



PLASTIF-SED

PLASTIQUES ET ADDITIFS DANS LE SEDIMENT CÔTIER EN MEDITERRANEE NORD-OCCIDENTALE : SOURCES MAJORITAIRES ET STOCKAGE SEDIMENTAIRE

Rapport final - 2024

Mots clés

Microplastiques, additifs plastiques, contaminants émergents, environnement côtier, station d'épuration, sédiment, produits de transformation

Responsable et directeur du projet d'étude

Richard Sempéré

Tel : 06 16 62 48 20

e-mail : richard.sempere@univ-amu.fr

Co-Responsable

Mélanie Ourgaud

e-mail : melanie.ourgaud@univ-perp.fr

Unités de rattachement : Institut Méditerranéen d'Océanologie (MIO), Aix-Marseille Université, Campus de Luminy- Oceanomed, UMR MIO CNRS/IRD 7294, Case 901, 13288 Marseille Cedex 09, puis LCE, CNRS, 3 place Victor Hugo, Aix-Marseille Université Marseille 13 003

**Collaborations : Vincent Fauvelle, IRD LEGOS ; Émilie Strady, IRD MIO ;
Sylvain Rigaud, Université de Nîmes**

Durée du projet : 3 ans

SOMMAIRE

PLASTIF-SED	1
1. ÉTAT DE L'ART	5
1.1 Problématique mondiale des contaminants organiques	Erreur ! Signet non défini.
1.2 Les plastiques dans le milieu marin	Erreur ! Signet non défini.
1.3 La libération des additifs : un danger majeur lié aux débris de plastique..	Erreur ! Signet non défini.
1.4 Seulement 1% des rejets de plastique dans les océans est retrouvé à la surface	Erreur ! Signet non défini.
1.5 Les stations d'épuration identifiées comme des sources majeures de plastique.	Erreur ! Signet non défini.
2. OBJECTIFS ET QUESTIONS SCIENTIFIQUES	Erreur ! Signet non défini.
2.1. WP1. MAPPING DE LA CONCENTRATION DE SURFACE EN DÉBRIS DE PLASTIQUES ET ADDITIFS	Erreur ! Signet non défini.
2.2. WP2. MAPPING DE LA CONCENTRATION BENTHIQUE EN DÉBRIS DE PLASTIQUES ET ADDITIFS	Erreur ! Signet non défini.
2.3. WP3. DOSAGE DES ADDITIFS DANS LES POISSONS BENTHIQUES	Erreur ! Signet non défini.
2.4. WP4. ÉTUDIER EN LABORATOIRE LA LIBÉRATION D'ADDITIFS DEPUIS LES DÉBRIS DE PLASTIQUES STOCKÉS DANS LE SÉDIMENT	Erreur ! Signet non défini.
2.5. WP5. ÉTUDIER EN LABORATOIRE LA LIBÉRATION D'ADDITIFS DEPUIS DES CONSOMMABLES DU QUOTIDIEN (remplacement du suivi des macrodéchets par vidéo en plongée)	Erreur ! Signet non défini.
3. DONNEES COLLECTEES & RESULTATS PRELIMINAIRES.....	Erreur ! Signet non défini.
3.1 Échantillonnage des débris de plastique de surface	Erreur ! Signet non défini.
3.2 Échantillonnage des débris de plastiques dans le sédiment...	Erreur ! Signet non défini.
3.3 Analyse LDIR des débris de plastique échantillonnés	Erreur ! Signet non défini.
3.4 Analyse des additifs dans l'eau	Erreur ! Signet non défini.
3.5 Analyse des additifs dans le sédiment	Erreur ! Signet non défini.
3.6 Récapitulatif des prélèvements dans les différents sites et les différentes matrices étudiés	Erreur ! Signet non défini.
3.7. Analyse de contaminants émergents issus de 2 consommables du quotidien....	Erreur ! Signet non défini.
3.8. Développement d'une méthode analytique pour le dosage multi-classes de perturbateurs endocriniens et d'additifs dans les microplastiques présents dans des matrices environnementales et des plastiques	Erreur ! Signet non défini.
Matériels & Méthodes.....	Erreur ! Signet non défini.

Conclusions & Perspectives	118
Bibliographie.....	118
ANNEXES.....	62
Annexe I : Principe SPE	62
Annexe II : Support Oasis HLB.....	64
Annexe III : Principe LC-Q-TOF.....	66
Annexe VI : Chromatogramme MRM : OPEs + PAEs.....	74
Annexe VII : Temps de rétentions et ions m/z spécifique à chaque OPE et PAE	75
Annexe VIII : Chromatogramme SIM : OCPs + PCBs	76
Annexe IX : Temps de rétentions et ions m/z spécifique à chaque OCP et PCB	77
Annexe X : Facteurs de réponses pour les OCPs et PCBs.....	78
Annexe XI : Facteurs de réponses pour les PAEs	79
Annexe XII : Intensité des masses retrouvées dans les 4 polymères en fonction de leur granulométrie ...	80

3.9. Occurrence et dégradation des microplastiques dans les sédiments marins : état de l'art et approche expérimentale	82
--	----

4. RESULTATS DES ANALYSES SUR LES MATRICES ENVIRONNEMENTALES 118

4.1. Résultats des additifs dans le sédiment..... **Erreur ! Signet non défini.**

Contrôle qualité des résultats de l'extraction - traitement des blancs et des surrogates **Erreur ! Signet non défini.**

Traitement des résultats des échantillons environnementaux **Erreur ! Signet non défini.**

LA RADE NORD (COTE)..... **Erreur ! Signet non défini.**

Résultats des OPEs..... **Erreur ! Signet non défini.**

Résultats des PAEs

Comparaison des OPEs et PAEs

LA RADDE NORD (LARGE)

Résultats des OPEs..... **Erreur ! Signet non défini.**

Résultats des PAEs

Comparaison des OPEs et PAEs

LA RADE SUD (COTE)..... **Erreur ! Signet non défini.**

Résultats des OPEs..... **Erreur ! Signet non défini.**

Résultats des PAEs

Comparaison des OPEs et PAEs

LA RADE SUD (LARGE)..... **Erreur ! Signet non défini.**

Résultats des OPEs..... **Erreur ! Signet non défini.**

Résultats des PAEs

Comparaison des OPEs et PAEs

PLANIER

Résultats des OPEs..... **Erreur ! Signet non défini.**

Résultats des PAEs

Comparaison des OPEs et PAEs

CORTIOU (COTE)

Résultats des OPEs..... **Erreur ! Signet non défini.**

Résultats des PAEs

Comparaison des OPEs et PAEs

CORTIOU (LARGE)

Résultats des OPEs..... **Erreur ! Signet non défini.**

Résultats des PAEs

Comparaison des OPEs et PAEs

ANALYSE STATISTIQUES

DISCUSSION ET CONCLUSION

4.2. Résultats des contaminants dans les poissons de Cortiou Cote 155

4.3. Résultats du relargage d'additifs à partir de mégots et de masques chirurgicaux dans l'eau de mer - données article 155

Contrôle qualité des résultats de l'extraction - traitement des blancs et des surrogates.....	155
Traitement des résultats des échantillons environnementaux	159
Résultats Relargage	160
Résultats des OPEs.....	160
Dans les masques	160
Dans les mégots.....	163
Résultats des PAEs	166
Dans les masques	166
Dans les mégots.....	169
ΣContaminants organiques	172
Dans les masques et les mégots	172
Résultats dégradation.....	176
Résultats des OPEs.....	176
Résultats des PAEs	179
Comparaison entre dégradation des OPEs et des PAEs.....	181
Contrôle qualité des résultats de l'extraction - traitement des blancs	182
4.4. Résultats des microplastiques dans le sédiment (Semestre 2 - 2021-2022).....	183
LA RADE NORD (COTE).....	183
LA RADE NORD (LARGE).....	185
LA RADE SUD (COTE).....	186
LA RADE SUD (LARGE).....	189
PLANIER	190
CORTIOU (COTE)	193
CORTIOU (LARGE)	194
ANALYSE STATISTIQUES.....	196
DISCUSSION ET CONCLUSION	198
4.5. Résultats des microplastiques dans l'eau de surface (filets manta) (Trimestre 1 - 2021)	201
Mars 2021.....	201
4.6. Résultats des microplastiques dans les tubes digestifs des poissons de Cortiou Cote	204
5. DEPART ET ARRIVEE DE PERSONNEL CONTRACTUEL	204
6. BILAN FINANCIER (Septembre 2024).....	204
7. RÉFÉRENCES	204

1. ÉTAT DE L'ART

1.1 Problématique mondiale des contaminants organiques

L'augmentation spectaculaire de la diversité des substances chimiques, de leur volume de production, des utilisations et des sources a entraîné la **présence généralisée de contaminants organiques dans toutes les masses d'eau**, y compris les milieux marins (Schwarzenbach et al., 2010; Sousa et al., 2017). Les contaminants traditionnels (e.g., biphényles polychlorés PCB, pesticides organochlorés OCP) ainsi que les substances émergentes (e.g., retardateurs de flamme perfluorés PFC, additifs plastiques, produits pharmaceutiques) sont de plus en plus surveillés dans le cadre d'une réglementation européenne et internationale plus stricte (e.g., Allan et al., 2006 ; Directive Cadre Stratégique pour le Milieu Marin). Dès leur émission, les contaminants vont se partager parmi les compartiments avec lesquels ils sont en contact, être transportés, et être dégradés. Les milieux côtiers sont les réceptacles transitoires ou définitifs d'une majorité de contaminants (Schwarzenbach et al., 2014). Ils subissent notamment des apports atmosphériques par déposition sèche ou humide ; des apports fluviaux qui sont eux-mêmes les exutoires de multiples effluents industriels, domestiques et agricoles ; des apports directs par les villes côtières ; ou encore des apports par des activités spécifiques (pêche, aquaculture par exemple).

1.2 Les plastiques dans le milieu marin

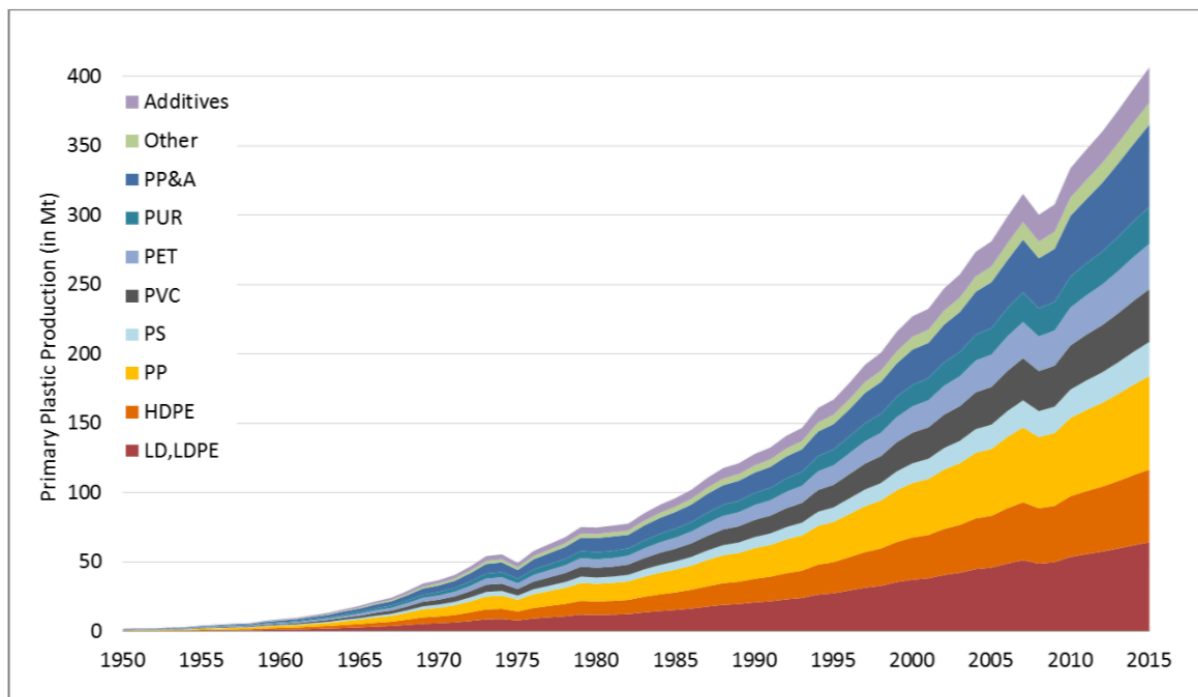


Figure 1. Production mondiale annuelle de plastique (Geyer et al., 2017)

Au cours de la dernière décennie, une attention particulière a été accordée à la présence et à l'impact des débris de plastiques dans les environnements marins. En effet, Geyer et al. (2017) ont récemment estimé à 8,3 milliards de tonnes la masse globale de plastique produite depuis 1950, dont seulement 30% sont actuellement utilisés. La demande croît de manière exponentielle et la production annuelle (400 millions de tonnes en 2015, Figure 1) devrait quadrupler d'ici 2050, absorbant ainsi jusqu'à 20% de la consommation totale de pétrole, et 15% du bilan carbone mondial (Suaria et al., 2016). Jambeck et al. (2015) ont estimé que 1,7 à 4,6% des 275 millions de tonnes de déchets plastiques mondiaux auraient pu atteindre les océans en 2010, faisant du **plastique le déchet le plus rejeté dans les océans** mondialement (Derraik, 2002). Des projections suggèrent que ces chiffres pourraient progresser d'un ordre de grandeur à l'horizon 2025 (Jambeck et al., 2015). Par ailleurs, une étude récente souligne que **la Méditerranée est une zone prioritaire au niveau mondial**, avec des estimations de densités de débris de plastiques équivalentes voire

supérieures à celles des « continents » de plastique nord Pacifique ou Atlantique (i.e., accumulation dans les gyres océaniques, Figure 2).

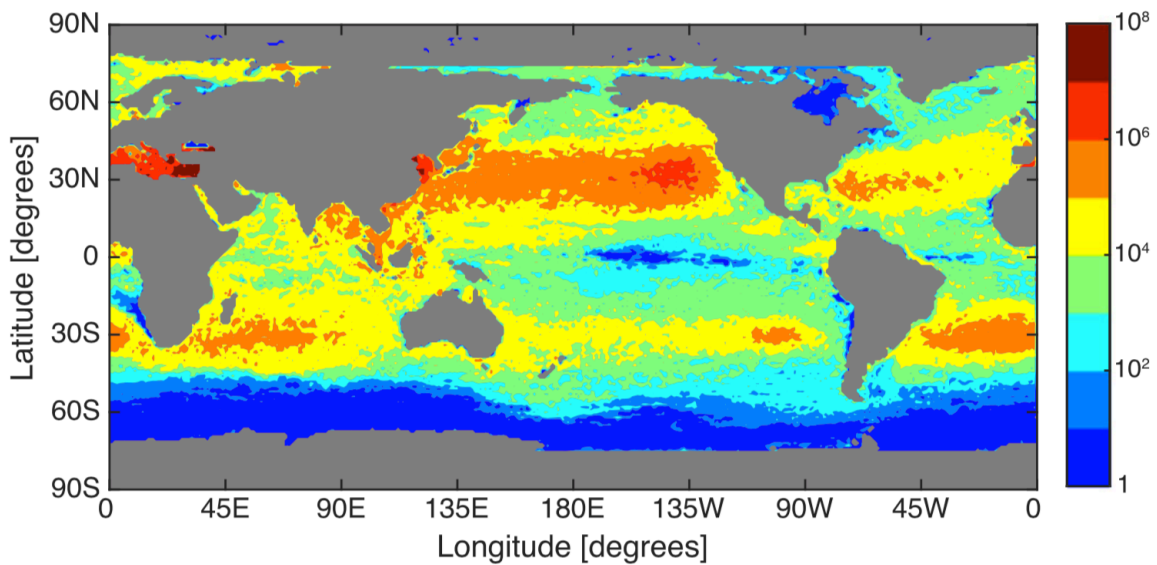


Figure 2. Estimation du nombre de débris de plastiques par km² (van Sebille et al., 2015). Échelle logarithmique

1.3 La libération des additifs : un danger majeur lié aux débris de plastique

Outre l'impact mécanique des débris de plastiques sur les organismes vivants (e.g., strangulation, obstruction), la libération des produits chimiques initialement inclus (additifs) au sein des polymères (e.g., phtalates PAE, esters organophosphorés OPE, bisphénols BP) est identifiée comme l'un des dangers les plus critique associé aux rejets de plastiques dans l'environnement (Hahladakis et al., 2018). En effet, en analysant la fabrication mondiale de plastique en 2015, Geyer et al. (2017) ont montré que la production d'additifs à elle seule dépassait 6% de la masse totale produite. Les PAE, OPE et BP figurent parmi les additifs organiques les plus répandus (Hermabessiere et al., 2017), et peuvent **atteindre les réseaux trophiques marins** directement par ingestion de particules de plastique, ou indirectement via la phase dissoute, lorsque ces substances sont libérées au cours du vieillissement des débris de plastique dans l'environnement (Lohmann, 2017). Cette dernière source délocalisée de contaminants vers l'eau de mer s'ajoute à d'autres types de polluants

qui suivent des comportements plus conventionnels et qui proviennent habituellement de sources bien identifiées, comme les PCB, HAP, OCP, ou des contaminants émergents (PFC, produits pharmaceutiques). En outre, des études récentes soulignent que les additifs sont souvent les contaminants majoritaires en milieu marin (Chau et al., 2015; Paluselli et al., 2017, 2018). La plupart des familles chimiques mentionnées ci-dessus présentent des effets **perturbateurs endocriniens** et sont donc potentiellement associées à des effets nocifs à la fois sur la santé et sur l'environnement, via des mécanismes pour l'heure largement méconnus (Messerlian et al., 2017), à plus forte raison lorsqu'il s'agit de mélanges de contaminants (Kim-Tiam et al., 2016).

1.4 Seulement 1% des rejets de plastique dans les océans est retrouvé à la surface

Une fois libérés dans l'environnement, les polymères sont fragmentés en macro (> 5 mm), micro (1 μm à 5 mm), nanoplastiques (10 à 1000 nm) et oligomères (< 10 nm) (Figure 3, Eriksen et al., 2014; ter Halle et al., 2017), affectant à la fois la faune sauvage et le réseau trophique (Auta et al., 2017). Le terme générique « microplastique » se limitant à une classe de taille précise, la dénomination « débris de plastique » sera préférée dans la suite du document. Aussi, du fait que l'on retrouve seulement 1% des déchets plastiques théoriques à la surface des océans, l'hypothèse de **flux verticaux de plastique depuis la surface vers les fonds marins** est de plus en plus prise en compte par la communauté scientifique (Galgani et al., 1996 ; Geyer et al., 2017 ; Jambeck et al., 2015; Paluselli et al., 2018; van Sebille et al., 2015).

