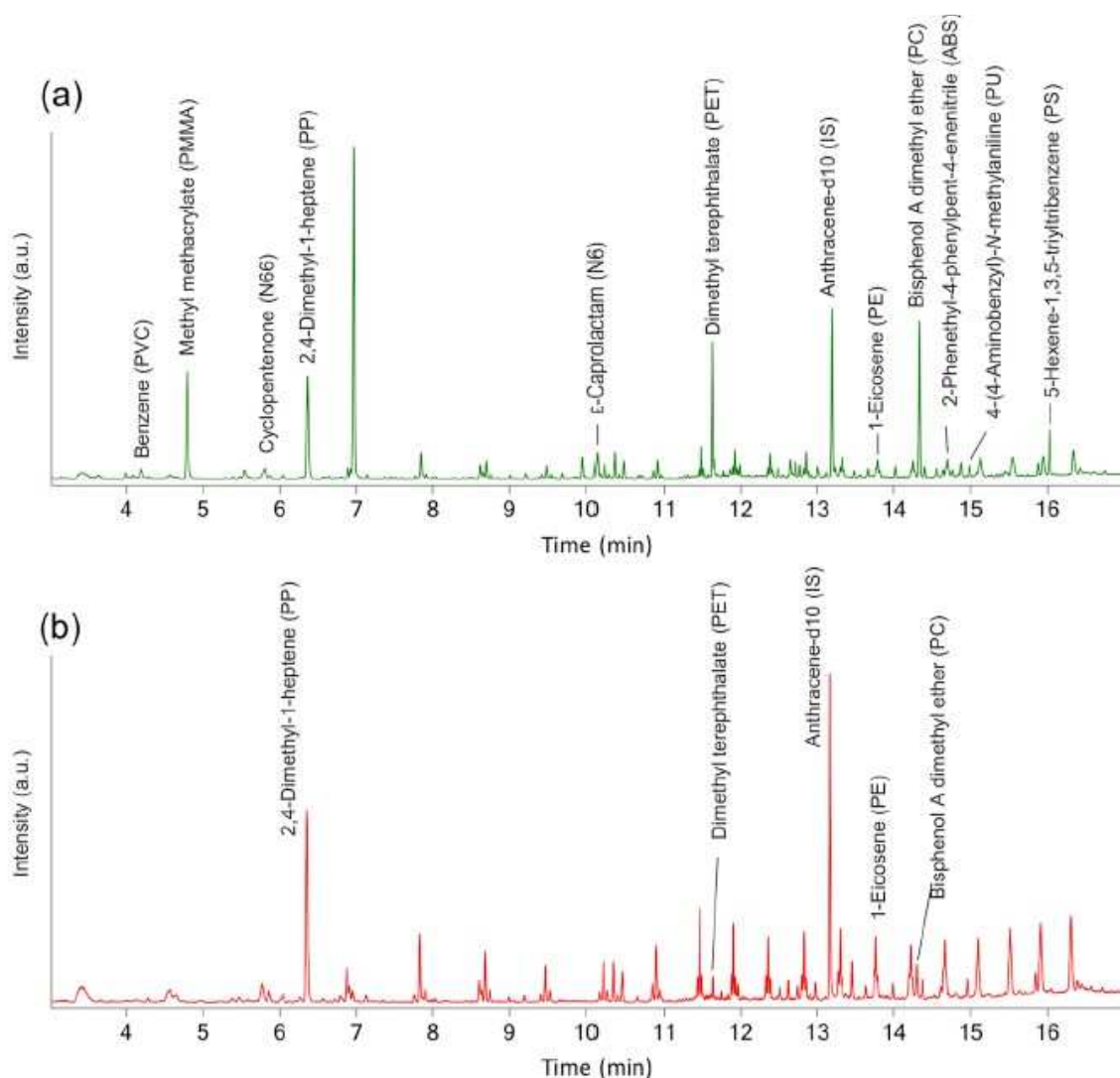


Figure 68 : Pyrogrammes du mélange de 11 polymères (a) et d'un échantillon réel d'eau de mer (b) (Matsui et al. 2020).

4.5.3.5 Identification et quantification par couplage séparation/détection

4.5.3.5.1 La chromatographie liquide

La chromatographie liquide d'exclusion stérique (SEC), aussi appelée chromatographie par perméation de gel (GPC), a également été utilisée pour définir les tailles des particules de plastique dans les milieux solides environnementaux (Elert et al. 2017). Les échantillons doivent subir une extraction solide-liquide avec différents solvants pour solubiliser les particules quelle que soit leur taille et forme. Plusieurs colonnes de chromatographie sont nécessaires pour identifier PMMA, PS, PET avec différents éluants ce qui alourdit l'analyse d'un seul échantillon. PE et PP ne sont pas solubles dans les solvants utilisés pour l'extraction solide-liquide et ne seront donc pas analysés alors que ce sont des plastiques très présents dans les milieux contaminés. Une quantité importante d'échantillon peut être traitée et analysée mais cela prend du temps puisque qu'il faut plusieurs extractions de 2h et plusieurs conditions analytiques pour couvrir le panel des plastiques. A ce jour, la littérature ne mentionne pas l'application de la SEC à des échantillons aqueux de l'environnement mais rien n'interdit d'envisager des extractions liquide-liquide puis une analyse par SEC.

Cette technique a également été citée pour la séparation de particules de 2 à 200 nm (Barbosa et al. 2020). En associant la SEC à différents détecteurs comme la FTIR, les polymères peuvent être identifiés et quantifiés (Kostanski et al., 2004). Une autre technique chromatographique dite hydrodynamique (HDC) a également été appliquée aux nano-particules couvrant la taille de 10 à 1000 nm (Lespes et Gigault 2011). Mais l'application aux nano-plastiques a été limitée au PS (Philippe et al. 2014 ; Pirok et al. 2017). L'HDC est une technique rapide, répétable et facile à mettre en œuvre (W. Fu et al. 2020). L'HDC a l'avantage par rapport à la SEC de séparer avec efficacité les polymères des nanoparticules organiques.

L'HPLC couplé à un spectre de masse de haute résolution (LC-HRMS) a été utilisée pour quantifier le PS dans des eaux naturelles mais le pré-traitement de purification est lourd à mettre en œuvre (Schirinzi et al. 2019).

4.5.3.5.2 La technique de couplage flux-force

La technique de fractionnement par couplage flux-force (FFF) a été appliquée aux nano-plastiques (exclusivement le PS et le PE) couvrant les tailles de 1-800 nm (Mintenig et al. 2018). C'est une technique séparative plus sélective que l'HDC avec une meilleure résolution en taille (W. Fu et al. 2020). Les fractions collectées en sortie du process doivent ensuite être analysées par FTIR, Raman ou PyGCMS pour identifier les polymères. El Hadri et al. (2020), Gigault et al. (2017) ont employé l'AF4 (asymmetrical flow field-flow fractionation) plus résolutive que la FFF entre 10-400 nm. Ces auteurs ont ainsi défini les agrégats de NPS par des mesures avant et après sonification dans des solutions tests. C'est une technique non destructive et rapide quand elle est automatisée (moins de 30 min) avec cependant un temps de développement initial non négligeable (Barbosa et al. 2020). La taille des pores de la membrane utilisée dans le process FFF est une limite car elle ne permet pas d'isoler les particules de taille inférieure. Malheureusement, le couplage FFF/détection ne peut cibler qu'une seule famille de polymère à la fois puisque la séparation et la détection dépend de la structure chimique des polymères ce qui rend impossible son application aux échantillons environnementaux complexes (Correia et Loeschner 2018). Malgré tout, ce sont des techniques reconnues très efficaces pour des études en laboratoire avec des solutions tests.

4.5.4 Contrôle de la qualité de l'analyse

4.5.4.1 Les limites de détection et l'incertitude de mesure

Les publications sur l'analyse des particules de plastique ne donnent pas d'information sur les incertitudes des mesures. De la même façon, les limites de détection ne sont pas ou non explicitement données. Les techniques spectrométriques (FTIR, Raman) sont limitées par la résolution de l'appareil et la taille du faisceau IR ou laser pour le Raman entre autres. Plus la taille des particules diminue, plus l'incertitude sur le dénombrement augmente. Malheureusement, la plupart des auteurs n'indiquent pas l'incertitude sur leurs données. Comme nous l'avons déjà vu, les limites de détection vont de 20 μm pour la μFTIR à communément 1 μm pour le μRaman voire 200 nm sous certaines conditions. Le nombre de particules identifiées permet ensuite d'estimer la quantité présente mais aucune information précise n'est donnée sur le mode de calcul employé. Toutefois, il doit dépendre du volume ou de la quantité d'échantillon traité, de la taille et de la forme de la particule ainsi que de la densité du plastique considéré.

Les techniques thermiques, quant à elles, sont limitées par la quantité présente des plastiques dans la prise d'essai et par la sensibilité du détecteur de masse. Les mesures par Py-GCMS peuvent également être réalisées sur les particules extraites de l'échantillon. Dans ce cas, l'analyse est limitée aussi par la capacité de l'opérateur à isoler les particules manuellement via un microscope (50 μm). La Py-GCMS classique a une limite de détection plutôt de l'ordre de 10 μg voire 0,5 μg avec un détecteur de masse puissant comme un Orbitrap. L'incertitude de la mesure par Py-GCMS augmente quand la quantité détectée diminue. Cette technique est en général considérée par les experts comme une analyse semi-quantitative avec des incertitudes pouvant aller jusqu'à 20%.

La seule étude d'inter-comparaison entre laboratoires (étude Baseman, <https://www.jpi-oceans.eu/baseman/main-page>) menée à ce jour, entre 2017 et 2019, a montré de grands écarts de résultats pour les particules de 20 à 100 μm ne permettant pas de valider statistiquement les résultats. Les techniques employées ont été l'ATR-FTIR, la μFTIR ou la Py-GCMS. Les différences sont expliquées par le manque de précision des techniques analytiques à cette échelle, par des contaminations et des pertes de MPS lors de la préparation des échantillons. Pour les plus grandes microparticules (100-1000 μm), les résultats sont plus concordants. Le taux de recouvrement des particules trouvées est de 93 à 59% pour les sédiments séchés. Le laboratoire ayant seulement retrouvé 59% des particules initialement introduites a obtenu des blancs très élevés : une erreur lors de la manipulation des échantillons et des blancs est supposée. Les taux de récupération obtenus sur les sédiments boueux vont de 88 à 38%. Cette grande variance dans les résultats démontre la nécessité d'harmoniser et d'optimiser les pratiques de préparation des échantillons. Cabernard et al. (2018) démontrent que la technique automatisée ASPEX- μRaman identifie plus de MPS entre 100-500 μm dans les eaux de mer du Nord et concluent que les techniques spectrométriques les plus utilisées ($\mu\text{FT-IR}$ et μRaman sans automatisation totale) sous-estiment les teneurs.

4.5.4.2 Contamination croisée

De nombreuses publications mettent en garde contre les contaminations croisées (contamination de l'échantillon par des particules de plastiques d'origine externe à l'échantillon). Ces contaminations peuvent avoir lieu lors de la préparation des échantillons et lors de l'analyse, et avoir pour origine

l'air, le matériel utilisé et les vêtements des manipulateurs. Filgueiras et al. (2019) précisent que même la peinture des matériaux peut contaminer l'échantillon.

Prata et al. (2019) préconisent 5 règles afin de diminuer ces contaminations qui sont toutefois inévitables :

- *Matériel uniquement en verre ou métal ;*
- *Ne pas utiliser de matières synthétiques, seulement du tissu 100% coton, pour les blouses notamment (Masura et al. 2015) ;*
- *Nettoyer les surfaces avec de l'éthanol à 70% et du papier, laver les équipements avec de l'acide et de l'eau ultra-pure, utiliser les consommables directement de leur emballage et filtrer toutes les solutions utilisées ;*
- *Utiliser des boîtes de Pétri pour faire des blancs pour contrôler l'air (João P. G. L. Frias et al. 2018) ;*
- *Garder les échantillons fermés dans une salle à circulation d'air contrôlée, ayant un accès limité, limiter les circulations, utiliser une hotte (diminution de 50% des contaminations), couvrir les équipements pendant les manipulations (diminution de 90% des contaminations).*

Le travail sous hotte et la préparation de 3 répliquats d'eaux industrielles est préconisé par Mallow et al. (2020). Lin et al. (2018) suggèrent que la contamination de l'air est essentiellement due aux blouses de laboratoire. João P. G. L. Frias et al. (2018) préconisent même de noter la couleur des vêtements de tous les intervenants. L'air des salles d'analyses doit être filtré avec un filtre à forte efficacité selon Olesen et al. (2019). Les blancs réalisés par ces auteurs avec de l'eau ultra-pure subissant le traitement et l'analyse comme les échantillons démontrent une contamination : 0.5% des particules trouvées dans les sédiments (représentant 0.1% en masse), 3.8% des particules dans les eaux (19% en masse), 15% des particules dans la faune (30% en masse). Liu, Olesen et al. (2019) ont mis en évidence, lors de la préparation et de l'identification des MPS dans les eaux pluviales et urbaines, une contamination de 23,3 particules/m³, correspondant à 987 ng/m³. D'autres auteurs parlent d'une contamination de 0,4 à 2110 particules/L ou de 4,4 particules/échantillon (Mintenig et al. 2017 ; Simon et al. 2018b ; Lares et al. 2018). Compte tenu de la faible quantité de ces petites particules contaminantes et de la grande incertitude sur l'identification à cette échelle par spectroscopie, les contaminations sont souvent ignorées. Simon al. (2019) parlent d'une contamination croisée négligeable correspondant à 1% lors de leur étude des MP supérieures à 10 µm dans les eaux usées. Cependant, l'étude de Lambert et Wagner (2016), utilisant le NTA permettant la détermination de façon fiable des tailles des particules inférieures à 60 µm, montre une contamination non négligeable : celle-ci peut aller jusqu'à 10 164 particules/ml de 2-60 µm, jusqu'à 43 107/ml de 0,6-18 µm et jusqu'à 86 670 particules/ml de 30 nm à 2 µm.

4.5.4.3 Faux positifs et faux négatifs

Les faux positifs sont des particules attribuées à des plastiques par erreur et les faux négatifs correspondent à des particules non identifiées comme étant du plastique alors que c'est du plastique. Dans le 1^{er} cas, il y a une surestimation des plastiques et dans le second cas, une sous-estimation. Dekiff et al. (2014) ont mis en évidence grâce à une analyse par Py-GCMS que 53% des particules isolées manuellement étaient des faux positifs. De la même façon, suite à l'analyse par

spectroscopie Raman, 32% des particules isolées n'étaient pas des particules de plastique (Lenz et al. 2015). Déjà en 2012, Hidalgo-Ruz et al. (2012b) indiquaient que 70% des particules attribuées à des plastiques n'en étaient pas après analyse par FT-IR. Pour éviter les faux positifs, l'identification des particules supposées être des plastiques par microscopie devrait être systématiquement confirmée par FT-IR, Raman ou Py-GCMS.

Certains polymères, lors du prétraitement par oxydation éliminant la matière organique, ne résistent pas à l'agent oxydant utilisé (par exemple, traitement au peroxyde d'hydrogène préconisé par Prata et al. (2019) et d'autres auteurs). Cela entraîne une sous-estimation des résultats notamment pour les polymères fonctionnalisés comme les polyesters, les polyamides, les polyuréthanes (Mallow et al. 2020). Ces polymères résisteront mieux à un traitement acido/basique.

4.5.5 Conclusion sur l'analyse des particules synthétiques

La microscopie est la technique la plus adaptée pour caractériser les aspects physiques des MPS (taille, forme). L'analyse se fait particule par particule ce qui demande du temps. Mais la plupart des auteurs s'accordent à dire que la microscopie doit être couplée à la spectrométrie Infra-Rouge ou Raman pour identifier chimiquement la particule ciblée. La micro-FT-IR est ainsi la méthode préconisée pour une analyse en routine alors que l'Union Européenne des experts en déchets marins recommande la spectroscopie Raman (Araujo et al. 2018). Les techniques de spectroscopie étant interférées par l'eau, les additifs et les contaminants, les échantillons doivent obligatoirement être traités avant l'analyse. Ces techniques ne cessent de s'améliorer : meilleure limite de détection, plus grande précision avec les couplages, notamment le μ Raman pouvant atteindre le 1 μ m voire les 200 nm, et plus rapide grâce à l'automatisation et au développement de logiciel puissant de traitement des données. Malheureusement, les élastomères utilisés dans les pneus ne sont pas analysables par spectrométrie. La quantification des plastiques (en m/Kg ou m/L) est seulement estimée par spectrométrie et aucune incertitude n'est donnée sur les résultats dans la littérature. L'analyse reste donc une analyse qualitative.

La Py-GCMS est également en pleine progression : meilleure limite de détection et sensibilité grâce à l'utilisation de détecteur de masse puissant ou à l'utilisation d'un four de pyrolyse spécifique (Curie Point). Les publications y faisant référence sont en quantité croissantes depuis 2020. Cependant, cette technique ne donne pas la taille des particules alors que ce critère est essentiel pour définir la toxicité des particules considérées pour les tissus vivants. Une analyse des différentes fractions granulométriques obtenues lors de la préparation de l'échantillon peut apporter toutefois un début de réponse. Cette analyse par Py-GCMS est une analyse semi-quantitative car, malgré des étalonnages, l'incertitude sur les résultats (proche des 20%) reste élevée. La TED-GCMS permettant d'analyser jusqu'à 100 mg d'échantillon a un réel avantage mais est encore trop peu utilisée pour faire un retour d'expérience.

Ces techniques sont les plus couramment utilisées et leurs avantages et inconvénients sont résumés dans le Tableau 10. D'autres techniques ont été testées mais elles restent encore marginales (AF4) et très limitées dans leur application à la grande variété de plastiques existants (SEC, HPLC, ...).

Quid des nano-plastiques ? Comme nous l'avons vu, la détection et l'identification des nano-plastiques est un réel challenge pour les chercheurs du fait de leur taille nanométrique. Quelques études s'y consacrent mais encore trop peu. Les outils d'analyse sont poussés à leur limite comme la

μ Raman mais les techniques comme l'AFM-FTIR et l'AFM-Raman appliquées aux nano-plastiques sont prometteuses.

Tableau 10 : Avantages et inconvénients des différentes techniques mises en œuvre dans l'analyse des particules de plastiques.

Microscopie optique	
<ul style="list-style-type: none"> + Détermination des tailles et du nombre de particules déposées sur un support adapté + Simple, rapide, facile 	<ul style="list-style-type: none"> – Pas d'identification chimique – Probabilité élevée de faux positifs sans couplage permettant une identification chimique – Probabilité élevée de faux négatifs par oubli des petites et transparentes particules – Pas de base de données de polymères – Nécessite de traiter l'échantillon liquide ou solide en amont : filtration sur un filtre approprié, élimination de la matière organique et biologique et séchage
Microscopie électronique à balayage (MEB)	
<ul style="list-style-type: none"> + Analyse des particules déposées sur un support adapté + Identifie la morphologie des particules + Haute résolution d'image jusqu'à l'échelle nanométrique 	<ul style="list-style-type: none"> – Probabilité élevée de faux positifs sans couplage permettant une identification chimique – Nécessité de traiter l'échantillon liquide ou solide en amont : filtration sur un filtre approprié, élimination de la matière organique et biologique et séchage – Nécessite des étapes de préparation d'échantillon supplémentaires
Microscopie couplée à la spectrométrie	
Points communs à la μFTIR et au μRaman	
<ul style="list-style-type: none"> + Identification chimique et quantification (nombre de particules et masse estimée) des particules déposées sur un support spécifique + Pas de risque de faux positifs pour les plastiques à l'état de particules + L'imagerie élimine quasi complètement l'erreur humaine rencontrée par cartographie + La cartographie est plus adaptée s'il y a peu de particules sur le filtre + L'imagerie totalement automatisée permet d'analyser tout un filtre selon un maillage plus ou moins fin 	<ul style="list-style-type: none"> – Analyse qualitative (les masses sont seulement estimées) – Travail de cartographie long et fastidieux sur l'ensemble des particules sans automatisation (>10H pour traiter environ 100 particules) – Même automatisée, l'imagerie de tout un filtre prend du temps – La limite de détection dépend de la taille des particules – Les particules transparentes ou incolores ou très petites peuvent ne pas être ciblées par l'opérateur lors de la cartographie : faux négatifs – Nécessite de traiter l'échantillon liquide ou solide en amont : élimination de la matière organique, minérale et biologique, filtration sur un filtre approprié et séchage

Microscopie couplée à la spectrométrie : la μ FTIR

- + Analyse non destructive
- + En mode réflexion (ATR), pas de préparation d'échantillon complexe : analyse des particules en surface d'un échantillon solide possible
- + Composés aliphatiques et polyesters bien détectés

- Taille limite basse des particules détectables : 10 μ m en théorie, plutôt 50 μ m en pratique
- Les nanoparticules ne se sont pas détectables
- L'épaisseur des particules analysables est limitée à 100 μ m
- Les plastiques peuvent se coller au pointeau de l'ATR et biaiser l'analyse
- Interférences liées à l'eau, aux contaminants organiques et aux additifs (importance de la purification de l'échantillon)
- Le noir de carbone des résidus de pneus rend difficile leur identification

Microscopie couplée à la spectrométrie : le μ Raman

- + Également identification chimique et quantification des additifs organiques et inorganiques
- + Analyse non destructive ou presque
- + taille limite basse des particules : 1 μ m voire 200 nm sous certaines conditions extrêmes
- + Composés aliphatiques, aromatiques et C=C bien détectés
- + Meilleure sensibilité vis-à-vis des groupements fonctionnels non polaires qu'avec la FTIR
- + Pas de limite liée à l'épaisseur et à la forme

- Interférences liées à la fluorescence de contaminants biologiques, organiques et inorganiques et à la présence de pigments (importance de la purification de l'échantillon)
- Les polymères sont chauffés par le faisceau laser et peuvent être dégradés
- Les polymères sombres et les caoutchoucs ne peuvent pas être analysés comme les élastomères pneumatiques par exemple
- Les paramètres de réglages du Raman sont nombreux et complexes : nécessite une certaine expertise

Pyrolyse-GCMS

- + Analyse de l'échantillon solide prétraité ou des fragments récupérés sur les filtres lors de l'échantillonnage des échantillons solides et liquides
- + Identification et quantification semi-quantitative simultanée des polymères et de leurs additifs organiques (précision estimée 20%)
- + Indépendant de la taille et de la forme des particules

- Analyse destructive
- Pyrogrammes très complexes à traiter sans pré-traitement
- Dépendant de la quantité et de la pureté
- Limite de détection 10 μ g/polymère
- Prise d'essais limitée à 1 mg
- Les additifs inorganiques ne sont pas analysés
- Les polymères avec des unités polaires sont difficiles à analyser
- Nécessite de traiter l'échantillon liquide ou solide en amont : élimination de la matière organique notamment, filtration et séchage

TED-GCMS

- + Analyse directement sur l'échantillon solide brut ou des fragments récupérés sur les filtres lors de l'échantillonnage
- + Identification et quantification semi-quantitative simultanée des polymères et de leurs additifs organiques
- + Indépendant de la taille et de la forme des particules
- + Ne dépend pas de la pureté de l'échantillon
- + Grande quantité analysée (>100mg)

- Analyse destructive
- Dépendant de la quantité massique présente dans l'échantillon
- Dépendant du rendement d'extraction/thermodésorption
- Peu de retours d'expériences publiés
- Pas d'essais publiés sur des échantillons liquides

Compte tenu de la grande variabilité des pratiques dans les laboratoires, les nombreux résultats publiés ne peuvent malheureusement pas être comparés. De même, ne connaissant pas la précision sur les quantités (en nombre ou en masse) annoncées dans les publications, il est difficile de considérer les chiffres avec confiance. A cela, s'ajoute les contaminations croisées inévitables qui sont certes négligeables à l'échelle microscopique mais qui ne le sont plus quand on considère l'échelle nanométrique. Tant qu'il n'y aura pas une harmonisation des pratiques analytiques (préparation des échantillons et analyse) et une recherche systématique des incertitudes de mesure, l'analyse des particules de plastiques restera une analyse seulement qualitative à considérer avec prudence.

5 MODELISATION DES MECANISMES DE TRANSFERT DES MPS

La modélisation du comportement des MPS dans l'eau est encore très peu étudiée, mais il existe déjà 4 types de modèles.

5.1 EMISSION-BASED MASS FLOW MODELING

Ces modèles reposent sur une estimation des émissions de nanoparticules relâchées par les différents produits utilisés par l'Homme. Il calcule les flux de particules à travers différents compartiments environnementaux comme l'atmosphère, le sol, l'eau ou les sédiments, considérés comme homogènes. Bien que le modèle de « *Mass Flow Modeling* » ait seulement été utilisé aux Pays-Bas dans l'étude « *Mass Flow Modeling of Microplastic Concentrations in WWTP Effluents* », ce type de modèle pourrait facilement être adaptable à tous les MPS de par leur taille. Il permet d'estimer l'émission de MPS présents dans les produits comme les cosmétiques, les produits de ménage, les peintures et revêtements, etc. vers les eaux de surfaces via les STEU. Le modèle estime les concentrations de MPS en sortie de STEU par le produit de la concentration de MPS dans un produit, de son usage quotidien, de la part de MPS retirée des eaux par les traitements en STEU et de leur capacité à pénétrer dans les sols, le tout divisé par le volume d'eaux usées. Les résultats, à savoir une estimation générale de 0,2 µg/L et de 0,66 µg/L dans le pire des cas, sont en adéquation avec les observations expérimentales effectuées. Ce modèle ne prend en compte que les particules issues des MPS primaires, contrairement aux observations qui incluent aussi les MPS secondaires. Il est aussi nécessaire d'avoir une quantité de données assez importante sur la consommation de ces produits pour approximer au mieux le nombre de MPS relâchés par ces produits (Kooi et al. 2017).

5.2 GLOBAL RIVER MODELS

Depuis une vingtaine d'années, ce type de modèle tel que Global NEWS (Nutrient Export from WaterSheds) permet de prédire la teneur en polluant organique présent dans les eaux de rivières. Néanmoins, il est maintenant possible de les élargir à d'autres polluants, non nécessairement organiques, tels que les MPS. Global NEWS a notamment inspiré le développement de divers autres modèles, dont certains sont adaptés pour estimer la pollution plastique dans les rivières. Les premiers résultats ne sont issus que de sources ponctuelles comme des tuyaux qui se vident directement dans des rivières, présentant le transport des MPS en prenant en compte la population, les réseaux de récupération d'eau et les méthodes utilisées dans les STEU et les zones de rétention d'eau (Kooi et al. 2017).

Plus tard, basé sur deux modèles spatiaux « *spatially explicit models* » dont Global NEWS, un nouveau modèle a été développé : GREMiS « *Global Riverine Export of Microplastics into Seas model* ». Il modélise le transport global de MPS par les rivières jusqu'aux côtes maritimes en utilisant une approche en régime permanent (van Wijnen et al. 2019).

Le transport des MPS est présenté dans la Figure 69 :

$$Yld_{MP} = \left(\sum RS_{pnt_i} + \sum RS_{diff_j} \right) \times F_{riv,MP} \quad (1)$$

where:

RS_{pnt_i} is the microplastics input to rivers from a point source i (g/km² watershed/y);

RS_{diff_j} is the microplastics input to rivers from a diffuse source j (g/km² watershed/y);

$F_{riv,MP}$ is the fraction of microplastics input that is exported by rivers and streams to coastal seas (0–1).

Figure 69 : Transport des MPS calculé par GREMiS avec Yld_{MP} calculé en g/km² watershed/y (van Wijnen et al. 2019).

La part de MPS retenue par les STEU est déterminée de la manière suivante (Figure 70) :

$$RS_{pnt_i} = WS_{in_i} \times P_{den} \times P_{con} \times (1 - hw_{frem}) \quad (2)$$

where:

WS_{in_i} is the per capita input of microplastics from a point source i into the watershed (g/cap/y);

P_{den} is the population density within the watershed (cap/km² watershed);

P_{con} is the fraction of population connected to sewerage systems (0–1);

hw_{frem} is the fraction of microplastics in sewage influent removed via wastewater treatment (0–1).

Figure 70 : Part des MPS retenue par les STEU (van Wijnen et al. 2019).

La fragmentation des MPS dans les rivières est calculée ainsi (Figure 71).

$$RS_{diff_{MP}} = F_{macro} \times (WS_f \times t_{r,f} + WS_s \times t_{r,s}) \quad (3)$$

where:

$RS_{diff_{MP}}$ is the microplastics input to rivers as a result of the fragmentation of macroplastics (g microplastics/km² watershed/y);

F_{macro} is the relative release rate of microplastics from macroplastics (/y);

WS_f is the yearly input of macroplastics into the fast fraction (g/km² watershed/y);

WS_s is the yearly input of macroplastics into the slow fraction (g/km² watershed/y);

$t_{r,f}$ is the average residence time of macroplastics in the fast fraction (y);

$t_{r,s}$ is the average residence time of macroplastics in the slow fraction (y).

Figure 71 : Fragmentation des MPS (van Wijnen et al. 2019).

Enfin, la rétention et la dégradation des MPS dans les rivières sont calculées par :

$$F_{\text{riv,MP}} = (1 - L_{\text{MP}})(1 - FQ_{\text{rem}}) \quad (4)$$

where:

L_{MP} is the combined retention factor for microplastics as a result of sedimentation and degradation (0–1);

FQ_{rem} is the consumptive water use, being the fraction of the river water that is removed for consumptive use and irrigation (0–1).

Figure 72 : Rétention et dégradation des MPS (van Wijnen et al. 2019).

Avec ces équations et les paramètres imposés au modèle, il apparaît qu'environ 80% des MPS transportés par les rivières sont originaires des macro-plastiques. Les 20% restants seraient composés de MPS issus des rejets de STEU, notamment de pneus et des fibres vêtements.

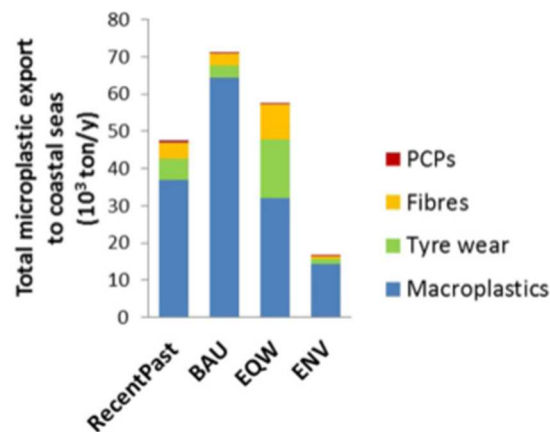


Figure 73 : Transport total des MPS des rivières jusqu'aux eaux maritimes dans 4 scénarios différents (1 passé récent et 3 simulation en 2050) (van Wijnen et al. 2019).

Pour de meilleurs résultats, ce modèle aurait besoin de plus d'études expérimentales concernant notamment la rétention des MPS dans les STEU, leur dégradation et leur stagnation dans les rivières, la quantité de plastique atteignant les rivières, ainsi que la quantité de macro-plastiques dégradée en MPS.

5.3 MULTIMEDIA MODELING

Ce type de modèle utilise le principe de conservation de la masse pour représenter les échanges et les flux entre chaque compartiment environnemental étudié. Les équations du modèle sont résolues à un temps donné par matrices algébriques, mais aussi l'évolution temporelle. Deux modèles existent déjà pour les nano-particules : MendNano et SB4N (SimpleBox4Nano). Ils permettent de calculer les concentrations de certains matériaux dans les compartiments étudiés tels que l'atmosphère, les eaux de surface, le sol et les sédiments. SB4N a notamment déjà été utilisé pour connaître la concentration de MPS. C'est un modèle de type feuille de calcul facilement utilisable pour les débris plastiques de toute taille mais qui ne calcule que des concentrations moyennes. Ce modèle, en considérant que les MPS n'atteignent les sédiments qu'après sédimentation dans une colonne d'eau, a ainsi permis de calculer la concentration en MPS du Rhin (Figure 74) (Kooi et al. 2017).

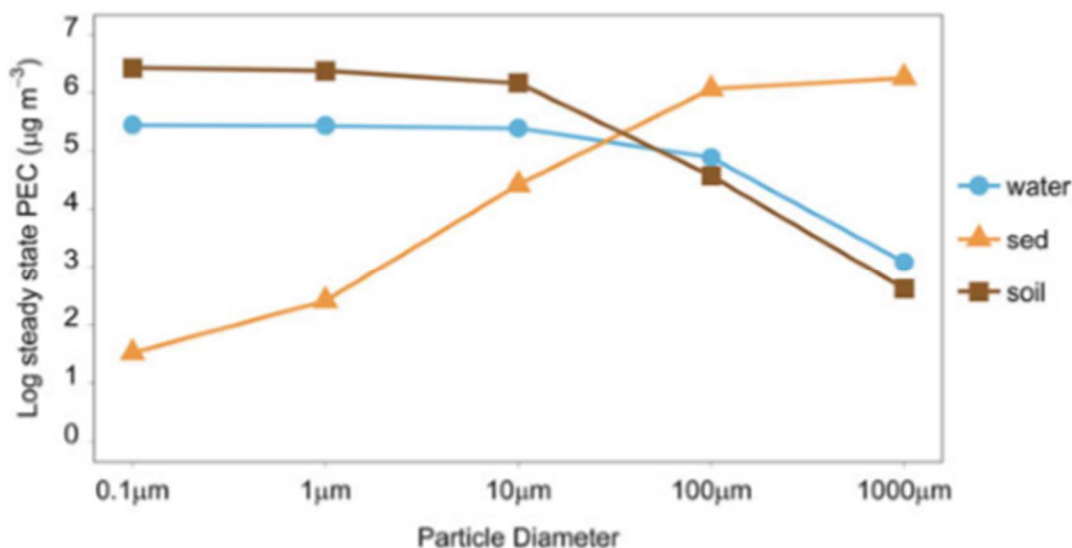


Figure 74 : Simulation des distributions des MPS de taille entre 100 nm et 1 mm dans l'atmosphère, l'eau et les sédiments dans le bassin versant du Rhin (Kooi et al. 2017).

5.4 SPATIOTEMPORALLY EXPLICIT MODELS

Deux modèles sont capables de simuler de manière précise le transport des débris plastiques dans les rivières. Ce sont des modèles qui ne sont pas encore validés par des comparaisons expérimentales. Le modèle « *Modeling the Transport of Plastics Debris in the Dommel River (The Netherlands)* » est le premier modèle à simuler le parcours des particules nanométriques à centimétriques, donc de taille des MPSs dans une rivière. Il se base sur le modèle hydrologique NanoDUFLOW qui prend en compte l'advection, l'agrégation, l'encrassement biologique, la sédimentation, la remise en suspension, la dégradation du plastique et l'enfouissement dans les sédiments. Il n'a pas encore été validé pour les MPSs mais a donné de bons résultats pour d'autres types de particules. Pour modéliser le transport des débris plastiques, des données trouvées dans la littérature ont été utilisées, ainsi que des données expérimentales du fonctionnement de la rivière. Il a ainsi été montré que la taille des particules est le paramètre le plus impactant. Les plus grandes particules sont en effet retenues, tandis que les particules de taille intermédiaire continuent leur course dans la rivière. Les nanoparticules sont, quant à elles, retenues par des matériaux de plus haute densité qui s'accumulent et se sédimentent avec les MPS.

Le deuxième modèle « *Modeling the Transport of Microplastic Debris in the Thames River Catchment (UK)* », est une étude purement théorique, du fait du manque de données expérimentales. Dans cette modélisation, les MPS sont définis par leurs dimensions et leur densité. Il apparaît ainsi que la taille de la particule a plus d'influence sur son trajet que sa densité, en particulier pour celles de grandes tailles qui sont plus facilement retenues. Les particules de taille inférieure à 0,2 mm sont peu retenues et parviennent souvent jusqu'aux océans. Ce modèle semble moins complet que le premier car il ne prend pas en compte l'encrassement biologique, pourtant très important dans le processus (Kooi et al. 2017).

5.5 CONCLUSIONS SUR LES MODELES DE TRANSFERTS DE MPS

Les modèles montrant le comportement des MPS dans l'environnement marin sont encore peu précis, ceci est notamment dû au fait qu'il existe encore peu d'études concernant la concentration et les caractéristiques des débris plastiques retrouvés dans les eaux douces. Ils ont besoin de données plus précises et surtout plus nombreuses. De plus, n'ayant pas eu de standardisation des études, l'unité de la quantification de l'abondance des plastiques est toujours différente et ne permet pas une comparaison optimale des résultats. Enfin, les modélisations par « *Mass Flow Analysis* » auraient besoin d'une estimation de la masse totale par unité de volume, les « *Spatiotemporally Explicit Modeling* » auraient quant à eux besoin de plus de détails afin d'avoir une idée précise de la taille, de la densité et de la forme des polymères étudiés pour approcher de plus près la réalité (Kooi et al. 2017).