1.5 Les stations d'épuration identifiées comme des sources majeures de plastique

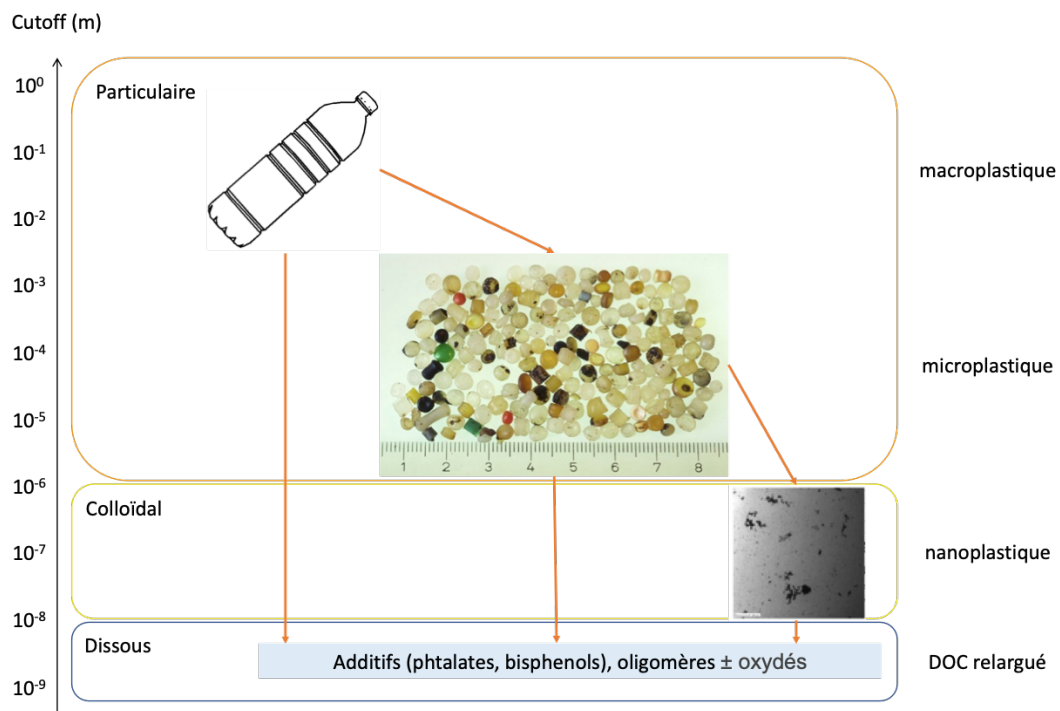


Figure 3. Schéma de dégradation d'un déchet plastique dans l'environnement. DOC : carbone organique dissous

Plusieurs études publiées récemment mettent en évidence les **fortes densités de plastique à proximité des rejets de stations d'épuration** (Carr et al., 2016 ; Dyachenko et al., 2017 ; Murphy et al., 2016 ; Prata, 2018 ; Yu et al., 2018). Le littoral méditerranéen français accueille de nombreux rejets de stations d'épuration (e.g., Cortiou à Marseille, Cap Sicié à Toulon, 1630000 et 500000 équivalents habitant respectivement) et est donc susceptible de subir des apports de plastique majeurs par celles-ci. Considérant l'hypothèse de flux verticaux évoquée dans le paragraphe précédent, le compartiment sédimentaire pourrait être largement impacté par les plastiques à proximité des rejets de stations d'épuration (Figure 4). Par conséquent, **le sédiment deviendrait une source considérable d'additifs plastiques** pour la fraction dissoute environnante, impliquant une entrée privilégiée dans la base de la base des réseaux trophiques.

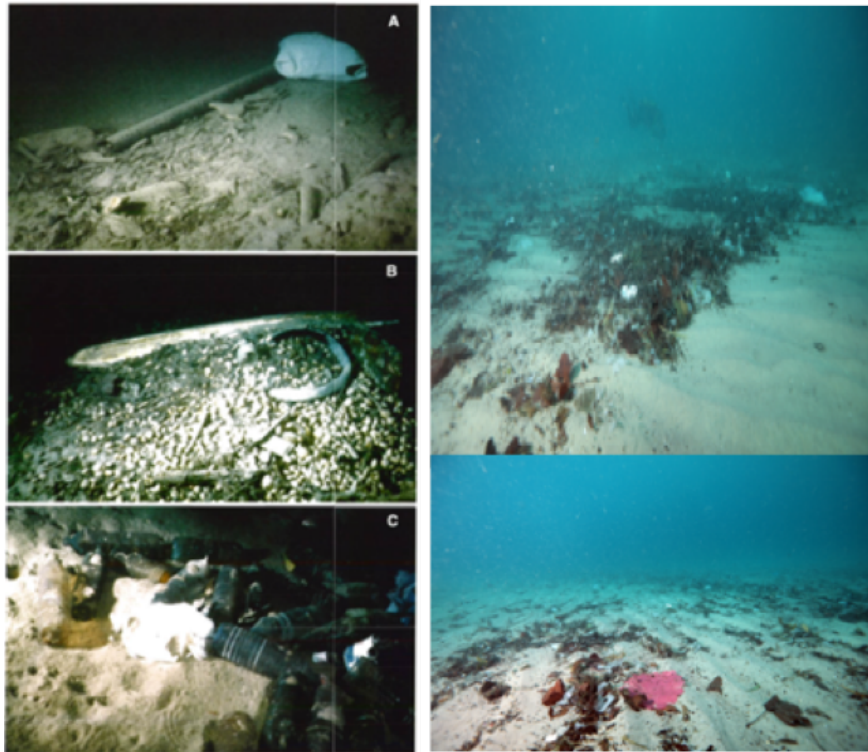


Figure 4. Débris de plastique à la surface du sédiment dans les canyons méditerranéens (à gauche, Galgani et al., 1996) et à proximité de l'émissaire des eaux usées de Marseille (photos : Sandrine Ruitton)

2. OBJECTIFS ET QUESTIONS SCIENTIFIQUES

Dans ce contexte, le projet que nous proposons s'oriente sur l'étude des **déchets de plastique et leurs additifs dans un continuum eau de surface/sédiment dans la Baie de Marseille**, de manière à donner des éléments de compréhension nouveaux à propos des sources, du devenir et du comportement des déchets de plastique et des additifs qu'ils contiennent. La réalisation de cette étude s'appuie sur 4 Work Packages (WP) interdépendants (Figure 4), et les questions qui sous-tendent ce projet sont :

- > Quelles sont les sources de plastique et additifs dans la Baie de Marseille ?
- > Est-ce que le sédiment est un puits pour les déchets de plastiques ?
- > Est-ce que les déchets de plastique benthiques sont une source d'additifs pour la colonne d'eau et espèces benthiques ?

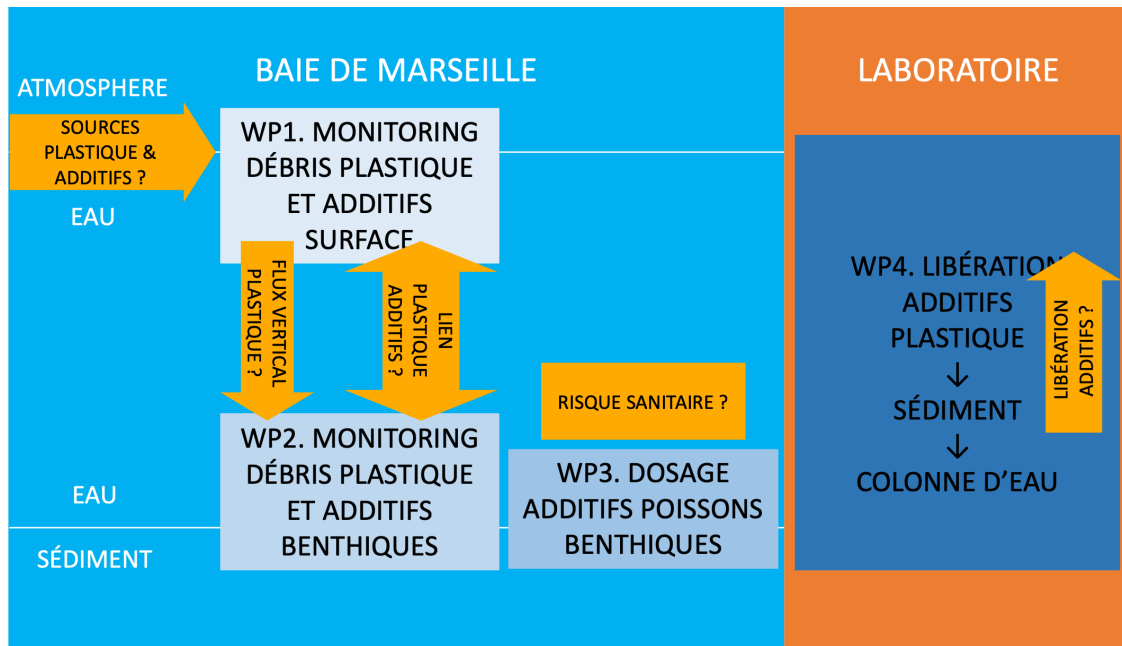


Figure 4. Vue conceptuelle des Work Packages (WP) proposés

2.1. WP1. MAPPING DE LA CONCENTRATION DE SURFACE EN DÉBRIS DE PLASTIQUES ET ADDITIFS

L'originalité de ce WP repose sur une résolution spatiale élevée (7 transects dans la Baie de Marseille) de prélèvements de débris de plastique et additifs dissous en surface. Cette campagne de prélèvement sera répétée trois fois par an en 2021 (mars, mai et septembre) et une fois en 2022 (janvier). Cette stratégie d'échantillonnage permettra de mettre en évidence i) la saisonnalité de la contamination (hiver, printemps, été, automne), ii) l'impact des activités estivales (comparaison mai/septembre), iii) les sources majeures de plastique vers la baie (gradient côte-large depuis le port, la station d'épuration, l'Huveaune). Les prélèvements seront effectués avec un filet Manta à bord du R/V Antedon II (cf. section 3. Matériel et Méthodes) ou de l'Astroides (CNRS).



Figure 5. Sites de prélèvement des débris de plastique en surface dans la Baie de Marseille. Chaque transect correspond à une distance d'environ 2 km

2.2. WP2. MAPPING DE LA CONCENTRATION BENTHIQUE EN DÉBRIS DE PLASTIQUES ET ADDITIFS

Le comptage de débris benthiques de plastique est envisagé par prélèvements avec une benne Van Veen (Figure 5). Chaque station sera échantillonnée en triplicat. Les micro plastiques seront analysés quantitativement et qualitativement (comptages et caractérisation chimique des particules) par microscopie couplée à une analyse infra-rouge (laser direct infra-rouge) (cf. section 3. Matériel et Méthodes). Les sédiments prélevés seront également analysés par chromatographie couplée à la spectrométrie de masse afin de quantifier leur concentration en additifs (cf. section 3. Matériel et Méthodes).

La partie initialement prévue de comptage par vidéo pour les macroplastiques déposés sur le sédiment, à l'isobathe 10 m dans la Baie de Marseille a été supprimé et remplacée par une expérimentation en laboratoire (WP5).

2.3. WP3. DOSAGE DES ADDITIFS DANS LES POISSONS BENTHIQUES

Les concentrations en additifs d'espèces sédentaires benthiques (soles et rougets) seront mesurées afin d'évaluer l'impact des sédiments contaminés (cas du site de Cortiou, près des récifs artificiels REXCOR). Ce type d'analyse, effectué sur les téléostéens du site de Cortiou sera réalisé durant la période de repos des espèces, en respectant les règles éthiques et en accord avec le Parc national des Calanques (autorisations acquises).

2.4. WP4. ÉTUDIER EN LABORATOIRE LA LIBÉRATION D'ADDITIFS DEPUIS LES DÉBRIS DE PLASTIQUES STOCKÉS DANS LE SÉDIMENT

Une expérimentation en laboratoire sera effectuée afin de mieux comprendre et quantifier le relargage d'additifs par les débris de plastique dans le sédiment et leur transfert au sein de la colonne sédimentaire et à l'interface eau-sédiment. Ces travaux se baseront au niveau de la diffusion des additifs à partir des plastiques sur ceux de Paluselli et al. Cette expérience profitera également de l'expérience de Sylvain Rigaud (Université de Nîmes, laboratoire Chrome) et Christian Grenz (MIO) dans le domaine de l'expérimental sédimentaire en conditions contrôlées. Un sédiment naturel sera prélevé, tamisé et équilibré en laboratoire pour reproduire le profil vertical naturel des conditions d'oxydoréductions (zone aérobie 0-2 mm, anaérobie 1-5 cm, sulfurique 6-10 cm). Des tiges de plastique seront ensuite insérées dans le sédiment, et la masse d'additifs libérée au cours du temps dans l'eau interstitielle et surnageante sera ensuite mesurée dans les zones indiquées précédemment de manière à quantifier i) le transport vertical des additifs dans le sédiment et ii) déterminer les flux d'additifs à l'interface eau/sédiment. Le devenir des additifs sera ensuite mis en relation avec les principaux processus de la diagénèse précoce (influence des conditions oxiques, anoxiques, sulfidiques).

2.5. WP5. ÉTUDIER EN LABORATOIRE LA LIBÉRATION D'ADDITIFS DEPUIS DES CONSOMMABLES DU QUOTIDIEN (remplacement du suivi des macrodéchets par vidéo en plongée)

7 Sites d'étude	Description du site	Sédiment Benne van veen	Filet manta = microplastiques dans l'eau	
Rade Nord (cote)	Côtier, proximité Estaques	Mars + Mai + Sept + Nov + Fev	Mars + Mai + Sept + Nov + Fev	
Rade Nord (large)	Plus au large du Frioul	Mars + Mai + Sept + Nov + Fev	Mars + Mai + Sept + Nov + Fev	
Rade Sud (cote)	Côtier, proximité plages du Prado	Mars + Mai + Sept + Nov + Fev	Mars + Mai + Sept + Nov + Fev	
Rade Sud (large)	Plus au large du Frioul	Mars + Mai + Sept + Nov + Fev	Mars + Mai + Sept + Nov + Fev	
Planier	Au lagre de la baie de Marseille	Mars + Mai + Sept + Nov + Fev	Mars + Mai + Sept + Nov + Fev	
Cortiou (cote)	Côtier, devant l'émissaire	Mars + Mai + Sept + Nov + Fev	Mars + Mai + Sept + Nov + Fev	
Cortiou (large)	Plus au large de l'émissaire	Mars + Mai + Sept + Nov + Fev	Mars + Mai + Sept + Nov + Fev	
SEMESTRE 1	TOTAL déjà échant.	42	14	56
SEMESTRES 1 & 2	TOTAL déjà échant.	84	28	112
SEMESTRES 1, 2 & 3	TOTAL déjà échant.	105	35	140

Tableau 1 : Récapitulatif des prélèvements effectués et/ou en cours dans les sédiments et eaux de surface

A la suite de nos premiers suivis en mer, réalisés en mars 2020, nous avons constatés la présence de masques chirurgicaux, emballages plastiques, protections hygiéniques, etc. Étant donné le contexte de crise sanitaire actuel et la consommation de masque chirurgicaux, nous avons mis en place un protocole expérimental avec

divers consommables, essentiellement composés de matières plastiques, qui sont susceptibles de finir sur le littoral et de se retrouver facilement en mer.

Une expérimentation en laboratoire sera donc effectuée sur 2 consommables du quotidien (masque chirurgicaux, mégots de cigarettes fumés) afin de mieux comprendre et quantifier le relargage d'additifs et de débris de plastique dans l'eau de mer. Ces travaux s'inspirent des expérimentations menées précédemment par Paluselli et al. 2015.

De l'eau de mer naturelle sera prélevée, filtrée selon différentes conditions et équilibrée en laboratoire pour reproduire les conditions côtières naturelles et conditions de contrôles. Les matériaux plastiques seront ensuite insérés dans des bouteilles en verre de 20L, et la concentration d'additifs libérée sera ensuite mesurée selon un pas e temps défini de manière à quantifier i) le relargage d'additifs et ii) la quantité de micro plastiques libérés après 2 mois d'immersion.

3. DONNEES COLLECTEES & RESULTATS PRELILINAIRES

3.1 Échantillonnage des débris de plastique de surface

L'échantillonnage des débris de plastique de surface est effectué à l'aide d'un filet Manta (seuil de coupure 150 μm , ouverture 50 x 15 cm) pendant 20 min à 2-3 nœuds (i.e., 600 à 900 m^2 , 90 à 135 m^3) à bord du R/V Antedon II (Schmidt et al., 2018). Le filtrat sera digéré afin d'identifier les particules par infra-rouge (laser direct infra-rouge) (cf. section 3.4).

3.2 Échantillonnage des débris de plastiques dans le sédiment

Les échantillons de sédiment prélevés à l'aide d'un benne Van Veen seront digérés au H_2O_2 35% puis mélangés à une solution de NaI d'une densité de 1,6. Le surnageant

sera récupéré, les particules seront identifiées par infra-rouge (laser direct infra-rouge) (cf. section 3.4).

3.3 Analyse LDIR des débris de plastique échantillonnés

Les débris de plastique échantillonnés dans l'eau, du sédiment et du biota feront l'objet d'une identification par laser direct infra-rouge (LDIR), de manière à qualifier la nature polymérique et déterminer la taille des particules. Le développement de la méthode analytique a fait l'objet d'un article décrivant les différents processus d'extraction en fonction de la matrice. Cette méthode est décrite dans l'article Ourgaud et al. (2022). Cet instrument est mis à disposition par le laboratoire MIO.

3.4 Analyse des additifs dans l'eau

L'analyse des additifs dans l'eau de mer sera effectuée en suivant la méthode décrite par Fauvelle et al. (2018). Une amélioration majeure concerne l'ajout des métabolites primaires des phtalates (monoesters de phtalates) dans la liste des substances ciblées, ce qui permettra de qualifier la capacité de remédiation des différents milieux étudiés.

3.5 Analyse des additifs dans le sédiment

Les analyses d'additifs dans les sédiments seront effectuées suivant le protocole en cours de validation développé par N. Schmidt, doctorante au MIO sur le projet AERMC Blue-Polut. Brièvement, il s'agit d'extraire les contaminants du sédiment par des solvants de différentes polarités, et d'effectuer une étape de purification sur résine échangeuse d'anions. Les substances ciblées sont les mêmes que celles mentionnées dans le paragraphe précédent.

3.6 Récapitulatif des prélèvements dans les différents sites et les différentes matrices étudiés

Durant l'année 2020 et malgré la crise sanitaire, les prélèvements de sédiment pour l'analyse et le suivi de la libération d'additifs depuis les débris de plastiques ont été prélevés. Les expériences sont toujours en cours et les échantillons seront analysés à la rentrée prochaine. De plus un stage de master 2 recherche a également été assuré.

Au cours de l'année 2021 (mars, mai) les prélèvements d'eau de sub-surface et de sédiment ont été réalisés. Soit un total de 56 échantillons pour **2 missions** de terrain (2 jours complets par saison) avec 7 filets manta et 21 coups de benne.

Le semestre 2 (septembre 2021-décembre 2021) nous a permis de continuer l'échantillonnage des **3 missions**. A l'automne, les poissons téléostéens (rougets *Mullus barbatus* et rascasses) ont également été prélevés en chasse sous-marine par nos collègues plongeurs Sandrine Ruitton, Delphine Thibault et Michel Lafond (2 espèces avec 3 individus pour 3 classes de tailles) en vue des différentes analyses chimiques et de caractérisations. Aux vues de l'échantillonnage, seule l'espèce des rougets permettra une étude approfondie, pour les rascasses, nous ne disposons pas assez d'individus pour tirer des tendances et comparaisons exploitables.

Durant le semestre 1 de l'année 2022, une dernière mission a été effectuée. Cette dernière mission nous a permis de terminer l'échantillonnage du projet. *In fine*, un total de **140 échantillons** sont prélevés et 105 échantillons de sédiment seront analysés pour les **composés organiques** ainsi que 105 **caractérisations des microplastiques par LDIR** (35 échantillons analysés en triplicat).

3.7. Analyse de contaminants émergents issus de 2 consommables du quotidien

Cette expérimentation a débuté au mois de juillet 2021. Un total de 240 L d'eau de mer a été filtré selon différentes conditions (biotique et abiotiques) pour mener à bien les nombreuses analyses de relargage d'additifs ainsi que les paramètres de base. Ce travail était réparti sur plusieurs mois et les échantillons d'eau ont déjà été analysés pour les additifs, les sels nutritifs et le dénombrement bactérien. Durant le début de l'année 2023, nous pourrions caractériser la partie restante des microplastiques qui concerne les mégots de cigarettes. En effet, suite à une panne du LDIR en septembre 2021, nous avons travaillé avec les équipes d'Agilent pour résoudre le dysfonctionnement de l'appareil. Suite à de nombreux tests et échanges avec leur support usine, l'appareil a finalement été envoyé en décembre 2022 dans leur usine en Malaisie pour réparation et nous sera envoyé début janvier 2023.