Afin de permettre une validation des modèles, les « *Emission-Based Mass Flow Modeling* » et les « *Multimedia Modeling* » ont besoin de données provenant de nombreux hydrosystèmes différents, mais la quantité de données par hydrosystème peut être limitée. Les « *Spatiotemporally Explicit Modeling* » auraient plutôt besoin d'une quantité de données très importante pour une même zone d'étude. Enfin, les paramètres utilisés dans les modèles pourraient être améliorés par un plus grand nombre d'expériences, permettant de les connaître plus en détails, en particulier les caractéristiques temporelles de l'agrégation, de la fragmentation et de l'encrassement biologique (Kooi et al. 2017).

6 CONCLUSIONS - PERSPECTIVES DE RECHERCHE

Malgré le manque de connaissance actuelle sur la toxicologie des MPS, leur omniprésence dans les hydrosystèmes urbains et dans les espaces aquatiques présente avec certitude des conséquences sanitaires sur l'homme. L'identification de leurs origines, de leurs caractéristiques et des mécanismes de leur transfert constituent donc un enjeu sociétal.

Les MPS, identifiés généralement comme ayant des tailles inférieures à 5 mm, se présentent principalement sous trois formes différentes : les fibres, les fragments et les billes. Les fibres sont uniformes et permettent une flexion tridimensionnelle, elles sont colorées et de taille inférieure à 2 mm. Les fragments sont, quant à eux, de forme et de taille irrégulière tout au long du fragment, souvent colorés avec des bords cassants et tranchants. Enfin, les billes sont colorées, claires ou translucides, de taille généralement comprise entre 0,25 et 0,7 mm.

De par l'usage intensif des plastiques, les sources de MPS sont aujourd'hui nombreuses et diversifiées. Néanmoins, leur présence dans les différents hydrosystèmes urbains, et surtout en entrée de STEU en réseau unitaire, a différentes sources plus ou moins identifiées : fibres issues du lessivage des vêtements et les particules issues de la fragmentation - usures des pneus sur la chaussée, particules plastiques issues de la fragmentation de matériaux plastiques.... La première représente 35 % des MPS en entrée de STEU. L'usage de détergents et le mouvement rotatif des tambours de machines à laver contribuent activement à l'arrachement des fibres constituant nos vêtements. Dans les eaux domestiques, les fibres constituent ainsi la forme la plus présente. Les fragments plastiques quant à eux représentent en moyenne 28 % des MPS en entrée de STEU. Lors du contact avec la chaussée, les pneus subissent des forces de cisaillement et une augmentation de la température. Cela entraîne la libération de fragments de plastiques et de composants volatiles. Les fragments constituent la forme la plus abondante dans les eaux pluviales, notamment à cause du ruissellement.

Les stations de traitement des eaux résiduaires urbaines, bien que non conçues pour cela, éliminent jusqu'à 98% des MPS des eaux usées entrantes. Les étapes de prétraitement et de traitement primaire réalisent l'abattement de MPS le plus important, 50 à 98% du flux de particules a été éliminé de l'eau après ces étapes. La STEU capture efficacement la plupart des MPS de taille élevée. Cependant, une proportion très élevée de MPS de petite taille (< 500 µm) a été reportée dans les eaux traitées, notamment les fibres. Ces petits MPS, qui sédimentent mal, traversent la STEU et représentent un risque élevé pour le biotope. Compte-tenu de l'énorme volume d'eau traité chaque jour, l'hydrosystème urbain n'est pas si efficace et laisse passer jusqu'à 15 millions de particules par jour.

Si la STEU capture la majorité des MPS, la très grande majorité sont capturés dans les boues. Les boues d'épurations sont donc les premiers vecteurs d'entrée des MPS dans l'environnement. A titre d'exemple, on estime qu'environ $1,56 \cdot 10^{14}$ particules de MPS par an se déversent dans l'environnement en Chine (Li et al. 2018). En Europe, les boues d'épuration sont largement valorisées comme amendement organique sur les sols agricoles. De ce point de vue, l'épandage représente un risque important de dispersion et d'accumulation de MPS dans les sols agricoles. Des études ont d'ailleurs montré l'accumulation et la persistance des MPS dans les sols même après arrêt de

l'épandage. Malheureusement les études dans ce domaine manquent et des questions scientifiques restent à lever pour appréhender le devenir des MPS dans les sols. Enfin, il semblerait que les MPS impactent négativement les performances de méthanisation lors de la digestion anaérobie des boues ; des recherches sont également nécessaires dans ce domaine pour compléter les études récentes sur ce sujet.

L'une des principales difficultés concernant les MPS est la modélisation de leur déplacement dans les espaces aquatiques. Ces derniers ont une dynamique et un mode de transfert similaires à ceux des autres particules existantes. Ils se déplacent par advection, dispersion, diffusion et peuvent, tout comme d'autres particules, subir des phénomènes d'agrégation ou bien encore d'encrassements biologiques. Néanmoins, la difficulté résulte de la combinaison de plusieurs facteurs tels que leurs faibles densités, de fortes persistances et de différentes tailles et formes qui rendent leur comportement et leur modélisation unique. Les modélisations restent donc encore peu nombreuses et peu fiables. Qui plus est, de par la forme des fibres, ces dernières présentent des vitesses de sédimentation plus faibles que les particules sphériques et sont donc plus susceptibles de se retrouver en sortie de réseaux unitaires via les déversoirs d'orage, avant un traitement en STEU ou en sortie des bassins de rétention. L'encrassement par le développement d'un biofilm bactérien sur les MPS a été largement démontré. Ce phénomène, dépendant de la charge organique et du temps de séjour des MPS, influence largement le comportement hydrodynamique des MPS dans les matrices liquides.

Enfin, des techniques alternatives se développent dans le but d'intercepter et traiter les eaux de ruissellement ainsi que les polluants transportés par ces eaux. Une expérience a montré que l'influence du volume d'infiltration d'eau ou de la concentration initiale en MPS est très faible sur la profondeur maximale de pénétration. En revanche, il existe une plus grande pénétration des MPS lors de faibles événements pluvieux et successifs (alternance séchage/mouillage), à concentration initiale égale et que la pénétration maximale des MPS dans les sols dans la province de Hubei (Chine) serait de 7,24 mètres sur une simulation de 100 ans. Les recherches complémentaires sont indispensables pour mieux comprendre les processus de transfert des MPS au sein des TA ainsi que leur réactivité vis-à-vis des autres contaminants présents dans le substrat de ces TA.

Au vu des résultats et dans un objectif de réduire la quantité de MPS atteignant les cours d'eau, l'intérêt des études semble devoir être porté plus particulièrement sur les fibres. Ces dernières traversent aujourd'hui très facilement les systèmes de traitements des eaux en STEU et sont ainsi directement relarguées vers les milieux récepteurs. Deux solutions potentielles pourraient être proposées. De par l'origine des fibres, une première proposition serait la mise en place d'un système de filtration intégré à la machine à laver qui permettrait de réduire considérablement le relargage de MPS dans les réseaux d'eaux domestiques. Une deuxième proposition serait d'augmenter la durée de décantation en STEU. Comme vu précédemment, les fibres ont une vitesse de sédimentation plus longue que les particules sphériques. Ces dernières nécessitent donc une durée plus importante pour pouvoir être récupérées dans les boues d'épuration ou les sédiments des eaux pluviales. Enfin, les performances des modèles sont à améliorer. Ils nécessiteraient une plus grande quantité de données expérimentales pour pouvoir être validés et fiables.

Globalement, il y a très peu d'études sur le comportement et les flux de MPS tout au long du continuum atmosphère/hydrosystèmes urbains, avec un focus sur les processus de transfert, la

réactivité et le devenir des MPS le long de ce continuum. Les nouvelles connaissances produites permettront de proposer des actions préventives et des solutions techniques pour mieux gérer les MPS et préserver les ressources en eau en milieu urbain.

Un autre aspect majeur dans toute étude sur les MP synthétiques dans l'environnement concerne le prélèvement des échantillons in situ, le traitement de ceux-ci en laboratoire pour purifier et concentrer sur des filtres les particules susceptibles d'être des plastiques synthétiques, et pour finir, l'identification de ces particules à l'aide d'outils analytiques pour déterminer un nombre de particules par Kg ou par L et estimer leur masse (mg/Kg ou mg/L). Les techniques d'échantillonnage in situ dépendent du type de matrice : pompage ou prélèvement manuel en bouteille pour les liquides, carottage par exemple pour les solides. La représentativité de l'échantillonnage est le 1^o point influençant la qualité des résultats. Afin de l'améliorer, plusieurs prélèvements doivent pouvoir être réalisés mais compte tenu de la difficulté d'analyse des particules de plastiques synthétiques, les prélèvements sont souvent limités dans les études. Les matières organiques et minérales des échantillons interférant les analyses des particules, celles-ci doivent être au préalable éliminées par un traitement chimique oxydant et par séparation densimétrique pour ne citer que les traitements les plus couramment appliqués dans la littérature. La dernière étape consiste en une filtration sur des filtres de porosité différente permettant déjà d'isoler les particules selon leur taille. Ce protocole de préparation des échantillons est également une 2^o source d'incertitude impactant la qualité des résultats puisqu'il a été démontré la présence de contamination ainsi que l'influence des traitements chimiques sur certains plastiques pouvant biaiser leur identification. Les particules isolées sur les filtres sont dans de nombreuses études simplement retirées du filtre puis classées selon leur couleur et leur forme puis pesées par un opérateur utilisant une pince, un microscope pour les plus petites particules et une balance. Cette approche visuelle doit être complétée par une identification par ATR-FTIR (technique la plus simple et la moins coûteuse à mettre en œuvre) de chaque particule pour confirmer sa nature chimique. Cette approche visuelle et manuelle est évidemment limitée par la taille des particules à prélever sur le filtre. Il en résulte une sous-estimation des MP notamment envers les faibles tailles. C'est pourquoi de plus en plus d'études utilisent le couplage de la microscopie avec la FTIR ou le Raman (pour les particules < 50 μm) afin d'identifier les particules directement sur le filtre. Cette approche est très longue puisque l'opérateur oriente le faisceau IR ou Raman directement sur chaque particule visualisée via le microscope. Un compromis doit être fait entre la taille minimale des particules ciblées (μFTIR ou μRaman) et le temps d'analyse accordé à chaque filtre : plusieurs heures voire plusieurs jours par μRaman , si le choix est fait d'analyser seulement une partie du filtre et d'extrapoler ensuite les résultats à tout le filtre, à plusieurs jours voire semaines par μRaman pour un filtre analysé en entier. Les logiciels sont ensuite capables d'estimer les masses des particules de MP en fonction de leur forme et de leur nature chimique. Lors de cette identification, la qualité des résultats est fortement liée à l'opérateur, à la dispersion des particules sur le filtre puisqu'il ne s'agit que d'une analyse en surface, à la résolution en taille de l'appareil d'analyse, etc. Pour s'affranchir au maximum de ces sources d'incertitude, des μRaman entièrement automatisés apparaissent sur le marché depuis peu mais *in fine* il appartient tout de même à un spécialiste de confirmer les identifications proposées par les logiciels d'où un long travail de traitement de données. Face à cette contrainte liée au temps, d'autres outils analytiques sont utilisés dans la littérature comme les analyseurs thermiques (pyrolyse couplée à la GCMS par exemple) mais là encore les résultats sont entachés d'une grande incertitude : faible représentativité de la prise d'essai de 1 mg dans le cas d'un échantillon solide, difficulté à récupérer toutes les

particules déposées sur un filtre pour un échantillon liquide, difficulté d'étalonner les polymères pour une analyse quantitative, etc. Également, il est à noter que la technique μ Raman, ne permet pas d'identifier les résidus des pneus car le noir de carbone ajouté à la formulation des pneumatiques absorbe le faisceau Raman. Cette absorption du faisceau n'est pas totale en μ FTIR ce qui permet à certains auteurs d'identifier quelques particules comme étant des résidus de pneus mais toujours avec prudence car l'analyse du spectre IR reste très difficile. Les nombreuses étapes du prélèvement des échantillons à l'identification des MP, ainsi que les différentes solutions analytiques utilisées par les chercheurs aboutissent à des résultats très variables d'une étude à l'autre. La normalisation du prélèvement, du traitement des échantillons et de l'analyse des MP permettrait une harmonisation des pratiques et une interprétation possible entre les très nombreux travaux réalisés sur ce sujet avec une fiabilité des résultats connue.

Suite à notre état des lieux bibliographique sur les MPS dans les hydrosystèmes urbains, différentes perspectives de recherches ont été identifiées :

- Devenir, persistance et mobilisation des MPS dans sols agricoles ;
- Impact des MPS sur les performances de méthanisation ;
- Processus de transfert et de réactivité le long des hydrosystèmes urbains, incluant les ouvrages pluviales (bassin de rétention...) ;
- Modélisation du comportement hydrodynamique des MPS en milieu liquide et interaction avec la biomasse.

7 ANNEXES

7.1 ANNEXE 1 : CONTEXTE REGLEMENTAIRE

7.1.1 Réglementation Européenne sur les déchets

Les conséquences de la consommation de polymères synthétiques sur notre environnement sont encore mal connues et font actuellement l'objet de nombreux programmes de recherche en France, en Europe et dans le monde entier. Les externalités négatives potentielles avérées sont nombreuses et impliquent la nécessité de mettre en place une réglementation précise et argumentée sur la stratégie globale à adopter face à cet enjeu sanitaire et environnemental (Janvier et Deflesselles 2019).

L'union Européenne s'est engagée depuis plusieurs années pour la lutte contre la pollution par les plastiques, en réponse aux préoccupations des citoyens de l'UE et en cohérence avec le rôle moteur de l'UE dans la politique et la pratique du développement durable. Cet engagement est illustré par le paquet sur l'économie circulaire (2015) visant à stimuler la transition de l'Europe vers une économie circulaire dans laquelle les ressources sont utilisées de manière plus durable (<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52015DC0614>). Les actions qui y sont proposées devraient permettre de boucler les cycles de vie des produits, de la production et de la consommation à la gestion des déchets et au marché des matières premières secondaires. Les plastiques sont répertoriés comme l'une de ses cinq priorités, avec la mise en place d'une stratégie pour la gestion des plastiques (<https://ec.europa.eu/environment/circular-economy/pdf/plastics-strategy.pdf>).

La stratégie pour les plastiques annoncée dans le *paquet sur l'économie circulaire* a été adoptée le 16 janvier 2018. Elle contient un large éventail de mesures législatives et non législatives dont certaines sont nouvelles, et d'autres qui sont déjà en cours d'élaboration ou en cours de révision. Concernant spécifiquement les plastiques, les mesures sont divisées en quatre groupes :

1. Amélioration de l'économie et de la qualité du recyclage des plastiques ;
2. Limiter les déchets plastiques ;
3. Stimuler l'innovation et l'investissement vers des solutions circulaires ;
4. Développer les actions concertées à l'échelle mondiale.

La Directive (UE) 2019/904 SUP « *Single-Use Plastics* » relative à la réduction de l'incidence de certains produits en plastique sur l'environnement, avec plusieurs points abordés en lien avec la consommation de produits plastiques :

<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32019L0904>

- Interdiction de certains produits à usage unique en plastique (coton-tiges, couverts, assiettes, pailles, bâtonnets mélangeurs, tiges pour ballons), des gobelets, des emballages alimentaires et des récipients pour boissons en polystyrène expansé et de tous les produits en plastiques oxodégradables ;
- Des mesures visant à réduire la consommation de récipients et gobelets à usage alimentaire en plastique, et le marquage et l'étiquetage de certains produits ;
- Un objectif visant à incorporer 25 % de plastiques recyclés dans les bouteilles PET à compter de 2025 et 30 % dans toutes les bouteilles en plastique à compter de 2030, ainsi qu'un objectif de collecte séparée de 90 % des bouteilles en plastique d'ici 2029 (77 % des bouteilles d'ici 2025) et l'introduction d'exigences de conception imposant d'attacher les bouchons aux bouteilles.

Parmi les enjeux liés aux déchets plastiques, une approche globale de réduction des émissions MPS est jugée indispensable (European Commission - SAM et SAPEA, Science Advice for Policy by European Academies 2018). Cette stratégie s'appuie sur deux récentes études financées par l'UE visant à clarifier les sources, les voies de transferts et les options de réduction des émissions de MPS émis au cours du cycle de vie des produits (European Commission et al. 2016; 2018) et de MPS « *ajoutés intentionnellement* » dans les produits de consommation (European Commission et AMEC Foster Wheeler 2017).

A l'heure actuelle, les MPS sont encore peu concernés par la réglementation européenne, en raison de multiples difficultés associées à leur définition, leurs sources, leurs caractéristiques multiples et les difficultés liées à leur métrologie (INERIS 2018).

Les initiatives réglementaires sont toutefois nombreuses, en particulier pour les MPS introduits intentionnellement dans les produits de consommation (SAPEA, Science Advice for Policy by European Academies 2019).

7.1.2 Réglementation Française sur les déchets plastiques

La France développe également son cadre réglementaire national en cohérence avec le cadre réglementaire de l'Union Européenne sur la gestion des déchets, et plus spécifiquement la gestion des déchets plastiques :

- LOI n° 2009-967 du 3 août 2009 de programmation relative à la mise en œuvre du Grenelle de l'environnement : c'est la Loi dite « Grenelle 1 ». Cette loi fixe des objectifs qualitatifs et quantitatifs à l'action de l'État dans le domaine de l'environnement pour les prochaines années : réduire « à la source » la production de déchets (réduction de 7% par an pour les 5 prochaines années) ; augmenter le recyclage (45% pour 2015 sur les déchets ménagers et assimilés) ; réduire de 15% la quantité de déchets partant en incinération, en enfouissement et en stockage, d'ici à 2012.
- LOI n° 2010-788 du 12 juillet 2010 portant engagement national pour l'environnement : c'est la Loi ENE « Grenelle 2 ». Cette loi comprend plusieurs points importants concernant les plastiques, et les déchets en général : la responsabilité élargie des producteurs (telle que définie par l'Union Européenne) concerne dorénavant les produits consommés par les entreprises générant des déchets susceptibles d'être collectés dans les mêmes conditions que les déchets municipaux ; Un dispositif harmonisé de consignes de tri sur les *emballages ménagers* est à définir avant le 1^{er} janvier 2011 et à appliquer avant le 1^{er} janvier 2015 : « *Tout produit recyclable soumis à un dispositif de responsabilité élargie des producteurs fait l'objet d'une signalétique commune informant le consommateur que ce produit relève d'une consigne de tri* ».
- LOI n°2015-992 du 18 août 2015 – dite Loi « (L)TECV » - Loi relative à la transition énergétique pour la croissance verte. Cette loi comprend plusieurs points concernant la consommation et la fin de vie des produits plastiques : **Sacs de caisse à usage unique** : depuis 2016, seuls des sacs plastiques réutilisables, d'une épaisseur de plus de 50 microns, ou composés d'autres matières que le plastique (papier, tissu, etc.), peuvent être distribués en caisse, que ce soit à titre gratuit ou onéreux ; **Autres sacs à usage unique** : cette interdiction s'applique depuis 2017 aux autres sacs distribués sur les lieux de vente. Seuls restent autorisés les sacs biosourcés, avec une teneur minimale exigée en matière végétale qui augmente progressivement dans le temps (40 % en 2018, 50 % en 2020 et 60 % en 2025), et compostables en compostage domestique ; **Films de routage** : interdiction de l'utilisation des emballages plastiques non biodégradables et non compostables en compostage domestique à partir de 2017 ; **Vaisselle en plastique jetable** : d'ici 2020, interdiction de la mise à disposition de gobelets, verres et assiettes jetables de cuisine pour la table en matière plastique, sauf ceux compostables en compostage domestique et constitués, pour tout ou partie, de matières biosourcées ; **Renforcement des systèmes REP existants** : système de bonus-malus basé sur les performances de recyclage et création de nouveaux canaux de recyclage.
- LOI n° 2016-1087 du 8 août 2016 pour la reconquête de la biodiversité, de la nature et des paysages. Un point spécifique concerne les plastiques et leur gestion de leur fin de vie : interdiction des microbilles plastiques exfoliantes (2018) et des coton-tiges (2020).
- LOI n°2018- 938 du 30 octobre 2018 pour l'équilibre des relations commerciales dans le secteur agricole et alimentaire et une alimentation saine, durable et accessible à tous (Loi sur

l'« Alimentation » dite « EGAlim », 2018). Cette loi concerne également l'usage de certains produits plastiques : interdiction des contenants alimentaires de cuisson, de réchauffe et de service en plastique en restauration collective des collectivités locales en 2025 ; interdiction des touillettes et pailles en plastique dans la restauration, la vente à emporter, les cantines et les commerces alimentaires en 2020 ; Interdiction des bouteilles d'eau en plastique dans les cantines scolaires en 2020.

En 2018, le gouvernement a présenté sa Feuille de Route Economie Circulaire (FREC, 2018) avec un objectif global (et très ambitieux) d'atteindre 100 % de collecte pour les déchets recyclables et de nombreuses actions pour faciliter les conditions de tri des déchets, objectif et actions qui concernent directement la production, l'usage et la fin de vie des plastiques : pour les citoyens, allonger la durée de vie des produits, trier plus et mieux les déchets, harmoniser le tri des déchets sur tout le territoire, accélérer la collecte des emballages recyclables, bouteilles plastiques et canettes, améliorer le dispositif « triman » d'informations sur les caractéristiques des emballages et options de tri ; pour les collectivités, développer une fiscalité pour le tri et la réduction du gaspillage et tarification incitative de la collecte des déchets ; pour les entreprises, l'extension du principe pollueur-payeur à de nouveaux produits, favoriser l'écoconception, l'incorporation de matières recyclées, le réemploi et la réparation.

Dernièrement, la LOI n°2020-105 du 10 février 2020 (Dernière modification : 12 février 2020), relative à la lutte contre le gaspillage et à l'économie circulaire fixe des objectifs ambitieux pour le recyclage des plastiques, avec 100% des plastiques recyclés à l'horizon 2025. La loi prévoit :

- 1- L'interdiction progressive de tous les emballages en plastique à usage unique d'ici 2040 : il s'agit en effet d'atteindre le zéro plastique jetable, en interdisant progressivement l'usage de ces produits ;
- 2- Les taux d'incorporation de matière recyclée, qui devraient également concerner les matériaux plastiques, taux non précisés ;
- 3- Les bouteilles plastiques à usage unique avec réduction de 50% d'ici à 2030 du nombre de bouteilles plastiques consommées, et taux de collecte à atteindre, selon les objectifs européens : 77% en 2025 et 90% en 2029 ;
- 4- Réutilisation des emballages avec le développement d'une stratégie nationale visant une proportion de 5 % d'emballages réemployés mis en marché en 2023 et de 10 % en 2027 ;
- 5- Interdiction des MPS intentionnellement ajoutés dans les cosmétiques, les détergents, les produits d'entretien ou les dispositifs médicaux (2024 à 2027 selon les produits) ;
- 6- Prévenir les fuites des granulés de plastiques : à compter du 1^{er} janvier 2022, les sites de production, de manipulation et de transport de granulés de plastiques industriels sont dotés d'équipements et de procédures permettant de prévenir pertes et fuites dans l'environnement.

7.1.3 MPS, pollution et réglementation

Plusieurs actions sont en cours pour endiguer la pollution par les MPS https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:2df5d1d2-fac7-11e7-b8f5-01aa75ed71a1.0003.02/DOC_2&format=PDF, au niveau européen :

- Engager le processus visant à restreindre l'adjonction intentionnelle de MPS aux produits *via* REACH* ;
- Examen des moyens d'action possibles pour réduire les rejets non intentionnels de MPS provenant des pneumatiques, des textiles et des peintures, y compris, par exemple, des exigences minimales applicables à la conception des pneumatiques (abrasion et durabilité des pneumatiques, le cas échéant) et/ou une obligation d'information (notamment un étiquetage, le cas échéant), des méthodes permettant d'évaluer les pertes de MPS provenant des textiles et des pneumatiques, associées à une obligation d'information (notamment, le cas échéant, un étiquetage, définition d'exigences minimales, un financement ciblé de la recherche et du développement) ;
- Elaboration de mesures visant à réduire la dispersion de granulés plastiques (par exemple, régime de certification couvrant toute la chaîne d'approvisionnement des matières plastiques et/ou document de référence sur les meilleures techniques disponibles –MTD, BREF en anglais) au titre de la directive relative aux émissions industrielles) ;
- Evaluation de la directive relative au traitement des eaux urbaines résiduaires : analyse de son efficacité en ce qui concerne le piégeage et l'évitement des MPS.

REACH : Depuis 2006, le règlement REACH de l'Union Européenne légifère pour la protection de l'environnement et de la santé humaine, contre les risques associés à l'usage et la dissémination de substances chimiques. Actuellement, les polymères sont exemptés des démarches d'enregistrement et d'évaluation propres au règlement REACH, les MPS également. Cette réglementation distingue les MPS générés de façon involontaire au cours de l'usage et de la fin de vie des produits et les MPS produits volontairement et ajoutés intentionnellement dans des produits de consommation, à usages industriels, agricoles ou domestiques.

Conformément aux procédures REACH pour restreindre les substances qui présentent des risques environnementaux ou sanitaires inacceptables, et dans le cadre de sa stratégie européenne sur les matières plastiques dans une économie circulaire, l'Agence européenne des produits chimiques (ECHA) a examiné en 2018 le cas des MPS « ajoutés intentionnellement » ou « rejetés intentionnellement » dans l'environnement. À l'issue de cette première étape d'analyse, l'ECHA a soumis en janvier 2019 à la Commission Européenne une proposition de restriction sur les plastiques oxo-dégradables <https://echa.europa.eu/fr/registry-of-restriction-intentions/-/dislist/details/0b0236e18244d9bb> et sur les MPS ajoutés intentionnellement dans les produits de consommation (cosmétiques, détergents, peintures <https://echa.europa.eu/fr/registry-of-restriction-intentions/-/dislist/details/0b0236e18244cd73>). Après la consultation publique (avril à septembre 2019), les avis des deux comités scientifiques de l'ECHA consacrés l'un à l'évaluation des risques, l'autre à l'analyse socio-économique, sont attendus pour fin 2020 (European Commission - SAM et SAPEA, Science Advice for Policy by European Academies 2018).

Il s'agirait en particulier de définir les options visant à réduire les émissions de MPS issus des pneumatiques, textiles et peintures synthétiques. Reconnaisant que l'abrasion des pneumatiques est une source importante de MPS et qu'aucune méthode appropriée pour mesurer l'abrasion des pneumatiques n'est actuellement disponible, la révision proposée en mai 2018 du règlement sur l'étiquetage des pneumatiques stipule que la Commission Européenne devrait rendre obligatoire l'élaboration d'une telle méthode, compte tenu de toutes les normes ou réglementations de pointe élaborées au niveau international ou proposées, en vue d'établir une méthode d'essai appropriée dès que possible. Il est à noter que l'appel à une telle méthode d'essai se retrouve également dans la stratégie de l'UE sur les plastiques. Les mesures volontaires sont en cours de discussion par les industries du pneu et du textile. Les restrictions possibles au titre de REACH pourraient s'appliquer aux peintures dans les cas où des MPS sont ajoutés intentionnellement ou libérés intentionnellement pendant leur utilisation.

Récemment, une proposition de restriction à l'ECHA Annexe XV - Microplastiques sera soumise au vote au 2nd semestre 2021 par le comité REACH pour un vote au Parlement européen au cours du 1^{er} semestre 2022 : voir [ECHA/RAC/RES-O-000006790-71-01/F \(https://echa.europa.eu/documents/10162/5a730193-cb17-2972-b595-93084c4f39c8\)](https://echa.europa.eu/documents/10162/5a730193-cb17-2972-b595-93084c4f39c8).

Cette réglementation vient en complément du projet de l'Union Européenne sur le développement durable. Elle a pour but d'interdire la mise sur le marché des produits contenant des microplastiques (voir <https://www.intertek-france.com/presse/2021/01-22-microplastiques-echa/>). Dans cette proposition, la définition des microplastiques a été modifiée :

« Un micro-plastique est identifié comme une particule de dimension comprise entre 100nm et 5mm et contenant un polymère solide à laquelle des additifs ou autres substances ont pu être ajoutés (La définition complète est à retrouver sur le site de l'ECHA).

Cette définition ne s'applique pas :

- *Aux polymères naturels qui n'ont pas été chimiquement modifiés (comme défini dans l'article 3(40) du règlement REACH) ;*
- *Aux polymères biodégradables ;*
- *Aux polymères avec une hydrosolubilité >2g/L.*

Bien que l'ingrédient soit considéré comme micro-plastique, il peut tout de même être mis sur le marché dans les deux cas suivant :

- *Si le polymère perd sa forme micro-plastique de manière permanente au cours de la formulation du produit fini (exemple : polymère fondu) sous condition d'un « reporting » annuel à l'ECHA (Entrée en vigueur (EEV) + 36 mois) ;*
- *Si le polymère perd sa forme micro-plastique de manière permanente au cours de l'utilisation (exemple : formation d'un film sur la peau) sous condition d'un « reporting » annuel à l'ECHA et d'un étiquetage (EEV + 24 mois). »*

7.1.3.1 MPS et Directive Cadre sur l'eau

La DCE – DC 2000/60/CE n'aborde pas la problématique des MPS. Toutefois, nombreux sont les rapports d'étude soulignant la nécessité d'intégrer des critères quantitatifs d'analyse de la qualité des eaux de surface (Steensgaard et al. 2017).

DCE : <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/HTML/?uri=LEGISSUM:l28002b&from=FR>

7.1.3.2 MPS intentionnelles

La Commission Européenne s'intéresse à la problématique des MPS intentionnels pour éviter toute disparité réglementaire dans leurs usages au sein de l'Union. Plusieurs pays européens ont déjà légiféré sur le sujet. C'est le cas du Royaume-Uni, l'Italie, la Belgique et la France, mais avec des différences importantes sur les définitions et les MPS concernés.

Dernièrement, la LOI n°2020-105 du 10 février 2020 (Dernière modification : 12 février 2020), relative à la lutte contre le gaspillage et à l'économie circulaire fixe des objectifs ambitieux pour le recyclage des plastiques, avec 100% des plastiques recyclés à l'horizon 2025. Cette loi prévoit une extension de l'interdiction déjà en vigueur sur les cosmétiques rincés (usage d'exfoliation ou de nettoyage comportant des particules plastiques solides), aux produits opacifiants rincés : « interdiction des MPS intentionnellement ajoutés dans les cosmétiques, les détergents, les produits d'entretien ou les dispositifs médicaux » (2024 à 2027 selon les produits).

7.1.3.3 MPS et matériaux au contact de produits alimentaires et eaux de boisson

La mesure spécifique de l'UE la plus complète concernant les matériaux et objets en plastique est le règlement UE No 10/2011 <http://data.europa.eu/eli/reg/2011/10/oj> concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires régulièrement mis à jour. Celui-ci établit des règles sur la composition des matières plastiques en contact avec les aliments et établit une liste de substances dont l'utilisation dans la fabrication de matières plastiques en contact avec les aliments est autorisée. Selon la législation de l'UE en vigueur, les matériaux en plastique en contact avec les aliments ne peuvent pas libérer plus de 10 mg / dm² de leurs composants dans les aliments et ne doivent transférer aucun de leurs composants dans les aliments en quantités dangereuses pour la santé humaine. La directive précise également les seuils en fonction de la forme et de la composition du plastique / polymère en question. Il appartient aux autorités compétentes des États membres de veiller au respect de ces exigences. Cette réglementation ne donne pas d'exigences spécifiques aux MPS.

7.1.3.4 MPS et eau potable

La Commission surveille les nouvelles données scientifiques sur les effets possibles sur la santé des micro- et nano-plastiques, leur entrée dans la chaîne alimentaire et les environnements aquatiques, ainsi que l'exposition humaine et animale qui en résulte grâce à des régimes alimentaires réguliers. Des mesures appropriées peuvent être envisagées dans le cas où des preuves indiquent qu'un risque pour la santé ne peut être exclu. Dans le cadre de sa proposition de révision de la directive sur l'eau potable du 1er février 2018 (<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/HTML/?uri=CELEX:52017PC0753&from=EN>), la Commission Européenne promeut

l'accès à l'eau du robinet pour les citoyens de l'UE afin de réduire les besoins d'emballage pour l'eau en bouteille. Dans le même temps, la proposition prévoit l'obligation de surveiller la présence de MPS dans l'eau potable en cas de risque et de prendre des mesures correctives en cas de danger potentiel pour la santé humaine.

7.1.3.5 *MPS et produits alimentaires*

En 2016, l'Autorité Européenne de Sécurité des Aliments (EFSA) a fait un premier pas vers une future évaluation des risques potentiels pour les consommateurs des MPS et des nano-plastiques dans les aliments. L'EFSA a réalisé une revue de la littérature complète sur la présence de MPS et de nano-plastiques dans l'alimentation, avec un accent particulier sur les fruits de mer (EFSA 2016). Cet état de l'art fait le point sur les développements scientifiques, en identifiant les données et les connaissances manquantes et en recommandant de futures priorités de recherche pour y remédier. Le rapport a conclu que les données sur l'occurrence, la toxicité et le devenir après la digestion de ces matières sont insuffisantes pour effectuer une évaluation complète des risques. Il a également conclu que les nano-plastiques nécessitent une attention particulière. Le rapport signala de nombreuses lacunes dans les données sur les impacts des MPS sur la santé humaine ainsi que certaines études montrant que les MPS peuvent être transférés entre les niveaux trophiques. Les MPS et les nano-plastiques peuvent pénétrer profondément dans les organes avec des conséquences encore inconnues. Elle a également conclu, sur la base d'estimations prudentes, que les MPS dans les fruits de mer représentent une très faible proportion de l'exposition globale des humains aux additifs ou aux contaminants. Il manque toujours actuellement des données sur la toxicité des MPS et des nano-plastiques pour qu'une évaluation des risques humains soit possible.

7.1.3.6 *MPS et émissions industrielles*

La Directive Européenne *relative aux émissions industrielles (prévention et réduction intégrées de la pollution 2010/75/UE* vise à prévenir, contrôler et réduire l'impact des émissions industrielles sur l'environnement (air, eau et terre). Une approche intégrative des émissions polluantes, de la consommation des ressources de processus de production et des dommages énergétiques et environnementaux causés par l'exploitation et la post-fermeture d'une installation industrielle, doit être suivie. Les meilleures techniques disponibles (MTD) doivent être appliquées. L'annexe I de la Directive énumère les activités industrielles génératrices de pollution, y compris la production de produits chimiques organiques tels que les matières plastiques (polymères, fibres synthétiques).

Le rejet de granulés de plastique le long de la chaîne d'approvisionnement / de production industrielle, qui représente une fraction importante des émissions de MPS selon l'étude EUNOMIA (European Commission et al. 2018), relève du champ d'application de la directive. Les États membres doivent veiller à ce que les exploitants d'installations industrielles prennent toutes les mesures préventives appropriées contre une telle pollution. Les permis délivrés par les États membres doivent inclure des exigences pour assurer la protection des sols et des eaux souterraines ainsi que la surveillance et la gestion des déchets, ainsi que des valeurs limites pour les substances répertoriées et non répertoriées. Pour les polymères, le document de référence sur les meilleures techniques disponibles dans la production de polymères est toujours d'actualité. Un autre projet de document de référence sur les MTD « *relatives aux eaux usées, gaz d'échappements, et secteur de la chimie* » est en cours d'élaboration. Il ne contient pas d'informations sur la limitation des émissions de

polymères mais discute des avantages des polymères comme adsorbants en ce qui concerne le traitement / la gestion des eaux usées, ajout de polymère pour différents types de boues et pour différentes méthodes de déshydratation en ce qui concerne les techniques de traitement des boues...

La stratégie de l'UE vise à réduire les déversements de granulés de plastique, avec la mise en place d'un système de certification le long de la chaîne d'approvisionnement en plastique et / ou un document de référence sur les meilleures techniques disponibles au titre de la Directive de l'UE 2019/904 *relative à la réduction de l'incidence de certains produits en plastique sur l'environnement*.