3.8. Développement d'une méthode analytique pour le dosage multi-classes de perturbateurs endocriniens et d'additifs dans les microplastiques présents dans des matrices environnementales et des plastiques

Matériels & Méthodes

Contaminants cibles

Parmi les familles de contaminants présentés précédemment, voici les composés qui ont été recherchés et analysés lors de ce stage avec les logarithmes des coefficients de partage Octanol/Eau ($\log K_{ow}$) correspondants (*Ineris, 2017*) (cf. *Tableau 2*). Ce coefficient de partage (K_{ow}) est un paramètre très important pour prédire la distribution d'une substance dans les différents compartiments environnementaux (eau, sol, biote). Il est un indicateur relatif de la tendance d'un composé organique à s'adsorber sur le sol et sur les organismes vivants. Une molécule est considérée comme lipophile et potentiellement bioaccumulable dans les tissus organiques riches en lipides lorsque son $\log K_{ow}$ est supérieur à 4,5.

Tableau 2 : Contaminants étudiés avec leur $\log K_{ow}$ correspondant

PHTALATES	Log K_{ow}
-----------	--------------

DnOP	Di-n-octyl phthalate	8.1
DMP	Dimethyl phthalate	1.6
DEHP	Diethylhexyl phthalate	7.5
DnBP	Di-n-butyl phthalate	4.57
BBzP	Benzylbutyl phthalate	4.73
DEP	Diethyl phthalate	2.42
DiBP	Diisobutyl phthalate	4.11
<i>PHENOLS</i>		
4nNP	4-n-nonylphenol	5.76
4nNP-D8	4-n-nonylphenol-D8	
4nOP-D17	4-n-octylphenol-D17	
4tertOP	4-tert-octylphenol	4.12
BPA	Bisphenol A	3.4
BPA-D16	Bisphenol A-D16	
BPAF	Bisphenol AF	4.5
BPAP	Bisphenol AP	4.4
BPB	Bisphenol B	3.9
BPF	Bisphenol F	
BPFDE	Bisphenol F diglycidyl ether	3.2
BPP	Bisphenol P	
BPS	Bisphenol S	
BPZ	Bisphenol Z	
<i>PERFLUORES</i>		
PFHA	Acide perfluorihexanoïque	4.37
PFHS	Perfluorohexane sulfonate	4.06
PFOA	Acide perfluorooctanoïque	6.3
PFOS	Acide perfluorooctane sulfonique	4.88
PFOSA	Perfluorooctane sulfonamide	7.58
PFOSF	Fluorure de perfluorooctane sulfonyle	
PFPA	Acide perfluoropentanoïque	
<i>ESTERS ORGANOPHOSPHORES</i>		
TDCP	tris-(2-chloro-, 1-chloromethylethyl)-phosphate	3.65

TCPP	tris-(2-chloro, 1-methylethyl)-phosphate	2.59
TCEP	tris-(2-chloroethyl)-phosphate	1.44
TnBP	tri-n-butylphosphate	2.5
TPhP	triphenyl phosphate	4.6
TiBP	Tri-iso-buthyl phosphate	3.6
TEHP	Tris (2-ethylhexyl) phosphate	9.49
EHDPP	2- ethylhexyl-diphenyl phosphate	5.73

POLYCHLOROBIPHENYLES

PCB-28	Polychlorobiphényle-28	5.62
PCB-52	Polychlorobiphényle-52	6.12
PCB-101	Polychlorobiphényle-101	6.8
PCB-118	Polychlorobiphényle -118	6.84
PCB-138	Polychlorobiphényle -138	7.25
PCB-153	Polychlorobiphényle -153	7.22
PCB-180	Polychlorobiphényle -180	7.70

PESTICIDES ORGANOCHLORES

4,4-DDT	Dichlorodiphenyltrichloroethane	6.81
4,4 DDD	Dichlorodiphenyldichloroethane	6.02
2,4 DDD	Dichlorodiphenyldichloroethane	5.87
4,4 DDE	Dichlorodiphenyldichloroethylene	6.51
HCB	Hexachlorobenzene	5.0
a-endosulfan	Alpha-Endosulfan	3.83
b-endosulfan	Bêta-Endosulfan	3.83
Endo-slf	Endosulfan-sulfate	3.66
a-HCH	Alpha-hexachlorocyclohexane	3.8
b-HCH	Bêta-hexachlorocyclohexane	3.78
lindane	gamma-hexachlorohexane	3.7

Prélèvement des échantillons d'eau de mer

Les échantillons d'eau de mer ont été prélevés dans Baie de Marseille (43°27'00.63"N, 05°30'01.57"E) au Nord-Ouest de la Mer Méditerranée, sur l'île du Frioul, de mars à mai 2017 (cf. Figure 3). Ce site est soumis à de fortes pressions anthropiques issues de Marseille, et également d'une ferme aquacole. L'eau de mer a été collectée dans des bouteilles en verre de 1 L. Les échantillons sont ensuite stockés dans à l'obscurité à -



Figure 4 : Zone d'étude : Lieu prélèvements des échantillons d'eau de mer dans la Baie de Marseille

20°C

Extraction sur phase solide (SPE)

L'extraction des composés à doser est une étape particulièrement importante en analyse chimique. L'extraction en phase solide ou SPE (Solid Phase Extraction) est une technique de plus en plus utilisée en raison de sa rapidité, son efficacité, et



Figure 5 : Etape de filtration des échantillons d'eau de mer

l'apparition de nouveaux adsorbants appropriés pour l'extraction de substances ayant des caractéristiques physico-chimiques très différentes (e.g., polystyrène divinylbenzène greffé de groupes échangeurs d'ions, polymères polaires de type *N*-vinyl pyrrolidone). L'extraction sur phase solide est basée sur le partage des composés entre une phase liquide, l'échantillon, et une phase solide stationnaire, l'adsorbant.

Le principe consiste à extraire des composés qui sont adsorbés sur la phase stationnaire contenue dans une cartouche (de la forme d'un corps de seringue) puis ils sont récupérés lors de l'élution. Les lavages permettent d'éliminer les composés interférents. La procédure de cette technique d'extraction est expliquée en *Annexe I*.

Avant d'effectuer les extractions, tous les échantillons d'eau de mer sont filtrés à travers des filtres en fibre de verre (GFF) au seuil de coupure de 0,7 μm (*cf. Figure 5*).

Les échantillons sont ensuite dopés, à l'aide de solutions standard contenant les surrogates (D27-TBP, D15-TDCP, D15-TPhP, D6-*a*-HCH, D8_2,4-DDT, 13C12 PCB-180, D27-TBP, D18-TCPP, D4-DnBP, D15-TDCP, D15-TPhP), à des concentrations de 100 ng.L⁻¹.

Les cartouches de SPE (verre, 6 mL), sont remplies avec 250 mg de phase Waters Oasis HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance, taille des particules 30 μm) encadrés par deux frittés en polytétrafluoroéthylène (PTFE) (Supelco, Sigma-Aldrich).

L'Oasis HLB est un support hydrophile-lipophile de phase inverse utilisable pour tous les composés (*cf. Annexe II*). En effet, ces colonnes combinent à la fois des sites hydrophiles de *N*-vinylpyrrolidone et des sites lipophiles de divinylbenzène permettant ainsi l'extraction d'une très large gamme de molécules. C'est un support mouillable qui ne s'assèche pas, permettant ainsi des rendements d'extraction élevés et reproductibles. De plus ce support est stable entre les pH 0 et 14 et ne présente aucune interaction de type silanol.

Avant extraction, l'Oasis HLB des cartouches SPE est conditionnée par 3 cycles de 5 mL d'acétone, 5 mL d'éthyle acétate et de 5 mL de dichlorométhane, suivi par 10 mL de méthanol et enfin 10 mL d'eau Milli-Q (MQ). 1 L d'échantillon d'eau de mer est ensuite percolé à travers la phase solide à un débit de 10 mL.min⁻¹ en utilisant des



Figure 6 : Percolation des 1 L d'échantillon à travers les cartouches de SPE

lignes PTFE reliées aux cartouches à l'aide d'adaptateur (*cf. Figure 6*).

Une étape de lavage est ensuite réalisée avec 5 mL de MQ pour enlever le reste de sel. Après séchage de la phase stationnaire sous vide entre 2 et 3 h, les analytes sont élués dans une 1^{ère} fraction avec 5 mL d'hexane et 5 mL d'un mélange Hexane/DCM 50:50 (v/v) et une 2nd fraction avec 5 mL EtOAc et 5 mL de MeOH.

Les 1^{ères} fractions destinées à l'injection en GC-MS (*cf. Partie 2.4*) sont évaporées sous un léger flux d'azote entre 0,5 et 1 mL puis transférées dans des vials ambrés de 2 mL à l'aide d'une seringue Hamilton de 1 mL. Les éluas sont de nouveaux évaporés sous léger flux d'azote à température ambiante à un volume final de 200

μL et transférés dans des inserts. 100 ng d'étalons internes (D21-TPrP, D12-TCEP, D7-MALT, D4-DEP, D6-g-HCH, D4-a-endosulfan, ^{13}C - PCB 118) sont finalement ajoutés.

Les 2^{èmes} fractions destinées à l'injection en LC-Q-TOF (*cf. Partie 2.4*) sont évaporées sous léger flux d'azote à température ambiante entre 0,5 et 1 mL et transférées dans des vials ambrés de 2 mL à l'aide d'une seringue Hamilton de 1 mL. Les éluas sont de nouveaux évaporés à sec sous légers flux d'azote et repris à 200 μL d'eau MQ et transférés dans des inserts (*cf. Figure 7*). Les étalons internes (bisphénol D16, 4nNP-D8) sont ensuite ajoutés à une concentration de 100 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$.

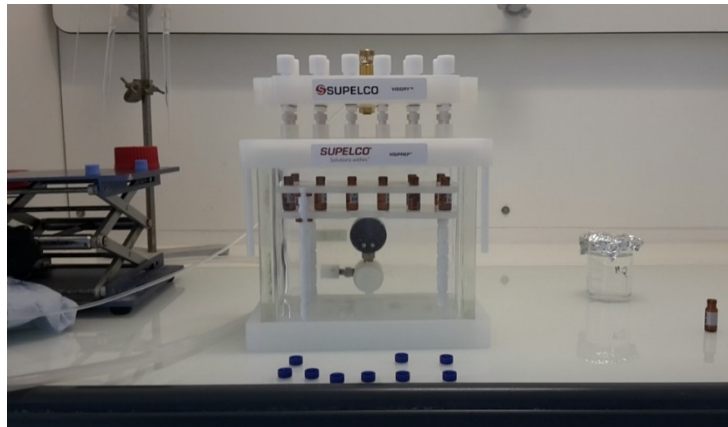


Figure 7 : Évaporation des différentes fractions sous flux d'azote

Le schéma récapitulatif du protocole de la manipulation est présenté ci-dessous (cf. Figure 8) :

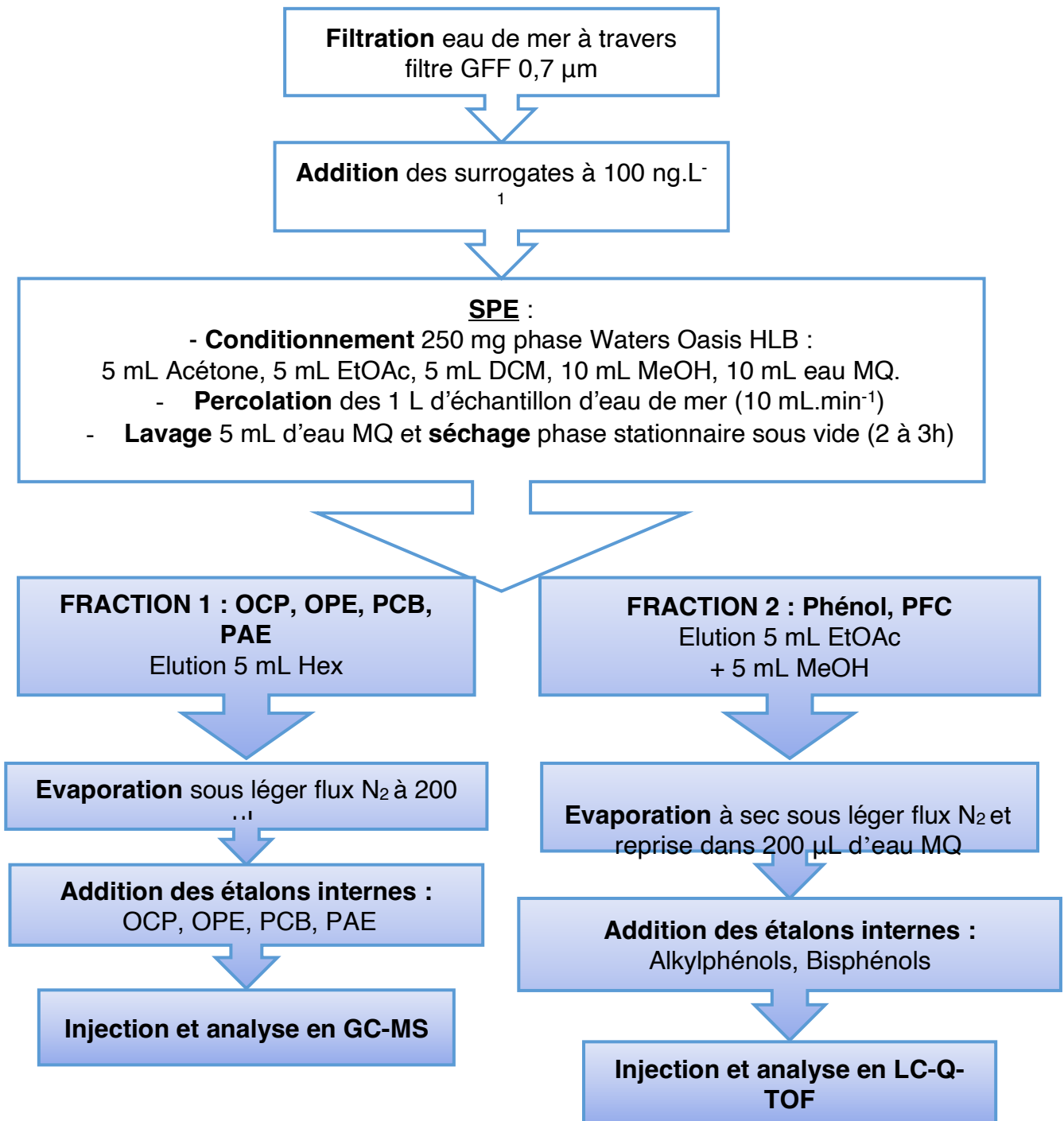


Figure 8 : Schéma récapitulatif des différentes étapes pour le protocole d'extraction par SPE des échantillons d'eaux de mer

Extraction des additifs issus des microplastiques

Actuellement, très peu d'études existent sur l'étude du relargage d'additifs contenu dans les plastiques. Il serait donc intéressant d'étudier la lixiviation des additifs à travers 4 types de polymères les plus répandus.

Broyage et Granulométrie

Dans cette partie, nous nous intéressons à 4 types de polymère de plastiques différents : le PVC, le PS, le LDPE et le PET. Le but de cette manipulation est d'étudier la quantité de contaminants présents pour chaque classe de taille de plastique.

Tout d'abord, 50 g de plastique sont placés dans de l'azote liquide pendant 3-4 min (*cf. Figure 9*).



Figure 9 : Les 4 polymères (LDPE, PET, PVC, PS) plongés dans l'azote liquide

Le plastique est ensuite broyé, à l'aide d'un broyeur ultra centrifuge (Bioblock Scientific), pendant 2 min (*cf. Figure 10*).



Figure 10 : Broyage des polymères (LDPE, PET, PVC, PS) à l'aide d'un broyeur ultra-centrifuge

Le maximum de particules de plastiques broyées sont ensuite récupérés et tamisés à l'aide de tamis de différentes tailles (2 mm, 1 mm, 500 μm , 250 μm , 100 μm , 40 μm) afin de pouvoir caractériser les tailles de particules (cf. Figure 11).



Figure 11 : Tamisage des particules des polymères de LDPE, PET, PVC et PS broyés

Les différentes fractions de tailles de plastiques récupérés sont ensuite caractérisées à l'aide d'un Zooscan (Hydroptic) (cf. Figure 12). Cet appareil est un appareil imagerie numérique et il permet la numérisation des prélèvements du zooplancton en milieu liquide et utilise l'analyse d'image pour détecter, compter et mesurer le zooplancton. Il a une résolution de 2400 dpi. Dans notre cas, il a été utilisé pour l'analyse morphométrique des particules de microplastique à sec.

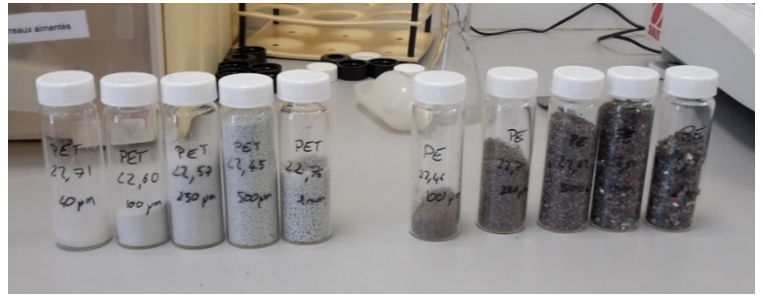
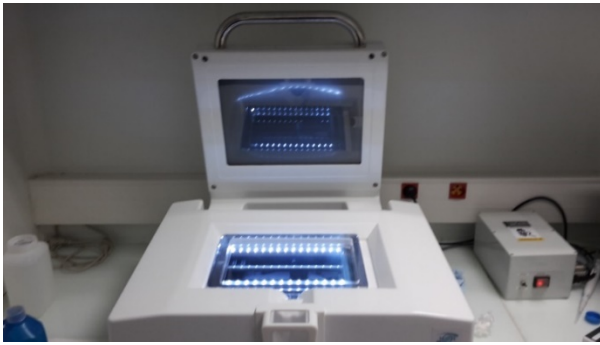


Figure 12 : Caractérisation des particules des polymères avec le Zooscan

Extraction des additifs

Les cartouches de SPE de 6 mL sont remplies avec 1 g de plastique de chaque fraction placée entre deux filtres en PTFE. 10 fois 10 mL d'eau MQ sont ensuite percolés à travers les cartouches (cf. Figure 13).



Figure 13 : Extraction des 4 polymères (LDPE, PET, PS, PVC) par SPE

Pour chaque fraction de MQ, 1 mL est prélevé puis transféré dans des vials ambrés de 2 mL pour injection directe en LC-Q-TOF.

Instrumentation

LC-Q-TOF

Les échantillons sont analysés par Chromatographe en Phase Liquide couplée à un Spectromètre de Masse en mode Temps de vol Q-TOF (6530, Agilent Technology) dont le principe est présenté en *Annexe III*.

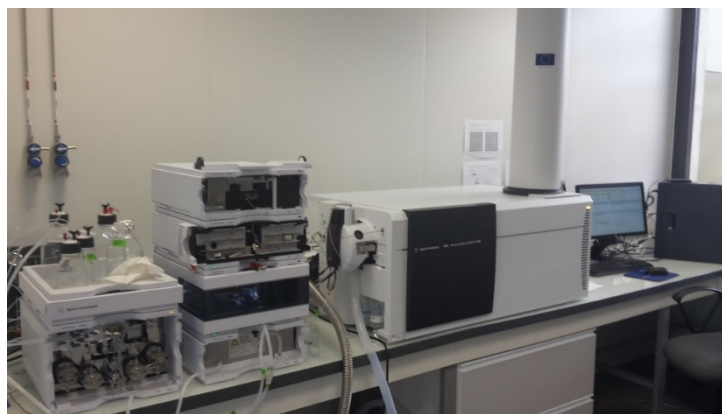


Figure 14 : Chromatographe en Phase liquide couplée à un Spectromètre de Masse hybride Q-TOF

La colonne chromatographique utilisée est de type phase inverse XDB-C18 (Agilent ; 4,6 x 50 mm ; 1,8 μm). La température du four est fixée à 30°C et celle du passeur automatique d'échantillon à 10°C. L'interface HPLC/MS est de type électrospray (ESI) dont le principe est présenté en *Annexe IV*. La phase mobile est composée d'un mélange de méthanol et de MQ, avec un débit de 0,5 mL.min⁻¹. Le volume d'injection est de 20 μL . L'ionisation à la source ESI s'effectue en mode négatif. L'élution se fait en mode gradient et la méthode d'injection est donnée *Tableau 3*. Pour les paramètres du TOF, l'analyse s'effectue sur la gamme de masse de 80 à 600 m/z. La tension pour la fragmentation est de 175 V.