7.1.4 Initiatives réglementaires pour lutter contre la pollution des eaux de surface

Les actes législatifs les plus importants dans le domaine de l'eau sont la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) et la Directive Cadre sur la « stratégie pour le milieu marin » de 2008 (voir également le rapport de la CE sur l'« *Évaluation des programmes de mesures des États membres au titre de la directive-cadre «stratégie pour le milieu marin»*).

Voir : <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/PDF/?uri=CELEX:52018DC0562&from=EN>

Les deux Directives établissent des cadres juridiques pour la protection des milieux européens d'eau douce et marins respectivement, mais avec un certain chevauchement en ce qui concerne les eaux de transition (estuariens) et côtières. Bien que les deux visent à atteindre un bon état écologique / environnemental, il existe une différence entre eux en ce qui concerne les déchets plastiques. Dans la DC « stratégie pour le milieu marin », le terme « déchets marins » - l'un des 11 indicateurs de bon état écologique - définit les déchets, alors que dans la DCE, ces déchets ne sont pas mentionnés. Dans une éventuelle révision future de la DCE (en cours), cette divergence pourrait être supprimée.

Les MPS sont largement abordés dans la Directive Cadre sur la « stratégie pour le milieu marin », mais non explicitement abordés dans la DCE. Cet écart devrait être corrigé dans une éventuelle révision (European Commission - SAM et SAPEA, Science Advice for Policy by European Academies 2018).

MPS et traitement des eaux usées : une quantité importante de plastique se retrouve dans les systèmes d'eaux usées urbaines. Pour protéger l'environnement contre les effets néfastes des rejets d'eaux usées urbaines et des rejets de certains secteurs industriels, la directive européenne sur le traitement des eaux urbaines résiduaires (UWWTD) a été adoptée en 1991. Elle concerne la collecte, le traitement et le rejet des effluents domestiques ou des mélanges d'eaux usées domestiques et certaines eaux usées industrielles (voir annexe III de la directive) et / ou eaux pluviales. Si l'UWWTD a amélioré la qualité des rejets au fil des ans, la directive n'impose aucune exigence en ce qui concerne la quantité de plastique dans les effluents. Il y a des cas de déchets plastiques et autres qui pénètrent dans l'environnement par le réseau d'égouts, par exemple par des débordements d'égouts combinés (OSC) / débordements d'eaux pluviales. Les MPS ne sont pas totalement capturés dans les usines de traitement ou s'accumulent dans les boues - dont une partie est réutilisée en agriculture avec un risque évident de rejets de MPS dans l'environnement.

À cet égard, il n'y a aucune exigence de surveillance pour les MPS et peu de résultats comparables entre les différents types d'installations ou de traitements des eaux usées domestiques ou industrielles. Il n'existe pas non plus de méthode connue pour traiter les MPS qui s'accumulent dans les boues.

7.2 ANNEXE 2 : LES POLYMERES SYNTHETIQUES

7.2.1 Production de polymères synthétiques

Inventés en 1860 mais développés à l'échelle industrielle à partir des années 20 du siècle dernier, les plastiques sont aujourd'hui omniprésents dans nos activités humaines. La production massive des polymères synthétiques dans le monde depuis le milieu du XX^{ème} siècle répond aux multiples besoins de nos sociétés (PlasticsEurope 2019a) : **alimentation** avec le développement de l'emballage des produits alimentaires pour leur conservation, leur transport et leur usage ; **transport** avec le développement de matériaux synthétiques légers et résistants, et le développement des gommes synthétiques pour la fabrication des pneumatiques ; **habitat** avec le développement de matériaux de constructions, de peintures, de produits isolants.... ; **agriculture** (ficelles, serres, films de paillage, ...) ; **productions de bien services** domestiques ou professionnels ; **santé**, etc. Selon PlasticsEurope (2019b), les matériaux plastiques se sont en effet développés pour répondre aux besoins essentiels, mais également comme une alternative à la consommation de ressources naturelles limitées (os, ivoire, ...). Ainsi, les produits manufacturés constitués majoritairement ou minoritairement de polymères synthétiques pétrosourcés, sont présents dans une infinité d'applications utiles pour le bien-être dans nos sociétés et nous aident à répondre à de nombreux défis environnementaux et sanitaires tels que la réduction de la consommation d'énergie, la réduction des émissions de gaz à effet de serre, la santé humaine, l'alimentation et contribueraient positivement au développement d'une économie circulaire (PlasticsEurope 2019b). L'expansion globale de la production de polymères synthétiques reflète nos besoins et notre dépendance vis-à-vis des matériaux générés à partir de ces polymères (A. L. Andrady et Neal 2009). Aujourd'hui, les industries impliquées dans les plastiques génèrent des revenus annuels estimés à environ 600 milliards de dollars (WorldWatch Institute 2016). Selon cette même source, la consommation annuelle de plastiques est estimée à environ 100 kg par personne en Europe et en Amérique du Nord, et 20 kg en Asie mais avec une augmentation forte de la demande depuis une quinzaine d'année. A l'échelle mondiale, la consommation moyenne est estimée à près de 40 kg/hab/an. De 1950 à 2012, la croissance moyenne de production de plastiques a été estimée à 8,7% par an. La totalité des matières plastiques produites à l'échelle mondiale depuis le début de la production du plastique est estimée à 8,3 milliards de tonnes entre 1950 et 2015, correspondant à près de 6,3 milliards de tonnes de déchets plastiques (Geyer, Jambeck, et Law 2017). La Figure 75 décrit le bilan proposé par ces auteurs.

L'estimation des flux de déchets à base de polymères synthétiques est difficile à réaliser car les sources d'informations sont encore disparates et souvent incomplètes. Plusieurs raisons à cela : diversité des produits manufacturés à base de polymères synthétiques (textiles, emballages, pneumatiques, colles, peintures, matériaux pour les biens de consommations, matériaux pour l'habitat, matériaux pour le secteur des transports, produits cosmétiques, produits pour la santé, matériaux industriels, ...), la nature des polymères mis en œuvre (PE, PP, PVC, PUR, PS, ...), la présence d'additifs et la diversité des filières de leur gestion en fin de vie.

Pour cette estimation, il existe deux stratégies :

- Prise en compte de la production de polymères synthétiques (données de PlasticsEurope pour les résines pures dédiées à la production de produits plastiques : 359 Mt pour l'année 2018, et données de Fiber Year & Tecnon OrbiChem pour les fibres synthétiques) et de la

durée moyenne d'usage des produits. Les chiffres varient selon les sources mais restent dans le même ordre de grandeur. La Figure 76 illustre les productions de déchets plastiques selon les secteurs économiques. Les polymères synthétiques sont présents dans tous les secteurs d'activités, mais avec des durées d'usages variables selon les secteurs d'activités considérés (Geyer, Jambeck, et Law 2017) : de quelques mois pour les emballages à des dizaines d'années dans les secteurs du transport et du bâtiment – travaux publics (voir figures suivantes). C'est une approche de modélisation des flux pour estimer les flux de déchets à base de polymères synthétiques.

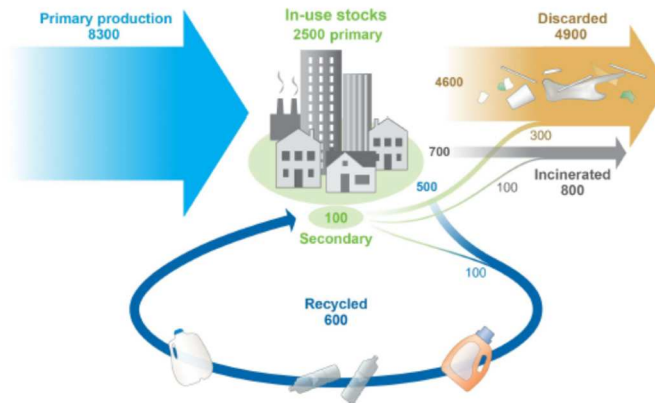


Figure 75 : Production globale de polymères de synthèse de 1950 à 2015 – résines plastiques, fibres synthétiques et additifs (Geyer, Jambeck, et Law 2017). Productions exprimées en milliers de tonnes (mt).

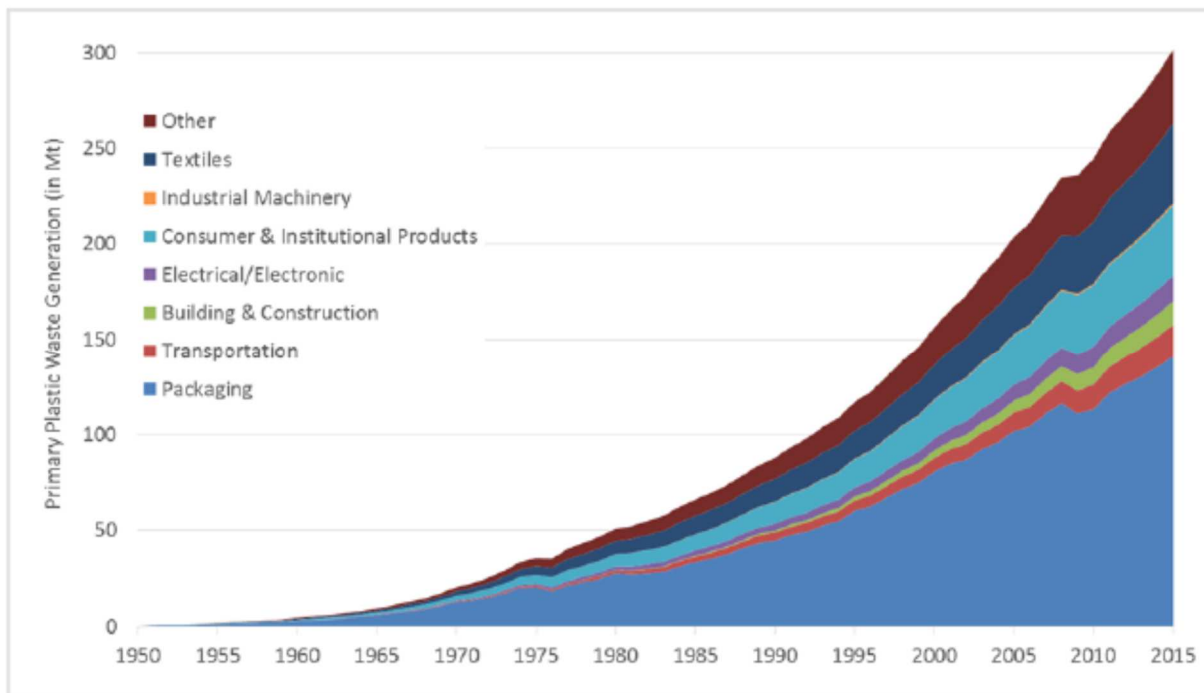


Figure 76 : Production primaire de déchets plastiques dans le monde selon les principaux secteurs économiques (Geyer, Jambeck, et Law 2017).

- Mesure directe de la production de déchets plastiques sur la base de données de flux de déchets solides et de caractérisation de leur composition (J. R. Jambeck et al. 2015), données souvent incomplètes. Elles sont principalement disponibles pour l'Union Européenne UE 28 + Norvège et Suisse, les Etats-Unis. Les données ne sont pas disponibles ou incomplètes dans de nombreux pays où la gestion des déchets est encore mal maîtrisée (Hoornweg et Bhada-Tata 2012).

D'après Geyer et al (2017), près de la moitié des plastiques synthétisés sont dédiés à la fabrication de produits à durée d'usage inférieure à 3 ans, comme illustré dans la Figure 77.

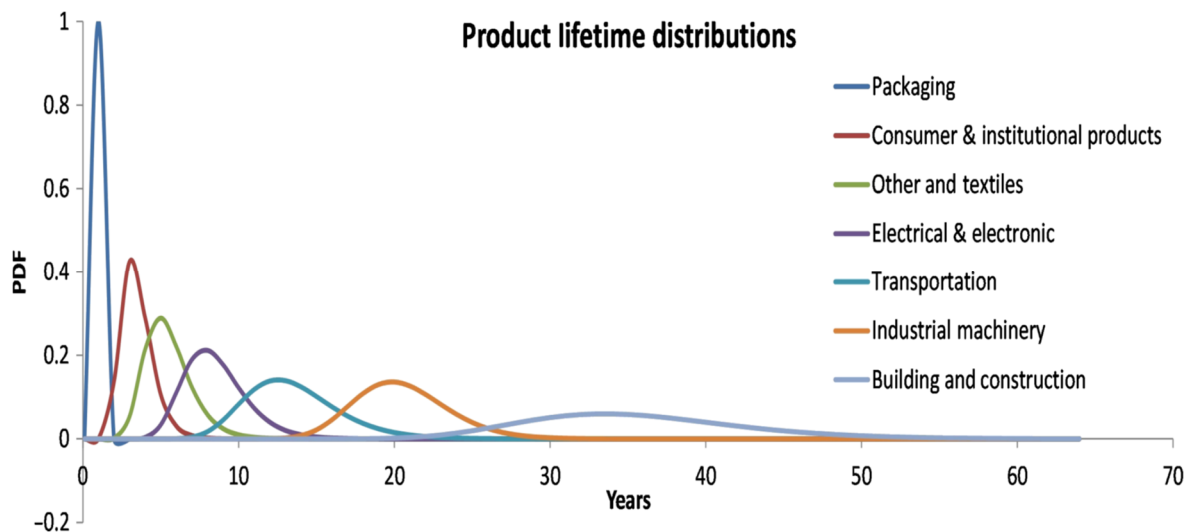


Figure 77 : Durée de vie des produits à base de polymères synthétiques en fonction du secteur d'activité (PDF = log-normal probability distribution functions) (Geyer, Jambeck, et Law 2017).

La fin de vie des produits plastiques reste un défi technico-économique à relever afin de garantir la valorisation de tels matériaux en fin d'usage (PlasticsEurope 2019b). En effet, si la valeur d'usage des polymères synthétiques est largement admise, leur gestion post-consommation est critique. Sur la base de l'analyse des données issues de multiples sources d'informations disparates, seulement 9% des polymères synthétiques aurait été recyclé et 12% incinéré, soit 79% accumulé dans les décharges et divers compartiments de l'environnement depuis 1950 (Geyer et al. 2017). La projection de l'évolution mondiale des déchets des polymères synthétiques est décrite dans la Figure 78. Avant les années 80, le recyclage matière des plastiques et leur incinération étaient proche de zéro, avec le recours systématique de la mise en décharge, dans le meilleur des cas.

L'accélération observée dans les années 90 est en grande partie associée à la consommation d'emballages en plastique dans le monde entier, de l'ordre de 30 à 40% des résines produites, correspondant à près de 146 Mt par an pour 270 Mt produits en 2018 (Ritchie & Rozer, 2018 <https://ourworldindata.org/plastic-pollution> et WWF 2019). En 2014, au niveau mondial, les taux de

recyclage et d'incinération atteignent 18 et 24%, respectivement, hors fibres synthétiques dédiées aux textiles pour lesquelles les données n'existent pas.

D'après la Fondation Ellen MacArthur, le pourcentage de polymères synthétiques recyclés est plus bas que le taux estimé de recyclage des emballages plastiques (de l'ordre de 15 %) et bien en deçà des taux de recyclage mondiaux pour le papier (58 %), le fer (70 %) ou l'acier (90 %) (Ellen MacArthur Foundation 2017). Le recours systématique à la mise en décharge des déchets plastiques, emballages plastiques mais également les équipements électriques et les plastiques des véhicules hors d'usage, est problématique : nos capacités de stockage des déchets sont limitées et, dans de nombreux pays, les décharges ont atteint ou approchent rapidement la limite de leur capacité (Defraet al., 2006).

Si la consommation actuelle de polymères synthétique se poursuit, la production cumulée pourrait atteindre 26 Milliards de tonnes de résines synthétiques et 6 milliards de tonnes de fibres synthétiques, selon les hypothèses de Geyer, Jambeck, et Law (2017). Pour l'année 2016, et d'après le bilan de la WWF (2019), la production annuelle de plastiques aurait atteint 396 Mt avec génération de 310 Mt de déchets plastiques dont 28% stockés en décharge contrôlée, 20% valorisés par recyclage matière et 15% valorisés thermiquement dans des unités d'incinération industrielle avec récupération d'énergie (citation de Jambeck et al. 2015; World Bank et al. 2018). Toujours selon l'analyse du WWF, la production de déchets de polymères synthétiques serait amenée à augmenter de 40% au cours des 15 prochaines années pour répondre aux besoins du marché, et dans un contexte de baisse des coûts de production (CIEL 2018).

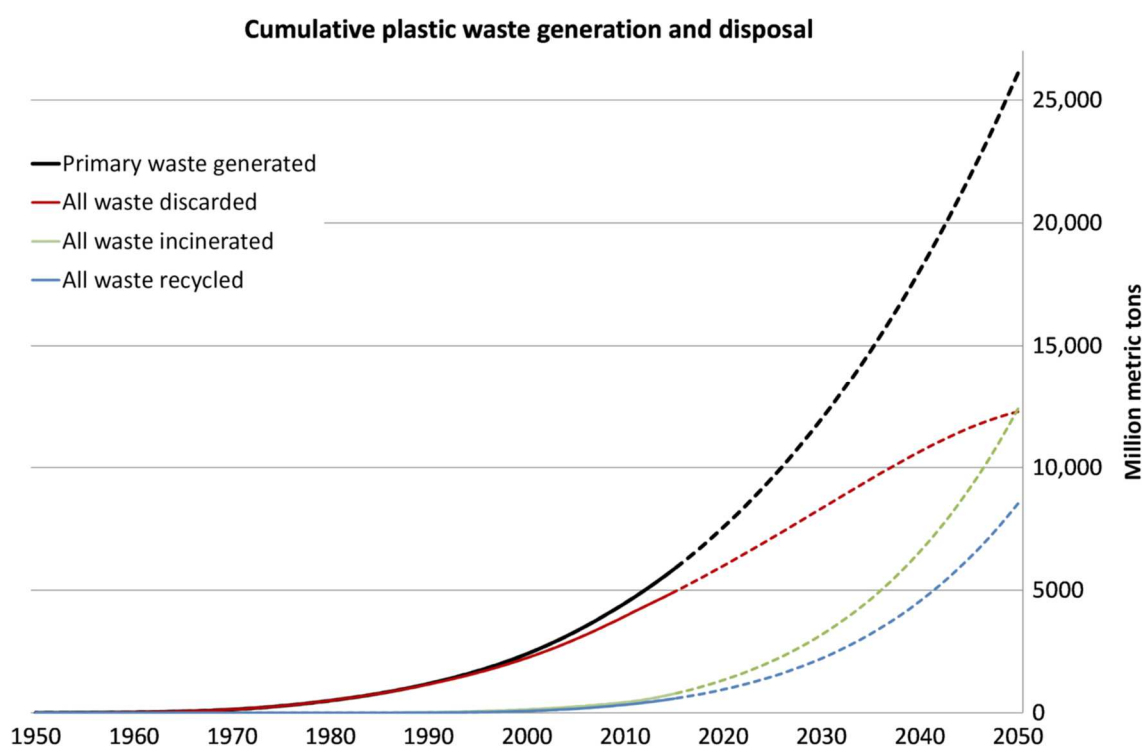


Figure 78 : Production cumulée des plastiques et de leur gestion en fin de vie de 1950 à 2015 – Estimation des productions en fin de vie jusqu'en 2050 (Geyer, Jambeck, et Law 2017).

Sans gestion appropriée de leur fin de vie, les polymères plastiques sont sources d'externalités négatives pour l'environnement, avec chaque année entre 4,8 et 12 Mt de plastiques qui rejoignent l'écosystème marin (J. R. Jambeck et al. 2015), correspondant à 150 Mt de plastique présents dans les océans (Ellen MacArthur Foundation 2017).

7.2.2 Polymères synthétiques

Les polymères synthétiques sont produits majoritairement à partir de ressources fossiles telles le pétrole, le charbon, et certains gaz naturels formés dans des réserves géologiques. Ces ressources fossiles sont exploitées par l'Homme depuis la fin du 19^{ème} siècle pour produire de l'énergie et, depuis la seconde guerre mondiale, pour en extraire les molécules qui seront utilisées comme unités monomérique de base pour la synthèse de polymères aux multiples usages. Environ 8% du pétrole extrait est aujourd'hui consommé dans la production de polymères synthétiques (FBR BP Biorefinery & Sustainable Value Chains et al. 2017) dont 4% comme ressource matière et 4% comme ressource énergétique pour la production (Hopewell, Dvorak, et Kosior 2009). Si la consommation des plastiques poursuit sa progression actuelle, 20% du pétrole consommé à l'échelle mondiale seront utilisés pour la production de polymères synthétiques à l'horizon 2050 (WEF, Ellen MacArthur Foundation, et McKinsey & Company 2016). Actuellement, plus de 90% des plastiques synthétisés seraient issu de ressources fossiles vierges.

Tableau 11 : Matières plastiques issues de ressources géologiques – plastiques pétrosourcés (d'après Chomon 2008).

Matières premières	Produits intermédiaires	Monomères	Matières plastiques
Pétrole Gaz naturel	Ethylène	Ethylène	Polyéthylène
		Éthylbenzène	
		Styrène	Polystyrène
		Chlorure d'éthyle	PVC
		Dichlorométhane	PTFE
		Chlorure de vinyle Tétrafluoroéthylène	Polyesters
	Propylène	Propylène	Polypropylène
		Chlorure allylique	Polyester
		Phénol	Polyamide 6
		Alcool	ABS – SAN
		Acrylonitrile	
	Butane Butylène	Butadiène	Caoutchouc Styrène-butadiène
Gaz naturel	Acétylène (éthyle)	Acrylonitrile	Méthacrylate
Charbon (coke)		Chlorure de vinyle	PVC

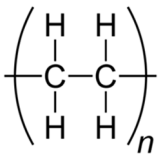
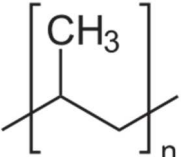
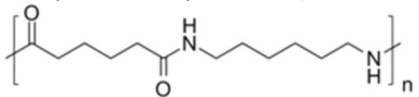
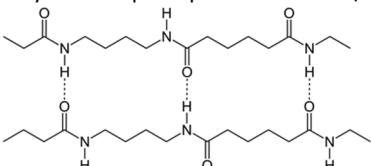
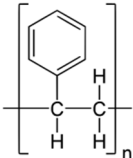
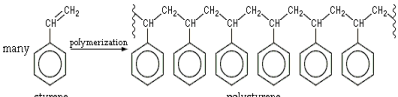
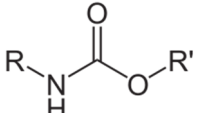
		Dérivés vinyliques	Acétate de polyvinyle
Pétrole		Méthanol	Phénol Formol
Charbon (gaz de houille)	Méthane	Formaldéhyde	Mélamine Formol
		Acétate de vinyle	Urée Formol
			Acétate de polyvinyle
Pétrole	Benzène	Phénol	Polycarbonate
Charbon (goudron)		Acide maléique	Polyamide 6
		Éthylbenzène-Styrène	Polyesters
			Polystyrène

Ces ressources fossiles sont donc extraites puis traitées par distillation (raffinage du pétrole par exemple), pour en extraire des hydrocarbures sous une forme liquide, le naphta. Par chauffage, les chaînes hydrocarbonées du naphta sont cassées pour générer des chaînes plus courtes qui seront ensuite séparées par distillation fractionnée pour la production de molécules intermédiaires et monomères dédiés à la production de polymères et matériaux synthétiques (cf. Tableau 11). Selon REACH, un matériau polymère répond à deux critères : plus de 50% de la masse du matériau doit être constitué de polymères, et plus de 50% de sa masse doit être constitué d'un polymère de même masse molaire (ECHA 2012).

Le tableau suivant résume les caractéristiques des principaux polymères synthétiques et consommés à l'échelle mondiale et en Europe.

Tableau 12 : Caractéristiques des principaux polymères synthétiques pétrosourcés actuellement sur le marché.

Polymère	Structure	Formule – masse molaire	Masse volumique	Synthèse, Production an. Application
Polychlorure de Vinyle (PVC) PVC souple PVC rigide	$\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{Cl} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right]_n$ Polymère thermoplastique	$(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})_n$ $n = 700 - 1500$ 50% de matière minérale	1,38	Synthèse : réaction radicalaire entre HCl et l'éthylène Production (2018) : W : 44.3 Mt UE : 5.3 Mt Forme d'utilisation : Textiles (6%) Tuyaux et raccords (45%) Profils rigides (17%) Câbles (8%) Tubes et Films souples (8%) Films rigides et feuilles (18%) Revêtement de sols (6%)

Polyéthylène (PE) Ou Polypropène	 <p>Polyoléfines thermoplastiques semi-cristallines</p>	$(C_2H_4)_n$	PE moy. : 0,91–0,96 PE-BD : 0.92-0.94 PE-HD : 0.95-0.97 PE-BDL : 0.93-0.94	Synthèse : Polymérisation de l'éthylène (C ₂ H ₄) Production (2018) : W : 114 Mt UE : 12.3 Mt Dont PE-BD : 4.1 Mt PE-BDL : 2.1 Mt PE-HD : 6 Mt Formes d'utilisation : Films et feuilles Moulage Tuyaux et profilés
Polypropylène (PP)	 <p>Polyoléfines thermoplastiques semi-cristallines</p>	$(-CH_2-CH(CH_3)-)_n$ $(C_3H_6)_n$	~0,9	Polymérisation de monomère de propylène (CH ₂ =CH-CH ₃) Production (2018) : W : 80.4 Mt UE : 11 Mt Secteur : Emballage : 30.5% électronique : 14% Equipement : 13% App ménagers : 10.2% Automobile : 10% Construction : 5% Forme d'usage : Inj-moulage : 33% Films : 24% Raphia : 20 Fibres : 13% Tuyaux : 3%
Polyamides (PA)	Exemple : Nylon (PA 6-6) :  <p>Polymères avec fonctions amide : -C(=O)-NH- Polymères aliphatiques : ex. du PA 4/6 :</p> 	$C_{12}H_{22}N_2O_2$ M : 226 g/mol	1,24	Polycondensation entre les fonctions acide carboxylique et amine Polyamides : UE : 2.7 Mt Applications : Textiles
Polystyrène (PS, PS-E)	Monomère de styrène :  <p>Synthèse du polystyrène :</p> 	$(C_8H_8)_n$ $(-CH_2-CH(Ph)-)_n$	PS : 1,06 PS-E : 0.09	Polymérisation du monomère styrène CH ₂ =CH-Ph. Production : PS : W UE : 2 Mt PS-E : UE : 1.6Mt
Polyuréthane (PUR)	Carbamate (uréthane) : 	$O=C=N-R$		Polyaddition d'un isocyanate (O=C=N-R) et d'un alcool (polyol) Production : UE : 3.5 Mt Applications :

- Les thermodurcissables sont des polymères formables à chaud mais conduisant à la polymérisation de manière irréversible. Cette famille comprend plusieurs sous-familles de polymères synthétiques telles que les phénoplastes et les polyuréthane (PUR). Leur recyclage mécanique est impossible et les filières de recyclage chimique restent encore au stade de recherche ;
- Les plastiques techniques, famille qui réunit les plastiques dont les propriétés intrinsèques les destinent à des applications spécifiques. C'est le cas du polycarbonate, PTFE, etc...

Les polymères synthétiques les plus produits actuellement sont toujours les polyoléfines, c'est-à-dire le polyéthylène (PE, PE-BD, PE-HD et le PE-BDL) et le polypropylène (PP), selon les données présentées par Geyer, Jambeck, et Law (2017) sur la production de déchets plastiques, et illustrées par la Figure 79.

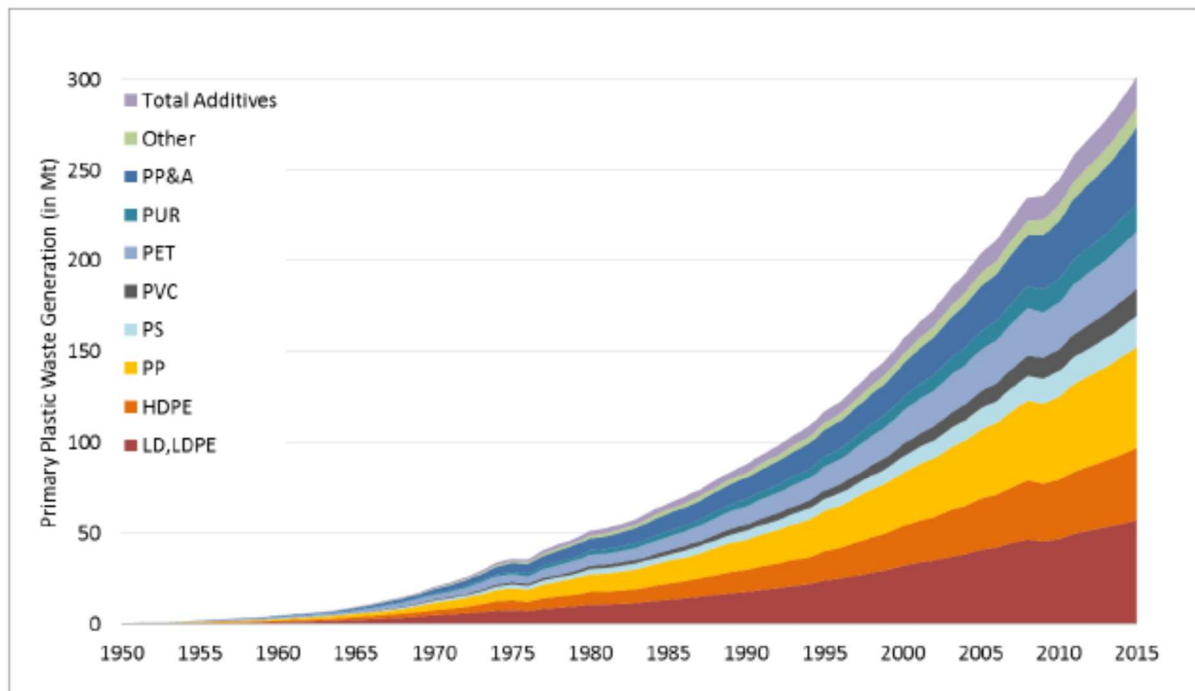


Figure 79 : Production primaire de déchets plastiques dans le monde selon le type de polymères (Geyer, Jambeck, et Law 2017).

Focus sur les élastomères : les caoutchoucs synthétiques

Les caoutchoucs synthétiques sont majoritairement constitués de mélanges de styrène-butadiène (SBR : Styrene-Butadiene Rubber) et de butadiène (BR : butadiène Rubber). La majeure partie de la production est utilisée dans la fabrication de pneumatiques pour véhicules routiers. Les pneus de voiture sont essentiellement composés de mélange de E et L-SBR/BR, alors que les pneus de camion sont constitués de caoutchouc naturel (latex : poly isoprène issu de l'hévéa) ou d'un mélange de BR + latex.

La composition moyenne des pneus de véhicules légers est la suivante :

Latex : 40% ; SBR : 30% ; BR : 20% ; Autres polymères : 10% + structurants métalliques.

Focus sur les additifs

Les additifs sont les substances ajoutées aux polymères pendant la production des matériaux (résines plastiques et fibres synthétiques) pour modifier et améliorer leurs propriétés physico-chimiques (ISO 472, 2013). Il peut s'agir de charges minérales, plastifiants, retardateurs de flamme, colorants, agents antimicrobiens, etc. (OCDE 2019). Au titre de la réglementation REACH, plusieurs centaines de produits organiques (dont la production annuelle mondiale est > 100 tonnes) peuvent être utilisés comme additifs dans les plastiques. Ces additifs correspondent jusqu'à 10% de la masse des matériaux plastiques.

Si ces produits sont censés être parfaitement intégrés aux matériaux, des doutes subsistent sur les risques de remobilisation de certains additifs au cours de l'usage et de la fin de vie des matériaux synthétiques. Récemment, L'ECHA a publié en 2019 une cartographie des additifs utilisés dans la production de matériaux synthétiques en présentant les composés organiques les plus couramment présents (plus de 400 produits) dans les matériaux synthétiques commercialisés, ainsi que leur taux de concentrations (ECHA 2020). Cette synthèse devrait permettre d'évaluer de manière plus précise les risques associés à l'usage de certains additifs et de proposer des substitutions visant à réduire les risques sanitaires et environnementaux.

Pour aller plus loin Hansen (2013) présente la liste prioritaire des substances utilisées comme additifs, selon les polymères et tenant compte de la procédure REACH. Un second rapport est également disponible et présente la liste des substances à risque présentes dans les plastiques, ainsi que leur potentiel de migration et devenir lors d'opérations de recyclage (Hansen, Nilsson, et Slot Ravnholt Vium 2014).

7.2.3 Productions et usages

Dans le monde, la production de matières plastiques est en constante augmentation. Cette production est passée de 348 Mt en 2017 à 359 Mt en 2018 (production hors fibres), correspondant à une croissance d'environ 1%. Près de 40% de la production (environ 120 millions de tonnes) sont dédiés à la production des emballages à usage unique (Kale et al., 2007; Hopewell et al., 2009; Geyer et al., 2017).

La même tendance de production est observée à l'échelle Européenne, avec une production de 60 Mt en 2016 contre 61,8 Mt en 2018 (PlasticsEurope, 2019). La demande du secteur de la plasturgie en polymères synthétique est de 51,2 Mt en 2018 pour l'Europe Eu28 + NO + CH. Les secteurs de l'emballage, du BTP et du transport représentent la grande majorité des besoins, totalisant 60% de la demande, avec respectivement 40, 20 et 10% (cf. Figure 80). La production de fibres synthétiques a été estimée en 2015 à près de 22 Mt.

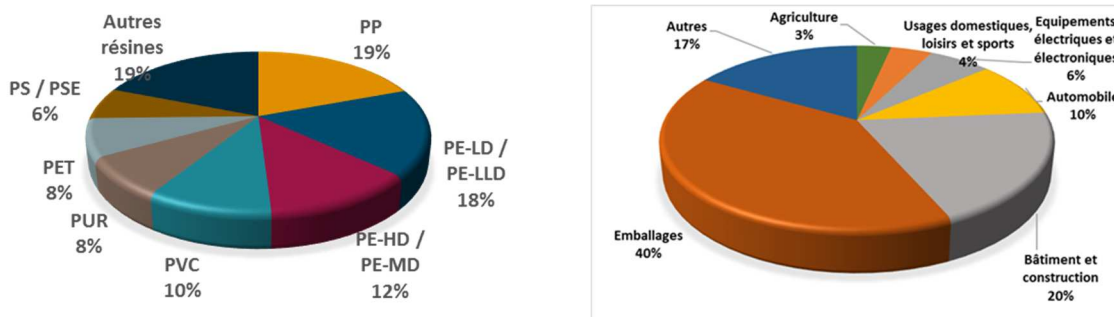


Figure 80 : Distribution des polymères consommés et principaux usages en Europe (PlasticsEurope 2019a)

La majeure partie de cette production est donc destinée au secteur de l'emballage, à hauteur de 39,7 % pour l'Europe, soit environ 26 Mt de plastiques. Le pourcentage de déchets d'emballages plastiques serait de 59 % pour l'UE en 2015, d'après les données de EUNOMIA (European Commission et al. 2016; 2018), citées dans le rapport de la commission européenne « Une stratégie européenne sur les matières plastiques dans une économie circulaire » (2018). Le Tableau 13 résume les principaux besoins en polymères synthétiques majoritairement utilisés en Europe Eu28 + NO + CH selon les usages et le Tableau 14 présente leurs parts de marchés et leurs densités.

Tableau 13 : Besoins en polymères synthétiques et principaux usages en Europe (d'après PlasticsEurope 2018a).

Polymères	Pourcentage	Usages
PS – PS-E	6,7	Verres de lunette (PS) Gobelets et verres (PS et PS-E) Emballages (PS et PS-E) Matériaux d'isolation (PS-E)
PET	7,4	Bouteilles d'eau, soda...
PUR	7,5	Mousses pour : Matériaux d'isolation Matelas et oreillers Sièges
PVC	10,0	Matériaux de construction : cadres de fenêtres, profilés, moquettes, tubes rigides et tubes souples, câbles, Matériaux d'isolation
PE-HD PE-MD	12,3	Jouets, Bouteilles de lait Tubes Equipements domestiques
PE-LD PE-LLD	17,5	Films agricoles Sacheries Films et emballages alimentaires
PP	19,3	Emballages alimentaires Films alimentaires Equipements domestiques Matériaux pour les équipement de transport
Autres (ABS, PBT, PC, PMMA, PTFE)	19,3	Emballages rigides Verres de lunettes Equipement domestiques – équipement électriques Dispositifs médicaux

Tableau 14 : Présentation des parts de marché et des densités spécifiques des produits manufacturés selon les principaux polymères de synthèse (MEPEX et al. 2014a).

Type de polymère	% du marché	Exemples de produits manufacturés	Densité spécifique
Polyéthylène (PE)	29	Sacs plastiques, bouteilles, conteneurs,	0.91-0.94
Polypropylène (PP)	19	Corde, capsules de bouteilles, équipement, cerclage,	0.90-0.92
Caoutchouc synthétique (Styrène Butadiène Rubber SBR)	-	Joints, pneumatiques,	0.94
Polystyrène (expansé) (EPS)	*	Tasses, emballages	0.01-1.05
Polystyrene (PS)	7,4	Ustensiles, conteneurs, emballages	1.04-1.09
Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS)	-	Equipements électroniques, éq ; de voitures	1.03-1.11
Acrylique	-	Peintures, emballages	1.09-1.20,
Polyvinyl chloride (PVC)	10,7	Films, tuyaux, conteneurs,	1.16-1.30
Polyamide ou nylon (PA)	-	Equipements, cordes,	1.13-1.15
Polyuréthane (PUR)	7,3	Isolation	1.2
Acide Polylactique (PLA)	-	Emballages, gobelets, films de paillage, ...	1.21-1.43
Acétate de cellulose	-	Filtres de cigarette	1.22-1.24
Polyéthylène téréphtalate (PET)	6,5	Bottles, strapping, gear	1.34-1.39
Résines polyesters, résines + fibres de verre	-	Textiles, leisure boats	>1.35
Polytétrafluoréthylène PTFE (aka Teflon)	-	Personal care products	2.2

7.3 ANNEXE 3 : DONNEES DES MPS SUR LES DIFFERENTES STEU ETUDIEES DANS LA LITTERATURE

Tableau 15 : Concentration des eaux brutes et traitées, flux de MPS sortant et rendement d'élimination des MP de différent STEU dans différents pays. Sources : Sun et al. (2019) et Edo et al. (2020).

Localisation	Population desservie (EH)	Débit (m ³ /an)	Traitement	Tamis le plus fin	Eaux brutes (P/L)	Eaux traitées (P/L)	Flux sortant (P/j)	Taux d'élimination (%)	Références
Queensland, Australie	1,2E+06	1,1E+08	Primaire	25 µm		1,5	4,6E+08		Ziajahromi et al. 2017
Lysekil, Suède	1,2E+04	1,9E+06	Primaire, secondaire	300 µm	15,1	0,00825	4,3E+04	99,9	Magnusson and Norén 2014
Paris, France	8,0E+05	8,8E+07	Primaire, secondaire (biofiltre)	100 µm	293	35	8,4E+09	88,1	Dris et al. 2015
New York, USA*	3,2E+04	5,8E+06	Primaire, secondaire	125 µm		0,004	5,3E+04		Mason et al. 2016
New York, USA*	3,5E+03	2,4E+06	Primaire, secondaire	125 µm		0,01	6,5E+04		Mason et al. 2016
New York, USA*	5,6E+04	5,8E+06	Primaire, secondaire	125 µm		0,008	1,2E+05		Mason et al. 2016
Californie, USA*	5,6E+07	8,6E+05	Primaire, secondaire	125 µm		0,195	4,6E+05		Mason et al. 2016
New York, USA*	1,5E+04	7,9E+06	Primaire, secondaire	125 µm		0,047	1,2E+06		Mason et al. 2016
Wisconsin, USA*	4,7E+05	1,1E+08	Primaire, secondaire	125 µm		0,007	2,3E+06		Mason et al. 2016
Californie, USA*	8,0E+05	6,9E+07	Primaire, secondaire	125 µm		0,022	4,1E+06		Mason et al. 2016

Ohio, USA*	1,0E+05	4,0E+0 7	Primaire, secondaire	125 µm		0,042	4,8E+06		Mason et al. 2016
Wisconsin, USA*	6,1E+05	1,4E+0 8	Primaire, secondaire	125 µm		0,017	6,1E+06		Mason et al. 2016
Californie, USA*	4,7E+05	4,1E+0 7	Primaire, secondaire	125 µm		0,072	8,1E+06		Mason et al. 2016
Californie, USA*	6,5E+05	6,4E+0 7	Primaire, secondaire	125 µm		0,071	1,2E+07		Mason et al. 2016
Californie, USA*	1,4E+06	1,4E+0 8	Primaire, secondaire	125 µm		0,047	1,5E+07		Mason et al. 2016
Los Angeles, USA		5,5E+0 8	Primaire, secondaire	100 µm	1	0,00088	9,3E+05	99,9	Carr et al. 2016
Glasgow, Ecosse	6,5E+05	9,5E+0 7	Primaire, secondaire	65 µm	15,7	0,25	6,5E+07	98,4	Murphy et al. 2016
Heenvliet, Pays-bas	1,3E+04	2,6E+0 7	Primaire, secondaire	0.7 µm	68	58	4,2E+09	14,7	Leslie et al. 2017
Amsterdam, Pays-bas		2,6E+0 8	Primaire, secondaire	0.7 µm		60	4,3E+10		Leslie et al. 2017
Westpoort, Pays-bas		7,9E+0 7	Primaire, secondaire	0.7 µm	910	55	1,2E+10	94	Leslie et al. 2017
Amstelveen, Pays-bas		1,3E+0 7	Primaire, secondaire	0.7 µm	73	65	2,3E+09	11	Leslie et al. 2017
Blaricum, Pays-bas		3,4E+0 6	Primaire, secondaire	0.7 µm	238	81	7,5E+08	66	Leslie et al. 2017
Horstermeer, Pays-bas		1,3E+0 7	Primaire, secondaire	0.7 µm	91	56	2,0E+09	38,5	Leslie et al. 2017
Houtrust, Pays-bas		1,2E+0 8	Primaire, secondaire	0.7 µm		55	1,8E+10		Leslie et al. 2017
Oakland, USA	6,8E+05	7,9E+0 7	Primaire, secondaire	125 µm		0,023	5,0E+06		Dyachenko et al. 2017
Brake, Allemagne	3,4E+04	1,4E+0 6	Primaire, secondaire	10 µm		0,11	4,2E+05		Mintenig et al. 2017

Essen, Allemagne	4,6E+04	1,0E+06	Primaire, secondaire	10 µm		0,65	1,8E+06		Mintenig et al. 2017
Holdorf, Allemagne	2,6E+04	6,0E+05	Primaire, secondaire	10 µm		7,52	1,2E+07		Mintenig et al. 2017
Scharrel, Allemagne	1,4E+04	5,8E+05	Primaire, secondaire	10 µm		0,34	5,4E+05		Mintenig et al. 2017
Burhave, Allemagne	1,4E+04	3,4E+05	Primaire, secondaire	10 µm		0,17	1,6E+05		Mintenig et al. 2017
Berne, Allemagne	8,0E+03	3,3E+05	Primaire, secondaire	10 µm		0,35	3,2E+05		Mintenig et al. 2017
Neuharlingersiel, Allemagne	1,0E+04	1,9E+05	Primaire, secondaire	10 µm		0,08	4,2E+04		Mintenig et al. 2017
Sandstedt, Allemagne	7,0E+03	1,9E+05	Primaire, secondaire	10 µm		0,54	2,8E+05		Mintenig et al. 2017
Queensland, Australie	6,7E+04	6,2E+06	Primaire, secondaire	25 µm		0,4	8,2E+06		Ziajahromi et al. 2017
Madrid, Espagne	3,0E+05	1,6E+07	Primaire, Secondaire	25 µm	171	10,7	4,8E+08		Edo et al. 2020
Michigan, USA	2,4E+04	9,1E+08	Primaire, secondaire	20 µm	133	5,9	1,5E+10	95,6	Michielssen et al. 2016
Danemark			Primaire, secondaire	10 µm	10044	127			Simon et al. 2018
Danemark			Primaire, secondaire	10 µm	8762	447			Simon et al. 2018
Danemark			Primaire, secondaire	10 µm	6830	42			Simon et al. 2018
Danemark			Primaire, secondaire	10 µm	6021	29			Simon et al. 2018
Danemark			Primaire, secondaire	10 µm	18285	214			Simon et al. 2018
Danemark			Primaire, secondaire	10 µm	4994	182			Simon et al. 2018

Danemark			Primaire, secondaire	10 µm	2223	35			Simon et al. 2018
Danemark			Primaire, secondaire	10 µm	7601	43			Simon et al. 2018
Danemark			Primaire, secondaire	10 µm	5362	65			Simon et al. 2018
Mikkeli, Finlande		3,7E+06	Primaire, secondaire	250 µm	57,6	1	1,0E+07	98,3	Lares et al. 2018
Wilhelmshaven, Allemagne		1,1E+04	Primaire, secondaire	40 µm		80,4	2,5E+06		Dubaish and Liebezeit 2013
Heenvliet, Pays-bas		2,0E+06	Primaire, MBR	0.7 µm	68	51	2,8E+08	25	Leslie et al. 2017
Michigan, USA**			Primaire, anMBR	20 µm	91	0,5		99,4	Michielssen et al. 2016
Mikkeli, Finlande		1,1E+03	Primaire, MBR	250 µm	57,6	0,4		99,3	Lares et al. 2018
New York, USA*	1,2E+04	4,8E+06	Primaire, secondaire, lit granulaire	125 µm		0,009	1,0E+05		Mason et al. 2016
Californie, USA*	1,4E+05	1,2E+07	Primaire, secondaire, lit granulaire	125 µm		0,064	2,1E+06		Mason et al. 2016
New York, USA*	2,5E+05	7,8E+07	Primaire, secondaire, filtre bio. aéré	125 µm		0,019	4,1E+06		Mason et al. 2016
Californie, USA*	1,4E+05	1,6E+07	Primaire, secondaire, lit granulaire	125 µm		0,092	4,1E+06		Mason et al. 2016
Californie, USA*	2,2E+05	2,8E+07	Primaire, secondaire, lit granulaire	125 µm		0,127	9,6E+06		Mason et al. 2016
Los Angeles, USA		3,1E+07	Primaire, secondaire, filtre gravitaire	125 µm		0,00000243	2,1E+02		Carr et al. 2016
Los Angeles, USA		3,0E+07	Primaire, secondaire, filtre gravitaire	125 µm		0,000000318	2,6E+02		Carr et al. 2017

Los Angeles, USA		1,3E+0 7	Primaire, secondaire, filtre gravitaire	125 µm		0,0000002 08	7,4E+00		Carr et al. 2018
Los Angeles, USA			Primaire, secondaire, filtre gravitaire	45 µm		0	0,0E+00		Carr et al. 2019
Oldenburg, Allemagne	2,1E+05	1,3E+0 7	Primaire, secondaire, post-filtration	10 µm		0,01	4,7E+05		(Dubaish et Liebezeit 2013a)
Varel, Allemagne	5,6E+04	2,6E+0 6	Primaire, secondaire, bassin de maturation	10 µm		0,37	2,6E+06		Dubaish and Liebezeit 2013
Lohne-Rießel, Allemagne	4,3E+04	1,2E+0 6	Primaire, secondaire, bassin de maturation	10 µm		0,11	3,6E+05		Dubaish and Liebezeit 2013
Schillig, Allemagne	1,1E+04	2,7E+0 5	Primaire, secondaire, bassin de maturation	10 µm		0,38	2,8E+05		Dubaish and Liebezeit 2013
Queensland, Australie	1,5E+04	4,8E+0 6	Primaire, secondaire, tertiaire	25 µm		0,28	3,6E+06		Ziajahromi et al. 2017
Queensland, Australie	1,5E+04	1,8E+0 7	Primaire, secondaire, tertiaire, osmose inverse	25 µm		0,21	1,0E+07		Ziajahromi et al. 2017
Michigan, USA**	9,9E+03	6,2E+0 5	Primaire, secondaire, lit granulaire	20 µm	91	2,6	4,4E+06	97,2	Michielssen et al. 2016
Helsinki, Finlande***	8,0E+05	9,9E+0 7	Primaire, secondaire, filtre bio. aéré	20 µm	610	13,5	3,7E+09	97,8	Talvitie et al. 2016
Helsinki, Finlande	8,0E+05	8,8E+0 7	Primaire, secondaire, filtre bio. Aéré	20 µm		0,2726	6,6E+07		Talvitie et al. 2017
Helsinki, Finlande		1,8E+0 5	Primaire, secondaire, filtre bio. aéré, filtre à disque	20 µm		0,3			Talvitie et al. 2017
Helsinki, Finlande		1,8E+0 5	Primaire, secondaire, filtre bio. aéré, filtre à disque	20 µm		0,03			Talvitie et al. 2017
Helsinki, Finlande		8,0E+0 2	Primaire, secondaire, MBR	20 µm		0,005			Talvitie et al. 2017
Helsinki, Finlande	1,2E+05	6,2E+0 6	Primaire, secondaire, flottation à l'air	20 µm		0,1	1,7E+06		Talvitie et al. 2017

Helsinki, Finlande	3,0E+05	2,3E+07	Primaire, secondaire, filtre à sable	20 µm		0,02	1,3E+06		Talvitie et al. 2017
Danemark			Primaire, secondaire, filtre à sable	10 µm	8149	19			Simon et al. 2018
Italie du Nord	1,2E+06	1,5E+08	Primaire, Secondaire, filtre à sable, désinfection	10 µm	2,5	0,4	1,6E+08	84	Magni et al. 2019
Pekin, Chine	2,4E+06	3,7E+08	Primaire, Secondaire, MBR, désinfection	50 µm	12	0,6	6,0E+08	95	Yang et al. 2019
Wuhan, Chine		7,3E+06	Primaire, secondaire, chloration	20 µm	80	28	5,6E+08	64	Liu et al. 2019
Cartagena, Espagne	2,1E+05	1,3E+08	Primaire, Secondaire, désinfection (chloration)	0,45 µm	12,4	1,2	4,2E+08	90	Bayo et al. 2020

Notes : Procédé de traitement : Secondaire = boues activées, supposé quand non spécifié

* : Concentration inclus tout type de fibres textile

** : Concentration inclus MP et autre résidus anthropogénique

*** : Concentration inclus MP et autres résidus

7.4 ANNEXE 4 : PRESENTATION DES TECHNIQUES ANALYTIQUES

7.4.1 Microscopie

7.4.1.1 Microscopie optique

Un microscope est un ensemble de lentilles permettant d'obtenir une image agrandie d'un objet. Il est composé de 2 parties : l'objectif forme une image intermédiaire agrandie (s'il est placé à la distance adéquate) de l'objet et l'oculaire permet d'augmenter encore la taille de l'image et à l'œil de voir l'objet "à l'infini" c'est-à-dire sans effort d'accommodation.

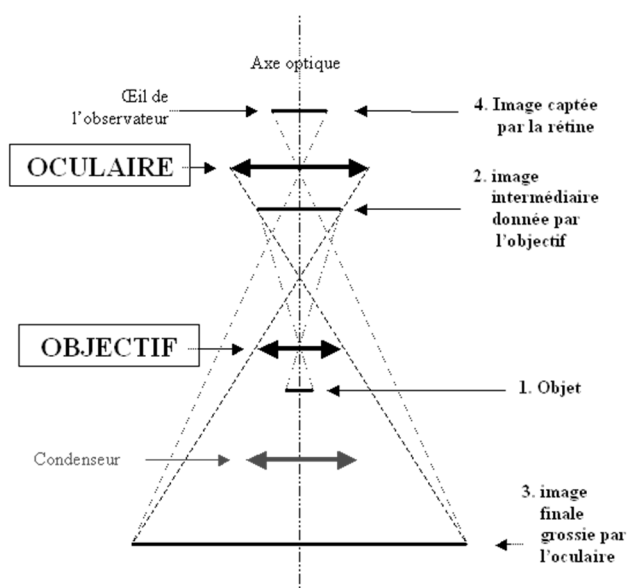


Figure 81 : Principe de la microscopie optique.



Figure 82 : Microscope BK300 (Realux).

7.4.1.2 Microscopie à lumière polarisée

L'utilisation de la microscopie à lumière polarisée permet d'améliorer le contraste de l'image de certains matériaux dits biréfringents. Dans ces matériaux la lumière circule différemment selon sa direction de polarisation. Deux filtres polarisants sont placés entre la source lumineuse et l'échantillon (polariseur) et entre l'objectif et l'oculaire (analyseur). En jouant sur l'orientation de l'analyseur, on peut ne voir que certaines particules ou rendre visibles des parties normalement transparentes.

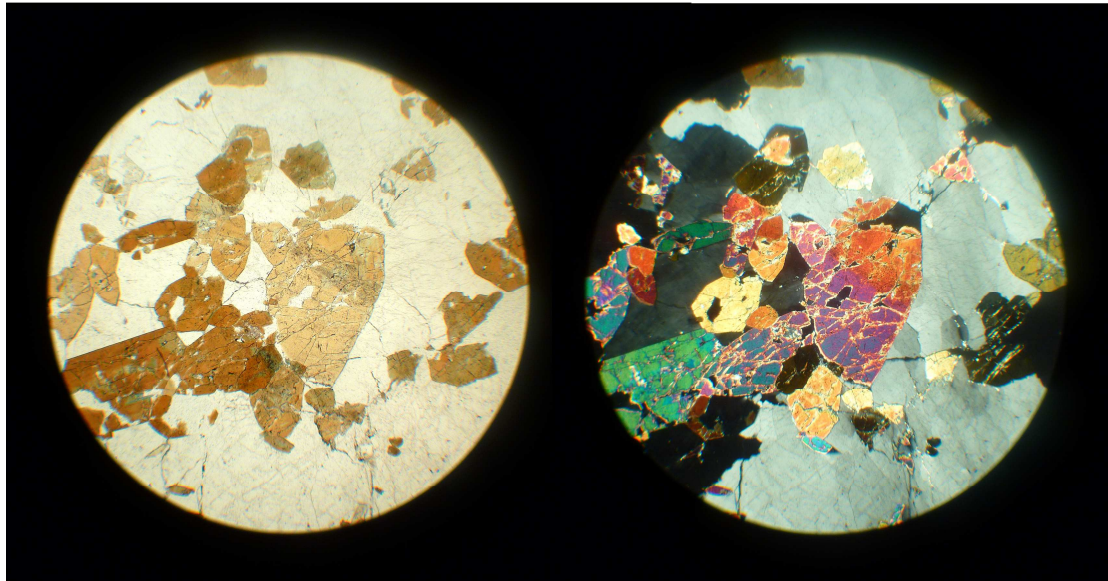


Figure 83 : Exemple d'image en lumière normale/polarisée.

7.4.1.3 Microscopie électronique à balayage

La MEB (en anglais SEM pour Scanning Electron Microscopy) utilise la capacité de certains matériaux, lorsqu'ils sont frappés par des électrons (primaires), à émettre d'autres électrons (secondaires). Un microscope est constitué de :

- Un canon à électrons. Il peut s'agir d'émission thermo-ionique (W ou LaB₆ chauffé) ou d'émission à effet de champ (application d'une forte tension entre une anode et une cathode en forme de pointe très fine).
- Des lentilles électromagnétiques (aimants produisant un champ magnétique à symétrie de révolution) qui focalisent le faisceau d'électrons et permettent d'effectuer le balayage sur l'échantillon.
- Un détecteur constitué d'un scintillateur (qui émet de la lumière quand il est frappé par les électrons secondaires réémis par l'échantillon) et d'un photomultiplicateur (qui "transforme" la lumière émise en signal électrique).



Figure 84 : MEB EVO10 (Zeiss).

Cet appareil peut être couplé avec des analyseurs élémentaires :

- Spectromètre à rayon X à énergie dispersive (couplage SEM-EDS pour Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy) : le faisceau d'électrons produits par le microscope excite les atomes de l'échantillon. Leur retour à l'état stable s'accompagne de l'émission de rayons X dont on étudie l'intensité en fonction de leur énergie.
- Spectromètre photoélectronique X (couplage SEM-XPS pour X-ray Photoelectron Spectroscopy) : l'échantillon est irradié par des rayons X monochromatiques qui affectent les électrons de cœur des atomes. Les électrons émis sont alors détectés selon leur énergie.

7.4.1.4 AFM (Atomic Force Microscopy)

La microscopie à force atomique cartographie la surface d'un échantillon grâce aux forces de répulsion qui existent entre les atomes de cette surface et ceux de la pointe très fine d'une sonde. L'AFM-IR (couplée avec la spectroscopie infrarouge) mesure la dilatation thermique due à l'absorption d'un rayonnement IR. Elle permet une caractérisation chimique à l'échelle du nanomètre. L'AFM peut aussi être couplée avec un spectromètre Raman.



Figure 85 : AFM-IR NanoIR3-s (Bruker).

7.4.2 Spectroscopies

7.4.2.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) – ATR

La spectroscopie IR permet d'obtenir des informations sur les groupes fonctionnels des molécules organiques. Les liaisons entre atomes peuvent vibrer (vibrations d'élongation ou de déformation) à des fréquences bien déterminées (selon les atomes et l'environnement de la liaison). Si elle reçoit de la lumière sur une large gamme de longueurs d'ondes du domaine infrarouge, elle absorbe de l'énergie correspondant à des valeurs de nombres d'ondes (inverse de la longueur d'onde en cm^{-1}) spécifiques.

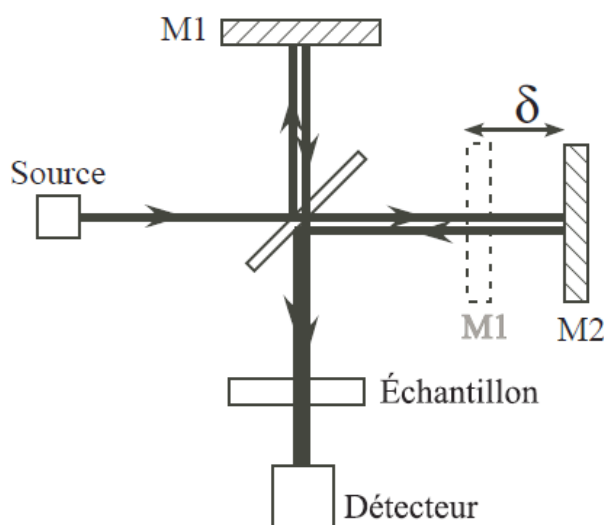


Figure 86 : Interféromètre de Michelson (M1 miroir fixe, M2 mobile).

Dans un spectroscope à transformée de Fourier, la lumière issue de la source (par exemple un laser He-Ne) passe par un interféromètre de Michelson afin d'obtenir un interférogramme (intensité du signal reçu par le détecteur en fonction de la différence de marche d dans l'exemple suivant).

Un logiciel effectue la transformée de Fourier de l'interférogramme. C'est une opération mathématique qui permet d'obtenir le spectre de transmittance de l'échantillon en fonction du nombre d'onde :

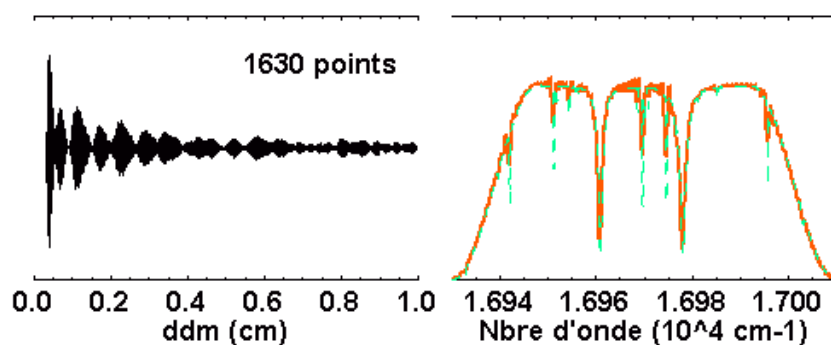


Figure 87 : Exemple de transformée de Fourier d'un signal.

A partir du spectre, on peut identifier des groupes fonctionnels grâce à des tables. Cependant les logiciels intègrent des bibliothèques de spectres et sont capables d'identifier automatiquement des composés.

L'ATR (Réflexion Totale Atténuée) consiste à faire passer la lumière IR à travers un cristal (diamant, ZnSe, germanium) et à la faire interagir avec l'échantillon pressé contre ce cristal. Cette technique donne des résultats similaires aux méthodes usuelles (même si les spectres peuvent présenter des différences) tout en demandant une préparation plus simple de l'échantillon (pas de pastillage par exemple).

Le couplage avec un microscope permet d'obtenir le spectre IR en des points précis de l'échantillon et de cartographier celui-ci. On parle de cartographie FT-IR.



Figure 88 : ATR FTIR Nicolet iS50 de Thermo Scientific.



Figure 89 : Microscope FTIR Hyperion3000 de Bruker.

Imagerie FTIR : les détecteurs FPA associés à la micro-FTIR permettent de mesurer plus de 10000 spectres en couvrant une zone d'échantillonnage de 340x340 μm par exemple et cela de façon automatisée. Tout un filtre peut ainsi être analysé zone après zone. La résolution spatiale est plus élevée par rapport à la cartographie.

7.4.2.2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une spectroscopie de diffusion. Lorsqu'une lumière monochromatique (émise par un laser) frappe l'échantillon, certains photons gagnent ou perdent de l'énergie, ce qui induit un décalage de fréquence. Ce phénomène est caractéristique de chaque liaison chimique indépendamment de la longueur d'onde incidente.

Cette technique présente des avantages sur la spectroscopie infrarouge : elle n'est pas impactée par l'eau (ou peu) et les transitions étant moins nombreuses, la signature chimique de l'échantillon est plus claire. Cependant il s'agit d'un phénomène inefficace (seulement 1 photon Raman sur 10 millions) et gêné par l'auto-fluorescence des matériaux. Ce dernier problème peut être résolu par l'utilisation d'une source proche de l'infrarouge (785 nm). Les spectroscopes utilisent d'ailleurs plusieurs sources différentes.

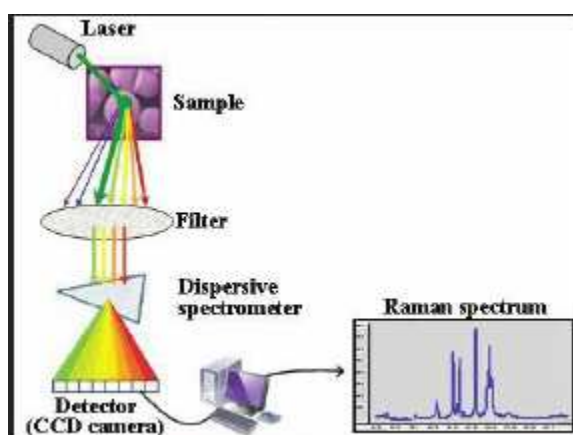


Figure 90 : Schéma d'un spectroscope Raman.

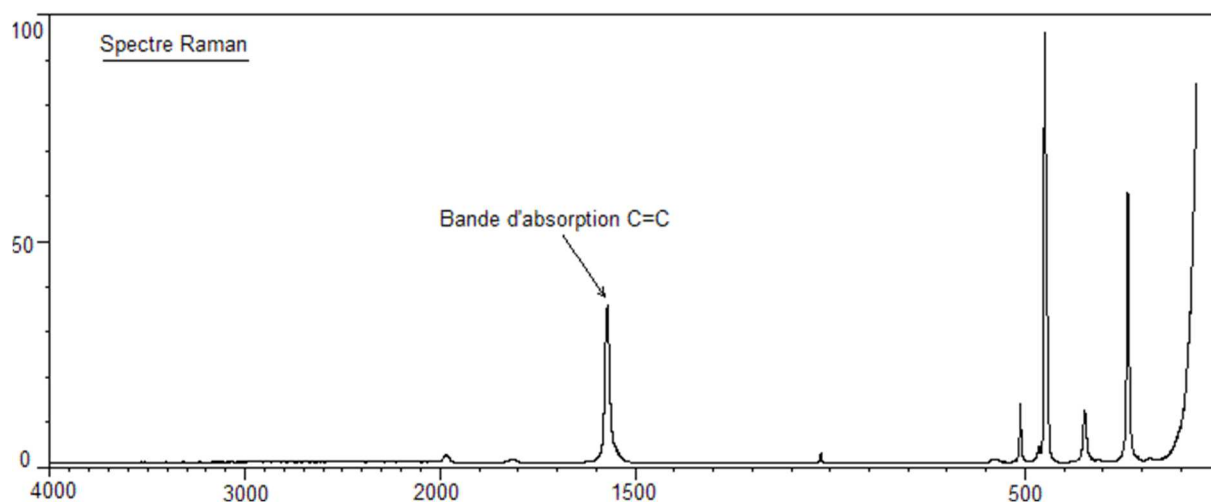


Figure 91 : Exemple du spectre du tétrachloroéthène, ici on note la présence d'un pic C=C absent en infrarouge.



Figure 92 : Microscope Raman μ Raman HR d'Enlitech.

Certains inconvénients de cette technique (fluorescence, faible sensibilité) disparaissent quand l'échantillon est adsorbé sur des nanostructures métalliques. On parle alors de diffusion Raman exaltée de surface (SERS de l'anglais Surface Enhanced Raman Scattering).

Comme pour la FT-IR, la spectroscopie Raman permet soit de cartographier l'échantillon sur une partie du filtre soit d'obtenir une image du filtre selon un maillage par zone grâce à une automatisation (imagerie Raman).

7.4.2.3 Spectroscopie de fluorescence

La fluorescence est la capacité de certaines molécules d'absorber un rayonnement lumineux incident et de restituer l'énergie absorbée sous forme de lumière (de longueur d'onde supérieure). L'intensité de fluorescence est proportionnelle à la concentration de la molécule étudiée. Dans un fluorimètre, les molécules sont excitées par une source (Laser, photodiodes, lampes à mercure, au xénon), le rayonnement de fluorescence est mesuré généralement à 90° du rayonnement incident.



Figure 93 : Cary Eclipse (Agilent).

7.4.2.4 Imagerie hyperspectrale

L'imagerie hyperspectrale est une technologie qui permet de représenter une image suivant un grand nombre de bandes spectrales (> 100), étroites (< 10 nm) et contiguës. Chaque pixel de l'image contient un spectre particulier. Cette technique fournit donc une quantité importante d'informations. Elle permet de déterminer la nature chimique et les propriétés physiques (rugosité, granulométrie...) d'une surface.

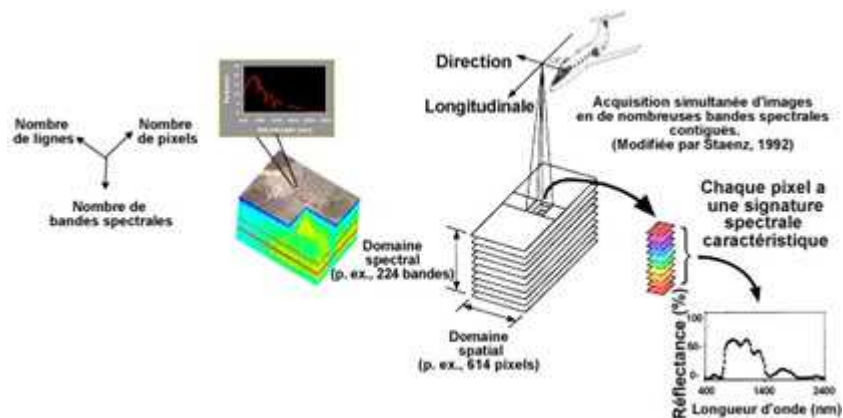


Figure 94 : Principe de l'imagerie hyperspectrale.

7.4.3 Analyses thermiques

7.4.3.1 ATG et DSC

L'analyse consiste à caractériser le comportement d'un échantillon lorsqu'on le soumet, sous une atmosphère contrôlée, à un programme de température précis. Celle-ci est mesurée grâce à des thermocouples.

La DSC (pour Differential Scanning Calorimetry) mesure les différences d'échanges de chaleur entre l'échantillon et une référence (par exemple l'alumine). Elle permet de déterminer les températures de transition de phase (changements d'état, transition vitreuse...) ainsi que les enthalpies associées.

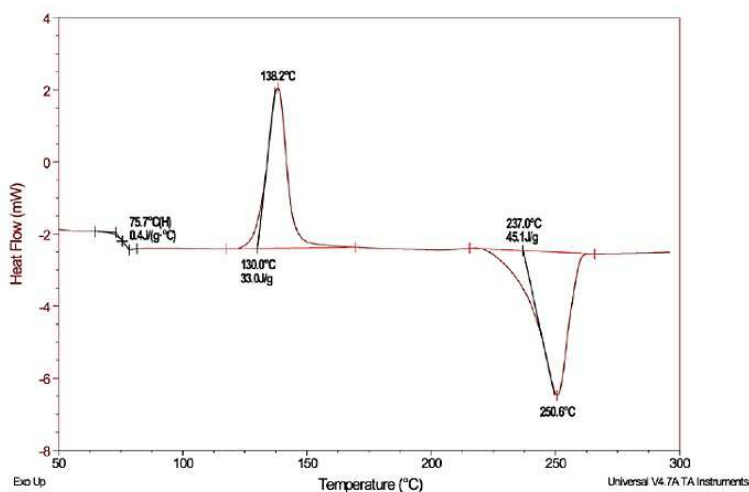


Figure 95 : Exemple de thermogramme DSC.

L'ATG (Analyse Thermo Gravimétrique) mesure la variation de masse de l'échantillon grâce à une micro-balance. La mesure peut être effectuée en fonction de la température ou du temps à température constante (cinétique). Le thermogramme obtenu peut présenter des pertes (décomposition, évaporation, réduction, désorption, sublimation) ou des gains (oxydation, absorption) de masse.

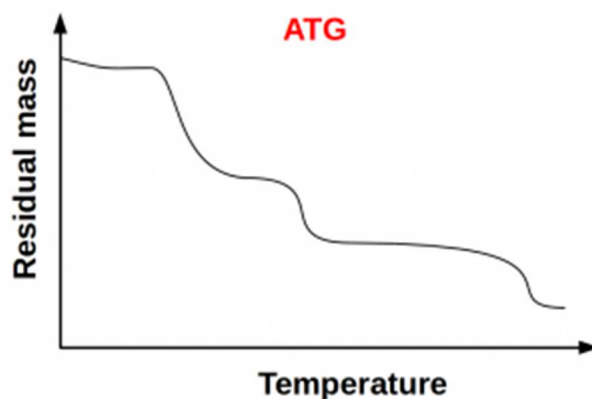


Figure 96 : Allure d'une courbe ATG.



Figure 97 : ATG DSC Jupiter STA449F1 de Netzsch.

7.4.3.2 Pyrolyse-GC-MS

La pyrolyse-chromatographie gazeuse-spectrométrie de masses (Py-GC-MS) consiste à chauffer l'échantillon sous atmosphère inerte afin d'en étudier les produits de décomposition. Ces pyrolysats, volatiles, sont injectés dans une colonne de chromatographie où ils sont séparés selon leur affinité avec la phase stationnaire. La sortie de colonne est reliée à un spectromètre de masses. Les composés y subissent une ionisation (le plus souvent électronique ou chimique) qui les fragmente. Les fragments sont ensuite séparés selon la valeur de leur m/z (masse divisée par la charge).

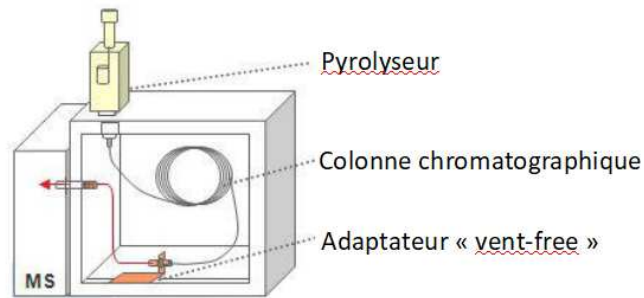


Figure 98 : Schéma du couplage Py-GC-MS.

Il existe plusieurs types d'analyses par pyrolyse :

- Single shot : l'échantillon subit une pyrolyse à une température donnée
- Multi shot : l'échantillon subit plusieurs pyrolyses successives, le plus souvent 2 : la température la plus basse (inférieure à 300°C) correspond à une désorption thermique des composés légers. La plus haute (supérieure à 500°C) correspond à la décomposition des molécules plus lourdes.
- EGA (Evolved Gas Analysis) : l'échantillon subit une pyrolyse selon un programme de température. Les pyrolysats sont injectés dans une colonne sans phase stationnaire et analysés directement par le spectromètre de masse.
- Pyrolyse réactive (chimiolyse) : un réactif est ajouté dans la nacelle de l'échantillon afin d'obtenir des pyrolysats plus faciles à séparer (par exemple ajout de TMAH – hydroxyde de tétraméthylammonium).
- Combustion : à l'aide de pièges cryogéniques, on peut étudier les produits de réaction de l'échantillon en présence d'un gaz réactif (le plus souvent de l'air).