Temps d'analyse (min)	Eau (%)	MeOH (%)
0	95	5
0.5	95	5
1.5	10	90
2.5	10	90
3.0	1	99
4.0	1	99
4.2	95	5
6.0	95	5

Tableau 3 : Méthode d'éluion LC-Q-TOF en mode gradient

Les masses exactes mono-isotopiques des composés injectés et analysés en LC-Q-TOF sont donnés ci-dessous (*cf. Tableau 4*). Le chromatogramme du bisphénol A avec son spectre de masse est fourni en *Annexe V*.

GC-MS

Composés	Masse Mono-isotopique exact (g.mol⁻¹)
4nNP	220,1827
4nNP-D8	228,2329
4nOP-D17	223,2738
4tertOP	206,1671
Bisphenol A	228,1150
Bisphenol A-D16	244,2154
Bisphenol AF	336,0585
Bisphenol AP	290,1307
Bisphenol B	242,1307
Bisphenol F	200,0837
Bisphenol F diglycidyl ether	312,1362
Bisphenol P	346,1933
Bisphenol S	250,0300
Bisphenol Z	268,1463
PFHA	313,9801
PFHS	399,9439
PFOA	413,9737
PFOS	499,9375
PFOSA	498,9535
PFOSF	501,9332
PFPA	263,9833

Tableau 4 : Masses mono-isotopiques exactes pour les phénols et les PFC injectés en LC-Q-TOF

Les échantillons sont également analysés en utilisant une Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à un Spectromètre de Masse (GC-MS) (7820A-5977E, Agilent Technology).

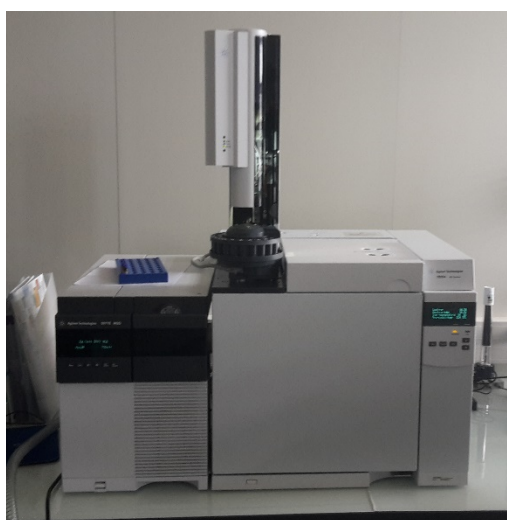


Figure 15 : Chromatographe en Phase Gazeuse couplée à un Spectromètre de Masse

La colonne utilisée est une colonne capillaire (5 % Phényl méthyl Siloxane, 30m de longueur, 0,25 mm de diamètre interne et 0,25 μm d'épaisseur de film de phase stationnaire, Agilent Technologies) est utilisée pour la séparation et la détection des OCPs, OPEs, PAEs et des PCBs.

Les paramètres GC-MS ont été optimisés avant l'analyse des échantillons. L'injection s'effectue en mode « splitless », c'est-à-dire une injection sans division et la température d'injection a été réglée à 250 ° C pour l'analyse des PCB/OCP et à 270°C pour l'analyse des OPE-PAE.

Le programme optimisé pour la séparation des OCPs et des PCBs par GC-MS est donné ci-dessous (*cf. Tableau 5*). Le délai de solvant est de 8 min. Le gaz vecteur utilisé est de l'hélium à 99,999% de pureté, à un débit de 0.8 ml.min⁻¹.

Montée en température	Température	Durée du palier	Temps d'analyse
	80°C		0 min
25°C.min ⁻¹	140°C	10 min	12.4 min
1°C.min ⁻¹	158°C		30.4min
20°C.min ⁻¹	188°C		31.9 min
1°C.min ⁻¹	208°C		51.9 min
25°C.min ⁻¹	300°C	5min	60.58 min

Tableau 5 : Programmation de la température du four pour l'analyse des OCP et des PCB en GC-MS

Le programme optimisé pour la séparation des OPEs et des PAEs par GC-MS est présenté ci-dessous (*cf. Tableau 6*). Le délai de solvant est de 6 min. le gaz vecteur utilisé est de l'hélium à 99,999% de pureté, à un débit de 1 ml.min⁻¹.

Montée en température	Température	Durée du palier	Temps d'analyse
	90°C		0 min
3°C.min ⁻¹	132°C		14 min
10°C.min ⁻¹	166°C		17.3 min
1°C.min ⁻¹	175°C	2 min	28.4 min
2°C.min ⁻¹	232°C		56.9 min
25°C.min ⁻¹	300°C	5min	64.62 min

Tableau 6 : Programmation de la température du four pour l'analyse des OPE et des PAE en GC-MS

L'ionisation est réalisée en mode impact électronique (70 eV). La température du quadripôle a été réglée à 150°C. La température de la source du spectromètre de masse a été fixée à 230 ° C. La ligne de transfert MSD à 300°C.

Le chromatogramme en mode SIM des OPEs et des PAEs est donné en Annexe VI, le tableau résumant les temps de rétentions et les ions m/z spécifiques à chaque composé sont donnés en *Annexe VII*.

Le chromatogramme en mode SIM des OCPs et des PCBs est donné en *Annexe VIII*, le tableau résumant les temps de rétentions et les ions m/z spécifiques à chaque composé sont donnés en *Annexe IX*.

Résultats & Discussions

Analyse de contaminants multi-classe

Développement de la méthode SPE

Dans cette partie sont présentés les différents paramètres étudiés et retenus pour la séparation et l'élution des analytes cibles par SPE. Plusieurs expériences ont été réalisées afin de déterminer le ou les solvants les plus appropriés et les plus efficaces pour l'élution des différentes classes de composés étudiés : Alkylphénol, Bisphénol, OCP, OPE, PAE, PCBs et PFC.

Dans un premier temps, les contaminants ont été élués dans 3 fractions. Pour l'optimisation de cette étape, des triplicats (x3) ont été réalisés. Les 1 L d'échantillon d'eau de mer ont été dopés avec des solutions standard à 100 ng.L⁻¹. Il a également été réalisé deux blancs : un blanc de 1 L MQ et un blanc d'eau de mer.

L'élution testée pour la 1^{ère} méthode d'extraction en SPE est la suivante :

- F1 : 5 mL Hexane + 5 mL Hexane/ DCM 50:50 (v/v)
- F2 : 10 mL EtOAc
- F3 : 10 mL MeOH

Il a été testé ces différents solvants du fait de la large gamme de polarité qu'ils recouvrent. L'élution est débutée par un mélange de solvant apolaire avec l'hexane et le dichlorométhane pour récupération dans la fraction 1. Dans la littérature, il a été constaté que ces solvants permettaient d'éluer les PCB et les OCP (*Zhang et al., 2015 ; Cai et al., 2010*). Dans le cas des OPE et des PAE, il a été constaté qu'ils pouvaient être élué à la fois avec de l'Hexane, du DCM et de l'EtOAc (*Khosravi et al.,*

2015 ; Mestre et al., 2011 ; Rodriguez et al., 2006). C'est pourquoi, il a été utilisé de l'EtOAc, qui est un solvant moyennement polaire, pour l'élution dans la fraction 2, afin de déterminer où été élué les analytes étudiés. Enfin, pour la fraction 3, il a été utilisé du MeOH, qui est un solvant polaire, pour la récupération des PFCs, bisphénols et alkylphénols (Lisboa et al., 2013 ; Wille et al., 2010 ; Zhu et al., 2016). Il a également été constaté que ces 3 classes de composés pouvaient être élués avec de l'EtOAc (Zhang et al., 2014).

Les tableaux de résultats du fractionnement par SPE sont donnés ci-dessous (cf. *Tableau 6*). Cette manipulation représente seulement une étude qualitative et non quantitative. Ces résultats représentent les pourcentages de composés présents dans chaque fraction et ils ont été obtenus en faisant le rapport des aires dans la fraction du composé sur la somme totale des aires du composé récupéré dans chaque fraction.

$$\%_{Composé} = \frac{Aire_{composé}}{Aire_{tot}} \quad (\text{Équation 1})$$

D'après les résultats obtenus, on a pu constater dans un premier temps que tous les OCPs, PCBs, OPEs et PAEs étaient récupérés dans la fraction 1. De même, il a été constaté que les PFCs, les bisphénols et les alkylphénols sont récupérés à la fois dans la fraction 2 et dans la fraction 3.

Pour l'analyse des blancs, nous avons remarqué de légères contaminations en 4-tert-OP, et en bisphénol B et P qui sont dû à l'utilisation de méthanol (indiqué « CONTA » dans la table 7).

Validation et application de la méthode analytique

Dans cette partie, on s'est intéressé à la validation de cette méthode analytique et de la tester sur des échantillons dopés à deux niveaux de concentration différents et des échantillons réels d'eau de mer provenant du Frioul. D'après les résultats obtenus dans la partie précédente, il a été décidé de regrouper les fractions 2 et 3 en une seule et même fraction. Pour au final n'avoir plus que 2 fractions :

- F1 : 5 mL Hexane + 5 mL Hexane/ DCM 50:50 (v/v)
- F2 : 5 mL EtOAc + 5 mL MeOH

Pour cette manipulation, il a été réalisé un réplica pour 2 niveaux de concentration : 20 et 150 ng.L⁻¹. Il a également été réalisé deux blancs : un blanc de 1 L d'eau MQ et un blanc d'eau de mer qui ont été dopés à l'aide des solutions de surrogates à hauteur de 100 ng.L⁻¹. Il faut noter à ce stade que les résultats pour les composés analysés en LC-QTOF ne sont pas disponibles à cause de pannes à répétition pendant la durée du stage.

Lors des extractions par SPE, il a été constaté quelques petits problèmes qui ont entraînés des résultats non attendus. Dans un premier temps, lors de la percolation des 1 L d'eau avec les lignes PTFE, certaines cartouches pouvaient déborder et être en contact avec la ligne. Ceci était dû aux frittés utilisés qui n'étaient pas assez poreux, et diminuait donc le débit d'échantillon dans la cartouche. Un deuxième problème a été rencontré : il a été constaté qu'une petite quantité d'eau était récupérée dans les 1^{ères} fractions ce qui rendait son évaporation impossible. Il a donc été nécessaire de réaliser une étape d'extraction liquide-liquide avec de l'hexane pour éliminer l'eau. Ce problème a sûrement engendré des pertes surtout des composés les plus volatils lors de l'étape d'évaporation et est certainement dû au fait que la phase solide ne devait pas être complètement sèche malgré les 2h de séchage. Il a donc été décidé pour les prochaines manipulations d'effectuer l'étape de séchage pendant au moins 3h et d'effectuer les éluions juste après la même journée.

Composés	5ml Hexane + 5ml Hx/DCM (50:50)	10ml EtOAc	10ml MeOH	Composés	5ml Hexane + 5ml Hx/DCM (50:50)	10ml EtOAc	10ml MeOH
	F1 (%)	F2 (%)	F3 (%)		F1 (%)	F2 (%)	F3 (%)
TPP	100	x	x	6D a-HCH (SURR)	100	x	
TiBP	100	x	x	D8 2,4-DDT (SURR)	100	x	
TnBP	100	x	x	HCB	100	x	
TCEP	100	x	x	a-HCH	100	x	
TCPP-1	100	x	x	b-HCH	95	5	
TCPP-2	100	x	x	g-HCH (Lindane)	94	6	
TDCP	100	x	x	p, p'-DDT [4,4-DDT]	100	x	
TPhP	100	x	x	p, p'-DDE [4,4-DDE]	100	x	
EHDPP	100	x	x	p, p'-DDD [4,4-DDD]	100	x	
TEHP	100	x	x	o, p'-DDD [2,4-DDD]	100	x	
[D27]-TBP (SURR)	100	x	x	a-Endosulfan	100	x	
[D15]-TPhP (SURR)	100	x	x	b-Endosulfan	100	x	
[D18]-TCPP (SURR)	100	x	x	Endosulfan – sulfate	100	x	
[D15]-TDCP (SURR)	100	x	x				
13C12 PCB-180 (SURR)	95	5	x	PFHA	x	76	2
PCB-28	95	5	x	PFHS	x	4	9
PCB-52	100	x	x	PFOA	x	65	3
PCB-101	100	x	x	PFOS	x	9	9
PCB-118	100	x	x	PFOSA	x	74	2
PCB-138	100	x	x	PFOSF	x	9	9
PCB-153	100	x	x	PFPA	x	87	2
PCB-180	100	x	x				
DMP	100	x	x	4nNP	x	95	
DEP	100	x	x	4tertOP	x	CONTA	CO
DnBP	100	x	x	BPA	x	100	
DiBP	98	2	x	BPAF	x	78	2
DnOP	100	x	x	BPAP	x	88	1
DEHP	96	4	x	BPB	x	CONTA	CO
BBzP	100	x	x	BPF	x	80	2
				BPP	x	CONTA	CO

La méthode de dosage par étalonnage interne a été effectuée pour la quantification

Tableau 7 : Résultats du développement de la méthode pour le fractionnement par SPZ 98

des OPE, PAE, OCP et PCB. Le D21-TPrP, le D12-TCEP et le D7-MAL ont été utilisés comme étalons internes des OPE. La gamme d'étalonnage a été effectuée à au moins 10 niveaux de concentrations différents, allant de 5 à 500 ng.L⁻¹. La quantification a été réalisée automatiquement à l'aide du logiciel Xcalibur. Le D6-gam-HCH, le D4-a-Endo, le D8-4,4-DDT, le 13C¹² PCB-28 et le 13C¹² PCB-118 ont été utilisés comme étalons internes des OCP et PCB. La gamme d'étalonnage a été effectuée à au moins 9 niveaux de concentrations différents, allant de 10 à 500 ng.L⁻¹. Le D4-DEP, le D4-DEHP ont été utilisés comme étalons internes des PAE. La gamme d'étalonnage a été effectuée à au moins 10 niveaux de concentrations différents, allant de 5 à 500 ng.L⁻¹.

Les OCP, les PCB et les PAE ont été quantifié manuellement. Dans un premier temps, il a fallu déterminer l'intégralité des facteurs de réponse (RF) correspondant à chaque composé en chaque point de la gamme de calibration. Ces facteurs de réponse sont calculés à l'aide de la formule suivante :

$$RF = \frac{Aire_{(composé)}}{Quantité_{(composé)}} \times \frac{Quantité_{(IS)}}{Aire_{(IS)}} \quad (\text{Équation 2})$$

Où :

- *Aire (Composé) représente l'aire mesurée du composé dans les différents niveaux de la gamme de calibration.*
- *Aire (IS) représente l'aire mesurée pour l'étalon interne dans les différents niveaux de la gamme de calibration.*
- *Quantité (composé) représente la quantité (en ng) de composé présent dans les différents niveaux de la gamme de calibration.*
- *Quantité (IS) égale à 100 ng, représente la quantité d'étalon interne présent dans chaque niveau de la gamme de calibration.*

Une fois les coefficients déterminés pour chaque niveau de calibration, on peut calculer la moyenne des RF, les écart-types (SD) et les écart-types relatifs (RSD) afin de vérifier qu'il n'y a pas une trop grande variation pour les différents points de la gamme. Il a été considéré que la moyenne des RF était jugé acceptable pour des RSD inférieurs à 20 %. Les résultats des facteurs de réponses pour les OCP/PCB et PAE

sont présentés respectivement en *Annexe X* et en *Annexe XI*.

A l'aide de ces coefficients, on peut donc déterminer la quantité de nos analytes

$$Quantité_{(ComposéX)} = \frac{Aire_{(ComposéX)}}{RF_{(moyX)}} \times \frac{Quantité_{(IS)}}{Aire_{(IS)}} \quad (\text{Équation 3})$$

présents dans les échantillons à l'aide de l'équation suivante :

Où :

- *RF (moy X) représente le facteur de réponse moyen pour le composé étudié.*
- *Aire (Composé X) représente l'aire mesurée du composé étudiés dans l'échantillon.*
- *Aire (IS) représente l'aire mesurée de l'étalon interne dans l'échantillon*
- *Quantité (Composé X) représente la quantité (en ng) de composé présent dans les échantillons.*
- *Quantité (IS) égale à 100 ng, représente la quantité d'étalon interne ajouté à chaque échantillon.*

Les résultats des taux de récupérations retrouvés dans les échantillons d'eau de mer provenant du Frioul ainsi que pour les échantillons de validation dopé à 2 niveaux de concentrations sont présentés dans *Tableau 8*.

D'une part, pour les échantillons du Frioul, on ne retrouve aucun des contaminants étudiés pour les OCPs et PCBs. Il a quand même été détecté une pollution en TCPP 1 à hauteur de 153 ng pour l'échantillon du 13 Avril 2017. De même, il a été remarqué la présence de 3 PAEs : le DEP, le DiBP, le DnBP à des quantités d'environ entre 10 et 20 ng après soustraction de la quantité trouvé dans le blanc MQ. Il a été aussi observé une très forte contamination en DEHP. Cependant, pour les surrogates ajouté à une hauteur de 100 ng.L⁻¹, il a été constaté qu'ils étaient récupérés dans des quantités satisfaisantes. Ils sont dans l'ensemble retrouvés à des quantités comprises entre 70 et 110 ng, seul le D8-2,4-DDT, le D15-TPHP et le D4-DNBP ont été respectivement recouvré à environ 35 ng, 50 ng et 150 ng ce qui est un peu éloigné de la quantité injectée.

D'autre part, pour les tests de validation, il est présenté dans le tableau deux niveaux de dopage à 20 et 150 ng. Il est constaté que les taux de récupération pour l'ensemble des composés dans les 2 niveaux de dopage ne sont pas vraiment bons et sont très inégaux suivant les composés.

En effet, tout d'abord pour le niveau dopé à 20 ng.L⁻¹, les taux de recouvrement obtenus pour les PCB sont corrects puisque on obtient des résultats compris entre 50 % (PCB-101) et 73 % (PCB-52). En revanche, pour les OCPs, les rendements varient énormément entre 21 % (4,4-DDE) et 174 % (Endo-sulf). Dans le cas des PAEs et OPEs, les rendements sont fortement surestimés, au-delà des 200 % pour la plupart des composés.

De même pour les niveaux dopés à 150 ng.L⁻¹, pour les PCB, les taux de récupération obtenus varient entre 30 % (PCB-28) et 67 % (13C12 PCB 180). Dans le cas des OCPs, les rendements sont très faibles. Pour les PAEs et OPEs, les rendements retrouvés sont meilleurs mais néanmoins certains composés ont toujours des rendements très faibles, comme le DMP ou le TPP, ou bien des rendements fortement maximisés comme le DnBP et D15-TDCP.

Enfin, des contaminations ont été observées dans les blancs d'eau de mer pour les 2 niveaux de dopage pour le DEHP, les 2 isomères du TCPP, TPHP, EHDPP, TEHP.

En résumé, pour la partie validation, les pourcentages de récupération obtenus pour les composés analysés en GC-MS ne sont pas satisfaisants. Les problèmes rencontrés lors des extractions par SPE peuvent expliquer ces grandes différences entre les résultats attendus mais aussi pour les grandes variations entre des composés de même classe. En effet, du fait de la présence de résidus d'eau impossible à évaporer, il est possible que certains composés les plus volatils aient été perdus lors de cette étape.

Étude du relargage d'additifs issues de Microplastiques

Travaux préliminaires

Dans cette partie, on a souhaité étudier le relargage d'additifs de 4 polymères différents : PET, LDPE, PVC, PS. Très peu d'études se sont intéressées sur ce sujet,

c'est pourquoi plusieurs manipulations exploratoires ont été nécessaires avant d'arrivé à ce qui nous convenait.