Figure 99 : Couplage pyrolyse GCMS (Shimadzu).

7.4.3.3 Analyse CHONS associée à un traitement mathématique des données (EA-OEM)

L'analyse élémentaire (CHONS) permet de quantifier les atomes de carbone, hydrogène, azote, soufre et oxygène dans un échantillon. C, H, N et S sont analysés par combustion dans un excès d'O₂. O est analysé, à part, par pyrolyse (dans un gaz inerte). Les gaz produits sont séparés par chromatographie puis détectés par spectroscopie infrarouge ou mesure de la conductivité thermique.

En traitant les données d'analyse élémentaire par des équations (obtenues par étude de la matrice et des composés cibles), on peut retrouver la composition en polymères de l'échantillon.



Figure 100 : Analyseur CHONS Flash 2000 (Thermo Scientific).

7.4.4 Chromatographies

7.4.4.1 Chromatographie liquide d'exclusion stérique

La chromatographie d'exclusion stérique (en anglais SEC pour Size Exclusion Chromatography, nommée aussi « à perméation de gel » ou « par filtration sur gel ») sépare les constituants en solution selon leur volume hydrodynamique : les molécules plus petites sont mieux retenues et sortent donc plus tard. Cette technique est principalement utilisée pour l'analyse de polymères ou de protéines.

Dans la colonne, la phase stationnaire est un gel de polymère mésoporeux dont la nature est choisie en fonction des molécules à séparer et à analyser. Les composés sont quantifiés en sortie de colonne par un détecteur : réfractomètre, spectroscopie UV, viscosimètre, mesure de diffusion de la lumière, osmomètre. Dans le cas des polymères, on obtient des renseignements sur la distribution des tailles des macromolécules mais pas sur leur nature.



Figure 101 : SEC Viscotek (Malvern Panalytical).

7.4.4.2 HPLC-HRMS

La chromatographie liquide haute performance (HPLC) est une technique qui permet la séparation de composés en solution selon leur affinité avec d'une part l'éluant (phase mobile qui entraîne l'échantillon) et d'autre part la phase stationnaire (qui remplit la colonne).

La spectrométrie de masses peut être utilisée pour analyser les composés en sortie de colonne. L'échantillon est d'abord volatilisé, puis les molécules sont ionisées / fragmentées (plusieurs méthodes existent comme l'APCI – ionisation chimique à pression atmosphérique – le MALDI – ionisation par Laser – ou l'électrospray). Les fragments sont alors séparés selon le rapport m/z (masse sur charge). Le spectre de masses obtenu est caractéristique de chaque molécule. Les appareils HRMS (spectrométrie de masses de haute résolution) parviennent à mieux séparer les valeurs de m/z proches.



Figure 102 : XEVO G2-XS QTOF.

7.4.5 Caractérisation de particules

Sont regroupées ici toutes les techniques qui permettent de dénombrer les particules et de les trier selon leurs caractéristiques physiques (taille par exemple).

7.4.5.1 DLS et NTA

La diffusion dynamique de la lumière (DLS pour Dynamic Light Scattering) enregistre la diffusion de la lumière d'un LASER par des particules en suspension. Le mouvement Brownien, dû à l'agitation thermique, crée des interférences qui permettent de mesurer le rayon hydrodynamique des particules (rayon d'une sphère équivalente) et d'obtenir des indices sur la distribution de leurs tailles.

L'analyse par suivi de nanoparticules (NTA pour Nanoparticles Tracking Analysis) filme le mouvement des particules à travers un microscope afin d'obtenir les mêmes informations.



Figure 103 : DLS - Litesizer 500 (Anton-Paar).



Figure 104 : NTA - NanoSight NS300 (Malvern Panalytical).

7.4.5.2 Fractionnement d'écoulement de champ par écoulement asymétrique

L'AF4 (pour Asymmetric Flow Field Flow Fractionation) permet de caractériser des nanoparticules.

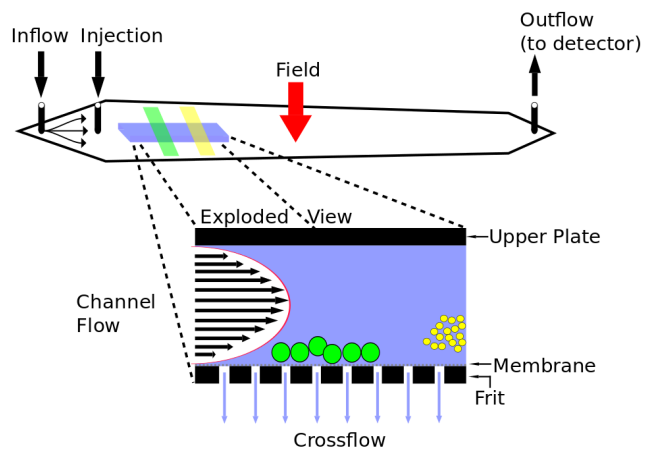


Figure 105 : Principe de fonctionnement de l'AF4.

Le mélange de particules circule dans un canal de faible épaisseur et est soumis à 2 flux de circulation : un flux axial dû à la circulation dans le tube et un flux transversal dû au passage du liquide à travers une membrane située sur les parois du canal. Les particules s'accumulent plus ou moins rapidement sur la paroi et sont séparées en sortie du canal selon leurs caractéristiques (taille

par exemple). Elles y sont détectées grâce à différentes techniques (UV-visible, indice de réfraction, fluorescence).

7.4.5.3 Électrophorèse Laser Doppler

Cette technique permet de mesurer le potentiel Zêta (différence de potentiel entre la surface de la particule et le potentiel neutre). Sous l'effet d'un champ électrique, les particules en suspension se déplacent. Elles sont éclairées par un Laser, la fréquence de la lumière diffusée dépend de la vitesse de déplacement (effet Doppler).



Figure 106 : Zetasizer Nano Z (Malvern Panalytical).

7.4.6 Sources

Microscope optique:

https://www.afl-lichenologie.fr/Afl/Microscopie/Microscope_descript_01.htm

Interféromètre de Michelson :

Mathurin, Jeremie. (2019). Nanospectroscopie infrarouge avancée : développements instrumentaux et applications.

Transformée de Fourier :

https://media4.obspm.fr/public/ressources_lu/pages_fourier/impression.html

Schéma d'un spectromètre Raman :

<https://www.americanpharmaceuticalreview.com/Featured-Articles/116920-Raman-Spectroscopy-to-Analyze-Intact-Pharmaceutical-Tablets-Factors-Influencing-MVPM-based-PAT-Methods/>

Spectre Raman du tétrachloroéthène :

<https://tice.ac-montpellier.fr/ABCDORGA/Famille/RAMAN.htm>

Courbe DSC :

<https://eag.com/fr/resources/whitepapers/characterization-of-polymers-using-differential-scanning-calorimetry-dsc/>

Courbe ATG :

<https://calnesis.com/atg-analyse-thermogravimetrique/>

Principe de l'AF4 :

https://en.wikipedia.org/wiki/Asymmetric_flow_field_flow_fractionation#/media/File:AFFF_channel.svg

Imagerie hyperspectrale :

https://www.sfpt.fr/hyperspectral/wp-content/uploads/2013/10/principe_hyperspectral_fig1.jpg

8 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Aatmeeyata, D.S. Kaul, et Mukesh Sharma. 2009. « Traffic Generated Non-Exhaust Particulate Emissions from Concrete Pavement: A Mass and Particle Size Study for Two-Wheelers and Small Cars ». *Atmospheric Environment* 43 (35): 5691 - 97. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.07.032>.
- ADEME. 2015. « Textiles d'habillement, linge de maison et chaussures des ménages - Données 2014 - Collection Repères ». ADEME.
- . 2017. « Pneumatiques - Rapport Annuel de l'Observatoire des Pneus Usagés – Données 2017 ». ADEME. www.ademe.fr/mediatheque.
- . 2018a. *MATIÈRES FERTILISANTES ORGANIQUES : GESTION ET ÉPANDAGE*. ADEME Editions.
- . 2018b. « Pneumatiques - Les chiffres-clés 2018 ». ADEME.
- Alimi, Olubukola S., Jeffrey Farner Budarz, Laura M. Hernandez, et Nathalie Tufenkji. 2018. « Microplastics and Nanoplastics in Aquatic Environments: Aggregation, Deposition, and Enhanced Contaminant Transport ». *Environmental Science & Technology* 52 (4): 1704-24. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05559>.
- Alimi, Olubukola S., Jeffrey Farner Budarz, Laura M. Hernandez, et Nathalie Tufenkji. 2018. « Microplastics and Nanoplastics in Aquatic Environments: Aggregation, Deposition, and Enhanced Contaminant Transport ». *Environmental Science & Technology* 52 (4): 1704-24. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05559>.
- Allen, Steve, Deonie Allen, Vernon R. Phoenix, Gaël Le Roux, Pilar Durántez Jiménez, Anaëlle Simonneau, Stéphane Binet, et Didier Galop. 2019. « Atmospheric Transport and Deposition of Microplastics in a Remote Mountain Catchment ». *Nature Geoscience* 12 (5): 339-44. <https://doi.org/10.1038/s41561-019-0335-5>.
- Andrady, A, J.E Pegram, et N.D. Searle. 1996. « Wavelength Sensitivity of Enhanced Photodegradable Polyethylenes, ECO, and LDPE/MX ». *Journal of Applied Polymer Science* 62 (9): 1457-63.
- Andrady, Anthony L. 2011. « Microplastics in the Marine Environment ». *Marine Pollution Bulletin* 62 (8): 1596-1605. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.030>.
- Andrady, Anthony L., et Mike A. Neal. 2009. « Applications and Societal Benefits of Plastics ». *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 364 (1526): 1977-84. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0304>.
- Andrady, J.L. 2011. « Microplastics in the Marine Environment ». *Marine Pollution Bulletin* 62 (8): 1596-1605. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.030>.
- Araujo, Catarina F., Mariela M. Nolasco, Antonio M. P. Ribeiro, et Paulo J. A. Ribeiro-Claro. 2018. « Identification of Microplastics Using Raman Spectroscopy: Latest Developments and Future Prospects ». *Water Research* 142 (octobre): 426 - 40. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.05.060>.
- Barbosa, Fernando, Joseph A. Adeyemi, Mariana Zuccherato Bocato, Ahmed Comas, et Andres Campiglia. 2020. « A Critical Viewpoint on Current Issues, Limitations, and Future Research Needs on Micro- and Nanoplastic Studies: From the Detection to the Toxicological Assessment. » *Environmental Research* 182 (mars): 109089. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.109089>.
- Barnes, David K. A., Francois Galgani, Richard C. Thompson, et Morton Barlaz. 2009. « Accumulation and Fragmentation of Plastic Debris in Global Environments ». *Philosophical Transactions: Biological Sciences* 364 (1526,): 1985-98.

- Bátori, Veronika, Dan Åkesson, Akram Zamani, Mohammad J. Taherzadeh, et Ilona Sárvári Horváth. 2018. « Anaerobic Degradation of Bioplastics: A Review ». *Waste Management* 80 (octobre): 406-13. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.09.040>.
- Bessa, Filipa, João Frias, Tanja Knögel, Amy Lusher, Jose Andrade, Joana C. Antunes, Paula Sobral, et al. 2019. « Harmonized Protocol for Monitoring Microplastics in Biota ». JPI - Ocean - Baseman <http://www.jpi-oceans.eu/baseman/main-page>. <http://rgdoi.net/10.13140/RG.2.2.28588.72321/1>.
- Bhattacharjee, Sourav. 2016. « DLS and Zeta Potential – What They Are and What They Are Not? » *Journal of Controlled Release* 235 (août): 337 - 51. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.06.017>.
- Bianchini, Augusto, Luca Bonfiglioli, Marco Pellegrini, et Cesare Sacconi. 2016. « Sewage sludge management in Europe: a critical analysis of data quality ». *International Journal of Environment and Waste Management* 18 (3): 226 - 38. <https://doi.org/10.1504/IJEW.2016.080795>.
- Blair, Reina M., Susan Waldron, et Caroline Gauchotte-Lindsay. 2019. « Average daily flow of microplastics through a tertiary wastewater treatment plant over a ten-month period ». *Water Research* 163: 114909. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.114909>.
- Blair, Reina M., Susan Waldron, Vernon Phoenix, et Caroline Gauchotte-Lindsay. 2017a. « Micro- and Nanoplastic Pollution of Freshwater and Wastewater Treatment Systems ». *Springer Science Reviews* 5 (1-2): 19-30. <https://doi.org/10.1007/s40362-017-0044-7>.
- . 2017b. « Micro- and Nanoplastic Pollution of Freshwater and Wastewater Treatment Systems ». *Springer Science Reviews* 5 (1): 19-30. <https://doi.org/10.1007/s40362-017-0044-7>.
- Blair, Reina M., Susan Waldron, Vernon R. Phoenix, et Caroline Gauchotte-Lindsay. 2019. « Microscopy and Elemental Analysis Characterisation of Microplastics in Sediment of a Freshwater Urban River in Scotland, UK ». *Environmental Science and Pollution Research* 26 (12): 12491-504. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04678-1>.
- Bläsing, Melanie, et Wulf Amelung. 2018. « Plastics in Soil: Analytical Methods and Possible Sources ». *Science of The Total Environment* 612 (janvier): 422 - 35. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.086>.
- Bollmann, Ulla E., Marta Simon, Jes Vollertsen, et Kai Bester. 2019a. « Assessment of Input of Organic Micropollutants and Microplastics into the Baltic Sea by Urban Waters ». *Marine Pollution Bulletin* 148 (novembre): 149-55. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.07.014>.
- . 2019b. « Assessment of Input of Organic Micropollutants and Microplastics into the Baltic Sea by Urban Waters ». *Marine Pollution Bulletin* 148 (novembre): 149 - 55. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.07.014>.
- Bolto, Brian, et Zongli Xie. 2019. « The Use of Polymers in the Flotation Treatment of Wastewater ». *Processes* 7 (6): 374. <https://doi.org/10.3390/pr7060374>.
- Boucher, J., et D. Friot. 2017. « Primary Microplastics in the Oceans: A Global Evaluation of Sources ». IUCN International Union for Conservation of Nature. <https://doi.org/10.2305/IUCN.CH.2017.01.en>.
- Bouwmeester, Hans, Peter C. H. Hollman, et Ruud J. B. Peters. 2015. « Potential Health Impact of Environmentally Released Micro- and Nanoplastics in the Human Food Production Chain: Experiences from Nanotoxicology ». *Environmental Science & Technology* 49 (15): 8932-47. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b01090>.

- Browne, Mark Anthony, Phillip Crump, Stewart J. Niven, Emma Teuten, Andrew Tonkin, Tamara Galloway, et Richard Thompson. 2011a. « Accumulation of Microplastic on Shorelines Worldwide: Sources and Sinks ». *Environmental Science & Technology* 45 (21): 9175-79. <https://doi.org/10.1021/es201811s>.
- . 2011b. « Accumulation of Microplastic on Shorelines Worldwide: Sources and Sinks ». *Environmental Science & Technology* 45 (21): 9175-79. <https://doi.org/10.1021/es201811s>.
- . 2011c. « Accumulation of Microplastic on Shorelines Worldwide: Sources and Sinks ». *Environmental Science & Technology* 45 (21): 9175-79. <https://doi.org/10.1021/es201811s>.
- Buchanan, J.B. 1971. « Pollution by Synthetic Fibres ». *Marine Pollution Bulletin* 2 (2): 23. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(71\)90136-6](https://doi.org/10.1016/0025-326X(71)90136-6).
- Burns, Emily E., et Alistair B.A. Boxall. 2018. « Microplastics in the aquatic environment: Evidence for or against adverse impacts and major knowledge gaps ». *Environmental Toxicology and Chemistry* 37 (11): 2776-96. <https://doi.org/10.1002/etc.4268>.
- Cabernard, Livia, Lisa Roscher, Claudia Lorenz, Gunnar Gerds, et Sebastian Primpke. 2018. « Comparison of Raman and Fourier Transform Infrared Spectroscopy for the Quantification of Microplastics in the Aquatic Environment ». *Environmental Science & Technology* 52 (22): 13279-88. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b03438>.
- Cai, Liqi, Jundong Wang, Jinping Peng, Zhi Tan, Zhiwei Zhan, Xiangling Tan, et Qiuqiang Chen. 2017. « Characteristic of Microplastics in the Atmospheric Fallout from Dongguan City, China: Preliminary Research and First Evidence ». *Environmental Science and Pollution Research* 24 (32): 24928-35. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0116-x>.
- Cappitelli, Francesca, Pamela Principi, et Claudia Sorlini. 2006. « Biodeterioration of modern materials in contemporary collections: can biotechnology help? » *Trends in biotechnology* 24 (8): 350-54.
- Carney Almroth, Bethanie M., Linn Åström, Sofia Roslund, Hanna Petersson, Mats Johansson, et Nils-Krister Persson. 2018. « Quantifying Shedding of Synthetic Fibers from Textiles; a Source of Microplastics Released into the Environment ». *Environmental Science and Pollution Research* 25 (2): 1191-99. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0528-7>.
- Carolina Dioses-Salinas, Diana, Carlos Ivan Pizarro-Ortega, et Gabriel Enrique De-la-Torre. 2020. « A Methodological Approach of the Current Literature on Microplastic Contamination in Terrestrial Environments: Current Knowledge and Baseline Considerations ». *Science of the Total Environment* 730 (août): 139164. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139164>.
- Carpenter, E. J., Anderson, S. J., Harvey, G. R., Miklas, H. P., & Peck, B. B. 1972. « Polystyrene Spherules in Coastal Waters. » *Science* 178 (4062): 749 - 50. <https://doi.org/10.1126/science.178.4062.749>.
- Carr, S.A., J. Liu, et A.G. Tesoro. 2016. « Transport and Fate of Microplastic Particles in Wastewater Treatment Plants ». *Water Research* 91 (mars): 174 - 82. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.002>.
- Carr, Steve A., Jin Liu, et Arnold G. Tesoro. 2016a. « Transport and Fate of Microplastic Particles in Wastewater Treatment Plants ». *Water Research* 91 (mars): 174 - 82. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.002>.
- . 2016b. « Transport and Fate of Microplastic Particles in Wastewater Treatment Plants ». *Water Research* 91 (mars): 174-82. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.002>.
- Cauwenberghe, Lisbeth [Van, Ann Vanreusel, Jan Mees, et Colin R. Janssen. 2013. « Microplastic pollution in deep-sea sediments ». *Environmental Pollution* 182: 495 - 99. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.08.013>.

- Celina, Mathew C. 2013. « Review of Polymer Oxidation and Its Relationship with Materials Performance and Lifetime Prediction ». *Polymer Degradation and Stability* 98 (12): 2419-29. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.06.024>.
- Cesa, F.S., A. Turra, et J. Baruque-Ramos. 2017. « Synthetic Fibers as Microplastics in the Marine Environment: A Review from Textile Perspective with a Focus on Domestic Washings ». *Science of The Total Environment* 598: 1116 - 29. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.172>.
- Chae, Yooeun, et Youn-Joo An. 2018. « Current Research Trends on Plastic Pollution and Ecological Impacts on the Soil Ecosystem: A Review ». *Environmental Pollution* 240 (septembre): 387-95. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.05.008>.
- Chamas, Ali, Hyunjin Moon, Jiajia Zheng, Yang Qiu, Tarnuma Tabassum, Jun Hee Jang, Mahdi Abu-Omar, Susannah L. Scott, et Sangwon Suh. 2020. « Degradation Rates of Plastics in the Environment ». *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 8 (9): 3494 - 3511. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06635>.
- Chanda, Manas. 2017. *Plastics technology handbook*. CRC press.
- Chang, Michelle. 2015. « Reducing Microplastics from Facial Exfoliating Cleansers in Wastewater through Treatment versus Consumer Product Decisions ». *Marine Pollution Bulletin* 101 (1): 330-33. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.10.074>.
- Chen, Wei, Zhen-Yu Ouyang, Chen Qian, et Han-Qing Yu. 2018. « Induced Structural Changes of Humic Acid by Exposure of Polystyrene Microplastics: A Spectroscopic Insight ». *Environmental Pollution* 233 (février): 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.10.027>.
- Cheung, Pui Kwan, et Lincoln Fok. 2017. « Characterisation of Plastic Microbeads in Facial Scrubs and Their Estimated Emissions in Mainland China ». *Water Research* 122 (octobre): 53-61. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.05.053>.
- Cheung, Pui Kwan, Lincoln Fok, Pui Lam Hung, et Lewis T. O. Cheung. 2018a. « Spatio-Temporal Comparison of Neustonic Microplastic Density in Hong Kong Waters under the Influence of the Pearl River Estuary ». *Science of the Total Environment* 628-629 (juillet): 731-39. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.338>.
- Cheung, Pui Kwan, Lincoln Fok, Pui Lam Hung, et Lewis T.O. Cheung. 2018b. « Spatio-Temporal Comparison of Neustonic Microplastic Density in Hong Kong Waters under the Influence of the Pearl River Estuary ». *Science of The Total Environment* 628-629 (juillet): 731-39. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.338>.
- Chomon, P. 2008. « Emballages plastiques - Polymères utilisés ». *Techniques de l'Ingénieur*, 26.
- Chua, Evan M., Jeff Shimeta, Dayanthi Nuggeoda, Paul D. Morrison, et Bradley O. Clarke. 2014. « Assimilation of Polybrominated Diphenyl Ethers from Microplastics by the Marine Amphipod, *Allorchestes Compressa* ». *Environmental Science & Technology* 48 (14): 8127-34. <https://doi.org/10.1021/es405717z>.
- Chubarenko, I., A. Bagaev, M. Zobkov, et E. Esiukova. 2016. « On Some Physical and Dynamical Properties of Microplastic Particles in Marine Environment ». *Marine Pollution Bulletin* 108 (1-2): 105-12. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.04.048>.
- CIEL. 2018. « Fueling Plastics -How Fracked Gas, Cheap Oil, and Unburnable Coal are Driving the Plastics Boom ». CIEL - Center for International Environmental Law. www.ciel.org.
- Claessens, Michiel, Steven De Meester, Lieve Van Landuyt, Karen De Clerck, et Colin R. Janssen. 2011. « Occurrence and Distribution of Microplastics in Marine Sediments along the Belgian Coast ». *Marine Pollution Bulletin* 62 (10): 2199 - 2204. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.06.030>.

- Claessens, Michiel, Lisbeth Van Cauwenberghe, Michiel B. Vandegehuchte, et Colin R. Janssen. 2013. « New Techniques for the Detection of Microplastics in Sediments and Field Collected Organisms ». *Marine Pollution Bulletin* 70 (1 - 2): 227 - 33. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.03.009>.
- Clark, James R, Matthew Cole, Penelope K Lindeque, Elaine Fileman, Jeremy Blackford, Ceri Lewis, Timothy M Lenton, et Tamara S Galloway. 2016. « Marine microplastic debris: a targeted plan for understanding and quantifying interactions with marine life ». *Frontiers in Ecology and the Environment* 14 (6): 317-24. <https://doi.org/10.1002/fee.1297>.
- Cole, Matthew, Penelope K. Lindeque, Elaine Fileman, James Clark, Ceri Lewis, Claudia Halsband, et Tamara S. Galloway. 2016. « Microplastics Alter the Properties and Sinking Rates of Zooplankton Faecal Pellets ». *Environmental Science & Technology* 50 (6): 3239 - 46. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05905>.
- Cole, Matthew, Pennie Lindeque, Claudia Halsband, et Tamara S. Galloway. 2011. « Microplastics as Contaminants in the Marine Environment: A Review ». *Marine Pollution Bulletin* 62 (12): 2588-97. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.09.025>.
- Cole, Matthew, Hannah Webb, Pennie K. Lindeque, Elaine S. Fileman, Claudia Halsband, et Tamara S. Galloway. 2014. « Isolation of Microplastics in Biota-Rich Seawater Samples and Marine Organisms ». *Scientific Reports* 4 (mars): 4528. <https://doi.org/10.1038/srep04528>.
- . 2015. « Isolation of Microplastics in Biota-Rich Seawater Samples and Marine Organisms ». *Scientific Reports* 4 (1): 4528. <https://doi.org/10.1038/srep04528>.
- Conley, Kenda, Allan Clum, Jistine Deepe, Haven Lane, et Barbara Beckingham. 2019. « Wastewater treatment plants as a source of microplastics to an urban estuary: Removal efficiencies and loading per capita over one year ». *Water Research X* 3: 100030. <https://doi.org/10.1016/j.wroa.2019.100030>.
- Cooper, David A, et Patricia L Corcoran. 2010a. « Effects of Mechanical and Chemical Processes on the Degradation of Plastic Beach Debris on the Island of Kauai, Hawaii ». *Marine Pollution Bulletin* 60 (5): 650-54. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.12.026>.
- . 2010b. « Effects of Mechanical and Chemical Processes on the Degradation of Plastic Beach Debris on the Island of Kauai, Hawaii ». *Marine Pollution Bulletin* 60 (5): 650 - 54. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.12.026>.
- Corradini, Fabio, Pablo Meza, Raúl Eguiluz, Francisco Casado, Esperanza Huerta-Lwanga, et Violette Geissen. 2019. « Evidence of Microplastic Accumulation in Agricultural Soils from Sewage Sludge Disposal ». *Science of The Total Environment* 671 (juin): 411 - 20. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.368>.
- Correia, Manuel, et Katrin Loeschner. 2018. « Detection of Nanoplastics in Food by Asymmetric Flow Field-Flow Fractionation Coupled to Multi-Angle Light Scattering: Possibilities, Challenges and Analytical Limitations ». *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 410 (22): 5603 - 15. <https://doi.org/10.1007/s00216-018-0919-8>.
- Costa, João Pinto da. 2018. « Micro- and Nanoplastics in the Environment: Research and Policymaking ». *Current Opinion in Environmental Science & Health* 1 (février): 12-16. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2017.11.002>.
- Costa, Monica F., Juliana A. Ivar do Sul, Jacqueline S. Silva-Cavalcanti, Maria Christina B. Araújo, Ângela Spengler, et Paula S. Tourinho. 2010. « On the Importance of Size of Plastic Fragments and Pellets on the Strandline: A Snapshot of a Brazilian Beach ». *Environmental Monitoring and Assessment* 168 (1-4): 299-304. <https://doi.org/10.1007/s10661-009-1113-4>.

- Council, E. 2000. « Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy ». *OJ L* 327: 1-73.
- Crichton, Ellika M., Marie Noel, Esther A. Gies, et Peter S. Ross. 2017. « A Novel, Density-Independent and FTIR-Compatible Approach for the Rapid Extraction of Microplastics from Aquatic Sediments ». *Analytical Methods* 9 (9): 1419-28. <https://doi.org/10.1039/c6ay02733d>.
- Cruz-Pinto, J. J. C., M. E. S. Carvalho, et J. F. A. Ferreira. 1994. « The Kinetics and Mechanism of Polyethylene Photo-Oxidation ». *Angewandte Makromolekulare Chemie* 216 (1): 113-33. <https://doi.org/10.1002/apmc.1994.052160108>.
- Dahl, Andreas, Arash Gharibi, Erik Swietlicki, Anders Gudmundsson, Mats Bohgard, Anders Ljungman, Göran Blomqvist, et Mats Gustafsson. 2006. « Traffic-Generated Emissions of Ultrafine Particles from Pavement-Tire Interface ». *Atmospheric Environment* 40 (7): 1314 - 23. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.10.029>.
- De Falco, Francesca, Emilia Di Pace, Mariacristina Cocca, et Maurizio Avella. 2019. « The Contribution of Washing Processes of Synthetic Clothes to Microplastic Pollution ». *Scientific Reports* 9 (1): 6633. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-43023-x>.
- De Falco, Francesca, Maria Pia Gullo, Gennaro Gentile, Emilia Di Pace, Mariacristina Cocca, Laura Gelabert, Marolda Brouta-Agnésa, et al. 2018a. « Evaluation of Microplastic Release Caused by Textile Washing Processes of Synthetic Fabrics ». *Environmental Pollution* 236 (mai): 916-25. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.10.057>.
- . 2018b. « Evaluation of Microplastic Release Caused by Textile Washing Processes of Synthetic Fabrics ». *Environmental Pollution* 236 (mai): 916 - 25. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.10.057>.
- De Witte, B., L. Devriese, K. Bekaert, S. Hoffman, G. Vandermeersch, K. Cooreman, et J. Robbens. 2014. « Quality Assessment of the Blue Mussel (*Mytilus Edulis*): Comparison between Commercial and Wild Types ». *Marine Pollution Bulletin* 85 (1): 146 - 55. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.06.006>.
- Dehaut, Alexandre, Anne-Laure Cassone, Laura Frere, Ludovic Hermabessiere, Charlotte Himber, Emmanuel Rinnert, Gilles Riviere, et al. 2016. « Microplastics in Seafood: Benchmark Protocol for Their Extraction and Characterization ». *Environmental Pollution* 215 (août): 223-33. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.05.018>.
- Dekiff, Jens H., Dominique Remy, Jörg Klasmeier, et Elke Fries. 2014. « Occurrence and Spatial Distribution of Microplastics in Sediments from Norderney ». *Environmental Pollution* 186 (mars): 248-56. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.11.019>.
- Derraik, José G.B. 2002. « The Pollution of the Marine Environment by Plastic Debris: A Review ». *Marine Pollution Bulletin* 44 (9): 842-52. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(02\)00220-5](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(02)00220-5).
- Dey, Subhasish, Sk Zeeshan Ali, et Ellora Padhi. 2019. « Terminal Fall Velocity: The Legacy of Stokes from the Perspective of Fluvial Hydraulics ». *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 475 (2228): 20190277. <https://doi.org/10.1098/rspa.2019.0277>.
- Directive, Council. 1986. « Council directive on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture ». *Offic. J. Eur. Comm* 181: 0006-0012.
- Directive, E. U. W. 1991. « Council Directive of 21. May 1991 concerning urban waste water treatment (91/271/EEC) ». *J. Eur. Commun* 34: 40.

- Do, T.C.V., et H.W. Scherer. 2012. « Compost and Biogas Residues as Basic Materials for Potting Substrates ». *Plant, Soil and Environment* 58 (No. 10): 459 - 64. <https://doi.org/10.17221/445/2012-PSE>.
- Doyen, Perine, Ludovic Hermabessiere, Alexandre Dehaut, Charlotte Himber, Marion Decodts, Thiefaine Degraeve, Lena Delord, et al. 2019. « Occurrence and Identification of Microplastics in Beach Sediments from the Hauts-de-France Region ». *Environmental Science and Pollution Research* 26 (27): 28010-21. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06027-8>.
- Dranguet, P., S. Le Faucheur, C. Cosio, et V. I. Slaveykova. 2017. « Influence of chemical speciation and biofilm composition on mercury accumulation by freshwater biofilms ». *Environmental Science: Processes & Impacts* 19 (1): 38-49. <https://doi.org/10.1039/C6EM00493H>.
- Dris, Rachid. 2017. « First assesement of sources and fate of macro and micro plastics in urban hydrosystems: Case of Paris megacity ».
- Dris, Rachid, Johnny Gasperi, Vincent Rocher, Mohamed Saad, Nicolas Renault, et Bruno Tassin. 2015a. « Microplastic Contamination in an Urban Area: A Case Study in Greater Paris ». *Environmental Chemistry* 12 (5): 592. <https://doi.org/10.1071/EN14167>.
- . 2015b. « Microplastic Contamination in an Urban Area: A Case Study in Greater Paris ». *Environmental Chemistry* 12 (5): 592-99. <https://doi.org/10.1071/EN14167>.
- Dris, Rachid, Johnny Gasperi, Mohamed Saad, Cécile Mirande, et Bruno Tassin. 2016a. « Synthetic Fibers in Atmospheric Fallout: A Source of Microplastics in the Environment? » *Marine Pollution Bulletin* 104 (1-2): 290-93. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.01.006>.
- . 2016b. « Synthetic Fibers in Atmospheric Fallout: A Source of Microplastics in the Environment? » *Marine Pollution Bulletin* 104 (1 - 2): 290 - 93. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.01.006>.
- Dris, Rachid, Johnny Gasperi, et Bruno Tassin. 2018. « Sources and Fate of Microplastics in Urban Areas: A Focus on Paris Megacity ». In *Freshwater Microplastics*, édité par Martin Wagner et Scott Lambert, 58:69 - 83. Cham: Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-61615-5_4.
- Dris, Rachid, Hannes Imhof, Wilfried Sanchez, Johnny Gasperi, François Galgani, Bruno Tassin, et Christian Laforsch. 2015. « Beyond the Ocean: Contamination of Freshwater Ecosystems with (Micro-)Plastic Particles ». *Environmental Chemistry* 12 (5): 539. <https://doi.org/10.1071/EN14172>.
- Dubaish, Fatehi, et Gerd Liebezeit. 2013a. « Suspended Microplastics and Black Carbon Particles in the Jade System, Southern North Sea ». *Water, Air, & Soil Pollution* 224 (2): 1352. <https://doi.org/10.1007/s11270-012-1352-9>.
- . 2013b. « Suspended Microplastics and Black Carbon Particles in the Jade System, Southern North Sea ». *Water, Air, & Soil Pollution* 224 (2): 1352. <https://doi.org/10.1007/s11270-012-1352-9>.
- Duis, Karen, et Anja Coors. 2016a. « Microplastics in the aquatic and terrestrial environment: sources (with a specific focus on personal care products), fate and effects ». *Environmental Sciences Europe* 28 (1): 2. <https://doi.org/10.1186/s12302-015-0069-y>.
- . 2016b. « Microplastics in the Aquatic and Terrestrial Environment: Sources (with a Specific Focus on Personal Care Products), Fate and Effects ». *Environmental Sciences Europe* 28 (1): 2. <https://doi.org/10.1186/s12302-015-0069-y>.
- Dümichen, Erik, Anne-Kathrin Barthel, Ulrike Braun, Claus G. Bannick, Kathrin Brand, Martin Jekel, et Rainer Senz. 2015. « Analysis of Polyethylene Microplastics in Environmental Samples, Using

- a Thermal Decomposition Method ». *Water Research* 85 (novembre): 451 - 57. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.002>.
- Dussud, C., A.L. Meistertzheim, P. Conan, M. Pujó-Pay, M. George, P. Fabre, J. Coudane, et al. 2018. « Evidence of Niche Partitioning among Bacteria Living on Plastics, Organic Particles and Surrounding Seawaters ». *Environmental Pollution* 236 (mai): 807 - 16. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.12.027>.
- Dworzanski, J.P., et H.L.C. Meuzelaar. 2017. « Pyrolysis Mass Spectrometry, Methods ☆ ». In *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, 789 - 801. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.11686-5>.
- Dyachenko, A., J. Mitchell, et N. Arsem. 2017. « Extraction and Identification of Microplastic Particles from Secondary Wastewater Treatment Plant (WWTP) Effluent ». *Analytical Methods* 9 (9): 1412-18. <https://doi.org/10.1039/C6AY02397E>.
- ECHA. 2012. « Guide pour les monomères ». ECHA - European Chemicals Agency.
- . 2020. « Describing uses of additives in plastic material for articles and estimating related exposure Practical Guide for Industry ». ECHA - European Chemicals Agency. <https://echa.europa.eu>.
- ECO-TLC. 2018. « ECO TLC Rapport d'activité 2018 ». ECO-TLC.
- . 2020. « Tri optique et reconnaissance matières textiles - Etude TERRA. » ECO-TLC.
- Edo, Carlos, Miguel González-Pleiter, Francisco Leganés, Francisca Fernández-Piñas, et Roberto Rosal. 2020. « Fate of Microplastics in Wastewater Treatment Plants and Their Environmental Dispersion with Effluent and Sludge ». *Environmental Pollution* 259 (avril): 113837. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113837>.
- Eerkes-Medrano, Dafne, et Richard Thompson. 2018. « Chapter 4 - Occurrence, Fate, and Effect of Microplastics in Freshwater Systems ». In *Microplastic Contamination in Aquatic Environments*, édité par Eddy Y. Zeng, 95-132. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813747-5.00004-7>.
- EFSA. 2016. « Presence of Microplastics and Nanoplastics in Food, with Particular Focus on Seafood - EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM) ». *EFSA Journal* 14 (6): 30. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2016.4501>.
- Eich, Andreas, Tobias Mildener, Christian Laforsch, et Miriam Weber. 2015. « Biofilm and Diatom Succession on Polyethylene (PE) and Biodegradable Plastic Bags in Two Marine Habitats: Early Signs of Degradation in the Pelagic and Benthic Zone? » *PLOS ONE* 10 (9): e0137201. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0137201>.
- El Hadri, Hind, Julien Gigault, Benoit Maxit, Bruno Grassl, et Stéphanie Reynaud. 2020. « Nanoplastic from Mechanically Degraded Primary and Secondary Microplastics for Environmental Assessments ». *NanoImpact* 17 (janvier): 100206. <https://doi.org/10.1016/j.impact.2019.100206>.
- Elert, Anna M., Roland Becker, Erik Duemichen, Paul Eisentraut, Jana Falkenhagen, Heinz Sturm, et Ulrike Braun. 2017. « Comparison of Different Methods for MP Detection: What Can We Learn from Them, and Why Asking the Right Question before Measurements Matters? » *Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)* 231 (Pt 2): 1256 - 64. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.08.074>.
- Elizalde-Velázquez, Armando, Seenivasan Subbiah, Todd A. Anderson, Micah J. Green, Xiaofei Zhao, et Jaclyn E. Cañas-Carrell. 2020. « Sorption of Three Common Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drugs (NSAIDs) to Microplastics ». *Science of The Total Environment* 715 (mai): 136974. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136974>.

- Enders, Kristina, Robin Lenz, Colin A. Stedmon, et Torkel G. Nielsen. 2015. « Abundance, Size and Polymer Composition of Marine Microplastics ≥ 10 Mm in the Atlantic Ocean and Their Modelled Vertical Distribution ». *Marine Pollution Bulletin* 100 (1): 70 - 81. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.09.027>.
- Endo, Satoshi, Reiko Takizawa, Keiji Okuda, Hideshige Takada, Kazuhiro Chiba, Haruyuki Kanehiro, Haruo Ogi, Rei Yamashita, et Takeshi Date. 2005. « Concentration of polychlorinated biphenyls (PCBs) in beached resin pellets: Variability among individual particles and regional differences ». *Marine Pollution Bulletin* 50 (10): 1103 - 14. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2005.04.030>.
- Enfrin, Marie, Ludovic F. Dumée, et Judy Lee. 2019a. « Nano/Microplastics in Water and Wastewater Treatment Processes – Origin, Impact and Potential Solutions ». *Water Research* 161 (septembre): 621-38. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.06.049>.
- . 2019b. « Nano/Microplastics in Water and Wastewater Treatment Processes – Origin, Impact and Potential Solutions ». *Water Research* 161 (septembre): 621 - 38. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.06.049>.
- . 2019c. « Nano/Microplastics in Water and Wastewater Treatment Processes – Origin, Impact and Potential Solutions ». *Water Research* 161 (septembre): 621 - 38. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.06.049>.
- Eriksen, Marcus, Laurent C. M. Lebreton, Henry S. Carson, Martin Thiel, Charles J. Moore, Jose C. Borerro, Francois Galgani, Peter G. Ryan, et Julia Reisser. 2014a. « Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea ». Édité par Hans G. Dam. *PLoS ONE* 9 (12): e111913. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0111913>.
- . 2014b. « Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea ». Édité par Hans G. Dam. *PLoS ONE* 9 (12): e111913. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0111913>.
- Eriksen, Marcus, Max Liboiron, Tim Kiessling, Louis Charron, Abigail Alling, Laurent Lebreton, Heather Richards, et al. 2018. « Microplastic Sampling with the AVANI Trawl Compared to Two Neuston Trawls in the Bay of Bengal and South Pacific ». *Environmental Pollution* 232 (janvier): 430-39. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.09.058>.
- Eriksen, Marcus, Sherri Mason, Stiv Wilson, Carolyn Box, Ann Zellers, William Edwards, Hannah Farley, et Stephen Amato. 2013. « Microplastic Pollution in the Surface Waters of the Laurentian Great Lakes ». *Marine Pollution Bulletin* 77 (1 - 2): 177 - 82. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.10.007>.
- Essel, Roland, Linda Engel, Michael Carus, et Dr Ralph Heinrich Ahrens. 2015. « Sources of Microplastics Relevant to Marine Protection in Germany ». (UBA-FB) 002147/E. Federal Environment Agency (Germany).
- European Commission. 2018. *A European Strategy for Plastics in a Circular Economy*. <https://ec.europa.eu/environment/circular-economy/pdf/plastics-strategy.pdf>.
- European Commission - SAM, et SAPEA, Science Advice for Policy by European Academies. 2018. « Microplastic Pollution: The Policy Context - Background Paper', The Scientific Advice Mechanism Unit of the European Commission ». European Commission - SAM.
- European Commission, et AMEC Foster Wheeler. 2017. « Intentionally added microplastics in products - Final report ». European Commission (DG Environment).
- European Commission, EUNOMIA, Simon Hann, Chris Sherrington, Olly Jamieson, Molly Hickman, Peter Kershaw, Ayesha Bapasola, et George Cole. 2018. « Investigating Options for Reducing

Releases in the Aquatic Environment of Microplastics Emitted by (but Not Intentionally Added in) Products Final Report ». European Commission (DG Environment). www.eunomia.co.uk.

European Commission, EUNOMIA, Chris Sherrington, Chiarina Darrah, Simon Hann, George Cole, et Mark Corbin. 2016. « Study to Support the Development of Measures to Combat a Range of Marine Litter Sources ». European Commission (DG Environment). <https://ec.europa.eu/environment/marine/good-environmental-status/descriptor-10/pdf/MSFD%20Measures%20to%20Combat%20Marine%20Litter.pdf>.

European Commission, et SAM. 2019. « Les risques de la pollution par les microplastiques pour l'environnement et la santé ». Avis scientifique n°6. European Commission. <https://op.europa.eu/fr/publication-detail/-/publication/f235d1e3-7c4d-11e9-9f05-01aa75ed71a1>.

Fabbri, Daniele, Daniele Tartari, et Claudio Trombini. 2000. « Analysis of Poly(Vinyl Chloride) and Other Polymers in Sediments and Suspended Matter of a Coastal Lagoon by Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry ». *Analytica Chimica Acta* 413 (1): 3 - 11. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)00766-2](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)00766-2).

FAO, Amy Lusher, Peter C. H. Hollman, et Jeremy Mendoza-Hill. 2017. *Microplastics in Fisheries and Aquaculture: Status of Knowledge on Their Occurrence and Implications for Aquatic Organisms and Food Safety*. FAO Fisheries and Aquaculture Technical Paper 615. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations.

Faure, Florian, et Luis Felipe de Alencastro. 2014. « Evaluation de la pollution par les plastiques dans les eaux de surface en Suisse. » Suisse: EPFL (sous mandat de l'OFEV).

FBR BP Biorefinery & Sustainable Value Chains, FBR Sustainable Chemistry & Technology, Biobased Products, Martien van den Oever, Karin Molenveld, Maarten van der Zee, et Harriëtte Bos. 2017. « Bio-Based and Biodegradable Plastics : Facts and Figures : Focus on Food Packaging in the Netherlands ». Wageningen: Wageningen Food & Biobased Research. <https://doi.org/10.18174/408350>.

Fendall, Lisa S., et Mary A. Sewell. 2009. « Contributing to Marine Pollution by Washing Your Face: Microplastics in Facial Cleansers ». *Marine Pollution Bulletin* 58 (8): 1225 - 28. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.04.025>.

Feng, Li-Juan, Jing-Jing Wang, Shu-Chang Liu, Xiao-Dong Sun, Xian-Zheng Yuan, et Shu-Guang Wang. 2018. « Role of Extracellular Polymeric Substances in the Acute Inhibition of Activated Sludge by Polystyrene Nanoparticles ». *Environmental Pollution* 238 (juillet): 859 - 65. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.03.101>.

Filgueiras, Ana Virginia, Jesús Gago, Juan Antonio Campillo, et Víctor Manuel León. 2019. « Microplastic Distribution in Surface Sediments along the Spanish Mediterranean Continental Shelf ». *Environmental Science and Pollution Research* 26 (21): 21264-73. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05341-5>.

Fischer, Marten, et Barbara M. Scholz-Böttcher. 2017. « Simultaneous Trace Identification and Quantification of Common Types of Microplastics in Environmental Samples by Pyrolysis-Gas Chromatography–Mass Spectrometry ». *Environmental Science & Technology* 51 (9): 5052-60. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06362>.

Fletcher, Madilyn, et G. I. Loeb. 1979. « Influence of Substratum Characteristics on the Attachment of a Marine Pseudomonad to Solid Surfaces ». *Applied and Environmental Microbiology* 37 (1): 67.

- Fok, Lincoln, Theresa Wing Ling Lam, Heng-Xiang Li, et Xiang-Rong Xu. 2020. « A Meta-Analysis of Methodologies Adopted by Microplastic Studies in China ». *Science of the Total Environment* 718 (mai): 135371. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135371>.
- Folkö, Amanda. 2015. « Quantification and characterization of fibers emitted from common synthetic materials during washing ». Käppala - Sweden.
- Fotopoulou, Kalliopi N., et Hrisi K. Karapanagioti. 2012. « Surface Properties of Beached Plastic Pellets ». *Marine Environmental Research* 81 (octobre): 70 - 77. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2012.08.010>.
- Frias, João P. G. L., Elena Pagter, Roisin Nash, Ian O'Connor, Olga Carretero, Ana Filgueiras, Lucia Viñas, et al. 2018. « Standardised Protocol for Monitoring Microplastics in Sediments ». <http://rgdoi.net/10.13140/RG.2.2.36256.89601/1>.
- Frias, J.P.G.L., et Roisin Nash. 2019. « Microplastics: Finding a Consensus on the Definition ». *Marine Pollution Bulletin* 138 (janvier): 145-47. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.11.022>.
- Fries, Elke, Jens H. Dekiff, Jana Willmeyer, Marie-Theres Nuelle, Martin Ebert, et Dominique Remy. 2013. « Identification of Polymer Types and Additives in Marine Microplastic Particles Using Pyrolysis-GC/MS and Scanning Electron Microscopy ». *Environmental Science: Processes & Impacts* 15 (10): 1949. <https://doi.org/10.1039/c3em00214d>.
- Fries, Elke, et Christiane Zarfl. 2012. « Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to low and high density polyethylene (PE) ». *Environmental Science and Pollution Research* 19 (4): 1296-1304. <https://doi.org/10.1007/s11356-011-0655-5>.
- Fu, Shan-Fei, Jian-Nan Ding, Yun Zhang, Yi-Fei Li, Rong Zhu, Xian-Zheng Yuan, et Hua Zou. 2018. « Exposure to polystyrene nanoplastic leads to inhibition of anaerobic digestion system ». *Science of The Total Environment* 625: 64 - 70. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.158>.
- Fu, Wanyi, Jiacheng Min, Weiyu Jiang, Yang Li, et Wen Zhang. 2020. « Separation, Characterization and Identification of Microplastics and Nanoplastics in the Environment ». *Science of The Total Environment* 721 (juin): 137561. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137561>.
- Fuller, Stephen, et Anil Gautam. 2016. « A Procedure for Measuring Microplastics Using Pressurized Fluid Extraction ». *Environmental Science & Technology* 50 (11): 5774 - 80. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00816>.
- Gaillard, T., M. George, E. Gastaldi, F. Nallet, et P. Fabre. 2019. « Experimental and Theoretical Study of the Erosion of Semi-Crystalline Polymers and the Subsequent Generation of Microparticles. » *Soft Matter* 15 (41): 8302-12. <https://doi.org/D0I: 10.1039/C9SM01482A>.
- Galafassi, Silvia, Luca Nizzetto, et Pietro Volta. 2019. « Plastic Sources: A Survey across Scientific and Grey Literature for Their Inventory and Relative Contribution to Microplastics Pollution in Natural Environments, with an Emphasis on Surface Water ». *Science of The Total Environment* 693 (novembre): 133499. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.305>.
- Galgani, F., G. Hanke, S. Werner, et L. De Vrees. 2013. « Marine Litter within the European Marine Strategy Framework Directive ». *ICES Journal of Marine Science* 70 (6): 1055 - 64. <https://doi.org/10.1093/icesjms/fst122>.
- Gatidou, Georgia, Olga S. Arvaniti, et Athanasios S. Stasinakis. 2019. « Review on the Occurrence and Fate of Microplastics in Sewage Treatment Plants ». *Journal of Hazardous Materials* 367 (avril): 504-12. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.12.081>.
- Gerdt, Gunnar. 2019. « Defining the BASElines and standards for Microplastics ANALyses in European waters - BASEMAN - Final Report ». JPI - Ocean - Baseman <http://www.jpi-oceans.eu/baseman/main-page>. <https://www.researchgate.net/project/BASEMAN-JPI->

OCEANS-Defining-the-baselines-and-standards-formicroplastics- analyses-in-European-waters-Project-Coordinator-Dr-Gunnar-Gerds-Alfred-Wegener-Institute- Helmholtz-Centre-for-Polar-and-Mar.

- GESAMP. 2019. « Guidelines for the Monitoring and Assessment of Plastics Litter in the Ocean ». 99. UNEP - United Nations Environment Programme. <http://www.gesamp.org/publications/guidelines-for-the-monitoring-and-assessment-of-plastic-litter-in-the-ocean>.
- . 2020. « PROCEEDINGS OF THE GESAMP INTERNATIONAL WORKSHOP ON ASSESSING THE RISKS ASSOCIATED WITH PLASTICS AND MICROPLASTICS IN THE MARINE ENVIRONMENT ». Nairobi, Kenya: UNEP - United Nations Environment Programme. <http://gesamp.org>.
- GESAMP, et Peter Kershaw. 2015. « Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: a global assessment ». 90. Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection). Rep. Stud. GESAMP No. 90. GESAMP Working Group 40 - INTERNATIONAL MARITIME ORGANIZATION - IMO/FAO/UNESCO-IOC/UNIDO/WMO/IAEA/UN/UNEP/UNDP. <http://gesamp.org>.
- GESAMP, Peter Kershaw, et Chelsea M Rochman. 2016. « Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment - Part 2 of a global assessment ». 96. GESAMP Working Group 40 - INTERNATIONAL MARITIME ORGANIZATION - IMO/FAO/UNESCO-IOC/UNIDO/WMO/IAEA/UN/UNEP/UNDP. <http://gesamp.org>.
- Geyer, Roland, Jenna R. Jambeck, et Kara Lavender Law. 2017. « Production, Use, and Fate of All Plastics Ever Made ». *Science Advances* 3 (7): e1700782. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>.
- Gies, Esther A., Jessica L. LeNoble, Marie Noël, Anahita Etemadifar, Farida Bishay, Eric R. Hall, et Peter S. Ross. 2018a. « Retention of Microplastics in a Major Secondary Wastewater Treatment Plant in Vancouver, Canada ». *Marine Pollution Bulletin* 133 (août): 553-61. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.06.006>.
- Gies, Esther A., Jessica L. LeNoble, Marie Noel, Anahita Etemadifar, Farida Bishay, Eric R. Hall, et Peter S. Ross. 2018. « Retention of Microplastics in a Major Secondary Wastewater Treatment Plant in Vancouver, Canada ». *Marine Pollution Bulletin* 133 (août): 553-61. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.06.006>.
- Gies, Esther A., Jessica L. LeNoble, Marie Noël, Anahita Etemadifar, Farida Bishay, Eric R. Hall, et Peter S. Ross. 2018b. « Retention of Microplastics in a Major Secondary Wastewater Treatment Plant in Vancouver, Canada ». *Marine Pollution Bulletin* 133 (août): 553-61. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.06.006>.
- Gigault, Julien, Hind El Hadri, Stéphanie Reynaud, Elise Deniau, et Bruno Grassl. 2017. « Asymmetrical Flow Field Flow Fractionation Methods to Characterize Submicron Particles: Application to Carbon-Based Aggregates and Nanoplastics ». *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 409 (29): 6761-69. <https://doi.org/10.1007/s00216-017-0629-7>.
- Gigault, Julien, Alexandra ter Halle, Magalie Baudrimont, Pierre-Yves Pascal, Fabienne Gauffre, Thuy-Linh Phi, Hind El Hadri, Bruno Grassl, et Stéphanie Reynaud. 2018a. « Current Opinion: What Is a Nanoplastic? » *Environmental Pollution* 235 (avril): 1030 - 34. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.01.024>.
- . 2018b. « Current Opinion: What Is a Nanoplastic? » *Environmental Pollution* 235 (avril): 1030 -34. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.01.024>.
- Gigault, Julien, Boris Pedrono, Benoît Maxit, et Alexandra Ter Halle. 2016. « Marine Plastic Litter: The Unanalyzed Nano-Fraction ». *Environmental Science: Nano* 3 (2): 346 - 50. <https://doi.org/10.1039/C6EN00008H>.

- Gomiero, Alessio, Kjell Birger Oysaed, Thorleifur Agustsson, Nanne van Hoytema, Thomas van Thiel, et Fabio Grati. 2019. « First Record of Characterization, Concentration and Distribution of Microplastics in Coastal Sediments of an Urban Fjord in South West Norway Using a Thermal Degradation Method ». *Chemosphere* 227 (juillet): 705 - 14. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.096>.
- Graca, Bożena, Karolina Szewc, Danuta Zakrzewska, Anna Dołęga, et Magdalena Szczerbowska-Boruchowska. 2017. « Sources and fate of microplastics in marine and beach sediments of the Southern Baltic Sea—a preliminary study ». *Environmental Science and Pollution Research* 24 (8): 7650-61. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8419-5>.
- GREENBIRDIE, et CRIGEN. 2015. *Evaluation du potentiel de production de biométhane à partir des boues issues des stations d'épuration des eaux usées urbaines*. ADEME.
- Gregory, Murray R. 1996. « Plastic 'Scrubbers' in Hand Cleansers: A Further (and Minor) Source for Marine Pollution Identified ». *Marine Pollution Bulletin* 32 (12): 867 - 71. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(96\)00047-1](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(96)00047-1).
- Gunawardana, Chandima, Ashantha Goonetilleke, Prasanna Egodawatta, Les Dawes, et Serge Kokot. 2012. « Source Characterisation of Road Dust Based on Chemical and Mineralogical Composition ». *Chemosphere* 87 (2): 163 - 70. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.12.012>.
- Güven, Olgac, Kerem Goekdag, Boris Jovanovic, et Ahmet Erkan Kideys. 2017. « Microplastic Litter Composition of the Turkish Territorial Waters of the Mediterranean Sea, and Its Occurrence in the Gastrointestinal Tract of Fish ». *Environmental Pollution* 223 (avril): 286 - 94. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.01.025>.
- Habib, D., D.C. Locke, et L.J. Cannone. 1998. « Synthetic Fibers as Indicators of Municipal Sewage Sludge, Sludge Products, and Sewage Treatment Plant Effluents ». *Water, Air, Soil Pollut.* 103, 1-8., n° 103: 8. <https://doi.org/10.1023/A:1004908110793>.
- Hansen, Erik. 2013. « Hazardous substances in plastic materials ». COWI.
- Hansen, Erik, Nils Nilsson, et Kristine Slot Ravnholt Vium. 2014. « Hazardous substances in plastics ». The Danish Environmental Protection Agency. www.mst.dk/english.
- Hartline, Niko L., Nicholas J. Bruce, Stephanie N. Karba, Elizabeth O. Ruff, Shreya U. Sonar, et Patricia A. Holden. 2016. « Microfiber Masses Recovered from Conventional Machine Washing of New or Aged Garments ». *Environmental Science & Technology* 50 (21): 11532 - 38. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03045>.
- Hartmann, Nanna B., Thorsten Hueffer, Richard C. Thompson, Martin Hasselov, Anja Verschoor, Anders E. Daugaard, Sinja Rist, et al. 2019. « Are We Speaking the Same Language? Recommendations for a Definition and Categorization Framework for Plastic Debris ». *Environmental Science & Technology* 53 (3): 1039 - 47. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05297>.
- He, Lei, Dan Wu, Haifeng Rong, Meng Li, Meiping Tong, et Hyunjung Kim. 2018. « Influence of Nano- and Microplastic Particles on the Transport and Deposition Behaviors of Bacteria in Quartz Sand ». *Environmental Science & Technology* 52 (20): 11555 - 63. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01673>.
- He, Pinjing, Liyao Chen, Liming Shao, Hua Zhang, et Fan Lü. 2019. « Municipal Solid Waste (MSW) Landfill: A Source of Microplastics? -Evidence of Microplastics in Landfill Leachate ». *Water Research* 159 (août): 38-45. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.04.060>.
- Henze, Mogens, Willi Gujer, Takashi Mino, et Mark van Loosdrecht. 2000. *Activated Sludge Models ASM1, ASM2, ASM2D, ASM3*. IAWPRC scientific and Technical reports no. 9. IWA publishing.

- Hermabessiere, Ludovic, Charlotte Himber, Béatrice Boricaud, Maria Kazour, Rachid Amara, Anne-Laure Cassone, Michel Laurentie, et al. 2018. « Optimization, Performance, and Application of a Pyrolysis-GC/MS Method for the Identification of Microplastics ». *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 410 (25): 6663. <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1279-0>.
- Hernandez, Edgar, Bernd Nowack, et Denise M Mitrano. 2017. « Synthetic Textiles as a Source of Microplastics from Households: A Mechanistic Study to Understand Microfiber Release During Washing ». *Environmental Science & Technology* 51 (12): 28. <https://doi.org/DOI:10.1021/acs.est.7b01750>.
- Hidalgo-Ruz, Valeria, Lars Gutow, Richard C. Thompson, et Martin Thiel. 2012a. « Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Methods Used for Identification and Quantification ». *Environmental Science & Technology* 46 (6): 3060-75. <https://doi.org/10.1021/es2031505>.
- . 2012b. « Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Methods Used for Identification and Quantification ». *Environmental Science & Technology* 46 (6): 3060-75. <https://doi.org/10.1021/es2031505>.
- . 2012c. « Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Methods Used for Identification and Quantification ». *Environmental Science & Technology* 46 (6): 3060-75. <https://doi.org/10.1021/es2031505>.
- Hitchcock, James N. 2020. « Storm Events as Key Moments of Microplastic Contamination in Aquatic Ecosystems ». *Science of The Total Environment* 734 (septembre): 139436. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139436>.
- Hoellein, Timothy J., Ariel J. Shogren, Jennifer L. Tank, Paul Risteca, et John J. Kelly. 2019. « Microplastic deposition velocity in streams follows patterns for naturally occurring allochthonous particles ». *Scientific Reports* 9 (1): 3740. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-40126-3>.
- Hoellein, Timothy, Miguel Rojas, Adam Pink, Joseph Gasior, et John Kelly. 2014. « Anthropogenic Litter in Urban Freshwater Ecosystems: Distribution and Microbial Interactions ». *PLOS ONE* 9 (6): e98485. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0098485>.
- Holmes, Luke A., Andrew Turner, et Richard C. Thompson. 2014. « Interactions between trace metals and plastic production pellets under estuarine conditions ». *Marine Chemistry* 167: 25-32. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2014.06.001>.
- Hoornweg, Daniel, et Perinaz Bhada-Tata. 2012. « What a waste: a global review of solid waste management ». World Bank. www.worldbank.org/urban.
- Hoornweg, Daniel, Perinaz Bhada-Tata, et Chris Kennedy. 2013. « Waste production must peak this century ». *Nature* 502: 3.
- Hopewell, J., R. Dvorak, et E. Kosior. 2009. « Plastics Recycling: Challenges and Opportunities ». *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 364 (1526): 2115-26. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0311>.
- Horton, Alice A., Alexander Walton, David J. Spurgeon, Elma Lahive, et Claus Svendsen. 2017a. « 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: 127-41. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.190>.
- . 2017b. « 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 (mai): 127-41. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.190>.
- Hu, Yulin, Mengyue Gong, Jiayi Wang, et Amarjeet Bassi. 2019. « Current Research Trends on Microplastic Pollution from Wastewater Systems: A Critical Review ». *Reviews in*

- Environmental Science and Bio-Technology* 18 (2): 207-30. <https://doi.org/10.1007/s11157-019-09498-w>.
- Hufnagl, Benedikt, Dieter Steiner, Elisabeth Renner, Martin G. J. Löder, Christian Laforsch, et Hans Lohninger. 2019. « A Methodology for the Fast Identification and Monitoring of Microplastics in Environmental Samples Using Random Decision Forest Classifiers ». *Analytical Methods* 11 (17): 2277-85. <https://doi.org/10.1039/C9AY00252A>.
- Hurley, Rachel R., Amy L. Lusher, Marianne Olsen, et Luca Nizzetto. 2018a. « Validation of a Method for Extracting Microplastics from Complex, Organic-Rich, Environmental Matrices ». *Environmental Science & Technology* 52 (13): 7409 - 17. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01517>.
- . 2018b. « Validation of a Method for Extracting Microplastics from Complex, Organic-Rich, Environmental Matrices ». *Environmental Science & Technology* 52 (13): 7409 - 17. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01517>.
- Hurley, Rachel R., et Luca Nizzetto. 2018. « Fate and Occurrence of Micro(Nano)Plastics in Soils: Knowledge Gaps and Possible Risks ». *Current Opinion in Environmental Science & Health, Micro and Nanoplastics* Edited by Dr. Teresa A.P. Rocha-Santos, 1 (février): 6 - 11. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2017.10.006>.
- Imhof, Hannes K., Natalia P. Ivleva, Johannes Schmid, Reinhard Niessner, et Christian Laforsch. 2013a. « Contamination of Beach Sediments of a Subalpine Lake with Microplastic Particles ». *Current Biology* 23 (19): R867-68. <https://doi.org/10.1016/j.cub.2013.09.001>.
- . 2013b. « Contamination of Beach Sediments of a Subalpine Lake with Microplastic Particles ». *Current Biology* 23 (19): R867-68. <https://doi.org/10.1016/j.cub.2013.09.001>.
- Imhof, Hannes K., Christian Laforsch, Alexandra C. Wiesheu, Johannes Schmid, Philipp M. Anger, Reinhard Niessner, et Natalia P. Ivleva. 2016. « Pigments and Plastic in Limnetic Ecosystems: A Qualitative and Quantitative Study on Microparticles of Different Size Classes ». *Water Research* 98 (juillet): 64-74. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.015>.
- Imhof, Hannes K., Johannes Schmid, Reinhard Niessner, Natalia P. Ivleva, et Christian Laforsch. 2012. « A Novel, Highly Efficient Method for the Separation and Quantification of Plastic Particles in Sediments of Aquatic Environments: Novel Plastic Particle Separation Method ». *Limnology and Oceanography: Methods* 10 (7): 524-37. <https://doi.org/10.4319/lom.2012.10.524>.
- INERIS. 2018. « Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Microplastiques ». INERIS. <http://www.ineris.fr/substances/fr>.
- ISO. 2013. « Plastics - Vocabulary ». ISO,. iso.org.
- Jambeck, J. R., R. Geyer, C. Wilcox, T. R. Siegler, M. Perryman, A. Andrady, R. Narayan, et K. L. Law. 2015. « Plastic Waste Inputs from Land into the Ocean ». *Science* 347 (6223): 768-71. <https://doi.org/10.1126/science.1260352>.
- Jambeck, Jenna R., Roland Geyer, Chris Wilcox, Theodore R. Siegler, Miriam Perryman, Anthony Andrady, Ramani Narayan, et Kara Lavender Law. 2015. « Plastic waste inputs from land into the ocean ». *Science* 347 (6223): 768. <https://doi.org/10.1126/science.1260352>.
- Janvier, Caroline, et Bernard Deflesselles. 2019. « Rapport d'information sur la stratégie européenne sur les matières plastiques ». 2132. Assemblée Nationale.
- Jardillier, Alice. 2018. « Focus - L'économie circulaire dans l'industrie textile ». Insitut de l'Economie Circulaire.
- Järnskog, Ida, Ann-Margret Strömvall, Kerstin Magnusson, Helén Galfi, Karin Björklund, Maria Polukarova, Rita Garção, et al. 2021. « Traffic-Related Microplastic Particles, Metals, and

- Organic Pollutants in an Urban Area under Reconstruction ». *Science of The Total Environment* 774 (juin): 145503. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145503>.
- Jeong, Chang-Bum, Eun-Ji Won, Hye-Min Kang, Min-Chul Lee, Dae-Sik Hwang, Un-Ki Hwang, Bingsheng Zhou, Sami Souissi, Su-Jae Lee, et Jae-Seong Lee. 2016. « Microplastic Size-Dependent Toxicity, Oxidative Stress Induction, and p-JNK and p-p38 Activation in the Monogonont Rotifer (*Brachionus koreanus*) ». *Environmental Science & Technology* 50 (16): 8849-57. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01441>.
- Johansen, Mathew P., Tom Cresswell, Joel Davis, Daryl L. Howard, Nicholas R. Howell, et Emily Prentice. 2019. « Biofilm-enhanced adsorption of strong and weak cations onto different microplastic sample types: Use of spectroscopy, microscopy and radiotracer methods ». *Water Research* 158: 392-400. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.04.029>.
- Julienne, Fanon, Nicolas Delorme, et Fabienne Lagarde. 2019. « From Macroplastics to Microplastics: Role of Water in the Fragmentation of Polyethylene ». *Chemosphere* 236 (décembre): 124409. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124409>.
- Jung, Melissa R., F. David Horgen, Sara V. Orski, Viviana Rodriguez C., Kathryn L. Beers, George H. Balazs, T. Todd Jones, et al. 2018. « Validation of ATR FT-IR to Identify Polymers of Plastic Marine Debris, Including Those Ingested by Marine Organisms ». *Marine Pollution Bulletin* 127 (février): 704-16. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.12.061>.
- Kaegi, R., A. Ulrich, B. Sinnet, R. Vonbank, A. Wichser, S. Zuleeg, H. Simmler, et al. 2008. « Synthetic TiO₂ Nanoparticle Emission from Exterior Facades into the Aquatic Environment ». *Environmental Pollution* 156 (2): 233-39. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.08.004>.
- Kaiser, David, Nicole Kowalski, et Joanna J Waniek. 2017. « Effects of biofouling on the sinking behavior of microplastics ». *Environmental Research Letters* 12 (12): 124003. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/aa8e8b>.
- Kale, Swapnil K, Amit G Deshmukh, Mahendra S Dudhare, et Vikram B Patil. 2015. « Microbial Degradation of Plastic: A Review », 10.
- Käppler, Andrea, Dieter Fischer, Sonja Oberbeckmann, Gerald Schernewski, Matthias Labrenz, Klaus-Jochen Eichhorn, et Brigitte Voit. 2016. « Analysis of Environmental Microplastics by Vibrational Microspectroscopy: FTIR, Raman or Both? » *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 408 (29): 8377-91. <https://doi.org/10.1007/s00216-016-9956-3>.
- Kedzierski, Mikael, Veronique Le Tilly, Patrick Bourseau, Herve Bellegou, Guy Cesar, Olivier Sire, et Stephan Bruzaud. 2016. « Microplastics Elutriation from Sandy Sediments: A Granulometric Approach ». *Marine Pollution Bulletin* 107 (1): 315 - 23. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.03.041>.
- Kedzierski, Mikael, Veronique Le Tilly, Guy Cesar, Olivier Sire, et Stephane Bruzaud. 2017. « Efficient Microplastics Extraction from Sand. A Cost Effective Methodology Based on Sodium Iodide Recycling ». *Marine Pollution Bulletin* 115 (1 - 2): 120 - 29. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.12.002>.
- Kelessidis, Alexandros, et Athanasios S. Stasinakis. 2012. « Comparative study of the methods used for treatment and final disposal of sewage sludge in European countries ». *Waste Management* 32 (6): 1186-95. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.01.012>.
- Kershaw, Peter John. 2015. *Biodegradable Plastics & Marine Litter: Misconceptions, Concerns and Impacts on Marine Environments*. Nairobi, Kenya: United Nations Environment Programme.
- Khatmullina, Liliya, et Igor Isachenko. 2017. « Settling velocity of microplastic particles of regular shapes ». *Marine Pollution Bulletin* 114 (2): 871 - 80. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.11.024>.

- Koelmans, Albert A., Adil Bakir, G. Allen Burton, et Colin R. Janssen. 2016. « Microplastic as a Vector for Chemicals in the Aquatic Environment: Critical Review and Model-Supported Reinterpretation of Empirical Studies ». *Environmental Science & Technology* 50 (7): 3315-26. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b06069>.
- Koelmans, Albert A., Ellen Besseling, et Won J. Shim. 2015a. « Nanoplastics in the Aquatic Environment. Critical Review ». In *Marine Anthropogenic Litter*, édité par Melanie Bergmann, Lars Gutow, et Michael Klages, 325 - 40. Cham: Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_12.
- . 2015b. « Nanoplastics in the Aquatic Environment. Critical Review ». In *Marine Anthropogenic Litter*, édité par Melanie Bergmann, Lars Gutow, et Michael Klages, 325-40. Cham: Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_12.
- Koelmans, Albert A., Ellen Besseling, Anna Wegner, et Edwin M. Foekema. 2013. « Plastic as a Carrier of POPs to Aquatic Organisms: A Model Analysis ». *Environmental Science & Technology* 47 (14): 7812-20. <https://doi.org/10.1021/es401169n>.
- Kole, Pieter Jan, Ansje J. Löhr, Frank Van Belleghem, et Ad Ragas. 2017. « Wear and Tear of Tyres: A Stealthy Source of Microplastics in the Environment ». *International Journal of Environmental Research and Public Health* 14 (10): 1265. <https://doi.org/10.3390/ijerph14101265>.
- Kooi, Merel, Ellen Besseling, Carolien Kroeze, Annemarie P. van Wezel, et Albert A. Koelmans. 2018a. « Modeling the Fate and Transport of Plastic Debris in Freshwaters: Review and Guidance ». Édité par Martin Wagner et Scott Lambert. *Freshwater Microplastics: Emerging Environmental Contaminants?* Cham: Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-61615-5_7.
- . 2018b. « Modeling the Fate and Transport of Plastic Debris in Freshwaters: Review and Guidance ». In *Freshwater Microplastics*, édité par Martin Wagner et Scott Lambert, 58:125-52. Cham: Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-61615-5_7.
- Kooi, Merel, Egbert H. van Nes, Marten Scheffer, et Albert A. Koelmans. 2017. « Ups and Downs in the Ocean: Effects of Biofouling on Vertical Transport of Microplastics ». *Environmental Science & Technology* 51 (14): 7963-71. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04702>.
- Kostanski, Leopold K, Douglas M Keller, et Archie E Hamielec. 2004. « Size-Exclusion Chromatography—a Review of Calibration Methodologies ». *Journal of Biochemical and Biophysical Methods* 58 (2): 159-86. <https://doi.org/10.1016/j.jbbm.2003.10.001>.
- Kreider, Marisa L., Julie M. Panko, Britt L. McAtee, Leonard I. Sweet, et Brent L. Finley. 2010. « Physical and Chemical Characterization of Tire-Related Particles: Comparison of Particles Generated Using Different Methodologies ». *Science of The Total Environment* 408 (3): 652-59. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.10.016>.
- Kumari, Alka, Doongar R. Chaudhary, et Bhavanath Jha. 2019. « Destabilization of Polyethylene and Polyvinylchloride Structure by Marine Bacterial Strain ». *Environmental Science and Pollution Research* 26 (2): 1507-16. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3465-1>.
- Kwon, Jung-Hwan, Sein Chang, Sang Hee Hong, et Won Joon Shim. 2017. « Microplastics as a vector of hydrophobic contaminants: Importance of hydrophobic additives ». *Integrated Environmental Assessment and Management* 13 (3): 494 - 99. <https://doi.org/10.1002/ieam.1906>.
- Lagarde, Fabienne, Ophélie Olivier, Marie Zanella, Philippe Daniel, Sophie Hiard, et Aurore Caruso. 2016. « Microplastic interactions with freshwater microalgae: Hetero-aggregation and changes in plastic density appear strongly dependent on polymer type ». *Environmental Pollution* 215: 331-39. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.05.006>.