	Quantité (ng)							Récupération (%)	
	Blanc MQ	Frioul 16/03	Frioul 23/03	Frioul 30/03	Frioul 13/04	Frioul 25/04	Frioul 16/05	20 ng	150 ng
6D-HCH (SURR)	64,44	68,26	58,99	76,78	69,03	61,44	2,75	82	10
a-HCH	-	-	-	-	-	-	-	62	9
HCB	-	-	-	-	-	-	-	28	1
g-HCH+ b-HCH	-	-	-	-	-	-	-	72	49
a-endo	-	-	-	-	-	-	-	55	50
D8 2,4-DDT (SURR)	45,81	36,53	35,32	40,90	37,39	37,95	33,39	39	31
4,4-DDE	-	-	-	-	-	-	-	21	18
2,4-DDD	-	-	-	-	-	-	-	34	29
b-endo	-	-	-	-	-	-	-	87	83
4,4-DDD	-	-	-	-	-	-	-	38	36
Endo-sulf	-	-	-	-	-	-	-	174	159
4,4-DDT	-	-	-	-	-	-	-	46	47
PCB-28	-	-	-	-	-	-	-	63	30
PCB-52	-	-	-	-	-	-	-	73	47
PCB-101	-	-	-	-	-	-	-	50	43
PCB 118	-	-	-	-	-	-	-	57	55
PCB-153	-	-	-	-	-	-	-	59	53
PCB 138	-	-	-	-	-	-	-	51	55
13C12 PCB 180 (SURR)	74,84	53,89	51,11	71,63	54,76	60,56	60,20	64	67
PCB 180	-	-	-	-	-	-	-	49	51
DMP	-	-	-	-	-	-	-	74	20
DEP	2,22	12,06	9,50	17,10	17,35	12,09	8,11	63	29
DiBP	23,73	46,67	44,12	44,44	45,93	30,06	35,48	213	114
DnBP	10,22	18,14	16,84	24,50	25,16	17,71	30,40	286	145
D4-DNBP (SURR)	169,31	146,89	155,85	163,77	155,79	165,38	112,10	-	-
BBzP	-	-	-	-	-	-	-	175	139
DEHP	94,88	52,62	36,36	85,95	89,74	55,84	64,67	Conta	Conta
DnOP	-	-	-	-	-	-	-	117	88
TPP	-	-	-	-	-	-	-	182	35
TiBP	31,79	31,61	31,61	32,10	32,26	31,62	31,79	201	49
D27-TBP (SURR)	109,03	99,76	103,14	103,82	104,45	99,72	74,04	279	103
TnBP	47,12	48,65	49,22	48,14	49,75	47,21	47,44	324	118
D18-TCPP (SURR)	78,75	76,49	79,78	79,53	81,56	80,24	72,20	294	62
TCPP1	-	-	-	-	153,10	-	-	Conta	Conta
TCPP2	-	-	-	-	-	-	-	Conta	Conta
D15-TDCP (SURR)	117,19	115,49	112,22	107,88	111,73	115,91	120,14	192	150
D15-TPhP (SURR)	52,23	49,10	50,83	48,91	50,43	50,80	52,84	149	46
TPHP	35,69	35,81	35,81	35,51	35,58	35,41	36,03	Conta	Conta
EHDPP	55,36	56,29	58,84	62,76	74,84	53,36	58,52	Conta	Conta
TEHP	-	-	-	-	-	-	-	Conta	Conta

Dans un premier temps, nous avons testé plusieurs solvants organiques tels
 Tableau 8 : Résultats des taux de récupération pour les échantillons

d'eau de mer du Frioul et pour les échantillons de validation

que l'hexane, le dichlorométhane et l'acétate d'éthyle afin de savoir s'ils pouvaient extraire les additifs contenus dans les plastiques mais il a été constaté que ces solvants n'étaient pas adaptés car ils dissolvaient ces polymères, et rendaient les extraits impropres à une injection en GC ou en LC. Dans un deuxième temps, nous avons voulu broyer les polymères pour obtenir différentes tailles de particules et ainsi étudier le relargage d'additifs en fonction de leur taille. Pour cela, les plastiques ont été plongés dans de l'azote liquide durant quelques minutes (« flash freeze ») puis différents broyeurs ont été testés : un broyeur alimentaire, un broyeur à bille et un broyeur à mortier mais aucun de ces appareils ne permettait de réduire les billes de plastique en fine poudre. Nous sommes finalement arrivés à de bons résultats en utilisant un broyeur ultra-centrifuge (Bioblock Scientific) mis à disposition par le Laboratoire du LCE à Saint Charles (voir section 2.3.1 pour les détails opératoires). Le maximum de particules de plastiques broyées a ensuite été récupéré et tamisé à l'aide de tamis de différentes tailles (2 mm, 1 mm, 500 μm , 250 μm , 100 μm , 40 μm). Après broyage de 50 g de chaque polymères et tamisage, les différentes fractions ont été pesées. Les masses des différentes classes de taille sont données ci-dessous (cf. *Figure 16*). Il est constaté qu'après broyage les classes de taille les plus représentées sont les fractions de 1 à 2 mm, de 0,5 mm à 1 mm, de 0,25 mm à 0,5 mm et dans un niveau tout petit moins élevé la taille de borne de 0,1 mm à 0,25 mm.

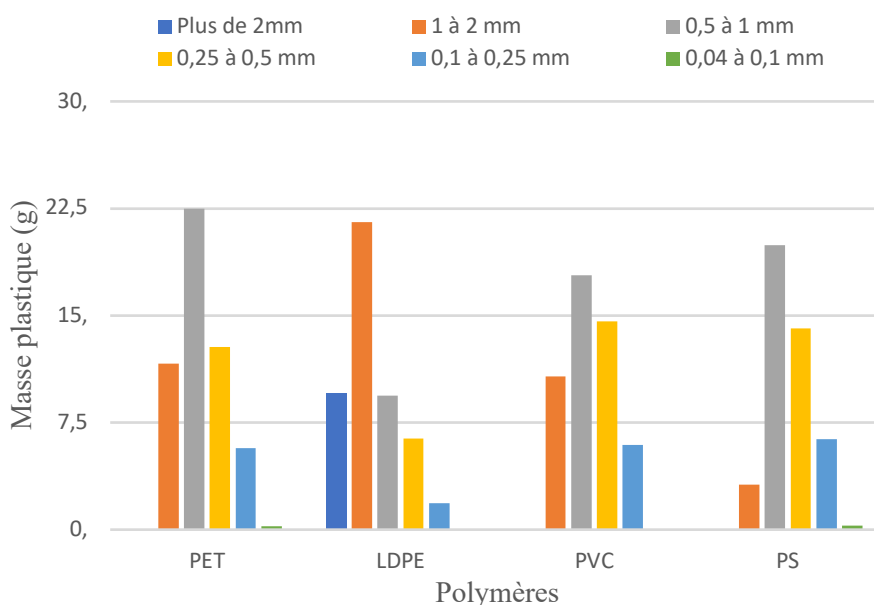


Figure 16 : Masse de polymères pour chaque classe de tailles

Après caractérisation à l'aide du Zooscan, l'aire moyenne des particules de plastiques a pu être déterminée à partir de 150 particules (cf. *Tableau 9*).

Acquisition et sélections de Masses

Après avoir lessivé artificiellement les particules de plastique (1 g par échantillon, 4 polymères, 4 classes de taille, 10 fractions consécutives de 10 mL d'eau MQ) sur le principe de l'étape d'élution en SPE, les 1^{ères} fractions pour chaque classe de taille de chaque polymère ont été injectées dans le LC-Q-TOF à la fois en ionisation positive et négative (cf. section 2.4.1). Il faut noter à ce stade l'aspect extrêmement exploratoire et novateur de ces travaux, du fait de la quasi absence de littérature sur le sujet.

Polymère	Aire moyenne (mm ²)				
	>2 mm] 2 ; 1 mm]] 1 ; 0,5 mm]] 0,5 ; 0,25 mm]] 0,25 ; 0,1 mm]
LDPE	5,967	2,58	0,584	0,215	0,094
PET	–	2,121	0,705	0,210	0,103
PS	–	2,128	0,640	0,214	0,102
PVC	–	2,356	0,619	0,177	0,117

Tableau 9 : Aire moyenne pour chaque classe de taille

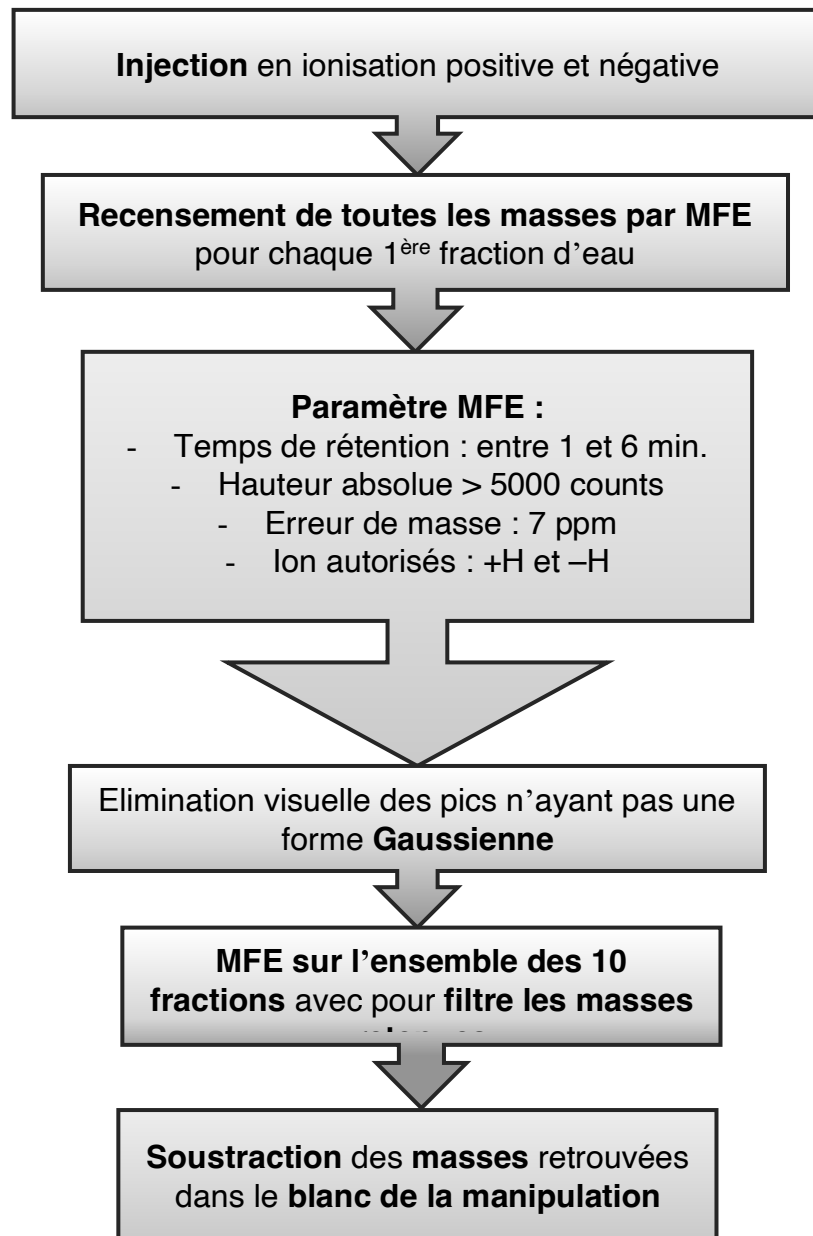


Figure 17 : Schéma récapitulatif de la stratégie analytique pour l'extraction des masses spécifiques aux 4 polymères (LDPE, PET, PS, PVC)

Nous avons tout d'abord recherché les masses des différents composés étudiés tout au long de ce rapport mais sans résultat, aucun de ces contaminants n'ont été détecté. Nous avons donc décidé d'élargir notre champ de recherche de composé. Pour cela, à l'aide du programme « Molecular Feature Extraction » (MFE), nous avons recensé toutes les masses détectées pour chaque fraction de taille des 4 polymères et ensuite garder seulement les plus représentatives. Cette démarche analytique est résumée et expliquée ci-dessous (cf. Figure 17).

En *Annexe XII* est fourni l'ensemble des masses détecté et sélectionné pour différentes classes de tailles des 4 polymères. Ci-dessous, voici 4 chromatogrammes correspondant à quelques masses caractéristiques des 4 polymères étudiés (cf. Figure 18).

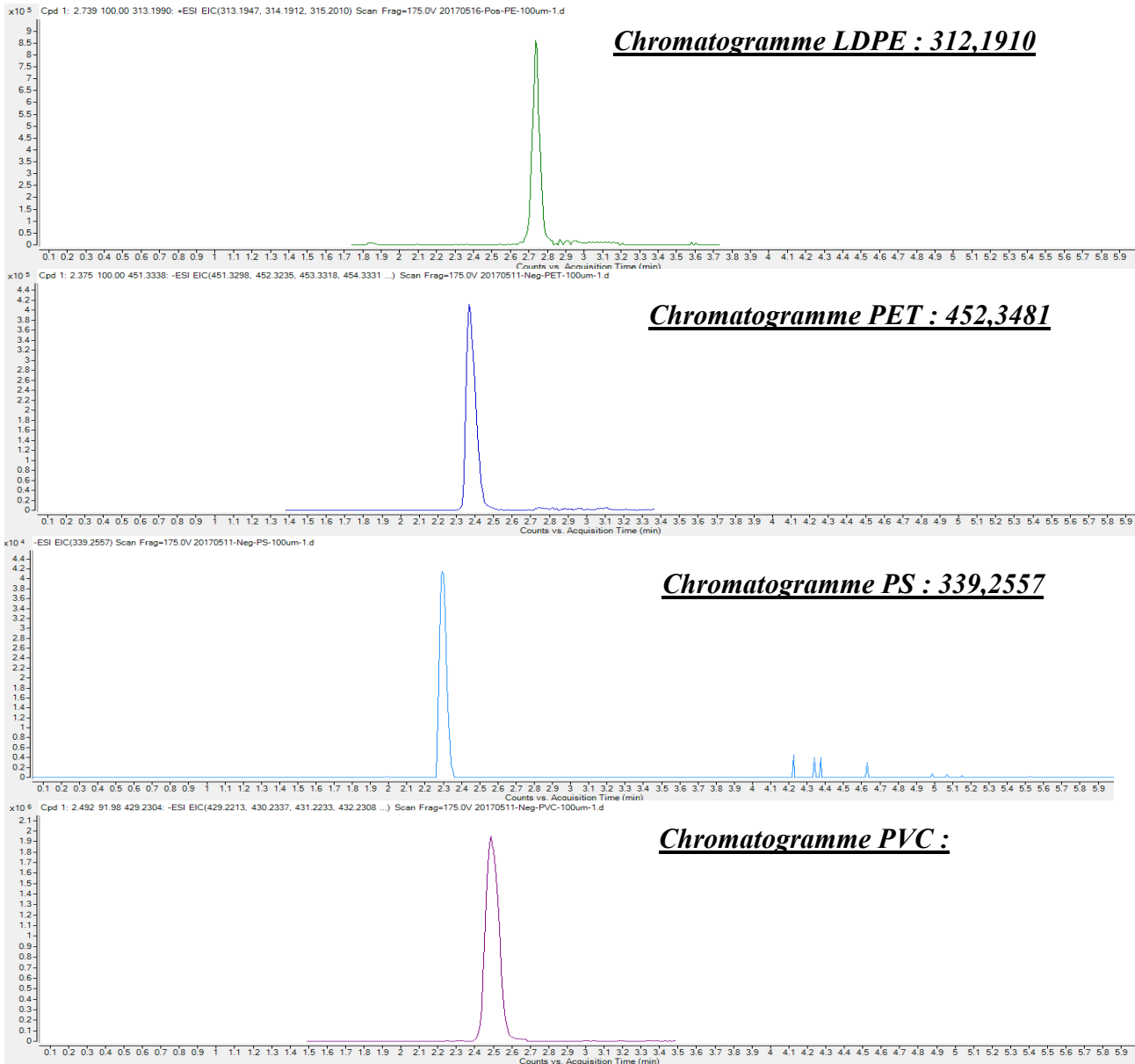


Figure 18 : Masses détectées caractéristiques des 4 polymères étudiés : PVC, PS, PET, LDPE

Analyse non-ciblée de la charge disponible en additif

Une analyse rapide des 64 masses retrouvées (*Annexe XII*) nous montre qu'aucun de nos analytes pour lesquels nous avons développé la méthode analytique susmentionnée (section 3.1) ne se retrouve dans nos échantillons. Cette première observation peut s'expliquer par l'inadéquation entre notre moyen analytique (LC-

QTOF), et les additifs majeurs que sont les PAEs par exemple. De plus, l'hydrophobicité de beaucoup de substances (Tableau 1) limite a priori le transfert de ces composés depuis les particules de plastiques vers la phase aqueuse. Ces résultats montrent également la puissance d'une approche analytique non-ciblée, qui permet de mettre en évidence les composés majoritaires dans des échantillons.