- Lambert, Scott, Chris Sinclair, et Alistair Boxall. 2014. « Occurrence, Degradation, and Effect of Polymer-Based Materials in the Environment ». In *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, Volume 227*, édité par David M. Whitacre, 227:1-53. Cham: Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-01327-5_1.
- Lambert, Scott, et Martin Wagner. 2016a. « Characterisation of Nanoplastics during the Degradation of Polystyrene ». *Chemosphere* 145 (février): 265 - 68. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.078>.
- . 2016b. « Formation of Microscopic Particles during the Degradation of Different Polymers ». *Chemosphere* 161 (octobre): 510-17. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.07.042>.
- Lares, Mirka, Mohamed Chaker Ncibi, Markus Sillanpää, et Mika Sillanpää. 2018a. « Occurrence, Identification and Removal of Microplastic Particles and Fibers in Conventional Activated Sludge Process and Advanced MBR Technology ». *Water Research* 133 (avril): 236-46. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.01.049>.
- . 2018b. « Occurrence, Identification and Removal of Microplastic Particles and Fibers in Conventional Activated Sludge Process and Advanced MBR Technology ». *Water Research* 133 (avril): 236-46. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.01.049>.
- Lares, Mirka, Mohamed Chaker Ncibi, Markus Sillanpää, et Mika Sillanpää. 2018. « Occurrence, Identification and Removal of Microplastic Particles and Fibers in Conventional Activated Sludge Process and Advanced MBR Technology ». *Water Research* 133 (avril): 236-46. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.01.049>.
- Lassen, Carsten. 2015a. « Microplastics - Occurrence, effects and sources of releases to the environment in Denmark ». Environmental project No. 1793, 2015. Danemark: The Danish Environmental Protection Agency. <http://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2015/10/978-87-93352-80-3.pdf>.
- . 2015b. *Microplastics - Occurrence, effects and sources of releases to the environment in Denmark - Environmental project No. 1793, 2015*. The Danish Environmental Protection Agency.
- Le Hyaric, Ronan. 2009. « Caractérisation, traitabilité et valorisation des refus de dégrillage des stations d'épuration ». INSA Lyon.
- Le Jeune, Thomas. 2018. « La filière d'assainissement collectif ». In *Memento de l'assainissement*, Gret. Quae.
- Leads, Rachel R., et John E. Weinstein. 2019a. « Occurrence of Tire Wear Particles and Other Microplastics within the Tributaries of the Charleston Harbor Estuary, South Carolina, USA ». *Marine Pollution Bulletin* 145 (août): 569 - 82. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.06.061>.
- . 2019b. « Occurrence of Tire Wear Particles and Other Microplastics within the Tributaries of the Charleston Harbor Estuary, South Carolina, USA ». *Marine Pollution Bulletin* 145 (août): 569-82. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.06.061>.
- Lebreton, Laurent C. M., Joost van der Zwet, Jan-Willem Damsteeg, Boyan Slat, Anthony Andrady, et Julia Reisser. 2017a. « River plastic emissions to the world's oceans ». *Nature Communications* 8 (1): 15611. <https://doi.org/10.1038/ncomms15611>.
- . 2017b. « River Plastic Emissions to the World's Oceans ». *Nature Communications* 8 (1): 15611. <https://doi.org/10.1038/ncomms15611>.
- Lebreton, Laurent, Matthias Egger, et Boyan Slat. 2019. « A Global Mass Budget for Positively Buoyant Macroplastic Debris in the Ocean ». *Scientific Reports* 9 (1): 12922. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-49413-5>.

- Lechner, Aaron, Hubert Keckeis, Franz Lumesberger-Loisl, Bernhard Zens, Reinhard Krusch, Michael Tritthart, Martin Glas, et Elisabeth Schludermann. 2014. « The Danube so Colourful: A Potpourri of Plastic Litter Outnumbers Fish Larvae in Europe's Second Largest River ». *Environmental Pollution* 188 (mai): 177-81. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.02.006>.
- Lechner, Aaron, et David Ramler. 2015. « The discharge of certain amounts of industrial microplastic from a production plant into the River Danube is permitted by the Austrian legislation ». *Environmental Pollution* 200: 159-60. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.02.019>.
- Leiser, Rico, Gi-Mick Wu, Thomas R. Neu, et Katrin Wendt-Potthoff. 2020. « Biofouling, metal sorption and aggregation are related to sinking of microplastics in a stratified reservoir ». *Water Research* 176: 115748. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115748>.
- Lenaker, Peter L., Austin K. Baldwin, Steven R. Corsi, Sherri A. Mason, Paul C. Reneau, et John W. Scott. 2019. « Vertical Distribution of Microplastics in the Water Column and Surficial Sediment from the Milwaukee River Basin to Lake Michigan ». *Environmental Science & Technology* 53 (21): 12227-37. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03850>.
- Lenz, Robin, Kristina Enders, Colin A. Stedmon, David M.A. Mackenzie, et Torkel Gissel Nielsen. 2015. « A Critical Assessment of Visual Identification of Marine Microplastic Using Raman Spectroscopy for Analysis Improvement ». *Marine Pollution Bulletin* 100 (1): 82-91. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.09.026>.
- Leslie, H. A., S. H. Brandsma, M. J. M. van Velzen, et A. D. Vethaak. 2017a. « Microplastics En Route: Field Measurements in the Dutch River Delta and Amsterdam Canals, Wastewater Treatment Plants, North Sea Sediments and Biota ». *Environment International* 101 (avril): 133-42. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.01.018>.
- Leslie, H. A., M.L.M. van Velzen, et A.D. Vethaak. 2013. « Microplastic Survey of the Dutch Environment - Novel Data Set of Microplastics in North Sea Sediments, Treated Wastewater Effluents and Marine Biota ». IVM Institute for Environmental Studies. http://www.ivm.vu.nl/en/Images/IVM_report_Microplastic_in_sediment_STP_Biota_2013_tcm234-409860.pdf.
- Leslie, H.A., S.H. Brandsma, M.J.M. van Velzen, et A.D. Vethaak. 2017b. « Microplastics En Route: Field Measurements in the Dutch River Delta and Amsterdam Canals, Wastewater Treatment Plants, North Sea Sediments and Biota ». *Environment International* 101 (avril): 133-42. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.01.018>.
- . 2017c. « Microplastics En Route: Field Measurements in the Dutch River Delta and Amsterdam Canals, Wastewater Treatment Plants, North Sea Sediments and Biota ». *Environment International* 101 (avril): 133-42. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.01.018>.
- Lespes, Gaëtane, et Julien Gigault. 2011. « Hyphenated Analytical Techniques for Multidimensional Characterisation of Submicron Particles: A Review ». *Analytica Chimica Acta* 692 (1-2): 26-41. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.02.052>.
- Leven, L., U. Nordberg, J. Yngvesson, G. Henriksson, et J. Enebro. 2012. « Microplastics in the biogas process – Pre-study ». WASTE REFINERY. www.wasterefinery.se.
- Li, Jia, Kaina Zhang, et Hua Zhang. 2018. « Adsorption of antibiotics on microplastics ». *Environmental Pollution* 237: 460-67. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.02.050>.
- Li, Jingyi, Huihui Liu, et J. Paul Chen. 2018. « Microplastics in Freshwater Systems: A Review on Occurrence, Environmental Effects, and Methods for Microplastics Detection ». *Water Research* 137 (juin): 362-74. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.056>.

- Li, Jingyi, Huihui Liu, et J. Paul Chen. 2018. « Microplastics in Freshwater Systems: A Review on Occurrence, Environmental Effects, and Methods for Microplastics Detection ». *Water Research* 137 (juin): 362-74. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.056>.
- Li, Xiaowei, Lubei Chen, Yanyan Ji, Man Li, Bin Dong, Guangren Qian, John Zhou, et Xiaohu Dai. 2020. « Effects of chemical pretreatments on microplastic extraction in sewage sludge and their physicochemical characteristics ». *Water Research* 171: 115379. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115379>.
- Li, Xiaowei, Lubei Chen, Qingqing Mei, Bin Dong, Xiaohu Dai, Guoji Ding, et Eddy Y. Zeng. 2018a. « Microplastics in Sewage Sludge from the Wastewater Treatment Plants in China ». *Water Research* 142 (octobre): 75-85. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.05.034>.
- . 2018b. « Microplastics in Sewage Sludge from the Wastewater Treatment Plants in China ». *Water Research* 142 (octobre): 75-85. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.05.034>.
- Lin, Lang, Lin-Zi Zuo, Jin-Ping Peng, Li-Qi Cai, Lincoln Fok, Yan Yan, Heng-Xiang Li, et Xiang-Rong Xu. 2018. « Occurrence and Distribution of Microplastics in an Urban River: A Case Study in the Pearl River along Guangzhou City, China ». *Science of The Total Environment* 644 (décembre): 375-81. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.327>.
- Ling, S. D., M. Sinclair, C. J. Levi, S. E. Reeves, et G. J. Edgar. 2017. « Ubiquity of microplastics in coastal seafloor sediments ». *Marine Pollution Bulletin* 121 (1): 104 - 10. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.05.038>.
- Liu, Fan, Kristina Borg Olesen, Amelia Reimer Borregaard, et Jes Vollertsen. 2019a. « Microplastics in Urban and Highway Stormwater Retention Ponds ». *Science of The Total Environment* 671 (juin): 992-1000. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.416>.
- . 2019b. « Microplastics in Urban and Highway Stormwater Retention Ponds ». *Science of The Total Environment* 671 (juin): 992-1000. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.416>.
- Liu, Huan, Xu Zhou, Wanqing Ding, Zehao Zhang, Long D. Nghiem, Jing Sun, et Qilin Wang. 2019. « Do Microplastics Affect Biological Wastewater Treatment Performance? Implications from Bacterial Activity Experiments ». *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 7 (24): 20097-101. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b05960>.
- Liu, Kai, Xiaohui Wang, Nian Wei, Zhangyu Song, et Daoji Li. 2019. « Accurate Quantification and Transport Estimation of Suspended Atmospheric Microplastics in Megacities: Implications for Human Health ». *Environment International* 132 (novembre): 105127. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105127>.
- Liu, Kai, Feng Zhang, Zhangyu Song, Changxing Zong, Nian Wei, et Daoji Li. 2019. « A Novel Method Enabling the Accurate Quantification of Microplastics in the Water Column of Deep Ocean ». *Marine Pollution Bulletin* 146 (septembre): 462 - 65. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.07.008>.
- Liu, Xiaoning, Wenke Yuan, Mingxiao Di, Zhen Li, et Jun Wang. 2019. « Transfer and Fate of Microplastics during the Conventional Activated Sludge Process in One Wastewater Treatment Plant of China ». *Chemical Engineering Journal* 362 (avril): 176 - 82. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.033>.
- Lobelle, Delphine, et Michael Cunliffe. 2011. « Early microbial biofilm formation on marine plastic debris ». *Marine Pollution Bulletin* 62 (1): 197 - 200. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.10.013>.
- Löder, Martin G. J., Hannes K. Imhof, Maïke Ladehoff, Lena A. Löschel, Claudia Lorenz, Svenja Mintenig, Sarah Piehl, et al. 2017. « Enzymatic Purification of Microplastics in Environmental

- Samples ». *Environmental Science & Technology* 51 (24): 14283 - 92. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03055>.
- Long, Marc, Brivaëla Moriceau, Morgane Gallinari, Christophe Lambert, Arnaud Huvet, Jean Raffray, et Philippe Soudant. 2015. « Interactions between microplastics and phytoplankton aggregates: Impact on their respective fates ». *Marine Chemistry* 175: 39 - 46. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2015.04.003>.
- Long, Zouxia, Zhong Pan, Wenling Wang, Jianye Ren, Xingguang Yu, Liangyu Lin, Hui Lin, Hongzhe Chen, et Xianglong Jin. 2019. « Microplastic Abundance, Characteristics, and Removal in Wastewater Treatment Plants in a Coastal City of China ». *Water Research* 155 (mai): 255-65. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.02.028>.
- Luo, Yuanyuan, Yangyang Zhang, Yibo Xu, Xuetao Guo, et Lingyan Zhu. 2020. « Distribution Characteristics and Mechanism of Microplastics Mediated by Soil Physicochemical Properties ». *Science of the Total Environment* 726 (juillet): 138389. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138389>.
- Lusher, Amy, Rachel Hurley, Christian Vogelsang, Luca Nizzetto, et Marianne Olsen. 2017. « Mapping microplastics in sludge ». *Norwegian Institute for Water Research*, 2017, sect. NIVA rapport.
- Lv, Lulu, Lei He, Shiqi Jiang, Jinjun Chen, Chunxia Zhou, Junhao Qu, Yuqin Lu, Pengzhi Hong, Shengli Sun, et Chengyong Li. 2020. « In Situ Surface-Enhanced Raman Spectroscopy for Detecting Microplastics and Nanoplastics in Aquatic Environments ». *Science of The Total Environment* 728 (août): 138449. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138449>.
- Ma, Baiwen, Wenjing Xue, Chengzhi Hu, Huijuan Liu, Jihui Qu, et Liangliang Li. 2019. « Characteristics of microplastic removal via coagulation and ultrafiltration during drinking water treatment ». *Chemical Engineering Journal* 359: 159 - 67. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.155>.
- Magni, Stefano, Andrea Binelli, Lucia Pittura, Carlo Giacomo Avio, Camilla Della Torre, Camilla Carla Parenti, Stefania Gorbi, et Francesco Regoli. 2019a. « The Fate of Microplastics in an Italian Wastewater Treatment Plant ». *Science of The Total Environment* 652 (février): 602-10. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.269>.
- . 2019b. « The Fate of Microplastics in an Italian Wastewater Treatment Plant ». *Science of the Total Environment* 652 (février): 602-10. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.269>.
- Magnusson, Kerstin, et Fredrik Norén. 2014. « Screening of Microplastic Particles in and Down-Stream a Wastewater Treatment Plant ». 55 vol. IVL Report C. DiVA. <http://urn.kb.se/resolve?urn=urn:nbn:se:naturvardsverket:diva-2226>.
- Mahon, A. M., B. O'Connell, M. G. Healy, I. O'Connor, R. Officer, R. Nash, et L. Morrison. 2017a. « Microplastics in Sewage Sludge: Effects of Treatment ». *Environmental Science & Technology* 51 (2): 810-18. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04048>.
- Mahon, A. M., B. O'Connell, M. G. Healy, I. O'Connor, R. Officer, R. Nash, et L. Morrison. 2017b. « Microplastics in Sewage Sludge: Effects of Treatment ». *Environmental Science & Technology* 51 (2): 810-18. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04048>.
- Majewsky, Marius, Hajo Bitter, Elisabeth Eiche, et Harald Horn. 2016. « Determination of Microplastic Polyethylene (PE) and Polypropylene (PP) in Environmental Samples Using Thermal Analysis (TGA-DSC) ». *The Science of the Total Environment* 568 (octobre): 507 - 11. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.017>.
- Mallow, Ole, Stefan Spacek, Therese Schwarzböck, Johann Fellner, et Helmut Rechberger. 2020. « A New Thermoanalytical Method for the Quantification of Microplastics in Industrial

- Wastewater ». *Environmental Pollution* 259 (avril): 113862. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113862>.
- Malmborg, Jonas, et Jörgen Magnér. 2015. « Pharmaceutical residues in sewage sludge: Effect of sanitization and anaerobic digestion ». *Journal of Environmental Management* 153: 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.01.041>.
- Marshall, Kevin C. 1985. « Mechanisms of Bacterial Adhesion at Solid-Water Interfaces ». Édité par Dwayne C. Savage et Madilyn Fletcher. *Bacterial Adhesion: Mechanisms and Physiological Significance*. Boston, MA: Springer US. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-6514-7_6.
- Mason, Sherri A., Danielle Garneau, Rebecca Sutton, Yvonne Chu, Karyn Ehmann, Jason Barnes, Parker Fink, Daniel Papazissimos, et Darrin L. Rogers. 2016a. « Microplastic Pollution Is Widely Detected in US Municipal Wastewater Treatment Plant Effluent ». *Environmental Pollution* 218 (novembre): 1045-54. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.08.056>.
- . 2016b. « Microplastic Pollution Is Widely Detected in US Municipal Wastewater Treatment Plant Effluent ». *Environmental Pollution* 218 (novembre): 1045 - 54. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.08.056>.
- Masura, Julie, Joel Baker, Greg Foster, Courtney Arthur, et Carlie Herring. 2015. « Laboratory Methods for the Analysis of Microplastics in the Marine Environment : Recommendations for Quantifying Synthetic Particles in Waters and Sediments ». *NOAA Marine Debris Program National Oceanic and Atmospheric Administration U.S. Department of Commerce*, n° Technical Memorandum NOS-OR&R-48 (juillet): 1-29.
- Mathissen, Marcel, Volker Scheer, Rainer Vogt, et Thorsten Benter. 2011. « Investigation on the Potential Generation of Ultrafine Particles from the Tire-Road Interface ». *Atmospheric Environment* 45 (34): 6172-79. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.08.032>.
- Matsui, Kazuko, Takahisa Ishimura, Marco Mattonai, Itsuko Iwai, Atsushi Watanabe, Norio Teramae, Hajime Ohtani, et Chuichi Watanabe. 2020. « Identification Algorithm for Polymer Mixtures Based on Py-GC/MS and Its Application for Microplastic Analysis in Environmental Samples ». *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 149 (août): 104834. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104834>.
- McCormick, Amanda, Timothy J. Hoellein, Sherri A. Mason, Joseph Schlupe, et John J. Kelly. 2014. « Microplastic Is an Abundant and Distinct Microbial Habitat in an Urban River ». *Environmental Science & Technology* 48 (20): 11863-71. <https://doi.org/10.1021/es503610r>.
- McGivney, Eric, Linnea Cederholm, Andreas Barth, Minna Hakkarainen, Evelyne Hamacher-Barth, Martin Ogonowski, et Elena Gorokhova. 2020. « Rapid Physicochemical Changes in Microplastic Induced by Biofilm Formation ». *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology* 8 (mars): 205. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.00205>.
- MEPEX, P Sundt, PE Schulze, et F Syversen. 2014a. « Sources of microplastic-pollution to the marine environment ». MEPEX - Norwegian Environment Agency.
- . 2014b. « Sources of microplastic-pollution to the marine environment ». MEPEX - Norwegian Environment Agency.
- MEPEX, P Sundt, F Syversen, O. Skogesal, et PE Schulze. 2016a. « Primary microplastic-pollution: Measures and reduction potentials in Norway ». MEPEX - Norwegian Environment Agency.
- . 2016b. « Primary microplastic-pollution: Measures and reduction potentials in Norway ». MEPEX - Norwegian Environment Agency.
- Metcalf & Eddy, Inc. 2003. *Wastewater engineering : treatment and reuse*. Fourth edition / revised by George Tchobanoglous, Franklin L. Burton, H. David Stensel. Boston : McGraw-Hill, [2003] ©2003. <https://search.library.wisc.edu/catalog/999935704402121>.

- Michelbach, S., et C. Wöhrle. 1994. « Settleable Solids from Combined Sewers: Settling, Stormwater Treatment, and Sedimentation Rates in Rivers ». *Water Science and Technology* 29 (1-2): 95-102. <https://doi.org/10.2166/wst.1994.0655>.
- Michels, Jan, Angela Stippkugel, Mark Lenz, Kai Wirtz, et Anja Engel. 2018. « Rapid aggregation of biofilm-covered microplastics with marine biogenic particles ». *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences* 285 (1885): 20181203. <https://doi.org/10.1098/rspb.2018.1203>.
- Michielssen, Marlies R., Elien R. Michielssen, Jonathan Ni, et Melissa 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 (6): 1064-73. <https://doi.org/10.1039/C6EW00207B>.
- Ministère chargé de l'écologie, direction de l'eau et la biodiversité. 2018. « Base de données Roseau ». <https://ree.developpement-durable.gouv.fr/themes/economie-verte/activites-de-l-economie-verte/traitement-des-eaux-usees/article/l-assainissement-collectif-des-eaux-usees>.
- Mintenig, S. M., P. S. Bäuerlein, A. A. Koelmans, S. C. Dekker, et A. P. van Wezel. 2018. « Closing the Gap between Small and Smaller: Towards a Framework to Analyse Nano- and Microplastics in Aqueous Environmental Samples ». *Environmental Science: Nano* 5 (7): 1640 - 49. <https://doi.org/10.1039/C8EN00186C>.
- Mintenig, S. M., I. Int-Veen, M. G. J. Loeder, S. Primpke, et G. Gerdt. 2017. « Identification of Microplastic in Effluents of Waste Water Treatment Plants Using Focal Plane Array-Based Micro-Fourier-Transform Infrared Imaging ». *Water Research* 108 (janvier): 365 - 72. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.015>.
- Mintenig, S.M., I. Int-Veen, M.G.J. Löder, S. Primpke, et G. Gerdt. 2017a. « Identification of Microplastic in Effluents of Waste Water Treatment Plants Using Focal Plane Array-Based Micro-Fourier-Transform Infrared Imaging ». *Water Research* 108 (janvier): 365 - 72. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.015>.
- . 2017b. « Identification of Microplastic in Effluents of Waste Water Treatment Plants Using Focal Plane Array-Based Micro-Fourier-Transform Infrared Imaging ». *Water Research* 108 (janvier): 365-72. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.015>.
- . 2017c. « Identification of Microplastic in Effluents of Waste Water Treatment Plants Using Focal Plane Array-Based Micro-Fourier-Transform Infrared Imaging ». *Water Research* 108 (janvier): 365-72. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.015>.
- Modin, Oskar, Frank Persson, Britt-Marie Wilén, et Malte Hermansson. 2016. « Nonoxidative removal of organics in the activated sludge process ». *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 46 (7): 635-72. <https://doi.org/10.1080/10643389.2016.1149903>.
- Munari, Cristina, Vanessa Infantini, Marco Scoponi, Eugenio Rastelli, Cinzia Corinaldesi, et Michele Mistri. 2017. « Microplastics in the sediments of Terra Nova Bay (Ross Sea, Antarctica) ». *Marine Pollution Bulletin* 122 (1): 161-65. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.06.039>.
- Murphy, Fionn, Ciaran Ewins, Frederic Carbonnier, et Brian Quinn. 2016a. « Wastewater Treatment Works (WwTW) as a Source of Microplastics in the Aquatic Environment ». *Environmental Science & Technology* 50 (11): 5800-5808. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05416>.
- . 2016b. « Wastewater Treatment Works (WwTW) as a Source of Microplastics in the Aquatic Environment ». *Environmental Science & Technology* 50 (11): 5800 - 5808. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05416>.

- . 2016c. « Wastewater Treatment Works (WwTW) as a Source of Microplastics in the Aquatic Environment ». *Environmental Science & Technology* 50 (11): 5800 - 5808. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05416>.
- . 2016d. « Wastewater Treatment Works (WwTW) as a Source of Microplastics in the Aquatic Environment ». *Environmental Science & Technology* 50 (11): 5800 - 5808. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05416>.
- Napper, Imogen E., Adil Bakir, Steven J. Rowland, et Richard C. Thompson. 2015. « Characterisation, Quantity and Sorptive Properties of Microplastics Extracted from Cosmetics ». *Marine Pollution Bulletin* 99 (1-2): 178-85. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.07.029>.
- Napper, Imogen E., et Richard C. Thompson. 2016. « Release of synthetic microplastic plastic fibres from domestic washing machines: Effects of fabric type and washing conditions ». *Marine Pollution Bulletin* 112 (1): 39-45. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.09.025>.
- Narancic, Tanja, Steven Verstichel, Srinivasa Reddy Chaganti, Laura Morales-Gamez, Shane T. Kenny, Bruno De Wilde, Ramesh Babu Padamati, et Kevin E. O'Connor. 2018. « Biodegradable Plastic Blends Create New Possibilities for End-of-Life Management of Plastics but They Are Not a Panacea for Plastic Pollution ». *Environmental Science & Technology* 52 (18): 10441-52. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b02963>.
- Ng, Ee-Ling, Esperanza Huerta Lwanga, Simon M. Eldridge, Priscilla Johnston, Hang-Wei Hu, Violette Geissen, et Deli Chen. 2018a. « An Overview of Microplastic and Nanoplastic Pollution in Agroecosystems ». *Science of The Total Environment* 627 (juin): 1377 - 88. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.341>.
- . 2018b. « An Overview of Microplastic and Nanoplastic Pollution in Agroecosystems ». *Science of The Total Environment* 627 (juin): 1377 - 88. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.341>.
- Ng, Ee-Ling, Esperanza Huerta Lwanga, Simon M. Eldridge, Priscilla Johnston, Hang-Wei Hu, Violette Geissen, et Deli Chen. 2018. « An Overview of Microplastic and Nanoplastic Pollution in Agroecosystems ». *Science of the Total Environment* 627 (juin): 1377 - 88. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.341>.
- Ng, K. L., et J. P. Obbard. 2006. « Prevalence of Microplastics in Singapore's Coastal Marine Environment ». *Marine Pollution Bulletin* 52 (7): 761 - 67. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2005.11.017>.
- Nguyen, Thu Ha, Fiona H. M. Tang, et Federico Maggi. 2020. « Sinking of microbial-associated microplastics in natural waters ». *PLOS ONE* 15 (2): e0228209. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0228209>.
- Nielsen, P. 1992. *Coastal Bottom Boundary Layers And Sediment Transport*. World Scientific. World Scientific Publishing Company. <https://doi.org/10.1142/1269>.
- Nizzetto, Luca, Martyn Futter, et Sindre Langaas. 2016a. *Are agricultural soils dumps for microplastics of urban origin?* ACS Publications.
- . 2016b. « Are Agricultural Soils Dumps for Microplastics of Urban Origin? » *Environmental Science & Technology* 50 (20): 10777-79. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04140>.
- NOAA Marine Debris Program. 2009. « Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence, Effects, and Fate of Microplastic Marine Debris ». NOS-OR&R-30. National Oceanic and Atmospheric Administration - U.S. Department of Commerce.
- Norén, F. 2007. « Small Plastic Particles in Coastal Swedish Waters. Project Report ». KIMO, Sweden, Lysekil. <http://www.n->

research.se/pdf/Small%20plastic%20particles%20in%20Swedish%20West%20Coast%20Waters.pdf.

- Nuelle, Marie-Theres, Jens H. Dekiff, Dominique Remy, et Elke Fries. 2014a. « A New Analytical Approach for Monitoring Microplastics in Marine Sediments ». *Environmental Pollution* 184 (janvier): 161-69. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.07.027>.
- . 2014b. « A New Analytical Approach for Monitoring Microplastics in Marine Sediments ». *Environmental Pollution* 184 (janvier): 161 - 69. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.07.027>.
- OCDE. 2019. « IMPLEMENTING DOCUMENT TO THE EMISSION SCENARIO DOCUMENT ON PLASTIC ADDITIVES: PLASTIC ADDITIVES DURING THE USE OF END PRODUCTS ». ENV/JM/MONO(2019)10. OCDE.
- O'Connor, David, Shizhen Pan, Zhengtao Shen, Yinan Song, Yuanliang Jin, Wei-Min Wu, et Deyi Hou. 2019. « Microplastics Undergo Accelerated Vertical Migration in Sand Soil Due to Small Size and Wet-Dry Cycles ». *Environmental Pollution* 249 (juin): 527 - 34. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.03.092>.
- Ogata, Yuko, Hideshige Takada, Kaoruko Mizukawa, Hisashi Hirai, Satoru Iwasa, Satoshi Endo, Yukie Mato, et al. 2009. « International Pellet Watch: Global monitoring of persistent organic pollutants (POPs) in coastal waters. 1. Initial phase data on PCBs, DDTs, and HCHs ». *Marine Pollution Bulletin* 58 (10): 1437-46. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.06.014>.
- Ogonowski, Martin, Asa Motiei, Karolina Ininbergs, Eva Hell, Zandra Gerdes, Klas I. Udekwu, Zoltan Bacsik, et Elena Gorokhova. 2018. « Evidence for Selective Bacterial Community Structuring on Microplastics: Selective Bacterial Community Structuring ». *Environmental Microbiology* 20 (8): 2796-2808. <https://doi.org/10.1111/1462-2920.14120>.
- Olesen, Kristina Borg, Diana A. Stephansen, Nikki van Alst, et Jes Vollertsen. 2019. « Microplastics in a Stormwater Pond ». *Water* 11 (7): 1466. <https://doi.org/10.3390/w11071466>.
- Olesen, Stephansen, Alst, et Vollertsen. 2019. « Microplastics in a Stormwater Pond ». *Water* 11 (7): 1466. <https://doi.org/10.3390/w11071466>.
- OSPAR, UNEP, et KIMO. 2009. *Marine Litter in the Northeast Atlantic Region: Assessment and Priorities for Response*. UNEP-United Nations Environment Programme. London, U.K.: OSPAR Commission. http://qsr2010.ospar.org/media/assessments/p00386_Marine_Litter_in_the_North-East_Atlantic_with_addendum.pdf.
- Palfrey, R. 2010. « Progress on revision of the EU Sludge Directive ». *Water and Sewerage Journal, Features*.
- Pegram, Jan E., et Anthony L. Andrady. 1989. « Outdoor Weathering of Selected Polymeric Materials under Marine Exposure Conditions ». *Polymer Degradation and Stability* 26 (4): 333-45. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(89\)90112-2](https://doi.org/10.1016/0141-3910(89)90112-2).
- Philippe, A., M. Gangloff, D. Rakcheev, et G. E. Schaumann. 2014. « Evaluation of Hydrodynamic Chromatography Coupled with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Detector for Analysis of Colloids in Environmental Media – Effects of Colloid Composition, Coating and Shape ». *Anal. Methods* 6 (21): 8722-28. <https://doi.org/10.1039/C4AY01567C>.
- Piehl, Sarah, Anna Leibner, Martin G. J. Loeder, Rachid Dris, Christina Bogner, et Christian Laforsch. 2018. « Identification and Quantification of Macro- and Microplastics on an Agricultural Farmland ». *Scientific Reports* 8 (décembre): 17950. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-36172-y>.

- Piñon-Colin, Teresita de Jesus, Ruben Rodriguez-Jimenez, Eduardo Rogel-Hernandez, Adriana Alvarez-Andrade, et Fernando Toyohiko Wakida. 2020. « Microplastics in Stormwater Runoff in a Semiarid Region, Tijuana, Mexico ». *Science of The Total Environment* 704 (février): 135411. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135411>.
- Pirc, U., M. Vidmar, A. Mozer, et A. Kržan. 2016. « Emissions of Microplastic Fibers from Microfiber Fleece during Domestic Washing ». *Environmental Science and Pollution Research* 23 (21): 22206-11. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7703-0>.
- Pirok, Bob W. J., Noor Abdulhussain, Tom Aalbers, Bert Wouters, Ron A. H. Peters, et Peter J. Schoenmakers. 2017. « Nanoparticle Analysis by Online Comprehensive Two-Dimensional Liquid Chromatography Combining Hydrodynamic Chromatography and Size-Exclusion Chromatography with Intermediate Sample Transformation ». *Analytical Chemistry* 89 (17): 9167-74. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b01906>.
- Pittura, Lucia, Alessia Foglia, Çağrı Akyol, Giulia Cipolletta, Maura Benedetti, Francesco Regoli, Anna Laura Eusebi, et al. 2021. « Microplastics in real wastewater treatment schemes: Comparative assessment and relevant inhibition effects on anaerobic processes ». *Chemosphere* 262: 128415. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128415>.
- PlasticsEurope. 2018. « Plastics - the Facts 2017 - An analysis of European plastics production, demand and waste data ». PlasticsEurope - Association of Plastics Manufacturers.
- . 2019a. « Plastics - the Facts 2019 - An analysis of European plastics production, demand and waste data ». PlasticsEurope - Association of Plastics Manufacturers. https://www.plasticseurope.org/application/files/1115/7236/4388/FINAL_web_version_Plastics_the_facts2019_14102019.pdf.
- . 2019b. « The Circular Economy for PLastics - An European Overview - PlasticsEurope ». PlasticsEurope. <https://www.plasticseurope.org/en/resources/publications/1899-circular-economy-plastics-european-overview>.
- Porter, Adam, Brett P. Lyons, Tamara S. Galloway, et Ceri Lewis. 2018. « Role of Marine Snows in Microplastic Fate and Bioavailability ». *Environmental Science & Technology* 52 (12): 7111-19. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01000>.
- Praag, Martijn van, Cornelia Hartman, et Emma Brandmyr. 2019. *Microplastics in Landfill Leachates in the Nordic Countries*. 2018:557. TemaNord. Copenhagen: Nordic Council of Ministers. <https://doi.org/10.6027/TN2018-557>.
- Prata, Joana Correia. 2018. « Microplastics in Wastewater: State of the Knowledge on Sources, Fate and Solutions ». *Marine Pollution Bulletin* 129 (1): 262 - 65. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.02.046>.
- Prata, Joana Correia, João P. da Costa, Armando C. Duarte, et Teresa Rocha-Santos. 2019. « Methods for Sampling and Detection of Microplastics in Water and Sediment: A Critical Review ». *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 110 (janvier): 150 - 59. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.10.029>.
- Praveena, Sarva Mangala, Siti Norashikin Mohamad Shaifuddin, et Shinichi Akizuki. 2018. « Exploration of Microplastics from Personal Care and Cosmetic Products and Its Estimated Emissions to Marine Environment: An Evidence from Malaysia ». *Marine Pollution Bulletin* 136 (novembre): 135-40. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.09.012>.
- Primpke, S., C. Lorenz, R. Rascher-Friesenhausen, et G. Gerdt. 2017. « An Automated Approach for Microplastics Analysis Using Focal Plane Array (FPA) FTIR Microscopy and Image Analysis ». *Analytical Methods* 9 (9): 1499-1511. <https://doi.org/10.1039/C6AY02476A>.

- Qayyum, M.M., et J.R. White. 1993. « Effect of Stabilizers on Failure Mechanisms in Weathered Polypropylene ». *Polymer Degradation and Stability* 41 (2): 163 - 72. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(93\)90039-L](https://doi.org/10.1016/0141-3910(93)90039-L).
- Qiu, Qiongquan, Jinping Peng, Xubiao Yu, Fangchaizi Chen, Jundong Wang, et Fenqiang Dong. 2015. « Occurrence of Microplastics in the Coastal Marine Environment: First Observation on Sediment of China ». *Marine Pollution Bulletin* 98 (1 - 2): 274 - 80. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.07.028>.
- Quinn, Brian, Fionn Murphy, et Ciaran Ewins. 2017. « Validation of Density Separation for the Rapid Recovery of Microplastics from Sediment ». *Analytical Methods* 9 (9): 1491 - 98. <https://doi.org/10.1039/c6ay02542k>.
- Raju, Subash, Maddison Carbery, Aswin Kuttykattil, Kala Senthirajah, Anna Lundmark, Zoe Rogers, Suresh Scb, Geoffrey Evans, et Thava Palanisami. 2020. « Improved Methodology to Determine the Fate and Transport of Microplastics in a Secondary Wastewater Treatment Plant ». *Water Research* 173 (avril): 115549. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115549>.
- Ray, Sudip, et Ralph P. Cooney. 2012. « 7 - Thermal Degradation of Polymer and Polymer Composites ». In *Handbook of Environmental Degradation of Materials (Second Edition)*, édité par Myer Kutz, 213 - 42. Oxford: William Andrew Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-3455-3.00007-9>.
- Rayne, S. 2008. « The need for reducing plastic shopping bag use and disposal in Africa ». *Afr J Environ Sci Technol*, n° 3: 1-3.
- Reisser, Julia, Jeremy Shaw, Gustaaf Hallegraef, Maira Proietti, David K. A. Barnes, Michele Thums, Chris Wilcox, Britta Denise Hardesty, et Charitha Pattiaratchi. 2014. « Millimeter-Sized Marine Plastics: A New Pelagic Habitat for Microorganisms and Invertebrates ». *PLOS ONE* 9 (6): e100289. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0100289>.
- Remy, François, France Collard, Bernard Gilbert, Philippe Compère, Gauthier Eppe, et Gilles Lepoint. 2015. « When Microplastic Is Not Plastic: The Ingestion of Artificial Cellulose Fibers by Macrofauna Living in Seagrass Macrophytodebris ». *Environmental Science & Technology* 49 (18): 11158-66. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02005>.
- Ribeiro, Ana R., Olga C. Nunes, Manuel F. R. Pereira, et Adrián M. T. Silva. 2015. « An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU ». *Environment International* 75: 33 - 51. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.027>.
- Rillig, Matthias C. 2012a. « Microplastic in Terrestrial Ecosystems and the Soil? » *Environmental Science & Technology* 46 (12): 6453-54. <https://doi.org/10.1021/es302011r>.
- . 2012b. « Microplastic in Terrestrial Ecosystems and the Soil? » *Environmental Science & Technology* 46 (12): 6453-54. <https://doi.org/10.1021/es302011r>.
- . 2012c. « Microplastic in Terrestrial Ecosystems and the Soil? » *Environmental Science & Technology* 46 (12): 6453-54. <https://doi.org/10.1021/es302011r>.
- Rocha-Santos, Teresa, et Armando C. Duarte. 2015. « A critical overview of the analytical approaches to the occurrence, the fate and the behavior of microplastics in the environment ». *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 65: 47-53. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.10.011>.
- Rochman, Chelsea M., Tomofumi Kurobe, Ida Flores, et Swee J. Teh. 2014. « Early warning signs of endocrine disruption in adult fish from the ingestion of polyethylene with and without sorbed chemical pollutants from the marine environment ». *Science of The Total Environment* 493: 656-61. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.051>.