La vitesse de relargage des additifs

L'étude d'une caractéristique des tendances observées pour chaque polymère (Figure 19) montre une élimination rapide et homogène en fonction des polymères. On notera toutefois quelques caractéristiques polymère-dépendant :

- Les substances contenues dans le PE sont libérées moins facilement que pour les autres polymères
- Le PE est le polymère contenant le plus de substances différentes

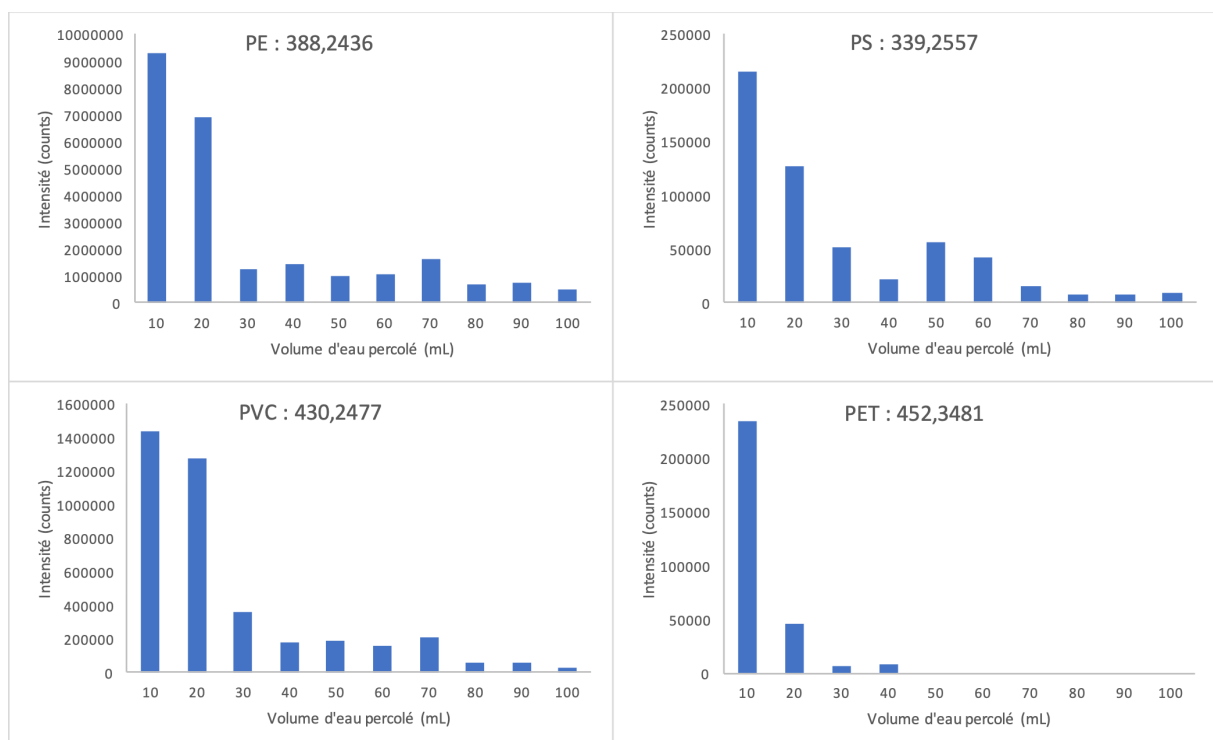


Figure 19 : Élimination d'un composé représentatif de chaque polymère dans la fraction de taille [100 ; 250 µm]

- Le PET libère peu de composés, en faibles quantités, et très rapidement

3.2.5. Le rôle de la granulométrie dans la disponibilité des additifs

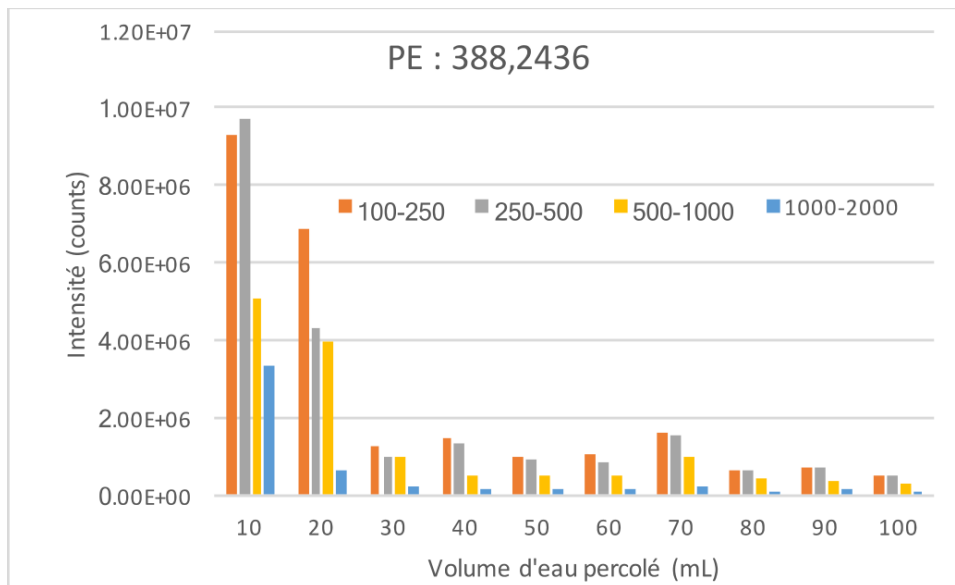


Figure 20 : Influence de la granulométrie des particules de polyéthylène (les différentes couleurs représentent les classes de taille en micromètre) sur l'élimination d'un additif

L'étude de l'influence de la granulométrie des particules de polyéthylène sur l'élimination d'un composé modèle (masse 388,2436 ; cf. Fig 20) montre i) que la vitesse d'élimination des additifs ne dépend pas de la granulométrie, et ii) que la fraction d'additif accessible pour l'eau est inversement corrélée à la taille des particules (Figures 20 et 21). Cette dernière observation s'explique simplement par la plus grande surface de particule disponible à masse égale, pour les fractions de taille les plus faibles. Par ailleurs, la relation linéaire mise en évidence dans la Figure 21 ne montre pas clairement que la fraction de taille la plus fine permet d'accéder à la quantité d'additifs totale présente dans le polymère. Un tel résultat pourrait toutefois être obtenu en augmentant la résolution granulométrique. Cette première étude exploratoire offre cependant un premier proxy de la quantité d'additifs accessibles par l'eau en fonction de la taille des particules de plastiques. La taille des particules de plastique serait donc un paramètre clé dans la quantité d'additifs relarguée par les microplastiques dans les milieux aquatiques.

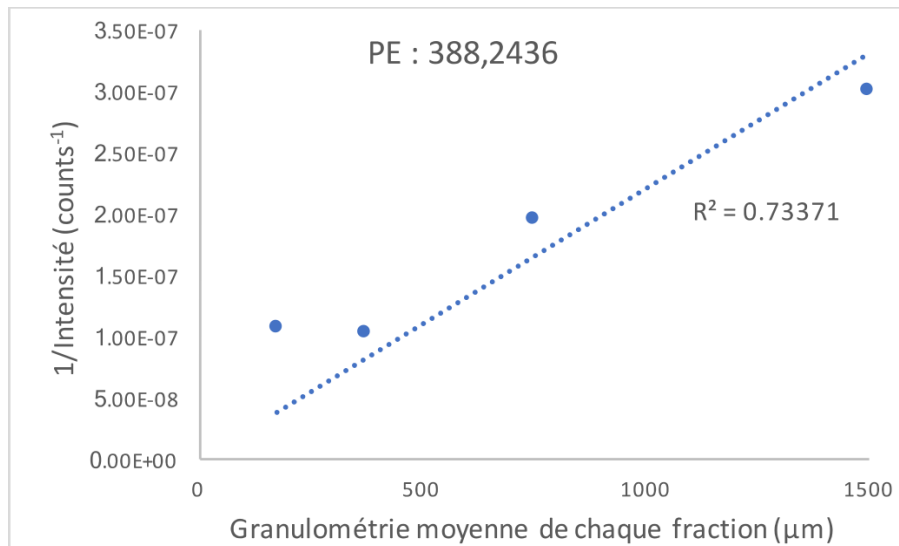


Figure 21 : Inverse de l'intensité mesurée pour la masse 388,2436 pour le polyéthylène (LDPE) en fonction de la granulométrie moyenne de chaque classe de taille

Conclusions & Perspectives

En conclusion, nous avons travaillé sur le développement d'une méthode analytique pour le dosage multi-classes de perturbateurs endocriniens et d'additifs dans les microplastiques présents dans des matrices environnementales et des plastiques. Les résultats obtenus au bout de ces 5 mois de stage ne sont pas complets et nécessitent de nouvelles expérimentations pour pouvoir valider cette méthode analytique. Toutefois, la méthode est toujours en cours d'optimisation et tous les résultats accumulés jusqu'à présent ont permis de faire avancer son développement. En effet, les différentes classes de composés ont été chacune bien séparé et extraites dans différentes fractions pour d'une part analyse en GC-MS et d'autre part analyse en LC-Q-TOF.

Néanmoins, de nombreuses parties restent encore à être optimisées notamment augmenter le temps de séchage de la phase solide en SPE à 3 heures afin d'éviter de récupérer des résidus d'eau dans les 1^{ères} fractions d'élution. De même, malgré le que l'étape de percolation des échantillons d'eau de mer et que l'étape de séchage prennent énormément de temps (plus 7h à elle deux), il serait préférable de réaliser l'ensemble du protocole d'extraction la même journée et pas sur 2 jours.

Dans un dernier point, il faudrait également déterminer le « volume de fuite » de la manipulation afin de déterminer si la quantité d'eau passé à travers les cartouches n'est pas trop important pour que tous les analytes soient retenus par la phase solide. En effet si le volume est trop important, certains contaminants pourraient ne pas être retenus.

Tous ces détails pourraient permettre de diminuer et peut être de régler les problèmes rencontrés lors de l'étape de validation.

En revanche, l'étude sur le relargage d'additif par les microplastiques a donné de nombreux résultats très intéressants. En effet, l'analyse non-ciblée des additifs relargués ont permis de recenser 64 masses pour les 4 types de polymères (LDPE, PET, PS, PVC) utilisés.

D'après les travaux menés, il a été observé une élimination rapide et homogène en fonction des polymères. Mais il a été également constaté des caractéristiques spécifiques au type polymère comme le fait que les substances contenues dans le LDPE sont les plus nombreuses et sont libérées le moins rapidement que pour les autres polymères au contraire du PET qui libère peu de composés, en faible quantités mais très rapidement.

Il a aussi été montré que la vitesse d'élimination des additifs ne dépendait pas de la granulométrie et que la quantité d'additif extrait par l'eau était inversement proportionnelle à la granulométrie.

Ces nombreuses observations fournissent de premières informations sur le processus de relargage d'additifs présent dans les microplastiques et ouvrent de multiples pistes de recherche comme le fait que ces masses recenser puissent être considérer comme des marqueurs de pollution.

Bibliographie

Articles :

- R.G. Ahmed. Material bisphenol A alters fetal endocrine system: Thyroid adipokine dysfunction. *Food and Chemical Toxicology*, 95 (2016), pp. 168-174.
- S. Avery-Gomm, P. D. O'Hara, L. Kleine, V. Bowes, L. K. Wilson, K. L. Barry. Northern fulmars as biological monitors of trends of plastic pollution in the eastern North Pacific. *Marine Pollution Bulletin*, Volume 64, Issue 9 (2012), pp. 1776–1781.
- D. K. A. Barnes, F. Galgani, R. C. Thompson, M. Barlaz. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environment. *Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci*. 2009 Jul 27; 364(1526), pp. 1985–1998.
- A. Bergnam, J. J. Heindel, S. Jobling, K. A. Kidd et R. T. Zoeller. « State of the Science of Endocrine Disrupting Chemicals » - 2012, Rapport OMS-PNUE.
- M.G. Cai, C.R. Qiu, Y. Shen, M.H. Cai, S.Y. Huang, B.H. Qian, J.H. Sun, X.Y. Liu. Concentration and distribution of 17 organochlorine pesticides (OCPs) in seawater from the Japan Sea northward to the Arctic Ocean. *Science China Chemistry*, Volume 53, Issue 5 (2010), pp. 1033–1047.
- J. Castro-Jiménez, B. González-Gaya, M. Pizarro, P. Casal, C. Pizarro-Alvarez, J. Dachs. Organophosphate Ester Flame Retardants and Plasticizers in the Global Oceanic Atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 2016, 50, pp. 12831–12839
- A. Cózar, F. Echevarría, J. I. González-Gordillo, X. Irigoien, B. Úbeda, S. Hernández-León, A. T. Palma, S. Navarro, J. García-de-Lomas, A. Ruiz, M. L. Fernández-de-Puelles, C. M. Duarte. Plastic debris in the open ocean. *PNAS*, vol. 111, no. 28 (2014), pp. 10239–10244
- P. Davison, R. G. Asch. Plastic ingestion by mesopelagic fishes in the North Pacific Subtropical Gyre. *Marine Ecology Progress Series*, Vol. 432 (2011), pp. 173–180.
- J. Ding, Z. Xu, W. Huang, L. Feng, F. Yang (2016). Organophosphate ester flame retardants and plasticizers in human placenta in Eastern China. *Science of the Total Environment* 554-555 (2016), pp.211-217.

- L.V. Dishaw, L.J. Macaulay, S.C. Roberts, H.M. Stapleton. Exposures, mechanisms, and impacts of endocrine-active flame retardants. *Curr. Opin. Pharmacol.*, 19 (2014), pp. 125–133.
- L.V. Dishaw, C.M. Powers, I.T. Ryde, S.C. Roberts, F.J. Seidler, T.A. Slotkin, *et al.* Is the PentaBDE replacement, tris (1,3-dichloro-2-propyl) phosphate (TDCIPP), a developmental neurotoxicant? Studies in PC12 cells. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 256 (2011), pp. 281–289.
- J-B. Fini, B.B. Mughal, S. Le Mével, M. Leemans, M. Lettmann, P. Spirhanzlova, P. Affaticati, A. Jenett et Barbara A. Demeneix. Human amniotic fluid contaminants alter thyroid hormone signalling and early brain development in *Xenopus* embryos. *Scientific Reports*, (2016).
- Geens, T.; Aerts, D.; Berthot, C.; Bourguignon, J. P.; Goeyens, L.; Lecomte, P.; Maghuin-Rogister, G.; Pironnet, A. M.; Pussemier, L.; Scippo, M. L.; *et al.* A review of dietary and non-dietary exposure to bisphenol-A. *Food Chem. Toxicol.* 2012, 50 (10), pp. 3725–3740.
- D. Gramec Skledar, J. Schmidt, A. Fic, I. Klopčič, J. Trontelj, M. Sollner Dolenc, M. Finel, L. Peterlin Masic. Influence of metabolism on endocrine activities of bisphenol S. *Chemosphere*, 157 (2016), pp. 152–159.
- D. Gramec Skledar, L. Peterlin Masic. Bisphenol A and its analogs: Do their metabolites have endocrine activity? *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 47 (2016), pp. 182–199.
- P. Gong, X. Wang, J. Sheng, T. Yao. Variation of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in atmosphere of the Tibetan Plateau: Role of the monsoon system. *Atmospheric Environment*, Volume 44, Issues 21–22, July 2010, pp. 2518–2523.
- Y. Gu, J. Yu, X. Hu, D. Yin. Characteristics of the alkylphenol and bisphenol A distributions in marine organisms and implications for human health: A case study of the East China Sea. *Science of the Total Environment*, 539, (2016), pp. 460–469.

- Hoellein, T., Rojas, M., Pink, A., Gasior, J., Kelly, J., 2014. Anthropogenic litter in urban freshwater ecosystems: distribution and microbial interactions. *PLoS One* 9, e98485.
- M. Houde, A. O. De Silva, D. C. G. Muir, R. J. Letcher. Monitoring of Perfluorinated Compounds in Aquatic Biota: An Updated Review. *Environmental Science & Technology*, 45, (2011), 7962-7973.
- A. A. Horton, A. Walton, D. J. Spurgeon, E. Lahive, C. Svendsen. Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities. *Science of the Total Environment*, Volume 586, 15 May 2017, pp. 127-141.
- L. Humbert. Solid phase extraction (SPE): theory and applications. *Ann Toxicol Anal.* 2010; 22(2): pp. 61-68.
- Im, J., and F.E. Loffler. Fate of Bisphenol A in Terrestrial and Aquatic Environments. . *Environ. Sci. Technol.* (2016) 50:8403–8416.
- N. S. Lisboa, C. S. Fahning, G. Cotrim, J. P. dos Anjos, J. B. de Andrade, V. Hatje, G. O. da Rocha. A simple and sensitive UFLC-fluorescence method for endocrine disrupters determination in marine waters. *Talanta* 117, (2013), pp. 168-175
- K. Khosravi, G. W. Price. Determination of phthalates in soils and biosolids using accelerated solvent extraction coupled with SPE cleanup and GC–MS quantification. *Microchemical Journal*, Volume 121 (2015), pp. 205–212.
- Mendum, T.; Stoler, E.; VanBenschoten, H.; Warner, J. C. Concentration of bisphenol A in thermal paper. *Green Chem. Lett. Rev.* 2011, 4 (1), pp. 81–86.
- I. Mihajlovic, Mirjana Vojinovic Miloradov and Elke Fries. Application of Twisselmann Extraction, SPME, and GC-MS to Assess Input Sources for Organophosphate Esters into Soil. *Environ. Sci. Technol.* (2011), 45, pp. 2264-2269.
- G. Montevecchi, F. Masino, L. Zanasi, A. Antonelli. Determination of phthalate esters in distillates by ultrasound-vortex-assisted dispersive liquid-liquid micro-extraction (USVADLLME) coupled with gas chromatography/mass spectrometry. *Food Chemistry*, Volume 221 (2017), pp. 1354–1360.

- J. Nacher-Mestre, R. Serrano, T. Portoles, F. Hernandez. Investigation of organophosphate esters in fresh water, salt and brine samples by GC-TOF MS. *Anal. Methods*, (2011), 3, pp. 1779-1785
- Rochman, C.M., Browne, M.A., Halpern, B.S., Hentschel, B.T., Hoh, E., Karapanagioti, H.K., Rios-Mendoza, L.M., Takada, H., Teh, S., Thompson, R.C., 2013a. Policy: classify plastic waste as hazardous. *Nature* 494, pp. 169–171.
- I. Rodriguez, F. Calvo, J.B. Quintana, E. Rubi, R. Rodil, R. Cela. Suitability of solid-phase microextraction for the determination of organophosphate flame retardants and plasticizers in waters samples. *Journal of Chromatography A*, 1108, (2006), pp. 158-165.
- G. Russo, F. Barbato, L. Grumetto. Monitoring of bisphenol A and bisphenol S in thermal paper receipts from the Italian market and estimated transdermal human intake: A pilot study. *Science of the Total Environment* 599-600 (2017), pp. 68-75.
- D. Tiwari, J. Kamble, S. Chilgunde, P. Patil, G. Maru, D. Kawle, U. Bhartiya, L. Joseph, G. Vanage. Clastogenic and mutagenic effects of bisphenol A: An endocrine disruptor. *Mutation Research*, 743 (2012), pp. 83-90.
- K. Wille, J. Vanden Bussche, H. Noppe, E. De Wulf, P. Van Caeter, C.R. Janssen, H.F. De Brabander, L. Vanhaecke. A validated analytical method for the determination of perfluorinated compounds in surface-, sea- and sewage water using liquid chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. Volume 1217, Issue 43, 22 October 2010, pp. 6616–6622.
- F. Wong, H. A. Alegria, T. F. Bidleman, V. Alvarado, F. Angeles, A. A. Galarza, E. R. Bandala, I. de la Cerda Hinojosa, I. Galindo Estrada, G. Galindo Reyes, G. Gold-Bouchot, José V. M. Zamora, J. Murguía-González et E. Ramirez Espinoza. Passive air sampling of organochlorine pesticides in Mexico. *Environ. Sci. Technol.*, **2009**, 43 (3), pp 704–710.
- Ye, X.; Wong, L.-Y.; Kramer, J.; Zhou, X.; Jia, T.; Calafat, A. M. Urinary concentrations of bisphenol A and three other bisphenols in convenience samples of U.S.

- adults during 2000–2014. *Environ. Sci. Technol.* 2015, 49 (19), pp. 11834–11839.
- S. Yenisoý-Karakaş, E. O. Gaga. Validation of one-step cleanup and separation method of polychlorinated biphenyls, organochlorine pesticides, and polycyclic aromatic hydrocarbons from atmospheric gas- and particle-phase samples. *Talanta, Volume 115 (2013), pp. 150–158.*
- Z. Zhang, N. Ren, K. Kannan. Occurrence of Endocrine-Disrupting Phenols and Estrogens in Water and Sediment of the Songhua River, Northeastern China. *Arch Environ Contam Toxicol, (2014) 66, pp. 361–369*
- H. Zhang, S. Bayen, B. C. Kelly. Multi-residue analysis of legacy POPs and emerging organic contaminants in Singapore's coastal waters using gas chromatography–triple quadrupole tandem mass spectrometry. *Science of the Total Environment, Volume 523 (2015), pp. 219–232.*
- P. Zhu, X. Ling, W. Liu, L. Kong, Y. Yao. Simple and fast determination of perfluorinated compounds in Taihu Lake by SPE-UHPLC–MS/MS. *Journal of Chromatography B, Volume 1031, 15 September 2016, pp. 61-67.*

Site internet :

- Site d’Affinisep : <http://www.affinisep.fr/extraction-en-phase-solide/> (relatif à la « SPE »).
- Site de l’Anses : <https://www.anses.fr/fr/content/perturbateurs-endocriniens-1> (relatif aux « Perturbateurs endocriniens »).
- Site de Cancer environnement : <http://www.cancer-environnement.fr/231-Bisphenol-A.ce.aspx> (relatif au « Bisphénol A »).
- Site de Cancer Environnement : <http://www.cancer-environnement.fr/274-Perturbateurs-endocriniens.ce.aspx> (relatif aux « Perturbateurs endocriniens »).
- Site de Challenges : https://www.challenges.fr/entreprise/sante-et-pharmacie/perturbateurs-endocriniens-pourquoi-hamon-macron-le-pen-et-fillon-en-parlent_468421 (relatif à la « santé » et aux « Perturbateurs endocriniens »).
- Site de France TV Info : http://www.francetvinfo.fr/economie/bisphenol-a-interdit-en-france-toujours-present-dans-des-emballages_1714029.html (relatif au « Bisphénol A »).
- Site d’Ineris : <http://www.ineris.fr/substances/fr/> (relatif aux « substances chimiques »).
- Site de l’Inserm : http://www.ipubli.inserm.fr/bitstream/handle/10608/222/Intro_Partie_8.html (relatif au « PFC »).
- Site de l’Inserm : <https://www.inserm.fr/thematiques/sante-publique/dossiers-d-information/les-perturbateurs-endocriniens> (relatif aux « Perturbateurs endocriniens »).
- Site La chimie : <http://www.lachimie.fr/analytique/chromatographie/extraction-SPE.php> (relatif à la « SPE »).

- *Site Le Figaro* : <http://sante.lefigaro.fr/mieux-entre/environnement/phtalates/quelle-exposition> (relatif à « l'environnement : les phtalates »).
- *Site de l'Huffington Post* : http://www.huffingtonpost.fr/brigitte-enriquez/voici-lhistoire-peu-naturelle-des-perturbateurs-endocriniens_b_8811334.html (relatif aux « Perturbateurs endocriniens »).
- *Site Menus Toxiques* : <http://www.menustoxiques.fr/substances-menus-toxiques-generations-futures.html#retardateur> (relatif aux « substances recherchées »).
- *Site du Ministère des Solidarités et de la Santé* : <http://social-sante.gouv.fr/sante-et-environnement/risques-microbiologiques-physiques-et-chimiques/article/perturbateurs-endocriniens> (relatif aux « Perturbateurs endocriniens »).
- *Site de My Boo Company* : <https://myboocompany.fr/plastique-consequences-de-la-pollution-sur-la-biodiversite/> (relatif au « Problème du plastique »).
- *Site de PlasticsEurope* : https://issuu.com/plasticseuropeebook/docs/plastics_the_facts_2016_final_ver_si
- *Site de Projet Nesting* : <http://www.projetnesting.fr/Composes-perfluores-dans-les.html> (relatif au « PFC »).
- *Site de Sabotage Hormonal* : <http://benhur.teluq.quebec.ca/SPIP/pe/spip.php?article39> (relatif au « PFC »).
- *Site Santé Publique France* : <http://invs.santepubliquefrance.fr/Dossiers-thematiques/Environnement-et-sante/Biosurveillance/Index-de-A-a-Z/P/Pesticides-organophosphores> (relatifs aux « Pesticides organophosphorés »).
- *Site de Sciences et Avenir* : https://www.sciencesetavenir.fr/nature-environnement/les-dechets-de-plastique-envahissent-les-oceans_112382 (relatif à « Nature et Environnement », « le plastique »).

- Site du Septièmes Continent :
<http://www.septiemecontinent.com/pedagogie/lesson/plastisphere/> (relatif à la « plastisphère »).
- Site de Waters : http://www.waters.com/waters/fr_FR/Oasis-Sample-Extraction-Products/nav.htm?locale=fr_FR&cid=513209 (relatif à la « phase Oasis HLB »).

Annexes

Liste des figures

<u>Figure 1 : Imitation d'hormones naturelles par les perturbateurs endocriniens.</u>	6
<u>Figure 2 : Formules développées des classes de contaminants étudiés.</u>	7
<u>Figure 3 : Transfert des Microplastiques dans l'environnement d'après Horton et al., 2017.</u>	10
<u>Figure 4 : Zone d'étude : Lieu prélèvements des échantillons d'eau de mer dans la Baie de Marseille (Géoportail).</u>	13
<u>Figure 5 : Etape de filtration des échantillons d'eau de mer.</u>	13
<u>Figure 6 : Percolation des 1 L d'échantillon à travers les cartouches de SPE.</u>	14
<u>Figure 7 : Evaporation des différentes fractions sous flux d'azote.</u>	15
<u>Figure 8 : Schéma récapitulatif des différentes étapes pour le protocole d'extraction par SPE des échantillons d'eaux de mer.</u>	15
<u>Figure 9 : Les 4 polymères (LDPE, PET, PVC, PS) plongés dans l'azote liquide.</u>	16
<u>Figure 10 : Broyage des polymères (LDPE, PET, PVC, PS) à l'aide d'un broyeur ultra-centrifuge.</u>	16
<u>Figure 11 : Tamisage des particules des polymères de LDPE, PET, PVC et PS broyés.</u>	17
<u>Figure 12 : Caractérisation des particules des polymères avec le Zooscan.</u>	17
<u>Figure 13 : Extraction des 4 polymères (LDPE, PET, PS, PVC) par SPE.</u>	17
<u>Figure 14 : Chromatographe en Phase liquide couplée à un Spectromètre de Masse hybride Q-TOF.</u>	18
<u>Figure 15 : Chromatographe en Phase Gazeuse couplée à un Spectromètre de Masse.</u>	19
<u>Figure 16 : Masse de polymères pour chaque classe de tailles.</u>	26

<i>Figure 17 : Schéma récapitulatif de la stratégie analytique pour l'extraction des masses spécifiques aux 4 polymères (LDPE, PET, PS, PVC).</i>	27
<i>Figure 18 : Masses détecté caractéristiques des 4 polymères étudiés : PVC, PS, PET, LDPE</i>	28
<i>Figure 19 : Elimination d'un composé représentatif de chaque polymère dans la fraction de taille [100 ; 250 µm].</i>	29
<i>Figure 20 : Influence de la granulométrie des particules de polyéthylène (les différentes couleurs représentent les classes de taille en micromètre) sur l'élimination d'un additif.</i>	30
<i>Figure 21 : Inverse de l'intensité mesurée pour la masse 388,2436 pour le polyéthylène (LDPE) en fonction de la granulométrie moyenne de chaque classe de taille.</i>	30

Liste des tableaux

<i>Tableau 1 : Contaminants étudiés avec leur log K_{ow} correspondant</i>	11
<i>Tableau 2 : Méthode d'éluion LC-Q-TOF en mode gradient</i>	18
<i>Tableau 3 : Masse mono-isotopiques exactes pour les phénols et les PFC injectés en LC-Q-TOF</i>	19
<i>Tableau 4 : Programmation de la température du four pour l'analyse des OCP et des PCB en GC-MS</i>	20
<i>Tableau 5 : Programmation de la température du four pour l'analyse des OPE et des PAE en GC-MS</i>	20
<i>Tableau 6 : Résultats du développement de la méthode pour le fractionnement par SPE</i>	22
<i>Tableau 7 : Résultats des taux de récupération pour les échantillons d'eau de mer du Frioul et pour les échantillons de validation</i>	25
<i>Tableau 8 : Aire moyenne pour chaque classe de taille</i>	27

Glossaire / Liste des abréviations

AKP : Alkylphénol

BPA : Bisphénol A

DCM : Dichlorométhane

Étalon analogue (« surrogate ») : Solution d'un composé se comportant de façon similaire aux composés analysés et ajoutés à l'échantillon avant le processus analytique qui permet d'évaluer le taux de récupération.

EtOAc : Acétate d'éthyle

GC-MS : Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse.

HLB : Hydrophilic Lipophilic Balance

LC-Q-TOF : Chromatographe en Phase Liquide couplée à un Spectromètre de Masse en mode temps de vol.

LDPE : Polyéthylène à basse densité

MeOH : Méthanol

MFE : Molecular Feature

OCP : Pesticides Organochlorés

OPE : esters organophosphorés

PAE : Phtalate

PET : Polyéthylène téréphtalate

PE : Perturbateur Endocrinien

PCB : Polychlorobiphényle

PFC : Composé perfluoré

PS : Polystyrène

PTFE : Polytétrafluoroéthylène

PVC : Polychlorure de vinyle

SPE : Extraction sur phase solide

US-EPA : l'Agence de protection de l'environnement des Etats-Unis

ANNEXES

Annexe I : Principe SPE

Le principe est simple : les composés à extraire sont adsorbés sur la phase stationnaire contenue dans une cartouche (de la forme d'un corps de seringue) puis ils sont récupérés lors de l'élution. La procédure d'extraction sur phase solide se compose généralement de trois ou quatre étapes (Cf. Figure A.) :

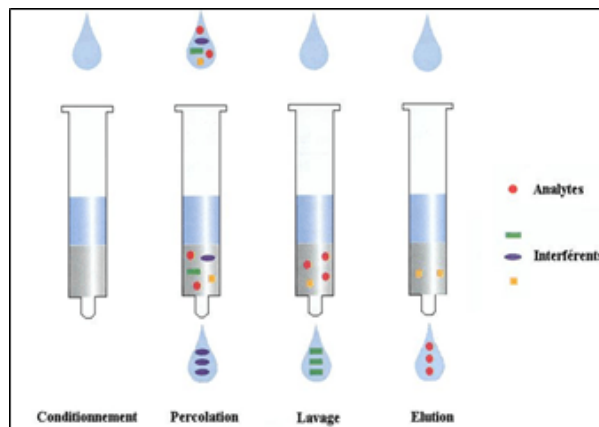


Figure A : Procédure d'extraction sur phase solide (SPE)

- La première étape de conditionnement de la phase stationnaire contenue dans la cartouche d'extraction, consiste à faire percoler un volume donné de solvant ou de plusieurs solvants afin d'éliminer les impuretés et d'activer les sites de rétention, siège des interactions moléculaires. Un support hydrophobe est conditionné à l'aide d'un solvant organique (le plus souvent du méthanol) puis par un solvant dont les caractéristiques ioniques et de pH sont les plus proches possible du solvant de l'échantillon (généralement l'eau). La cartouche ne doit pas sécher avant le dépôt de l'échantillon.
- La seconde étape est le dépôt de l'échantillon sur le support. La solution à analyser est percolée à travers la phase solide. Le but de cette étape est de provoquer une rétention quantitative des analytes d'intérêts sur la phase stationnaire tandis que le maximum d'interférences est éliminé par simple non-rétention. Pour un maximum

d'efficacité, la vitesse d'écoulement de l'échantillon doit être modérée. Selon la nature de l'échantillon (eaux, extraits de sol, etc.) et des composés à analyser et selon le facteur d'enrichissement recherché, le volume d'échantillon percolé peut varier de quelques microlitres jusqu'au litre pour la recherche de micropolluants organiques dans les eaux.

- La troisième étape est l'étape de lavage. Elle n'est pas systématique. Cette étape peut être effectuée afin d'éliminer les composés interférents faiblement retenus par la phase stationnaire. Dans ce cas, il est nécessaire d'utiliser des solvants de faibles forces éluantes (type Méthanol/eau) afin d'éluer uniquement les interférents.
- La quatrième et dernière étape est l'étape d'élution. Les composés d'intérêt sont élués en faisant percoler un solvant spécifique afin de rompre les interactions mises en jeu entre les analytes et le support solide. Il est préférable d'utiliser le solvant de la plus faible force éluante possible capable d'entraîner l'ensemble des analytes d'intérêt afin d'éviter d'éluer les interférents fortement retenus par la phase stationnaire. Le choix du solvant doit aussi prendre en compte sa facilité d'évaporation et sa compatibilité avec la technique analytique suivante. Le volume utilisé doit rester faible dans le but d'obtenir un facteur de pré-concentration important. La vitesse d'écoulement du solvant doit également être lente pour favoriser l'élution de tous les composés ciblés (*Humber, 2010*).

La SPE est une technique permettant l'extraction d'un grand nombre de substances de natures chimiques variées. Elle permet également de réduire le volume de solvant organique requis pour l'extraction. Elle présente aussi l'avantage d'être automatisable donc plus reproductible, et de donner des extraits plus propres, moins de contamination du fait de l'utilisation de moins de verrerie (cartouche à usage unique).

Annexe II : Support Oasis HLB

Le support solide utilisé dans la cartouche SPE comme phase stationnaire est une phase Oasis HLB

Ces colonnes combinent un pôle hydrophile de N-vinylpyrrolidone et un pôle lipophile de divinylbenzène permettant ainsi l'extraction d'une très large gamme de molécules. De plus, ils ne nécessitent pas d'étape de conditionnement et leur séchage ne détruit pas l'adsorbant permettant la réutilisation de la cartouche.

Oasis HLB est un support hydrophile-lipophile de phase inverse utilisable avec tous les composés. C'est un support mouillable qui ne s'assèche pas, stable entre les pH 0 et 14 et aucune interaction de type silanol. Groupement pour la rétention des composés polaire et groupement pour rétention en phase inverse.

L'extraction par les colonnes de polymères et les C18 mettant en jeu des mécanismes de rétention hydrophobes nécessitent en général 2 cartouches, une pour les molécules acides et neutres et une autre pour les substances basiques alors qu'une seule cartouche suffit pour les colonnes de phases mixtes.

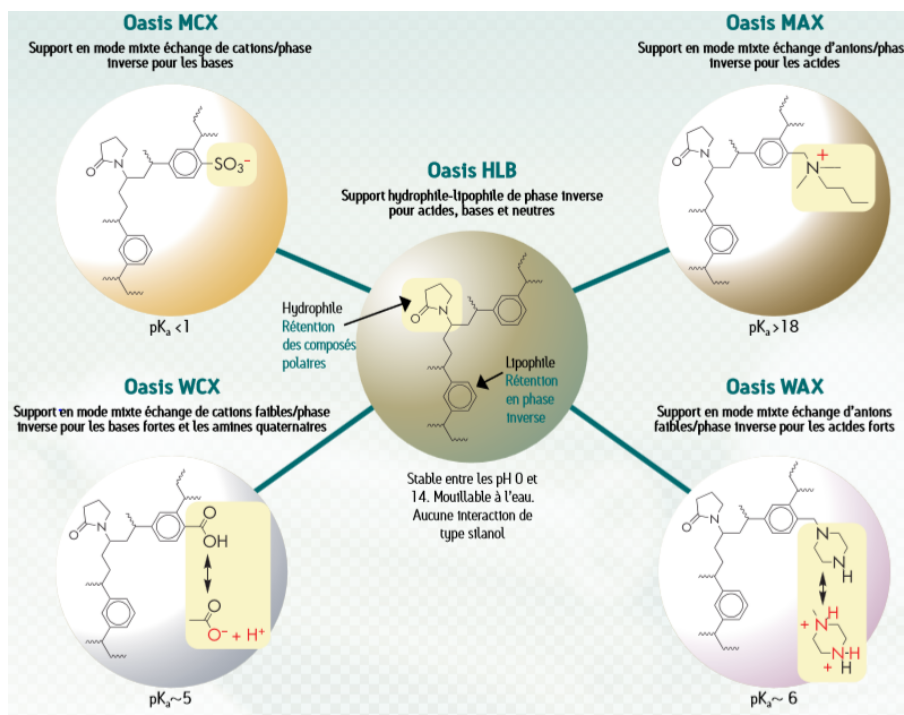


Figure B : Support phase solide Oasis HLB pour SPE

Avantages

- Très grande pureté des produits extraits
- Elimination des interférences dues à la matrice
- Diminution de la suppression d'ionisation

Annexe

Annexe III : Principe LC-Q-TOF

Principe quadripôle

Les analyseurs quadripolaires sont des analyseurs à balayage. Ces analyseurs sont constitués de quatre électrodes métalliques parallèles de section idéalement hyperbolique. Ces électrodes sont connectées entre elles deux à deux et soumises à un potentiel $\Phi_{\pm 0}$, composé d'une tension continue U et d'une tension alternative V . Les ions générés en source qui entrent dans l'analyseur sont soumis à une force résultante de ces deux champs électriques.

Pour séparer les ions en fonction de leur rapport m/z , on fait varier les valeurs de U et V tout en maintenant le rapport U/V constant. Les tensions appliquées affectent la trajectoire des ions voyageant le long du chemin de vol centré entre les quatre électrodes. Pour des potentiels Φ_0 et $-\Phi_0$ donnés, seuls les ions possédant un certain rapport masse/charge passent à travers le filtre quadripolaire, les autres ions étant projetés hors de leur chemin originel.

En faisant varier les signaux électriques à un quadripôle, il est possible de faire varier le parcours du rapport masse/charge transmis. C'est ce qui permet le balayage du spectre.

Un balayage des tensions (U et V) permet l'observation successive de tous les ions.

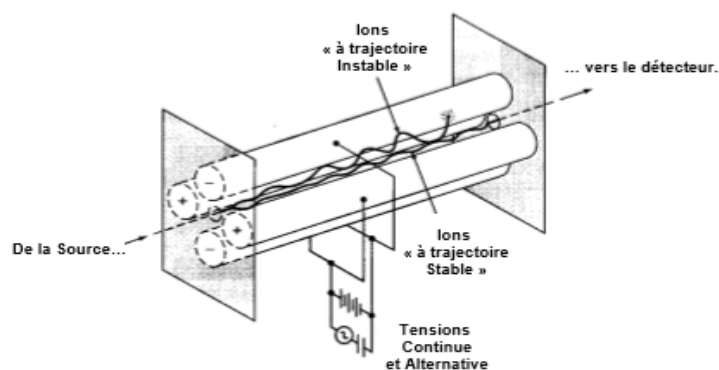


Figure C : Schéma de fonctionnement de l'analyseur quadripolaire

Principe Temps de vol (TOF)

L'analyseur à temps de vol a été décrit pour la première fois par William E. Stephens en 1946. Il est constitué d'un cylindre vide dans lequel règne une basse pression. Le principe de base de l'analyseur temps de vol est assez simple, des ions de rapport m/z différents, accélérés par un même champ électrique possèdent une énergie cinétique identique, mais des vitesses différentes. Le rapport m/z des différents ions pourra alors être déduit de la mesure du temps nécessaire pour traverser le tube de vol. De plus, il faut retenir que le rapport m/z évolue proportionnellement au carré du temps. Cet analyseur fonctionne comme un chronomètre mesurant le temps de vol des différents ions.

L'analyseur à Temps de Vol est constitué de deux parties : une zone d'accélération où les ions sont accélérés sous l'effet d'un champ électrique et le tube de vol qui est une zone libre de champ dans laquelle règne un vide poussé (environ 10^{-7} mbar). Les ions y pénètrent avec l'énergie cinétique E_c acquise dans la zone d'accélération. (cf. Figure D)

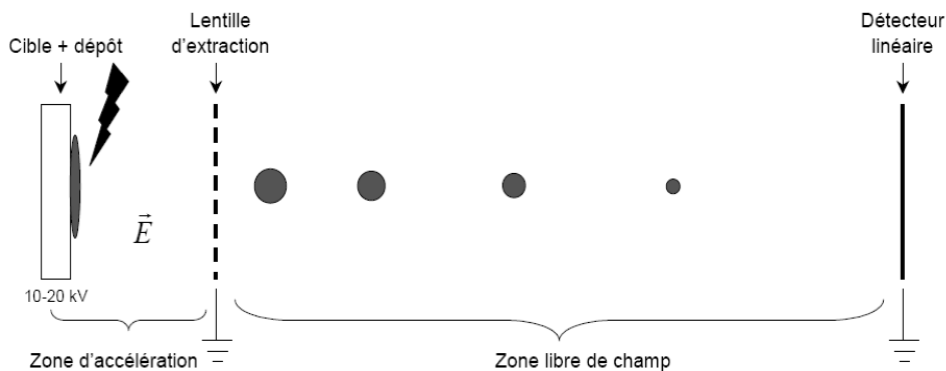


Figure D : Analyseur en temps de vol (TOF)

Cet analyseur peut être utilisé selon plusieurs modes : le mode linéaire et le mode réflectron.

Le premier, le mode linéaire généralement couplé à des sources de type MALDI, est le plus simple. Après l'irradiation laser, les ions sont expulsés de la source par paquets, accélérés par un gradient de potentiels décroissants (20 à 15kV) leur conférant à tous

la même énergie cinétique. Ces ions ainsi formés auront donc une énergie cinétique identique, et donc des vitesses différentes en fonction de la masse des ions.

Le mode linéaire permet d'obtenir une bonne sensibilité mais une résolution assez faible dû à une limite de focalisation des ions de même rapport m/z à l'entrée du tube de vol.

La résolution des analyseurs TOF a été considérablement améliorée grâce au développement de deux dispositifs : le réflecteur électrostatique.