- Rolsky, Charles, Varun Kelkar, Erin Driver, et Rolf U. Halden. 2020. « Municipal Sewage Sludge as a Source of Microplastics in the Environment ». *Current Opinion in Environmental Science & Health* 14 (avril): 16-22. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2019.12.001>.
- Russell, Jonathan R., Jeffrey Huang, Pria Anand, Kaury Kucera, Amanda G. Sandoval, Kathleen W. Dantzer, DaShawn Hickman, et al. 2011. « Biodegradation of Polyester Polyurethane by Endophytic Fungi ». *Applied and Environmental Microbiology* 77 (17): 6076. <https://doi.org/10.1128/AEM.00521-11>.
- Ryan, Peter G., Charles J. Moore, Jan A. van Franeker, et Coleen L. Moloney. 2009. « Monitoring the Abundance of Plastic Debris in the Marine Environment ». *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 364 (1526): 1999 - 2012. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0207>.
- Ryberg, Morten W., Michael Z. Hauschild, Feng Wang, Sandra Averous-Monnelly, et Alexis Laurent. 2019. « Global Environmental Losses of Plastics across Their Value Chains ». *Resources, Conservation and Recycling* 151 (décembre): 104459. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104459>.
- Saavedra, Juan, Serge Stoll, et Vera I. Slaveykova. 2019. « Influence of Nanoplastic Surface Charge on Eco-Corona Formation, Aggregation and Toxicity to Freshwater Zooplankton ». *Environmental Pollution* 252 (septembre): 715 - 22. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.135>.
- Santo, Miriam, Ronen Weitsman, et Alex Sivan. 2013. « The role of the copper-binding enzyme – laccase – in the biodegradation of polyethylene by the actinomycete *Rhodococcus ruber* ». *International Biodeterioration & Biodegradation* 84: 204 - 10. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2012.03.001>.
- SAPEA. 2019. *A Scientific Perspective on Microplastics in Nature and Society*. SAPEA. <http://doi.org/10.26356/microplastics>.
- SAPEA, Science Advice for Policy by European Academies. 2019. « A Scientific Perspective on Microplastics in Nature and Society ». Science Advice for Policy by European Academies (SAPEA). <http://doi.org/10.26356/microplastics>.
- Scherer, Christian, Annkatrin Weber, Scott Lambert, et Martin Wagner. 2018. « Interactions of microplastics with freshwater biota ». In *Freshwater Microplastics*, 153-80. Springer, Cham.
- Scheurer, Michael, et Moritz Bigalke. 2018. « Microplastics in Swiss Floodplain Soils ». *Environmental Science & Technology* 52 (6): 3591-98. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b06003>.
- Schirinzi, Gabriella F., Marta Llorca, Raquel Seró, Encarnación Moyano, Damià Barceló, Esteban Abad, et Marinella Farré. 2019. « Trace Analysis of Polystyrene Microplastics in Natural Waters ». *Chemosphere* 236 (décembre): 124321. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.07.052>.
- Schmidt, Christian, Tobias Krauth, et Stephan Wagner. 2018. « Correction to Export of Plastic Debris by Rivers into the Sea ». *Environmental Science & Technology* 52 (2): 927 - 927. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b06377>.
- Schmiedgruber, Michael, Rudolf Hufenus, et Denise M. Mitrano. 2019. « Mechanistic Understanding of Microplastic Fiber Fate and Sampling Strategies: Synthesis and Utility of Metal Doped Polyester Fibers ». *Water Research* 155 (mai): 423 - 30. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.02.044>.
- Schneiderman, Eric. 2015. « Discharging Microbeads to Our Waters: An Examination of Wastewater Treatment Plants in New York ». Etat de New York: New York State Office of the Attorney General.

- Scopetani, Costanza, David Chelazzi, Juha Mikola, Ville Leinio, Reijo Heikkinen, Alesandra Cincinelli, et Jukka Pellinen. 2020. « Olive Oil -Based Method for the Extraction, Quantification and Identification of Microplastics in Soil and Compost Samples ». *Science of the Total Environment* 733 (septembre): 139338. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139338>.
- Seidensticker, Sven, Peter Grathwohl, Jonas Lamprecht, et Christiane Zarfl. 2018. « A combined experimental and modeling study to evaluate pH-dependent sorption of polar and non-polar compounds to polyethylene and polystyrene microplastics ». *Environmental Sciences Europe* 30 (1): 30. <https://doi.org/10.1186/s12302-018-0155-z>.
- Setälä, Outi, Vivi Fleming-Lehtinen, et Maiju Lehtiniemi. 2014. « Ingestion and transfer of microplastics in the planktonic food web ». *Environmental Pollution* 185: 77 - 83. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.10.013>.
- Shah, Aamer Ali, Fariha Hasan, Abdul Hameed, et Safia Ahmed. 2008a. « Biological degradation of plastics: A comprehensive review ». *Biotechnology Advances* 26 (3): 246 - 65. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2007.12.005>.
- . 2008b. « Biological Degradation of Plastics: A Comprehensive Review ». *Biotechnology Advances* 26 (3): 246-65. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2007.12.005>.
- shan, Jiajia, Junbo Zhao, Lifen Liu, Yituo Zhang, Xue Wang, et Fengchang Wu. 2018. « A Novel Way to Rapidly Monitor Microplastics in Soil by Hyperspectral Imaging Technology and Chemometrics ». *Environmental Pollution* 238 (juillet): 121 - 29. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.03.026>.
- Shan, Jiajia, Junbo Zhao, Yituo Zhang, Lifen Liu, Fengchang Wu, et Xue Wang. 2019. « Simple and Rapid Detection of Microplastics in Seawater Using Hyperspectral Imaging Technology ». *Analytica Chimica Acta* 1050 (mars): 161-68. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.11.008>.
- Shim, Won Joon, Sang Hee Hong, et Soeun Eo Eo. 2017. « Identification Methods in Microplastic Analysis: A Review ». *Analytical Methods* 9 (9): 1384 - 91. <https://doi.org/10.1039/C6AY02558G>.
- Shim, Won Joon, Young Kyoung Song, Sang Hee Hong, et Mi Jang. 2016. « Identification and Quantification of Microplastics Using Nile Red Staining ». *Marine Pollution Bulletin* 113 (1-2): 469-76. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.10.049>.
- Siegfried, Max, Albert A. Koelmans, Ellen Besseling, et Carolien Kroeze. 2017. « Export of Microplastics from Land to Sea. A Modelling Approach ». *Water Research* 127 (décembre): 249-57. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.10.011>.
- Sillanpää, Markus, et Pirjo Sainio. 2017. « Release of Polyester and Cotton Fibers from Textiles in Machine Washings ». *Environmental Science and Pollution Research* 24 (23): 19313-21. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9621-1>.
- Simon, Márta, Nikki van Alst, et Jes Vollertsen. 2018a. « 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 (octobre): 1 - 9. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.05.019>.
- . 2018b. « 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 (octobre): 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.05.019>.
- Simon, Marta, Nikki van Alst, et Jes 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 (octobre): 1 - 9. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.05.019>.

- Simon, Márta, Alvise Vianello, et Jes Vollertsen. 2019. « Removal of >10 Mm Microplastic Particles from Treated Wastewater by a Disc Filter ». *Water* 11 (9): 1935. <https://doi.org/10.3390/w11091935>.
- Siracusa, Valentina, Pietro Rocculi, Santina Romani, et Marco Dalla Rosa. 2008. « Biodegradable Polymers for Food Packaging: A Review ». *Trends in Food Science & Technology* 19 (12): 634-43. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2008.07.003>.
- Sivan, Alex. 2011. « New Perspectives in Plastic Biodegradation ». *Current Opinion in Biotechnology* 22 (3): 422-26. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2011.01.013>.
- Slomkowski, Stanislaw, José V. Alemán, Robert G. Gilbert, Michael Hess, Kazuyuki Horie, Richard G. Jones, Przemyslaw Kubisa, et al. 2011. « Terminology of Polymers and Polymerization Processes in Dispersed Systems (IUPAC Recommendations 2011) ». *Pure and Applied Chemistry* 83 (12): 2229-59. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-10-06-03>.
- Small, C., et R.J. Nicholls. 2003. « A Global Analysis of Human Settlement in Coastal Zones ». *Journal of Coastal Research* 19 (3): 584-99. <https://doi.org/DOI: 10.2307/4299200>.
- Sobhani, Zahra, Yongjia Lei, Youhong Tang, Liwei Wu, Xian Zhang, Ravi Naidu, Mallavarapu Megharaj, et Cheng Fang. 2020. « Microplastics Generated When Opening Plastic Packaging ». *Scientific Reports* 10 (1): 4841. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-61146-4>.
- SOEs. 2008. « Enquête Eau 2008 ». Ministère.
- Sommer, Frank, Volker Dietze, Anja Baum, Jan Sauer, Stefan Gilge, Christoph Maschowski, et Reto Gieré. 2018. « Tire Abrasion as a Major Source of Microplastics in the Environment ». *Aerosol and Air Quality Research* 18 (8): 2014-28. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2018.03.0099>.
- Song, Young Kyoung, Sang Hee Hong, Mi Jang, Gi Myung Han, Manviri Rani, Jongmyoung Lee, et Won Joon Shim. 2015a. « A Comparison of Microscopic and Spectroscopic Identification Methods for Analysis of Microplastics in Environmental Samples ». *Marine Pollution Bulletin* 93 (1-2): 202-9. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.01.015>.
- . 2015b. « A Comparison of Microscopic and Spectroscopic Identification Methods for Analysis of Microplastics in Environmental Samples ». *Marine Pollution Bulletin* 93 (1): 202-9. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.01.015>.
- Song, Young Kyoung, Sang Hee Hong, Mi Jang, Gi Myung Han, et Won Joon Shim. 2015. « Occurrence and Distribution of Microplastics in the Sea Surface Microlayer in Jinhae Bay, South Korea ». *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 69 (3): 279 - 87. <https://doi.org/10.1007/s00244-015-0209-9>.
- Song, Young Kyoung, Sang Hee Hong, Mi Jang, Jung-Hoon Kang, Oh Youn Kwon, Gi Myung Han, et Won Joon Shim. 2014. « Large Accumulation of Micro-Sized Synthetic Polymer Particles in the Sea Surface Microlayer ». *Environmental Science & Technology* 48 (16): 9014-21. <https://doi.org/10.1021/es501757s>.
- Souza Machado, Anderson Abel de, Werner Kloas, Christiane Zarfl, Stefan Hempel, et Matthias C. Rillig. 2018. « Microplastics as an Emerging Threat to Terrestrial Ecosystems ». *Global Change Biology* 24 (4): 1405-16. <https://doi.org/10.1111/gcb.14020>.
- Stagner, Jacqueline. 2016. « Methane Generation from Anaerobic Digestion of Biodegradable Plastics – a Review ». *International Journal of Environmental Studies* 73 (3): 462 - 68. <https://doi.org/10.1080/00207233.2015.1108607>.
- Steensgaard, Ida M., Kristian Syberg, Sinja Rist, Nanna B. Hartmann, Alessio Boldrin, et Steffen Foss Hansen. 2017. « From Macro- to Microplastics - Analysis of EU Regulation along the Life Cycle of Plastic Bags ». *Environmental Pollution* 224 (mai): 289 - 99. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.02.007>.

- Strungaru, Stefan-Adrian, Roxana Jijie, Mircea Nicoara, Gabriel Plavan, et Caterina Faggio. 2019. « Micro- (Nano) Plastics in Freshwater Ecosystems: Abundance, Toxicological Impact and Quantification Methodology ». *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 110 (janvier): 116-28. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.10.025>.
- Summers, Stephen, Theodore Henry, et Tony Gutierrez. 2018. « Agglomeration of Nano- and Microplastic Particles in Seawater by Autochthonous and de Novo-Produced Sources of Exopolymeric Substances ». *Marine Pollution Bulletin* 130 (mai): 258 - 67. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.03.039>.
- Sun, Jing, Xiaohu Dai, Qilin Wang, Mark C. M. van Loosdrecht, et Bing-Jie Ni. 2019a. « Microplastics in Wastewater Treatment Plants: Detection, Occurrence and Removal ». *Water Research* 152 (avril): 21-37. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.12.050>.
- Sun, Jing, Xiaohu Dai, Qilin Wang, Mark C.M. van Loosdrecht, et Bing-Jie Ni. 2019b. « Microplastics in Wastewater Treatment Plants: Detection, Occurrence and Removal ». *Water Research* 152 (avril): 21-37. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.12.050>.
- Sutton, Rebecca, Sherri A. Mason, Shavonne K. Stanek, Ellen Willis-Norton, Ian F. Wren, et Carolyn Box. 2016. « Microplastic contamination in the San Francisco Bay, California, USA ». *Marine Pollution Bulletin* 109 (1): 230-35. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.05.077>.
- Tagg, A.S., M. Sapp, J.P. Harrison, et J.J. Ojeda. 2015. « Identification and Quantification of Microplastics in Wastewater Using Focal Plane Array-Based Reflectance Micro-FT-IR Imaging ». *Analytical Chemistry* 87 (12): 6032 - 40. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b00495>.
- Takahashi, C.K., Andrew Turner, G.E. Millward, et G.A. Glegg. 2012. « Persistence and Metallic Composition of Paint Particles in Sediments from a Tidal Inlet ». *Marine Pollution Bulletin* 64 (1): 133-37. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.10.010>.
- Talvitie, Julia, Mari Heinonen, Jari-Pekka Pääkkönen, Emil Vahtera, Anna Mikola, Outi Setälä, et Riku Vahala. 2015. « Do wastewater treatment plants act as a potential point source of microplastics? Preliminary study in the coastal Gulf of Finland, Baltic Sea ». *Water Science and Technology* 72 (9): 1495-1504. <https://doi.org/10.2166/wst.2015.360>.
- Talvitie, Julia, Mari Heinonen, Jari-Pekka Paakkonen, Emil Vahtera, Anna Mikola, Outi Setälä, et Riku Vahala. 2015. « Do Wastewater Treatment Plants Act as a Potential Point Source of Microplastics? Preliminary Study in the Coastal Gulf of Finland, Baltic Sea ». *Water Science and Technology* 72 (9): 1495-1504. <https://doi.org/10.2166/wst.2015.360>.
- Talvitie, Julia, Anna Mikola, Arto Koistinen, et Outi Setälä. 2017. « Solutions to microplastic pollution – Removal of microplastics from wastewater effluent with advanced wastewater treatment technologies ». *Water Research* 123: 401-7. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.07.005>.
- Talvitie, Julia, Anna Mikola, Outi Setälä, Mari Heinonen, et Arto Koistinen. 2017a. « 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 (février): 164-72. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.046>.
- . 2017b. « 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 (février): 164-72. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.046>.
- Tamminga, Matthias, Sarah-Christin Stoewer, et Elke K. Fischer. 2019. « On the Representativeness of Pump Water Samples versus Manta Sampling in Microplastic Analysis ». *Environmental Pollution* 254 (novembre): UNSP 112970. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.112970>.

- Tekman, Mine B., Claudia Wekerle, Claudia Lorenz, Sebastian Primpke, Christiane Hasemann, Gunnar Gerdts, et Melanie Bergmann. 2020. « Tying up Loose Ends of Microplastic Pollution in the Arctic: Distribution from the Sea Surface through the Water Column to Deep-Sea Sediments at the HAUSGARTEN Observatory ». *Environmental Science & Technology* 54 (7): 4079-90. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b06981>.
- Ter Halle, Alexandra, Laurent Jeanneau, Marion Martignac, Emilie Jardé, Boris Pedrono, Laurent Brach, et Julien Gigault. 2017. « Nanoplastic in the North Atlantic Subtropical Gyre ». *Environmental Science & Technology* 51 (23): 13689 - 97. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03667>.
- Thompson, R. C. 2004. « Lost at Sea: Where Is All the Plastic? » *Science* 304 (5672): 838-838. <https://doi.org/10.1126/science.1094559>.
- Thompson, Richard C., Charles J. Moore, Frederick S. vom Saal, et Shanna H. Swan. 2009. « Plastics, the Environment and Human Health: Current Consensus and Future Trends ». *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 364 (1526): 2153 - 66. <https://doi.org/10.1098/rstb.2009.0053>.
- Thonart, P., S.I. Diabaté, Hiligsmann, et M. Lardinois. 2005. *Guide pratique sur la gestion des déchets ménagers et des sites d'enfouissement technique dans les pays du Sud*. Les Publications de l'IEPF. www.iepf.org.
- Tilley, Elisabeth, Lukas Ulrich, Christoph Lüthi, Philippe Reymond, Roland Schertenleib, et Christian Zurbrügg. 2016. *Compendium des systèmes et technologies d'assainissement*. 2ieme Edition actualisée. Eawag.
- Toussaint, Brigitte, Barbara Raffael, Alexandre Angers-Loustau, Douglas Gilliland, Vikram Kestens, Mauro Petrillo, Iria M. Rio-Echevarria, et Guy Van den Eede. 2019. « Review of Micro- and Nanoplastic Contamination in the Food Chain ». *Food Additives & Contaminants: Part A* 36 (5): 639-73. <https://doi.org/10.1080/19440049.2019.1583381>.
- Townsend, Kallie R., Hsuan-Cheng Lu, David J. Sharley, et Vincent Pettigrove. 2019. « Associations between Microplastic Pollution and Land Use in Urban Wetland Sediments ». *Environmental Science and Pollution Research* 26 (22): 22551-61. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04885-w>.
- Triebskorn, Rita, Thomas Braunbeck, Tamara Grummt, Lisa Hanslik, Sven Huppertsberg, Martin Jekel, Thomas P. Knepper, et al. 2019. « Relevance of Nano- and Microplastics for Freshwater Ecosystems: A Critical Review ». *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 110 (janvier): 375-92. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.11.023>.
- Turner, Andrew, et Luke A. Holmes. 2015. « Adsorption of trace metals by microplastic pellets in fresh water ». *Environmental Chemistry* 12 (5): 600-610.
- UNEP. 2005. « Marine Litter - An Analytical Overview ». UNEP - United Nations Environment Programme.
- . 2014. « Valuing plastic: the business case for measuring, managing and disclosing plastic use in the consumer goods industry ». UNEP - United Nations Environment Programme. <http://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/9238/-Valuing%20plastic%3a%20the%20business%20case%20for%20measuring%2c%20managing%20and%20disclosing%20plastic%20use%20in%20the%20consumer%20goods%20industry-2014Valuing%20plasticsF.pdf?sequence=8&isAllowed=y>.
- . 2016. « Marine plastic debris & Microplastics - Global lessons and research to inspire action and guide policy change ». Nairobi, Kenya: UNEP - United Nations Environment Programme. <https://www.unenvironment.org/resources/publication/marine-plastic-debris-and-microplastics-global-lessons-and-research-inspire>.

- . 2018. « Exploring the Potential for Adopting Alternative Materials to Reduce Marine Plastic Litter ». UNEP - United Nations Environment Programme. <https://www.unenvironment.org/resources/report/exploring-potential-adopting-alternative-materials-reduce-marine-plastic-litter>.
- Unice, K. M., M.L. Kreider, et J.M. Panko. 2012. « Use of a Deuterated Internal Standard with Pyrolysis-GC/MS Dimeric Marker Analysis to Quantify Tire Tread Particles in the Environment ». *International Journal of Environmental Research and Public Health* 9 (11): 4033-55. <https://doi.org/10.3390/ijerph9114033>.
- Unice, K.M., M.P. Weeber, M.M. Abramson, R.C.D. Reid, J.A.G. van Gils, A.A. Markus, A.D. Vethaak, et J.M. Panko. 2019a. « Characterizing Export of Land-Based Microplastics to the Estuary - Part I: Application of Integrated Geospatial Microplastic Transport Models to Assess Tire and Road Wear Particles in the Seine Watershed ». *Science of The Total Environment* 646 (janvier): 1639-49. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.368>.
- . 2019b. « Characterizing Export of Land-Based Microplastics to the Estuary - Part II: Sensitivity Analysis of an Integrated Geospatial Microplastic Transport Modeling Assessment of Tire and Road Wear Particles ». *Science of The Total Environment* 646 (janvier): 1650 - 59. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.301>.
- Urbanek, Aneta K., Waldemar Rymowicz, et Aleksandra M. Mirończuk. 2018. « Degradation of plastics and plastic-degrading bacteria in cold marine habitats ». *Applied Microbiology and Biotechnology* 102 (18): 7669-78. <https://doi.org/10.1007/s00253-018-9195-y>.
- Velzeboer, I., C. J. A. F. Kwadijk, et A. A. Koelmans. 2014. « Strong Sorption of PCBs to Nanoplastics, Microplastics, Carbon Nanotubes, and Fullerenes ». *Environmental Science & Technology* 48 (9): 4869-76. <https://doi.org/10.1021/es405721v>.
- Verlicchi, P., et E. Zambello. 2015. « Pharmaceuticals and personal care products in untreated and treated sewage sludge: Occurrence and environmental risk in the case of application on soil — A critical review ». *Science of The Total Environment* 538: 750 - 67. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.108>.
- Verschoor, A.J. 2015. « Towards a Definition of Microplastics - Considerations for the Specification of Physico-Chemical Properties ». National Institute for Public Health and the Environment (RIVM). <https://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/2015-0116.pdf>.
- . 2016. « Emission of Microplastics and Potential Mitigation Measures - Abrasive Cleaning Agents, Paints and Tyre Wear ». 2016-0026. Pays-Bas: National Institute for Public Health and the Environment (RIVM). <https://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/2016-0026.pdf>.
- Vert, Michel, Yoshiharu Doi, Karl-Heinz Hellwich, Michael Hess, Philip Hodge, Przemyslaw Kubisa, Marguerite Rinaudo, et François Schué. 2012. « Terminology for Biorelated Polymers and Applications (IUPAC Recommendations 2012) ». *Pure and Applied Chemistry* 84 (2): 377-410. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-10-12-04>.
- Vianello, A., A. Boldrin, P. Guerriero, V. Moschino, R. Rella, A. Sturaro, et L. Da Ros. 2013. « Microplastic Particles in Sediments of Lagoon of Venice, Italy: First Observations on Occurrence, Spatial Patterns and Identification ». *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 130 (septembre): 54-61. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2013.03.022>.
- Vogelsang, C. 2019. « Microplastics in road dust – characteristics, pathways and measures ». 7361-2019. Norvège: Norwegian Institute for Water Research. <https://niva.brage.unit.no/niva-xmlui/handle/11250/2493537>.
- Wagner, M., C. Scherer, D. Alvarez-Muñoz, N. Brennholt, Xavier Bourrain, S. Buchinger, E. Fries, et al. 2014. « Microplastics in Freshwater Ecosystems: What We Know and What We Need to

- Know ». *Environmental Sciences Europe* 26 (1): 12. <https://doi.org/10.1186/s12302-014-0012-7>.
- Wagner, Stephan, Thorsten Hüffer, Philipp Klöckner, Maren Wehrhahn, Thilo Hofmann, et Thorsten Reemtsma. 2018. « Tire Wear Particles in the Aquatic Environment - A Review on Generation, Analysis, Occurrence, Fate and Effects ». *Water Research* 139 (août): 83 - 100. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.051>.
- Waldschläger, Kryss, et Holger Schüttrumpf. 2019. « Erosion Behavior of Different Microplastic Particles in Comparison to Natural Sediments ». *Environmental Science & Technology* 53 (22): 13219-27. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b05394>.
- Wang, Hui, Yingshuang Zhang, et Chongqing Wang. 2019. « Surface Modification and Selective Flotation of Waste Plastics for Effective Recycling-a Review ». *Separation and Purification Technology* 226 (novembre): 75-94. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.05.052>.
- Wang, Rong, Koon Gee Neoh, Zhilong Shi, En-Tang Kang, Paul Anantharajah Tambyah, et Edmund Chiong. 2012. « Inhibition of escherichia coli and proteus mirabilis adhesion and biofilm formation on medical grade silicone surface ». *Biotechnology and Bioengineering* 109 (2): 336 -45. <https://doi.org/10.1002/bit.23342>.
- Wang, Wenfeng, Jing Ge, Xiangyang Yu, et Hui Li. 2020. « Environmental Fate and Impacts of Microplastics in Soil Ecosystems: Progress and Perspective ». *Science of The Total Environment* 708 (mars): 134841. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134841>.
- Wang, Wenfeng, et Jun Wang. 2018. « Investigation of Microplastics in Aquatic Environments: An Overview of the Methods Used, from Field Sampling to Laboratory Analysis ». *Trac-Trends in Analytical Chemistry* 108 (novembre): 195-202. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.08.026>.
- Watteau, Françoise, Marie-France Dignac, Adeline Bouchard, Agathe Revallier, et Sabine Houot. 2018a. « Microplastic Detection in Soil Amended With Municipal Solid Waste Composts as Revealed by Transmission Electronic Microscopy and Pyrolysis/GC/MS ». *Frontiers in Sustainable Food Systems* 2. <https://doi.org/10.3389/fsufs.2018.00081>.
- . 2018b. « Microplastic Detection in Soil Amended With Municipal Solid Waste Composts as Revealed by Transmission Electronic Microscopy and Pyrolysis/GC/MS ». *Frontiers in Sustainable Food Systems* 2 (décembre): UNSP 81. <https://doi.org/10.3389/fsufs.2018.00081>.
- WEF, Ellen MacArthur Foundation, et McKinsey & Company. 2016. « The New Plastics Economy - Rethinking the Future of Plastics ». World Economic Forum, Ellen MacArthur Foundation and McKinsey & Company. <http://www.ellenmacarthurfoundation.org/publications>.
- . 2017. « The New Plastics Economy - Catalysing Action ». World Economic Forum, Ellen MacArthur Foundation and McKinsey & Company. https://www.newplasticseconomy.org/assets/doc/New-Plastics-Economy_Catalysing-Action_13-1-17.pdf.
- Wei, Wei, Qi-Su Huang, Jing Sun, Xiaohu Dai, et Bing-Jie Ni. 2019. « Revealing the Mechanisms of Polyethylene Microplastics Affecting Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge ». *Environmental Science & Technology* 53 (16): 9604 - 13. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b02971>.
- Wei, Wei, Qi-Su Huang, Jing Sun, Jun-Yue Wang, Shu-Lin Wu, et Bing-Jie Ni. 2019. « Polyvinyl Chloride Microplastics Affect Methane Production from the Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge through Leaching Toxic Bisphenol-A ». *Environmental Science & Technology* 53 (5): 2509-17. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b07069>.
- Weinstein, John E., Brittany K. Crocker, et Austin D. Gray. 2016. « From Macroplastic to Microplastic: Degradation of High-Density Polyethylene, Polypropylene, and Polystyrene in a Salt Marsh

- Habitat: Degradation of Plastic in a Salt Marsh Habitat ». *Environmental Toxicology and Chemistry* 35 (7): 1632-40. <https://doi.org/10.1002/etc.3432>.
- Weithmann, Nicolas, Julia N. Moeller, Martin G. J. Loeder, Sarah Piehl, Christian Laforsch, et Ruth Freitag. 2018. « Organic Fertilizer as a Vehicle for the Entry of Microplastic into the Environment ». *Science Advances* 4 (4): eaap8060. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aap8060>.
- Weithmann, Nicolas, Julia N. Möller, Martin G. J. Löder, Sarah Piehl, Christian Laforsch, et Ruth Freitag. 2018. « Organic Fertilizer as a Vehicle for the Entry of Microplastic into the Environment ». *Science Advances* 4 (4): eaap8060. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aap8060>.
- Wiencek, K. Mark, et Madilyn Fletcher. 1995. « Bacterial adhesion to hydroxyl-and methyl-terminated alkanethiol self-assembled monolayers. » *Journal of bacteriology* 177 (8): 1959-66.
- Wijnen, Jikke van, Ad M.J. Ragas, et Carolien Kroeze. 2019. « Modelling Global River Export of Microplastics to the Marine Environment: Sources and Future Trends ». *Science of The Total Environment* 673 (juillet): 392-401. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.078>.
- Willén, A., C. Junestedt, L. Rodhe, M. Pell, et H. Jönsson. 2016. « Sewage sludge as fertiliser – environmental assessment of storage and land application options ». *Water Science and Technology* 75 (5): 1034-50. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.584>.
- World Bank, Silpa Kaza, Lisa Yao, Perinaz Bhada-Tata, et Frank Van Woerden. 2018. *What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050*. The World Bank. <https://doi.org/10.1596/978-1-4648-1329-0>.
- WorldWatch Institute. 2016. « Global Plastic Production Rises, Recycling Lags ». *WorldWatch Institute - Vital signs*, 7.
- WWF. 2019. « Pollution plastique : à qui la faute? - Identification des défaillances systémiques et présentation du scénario zéro plastique dans la nature en 2030 ». WWT - Fonds Mondial pour la Nature. https://www.wwf.fr/sites/default/files/doc-2019-03/20190305_Rapport_Pollution-plastique_a_qui_la_faute_WWF.pdf#page=1&zoom=auto,-17,842.
- Xu, Baile, Fei Liu, Zachary Cryder, Dan Huang, Zhijiang Lu, Yan He, Haizhen Wang, et al. 2019. « Microplastics in the Soil Environment: Occurrence, Risks, Interactions and Fate – A Review ». *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, novembre, 1-48. <https://doi.org/10.1080/10643389.2019.1694822>.
- . s. d. « Microplastics in the Soil Environment: Occurrence, Risks, Interactions and Fate - A Review ». *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. <https://doi.org/10.1080/10643389.2019.1694822>.
- Yakimets, Iryna, Dawei Lai, et Michèle Guigon. 2004. « Effect of Photo-Oxidation Cracks on Behaviour of Thick Polypropylene Samples ». *Polymer Degradation and Stability* 86 (1): 59 - 67. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.01.013>.
- Yan, Muting, Huayue Nie, Kaihang Xu, Yuhui He, Yingtong Hu, Yumei Huang, et Jun Wang. 2019. « Microplastic Abundance, Distribution and Composition in the Pearl River along Guangzhou City and Pearl River Estuary, China ». *Chemosphere* 217 (février): 879 - 86. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.093>.
- Yonkos, Lance T., Elizabeth A. Friedel, Ana C. Perez-Reyes, Sutapa Ghosal, et Courtney D. Arthur. 2014. « Microplastics in Four Estuarine Rivers in the Chesapeake Bay, U.S.A. » *Environmental Science & Technology* 48 (24): 14195-202. <https://doi.org/10.1021/es5036317>.
- Yoshida, Shosuke, Kazumi Hiraga, Toshihiko Takehana, Ikuo Taniguchi, Hironao Yamaji, Yasuhito Maeda, Kiyotsuna Toyohara, Kenji Miyamoto, Yoshiharu Kimura, et Kohei Oda. 2016. « A

- bacterium that degrades and assimilates poly(ethylene terephthalate) ». *Science* 351 (6278): 1196. <https://doi.org/10.1126/science.aad6359>.
- Yu, Ping, Zhiqian Liu, Donglei Wu, Minghai Chen, Weiwei Lv, et Yunlong Zhao. 2018. « Accumulation of Polystyrene Microplastics in Juvenile Eriocheir Sinensis and Oxidative Stress Effects in the Liver ». *Aquatic Toxicology* 200 (juillet): 28 - 36. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2018.04.015>.
- Yurtsever, M., et İ Çelik. 2017. « Precipitation/Flotation Effect of Coagulant to Microplastics in Water ». In *Fate and Impact of Microplastics in Marine Ecosystems*, édité par Juan Baztan, Bethany Jorgensen, Sabine Pahl, Richard C. Thompson, et Jean-Paul Vanderlinden, 163-64. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812271-6.00166-6>.
- Zalasiewicz, Jan, Colin N. Waters, Juliana A. Ivar do Sul, Patricia L. Corcoran, Anthony D. Barnosky, Alejandro Cearreta, Matt Edgeworth, et al. 2016. « The Geological Cycle of Plastics and Their Use as a Stratigraphic Indicator of the Anthropocene ». *Anthropocene* 13 (mars): 4-17. <https://doi.org/10.1016/j.ancene.2016.01.002>.
- Zbyszewski, Maciej, Patricia L. Corcoran, et Alexandra Hockin. 2014. « Comparison of the Distribution and Degradation of Plastic Debris along Shorelines of the Great Lakes, North America ». *Journal of Great Lakes Research* 40 (2): 288-99. <https://doi.org/10.1016/j.jglr.2014.02.012>.
- Zettler, Erik R., Tracy J. Mincer, et Linda A. Amaral-Zettler. 2013. « Life in the “Plastisphere”: Microbial Communities on Plastic Marine Debris ». *Environmental Science & Technology* 47 (13): 7137-46. <https://doi.org/10.1021/es401288x>.
- Zhang, G. S., et Y. F. Liu. 2018a. « The distribution of microplastics in soil aggregate fractions in southwestern China ». *Science of The Total Environment* 642: 12 - 20. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.004>.
- . 2018b. « The Distribution of Microplastics in Soil Aggregate Fractions in Southwestern China ». *Science of the Total Environment* 642 (novembre): 12 - 20. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.004>.
- Zhang, Mengjun, Yanran Zhao, Xiao Qin, Weiqian Jia, Liwei Chai, Muke Huang, et Yi Huang. 2019. « Microplastics from Mulching Film Is a Distinct Habitat for Bacteria in Farmland Soil ». *Science of the Total Environment* 688 (octobre): 470 - 78. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.108>.
- Zhang, Yu-Ting, Wei Wei, Qi-Su Huang, Chen Wang, Yun Wang, et Bing-Jie Ni. 2020. « Insights into the microbial response of anaerobic granular sludge during long-term exposure to polyethylene terephthalate microplastics ». *Water Research* 179 (juillet): 115898. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115898>.
- Zhu, Bo-Kai, Yi-Meng Fang, Dong Zhu, Peter Christie, Xin Ke, et Yong-Guan Zhu. 2018a. « Exposure to Nanoplastics Disturbs the Gut Microbiome in the Soil Oligochaete Enchytraeus Crypticus ». *Environmental Pollution* 239 (août): 408-15. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.017>.
- . 2018b. « Exposure to Nanoplastics Disturbs the Gut Microbiome in the Soil Oligochaete Enchytraeus Crypticus ». *Environmental Pollution* 239 (août): 408 - 15. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.017>.
- Zhu, X. 2015. « Optimization of Elutriation Device for Filtration of Microplastic Particles from Sediment ». *Marine Pollution Bulletin* 92 (1 - 2): 69 - 72. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.12.054>.
- Ziajahromi, Shima, Darren Drapper, Andy Hornbuckle, Llew Rintoul, et Frederic D.L. Leusch. 2020a. « Microplastic Pollution in a Stormwater Floating Treatment Wetland: Detection of Tyre

- Particles in Sediment ». *Science of The Total Environment* 713 (avril): 136356. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136356>.
- . 2020b. « Microplastic Pollution in a Stormwater Floating Treatment Wetland: Detection of Tyre Particles in Sediment ». *Science of The Total Environment* 713 (avril): 136356. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136356>.
- Ziajahromi, Shima, Peta A. Neale, et Frederic D. L. Leusch. 2016. « Wastewater treatment plant effluent as a source of microplastics: review of the fate, chemical interactions and potential risks to aquatic organisms ». *Water Science and Technology* 74 (10): 2253 - 69. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.414>.
- Ziajahromi, Shima, Peta A. Neale, Llew Rintoul, et Frederic D. L. Leusch. 2017a. « Wastewater Treatment Plants as a Pathway for Microplastics: Development of a New Approach to Sample Wastewater-Based Microplastics ». *Water Research* 112 (avril): 93 - 99. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.01.042>.
- Ziajahromi, Shima, Peta A. Neale, Llew Rintoul, et Frederic D.L. Leusch. 2017b. « Wastewater Treatment Plants as a Pathway for Microplastics: Development of a New Approach to Sample Wastewater-Based Microplastics ». *Water Research* 112 (avril): 93 - 99. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.01.042>.
- Zitko, V., et M. Hanlon. 1991. « Another Source of Pollution by Plastics: Skin Cleaners with Plastic Scrubbers ». *Marine Pollution Bulletin* 22 (1): 41 - 42. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(91\)90444-W](https://doi.org/10.1016/0025-326X(91)90444-W).
- Zubris, Kimberly Ann V., et Brian K. Richards. 2005a. « Synthetic fibers as an indicator of land application of sludge ». *Environmental Pollution* 138 (2): 201 - 11. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.04.013>.
- . 2005b. « Synthetic Fibers as an Indicator of Land Application of Sludge ». *Environmental Pollution* 138 (2): 201-11. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.04.013>.