Le mode réflectron est une technique consistant à utiliser un miroir ou réflecteur électrostatique qui permet la focalisation temporelle au niveau du détecteur des ions quittant la source avec le même rapport m/z , mais présentant une dispersion en énergie cinétique. Ce réflecteur électrostatique est composé d'une série d'électrodes annulaires portées à des potentiels croissants formant ainsi un champ électrostatique uniforme, et qui agissent comme un miroir électrostatique. Ce champ va permettre de réfléchir les ions et de les refocaliser. En effet, les ions les plus rapides vont pénétrer plus profondément dans le miroir, la distance parcourue au total sera plus grande, ainsi deux ions de même rapport m/z mais ayant des vitesses initiales différentes vont être réfléchis différemment de sorte qu'ils arrivent en même temps sur le détecteur (*cf. Figure E*)

Il en résulte un gain en résolution : résolution d'environ 20000 pour le réflectron à l'inverse du mode linéaire qui est d'environ 5000. Néanmoins, il n'est pas efficace sur

toute la gamme de masse, au-delà d'une valeur de m/z d'environ 10000, il n'apporte

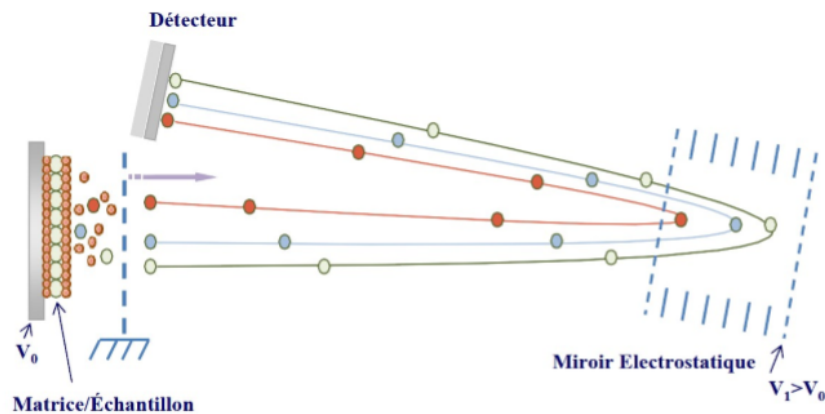


Figure E : Schéma de principe d'un miroir électrostatique, ou reflectron. Deux ions ont les mêmes rapports m/z , mais des vitesses initiales différentes

pas d'avantage par rapport au mode linéaire. C'est pourquoi, sur les spectromètres de masse équipés de reflectron, il est possible de le désactiver et d'utiliser le mode linéaire.

Spectrométrie de masse en tandem MS-MS

Le Q-TOF est un appareil hybride composé de deux analyseurs, un quadripôle couplé à un temps de vol orienté perpendiculairement le plus souvent couplé à une source électrospray. Entre les deux analyseurs on trouve une cellule de collision, où règne une pression résiduelle de gaz (de l'argon ou de l'azote). Les ions sont sélectionnés par le premier quadripôle avant d'être accélérés et fragmentés dans la cellule de collision par une succession de chocs avec les molécules de gaz résiduelles. Les différents ions fragmentés sont ensuite refocalisés grâce à un hexapôle et une succession de lentilles qui vont ralentir le flux d'ions avant d'arriver au niveau du pusher et d'être réaccélérés par paquets vers l'analyseur à temps de vol. Le gros avantage de ce couplage entre un quadripôle et un TOF est l'augmentation de sensibilité et de résolution. Le travail sur des instruments à haute résolution conduit à une plus grande précision de masse sur les ions fragments et sur les ions précurseurs, mais aussi sur plus d'informations sur l'état de charge des ions qui facilitent

l'interprétation des spectres de masse. Il permet également une grande rapidité de

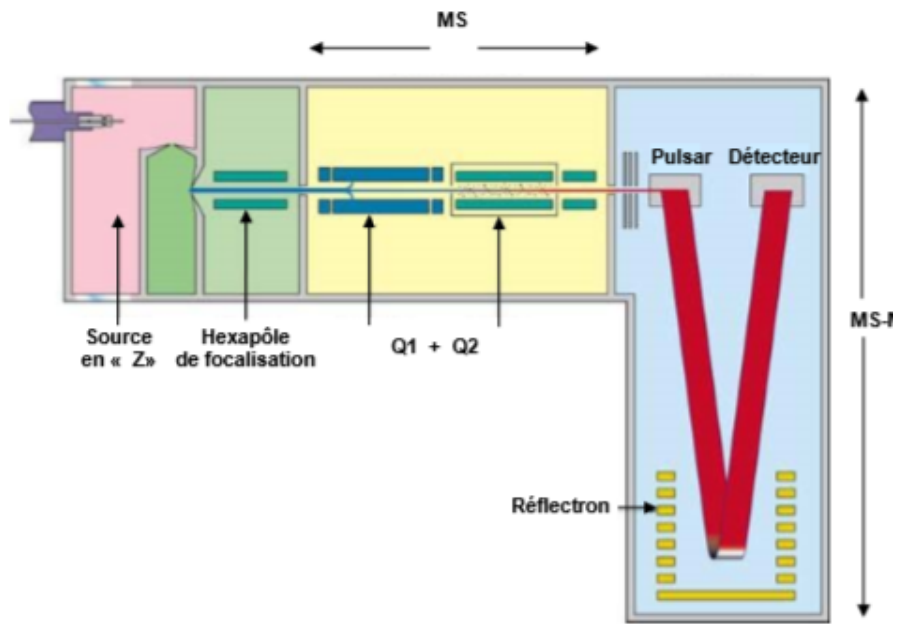


Figure F : Analyseur hybride Q-TOF

balayage.

Annexe IV : Principe ESI : Electrospray Ionisation

L'électrospray est une technique d'ionisation à pression atmosphérique qui permet de former des ions en phase gazeuse par des mécanismes de désolvatation peu énergétiques avec quasiment pas de fragmentation. Il s'agit donc d'une technique d'ionisation très douce.

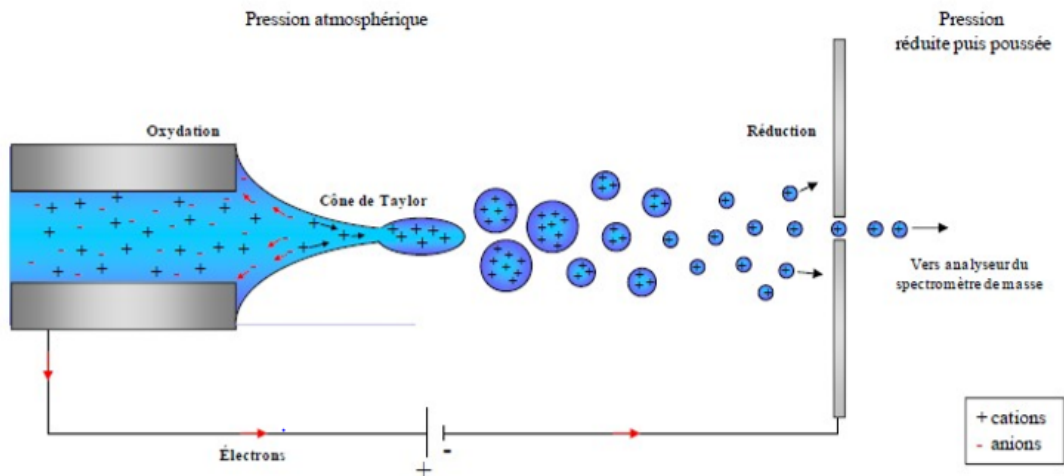


Figure G : Schéma principe de l'ionisation electrospray

Cette ionisation se déroule en plusieurs étapes (cf. Figure G).

L'électrospray est produit par application d'un fort champ électrique sur un liquide contenant l'analyte traversant un capillaire à un faible débit ($nL \cdot min^{-1}$). Le champ électrique est obtenu en appliquant une différence de potentiel d'environ 3 à 6000 V entre ce capillaire et une contre-électrode. Ce champ provoque une accumulation de charges à la surface du liquide située à l'extrémité du capillaire. Lorsque la répulsion entre les charges positives combinée à l'attraction du champ électrique dépasse la tension de surface du liquide, il y a formation du cône de Taylor.

Toujours sous l'effet du champ électrique, le cône de Taylor se rompt pour former un filament qui produit de fines gouttelettes hautement chargées (nébulisat).

L'excès de charges électriques dans chaque gouttelette, combiné à l'évaporation progressive des solvants (désolvatation) conduit à un point où les répulsions coulombiennes excèdent les forces de cohésion des gouttelettes (Limite de Rayleigh).

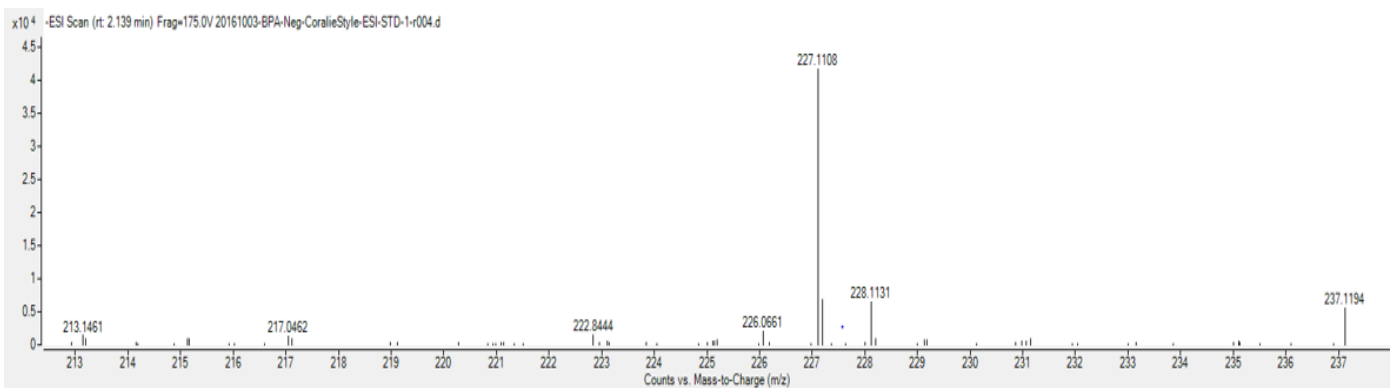
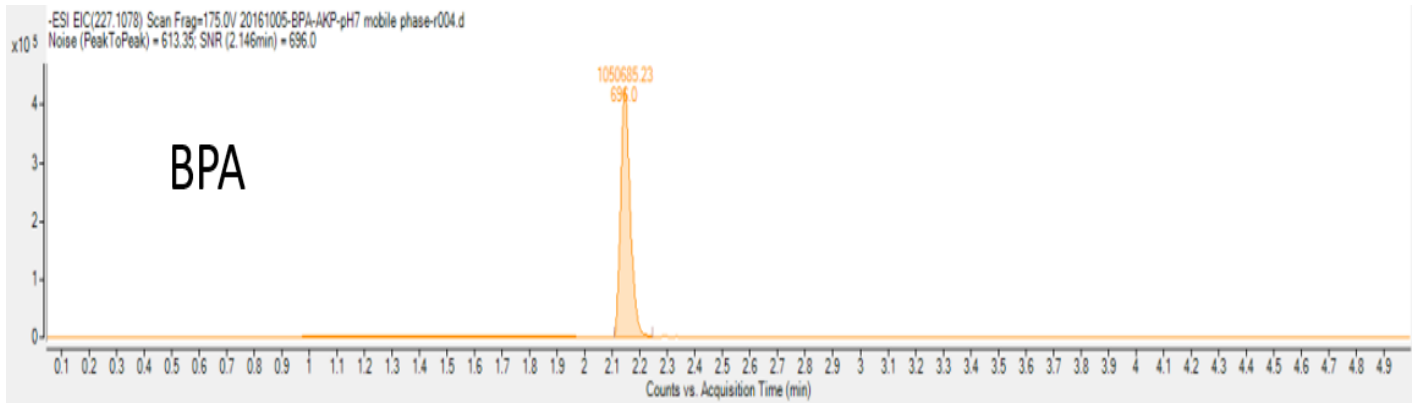
Ce phénomène induit une cascade d'explosions coulombiennes au cours de laquelle des microgouttelettes sont formées, permettant ainsi la désorption de molécules multichargées.

Ce mode d'ionisation a pour particularité de former des ions pseudo moléculaires polychargés qui peuvent être obtenus de plusieurs façons :

- En mode positif, ces ions sont souvent du type $(M + nH)^{n+}$ où les charges sont données par les protons. Des ions de cationisation (ou adduits) sont également observés. L'ionisation peut également être obtenue par perte de contre-anion.
- En mode négatif, la formation d'espèces ionisées s'obtient par déprotonation, anionisation ou perte de contre-cation.

L'ESI est la meilleure technique d'ionisation pour les composés polaire et non-volatils. En revanche, c'est est une technique peu tolérante aux sels non volatils. Elle peut être ensuite couplée facilement à des techniques de séparation par Chromatographie Liquide. Après séparation, l'échantillon arrive dans le spectromètre sous forme liquide, à des débits et des solvants compatibles avec la source ESI. Les solvants protiques utilisés doivent être volatils (MeOH, ACN, H₂O).

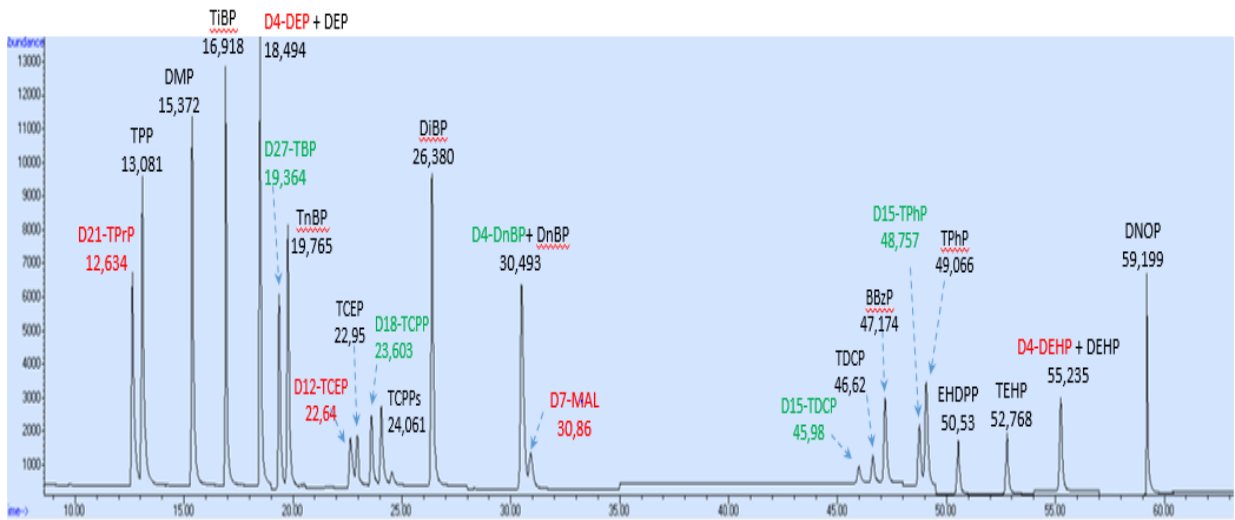
Annexe V : Chromatogramme du Bisphénol A avec son spectre de masse correspondant.



➤ **Spectre de Masse**

Annexe VI : Chromatogramme MRM : OPEs + PAEs

SIM – GC/MS : OPE + PAE mix (1-2ng on GC), run time: 65min on 30m DB-5 column

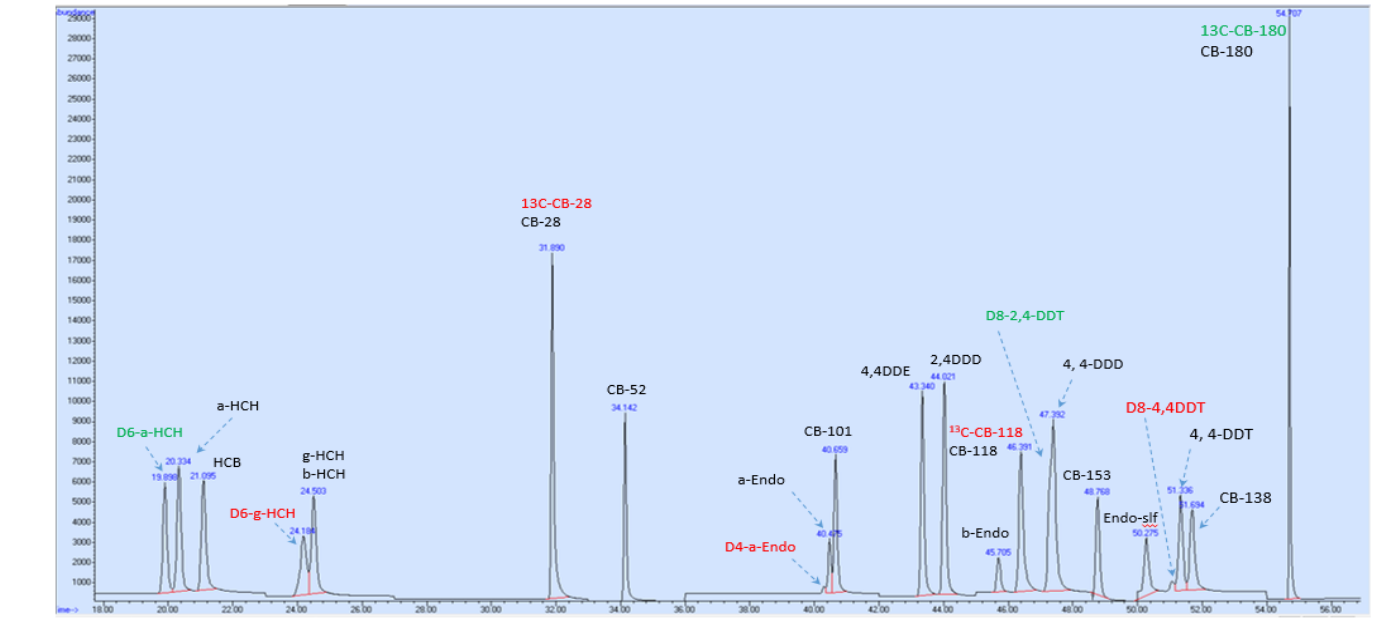


Annexe VII : Temps de rétentions et ions m/z spécifique à chaque OPE et
PAE

Composé	Formule	MW	RT	MS Ions			
				Q1	Q2	Q3	Q4
[D21]-TPrP (ITSD)	C ₉ D ₂₁ O ₄ P	245,0	12,634	103	131	151	199
TPP		224,23	13,081	99	141	123	183
DMP	C ₆ H ₄ (COOCH ₃) ₂		15,372	163			
TiBP	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	266,3	16,918	99	155	139	
D4-DEP (ITSD) + DEP	C ₆ H ₄ (COOC ₂ H ₅) ₂		18,494	149	177		
[D27]-TBP (SURR)	C ₁₂ D ₂₇ O ₄ P	293,3	19,364	103	167	231	
TnBP	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	266,3	19,765	99	155	211	
[D12]-TCEP (ITSD)		297,6	22,640	261	263	148	213
TCEP	C ₆ H ₁₂ Cl ₃ O ₄ P	285,5	22,950	249	251	143	
[D18]-TCPP (SURR)		345,7	23,603	131	164	193	
TCPP- 1	C ₉ H ₁₈ Cl ₃ O ₄ P	327,6	24,061	125	99	157	277
TCPP- 2				99	125	157	277
TCPP- 3				99	157	125	277
DiBP	C ₁₆ H ₂₂ O ₄		26,380	149			
D4-DnBP (SURR)+DnBP	C ₁₆ H ₂₂ O ₄		30,493	149			
[D7]-MALT (ITSD)		337,4	30,860	174	131	128	164
[D15]-TDCP (SURR)		446,0	45,980	197	199	217	394
TDCP	C ₉ H ₁₅ Cl ₆ O ₄ P	430,9	46,620	191	99	381	209
BBzP	C ₁₉ H ₂₀ O ₄		47,174	149	206		
[D15]-TPhP (SURR)	C ₁₈ D ₁₅ O ₄ P	341,4	48,757	341	339	223	180
TPhP	C ₁₈ H ₁₅ O ₄ P	326,3	49,066	326	325	215	170
EHDPP	C ₂₄ H ₅₁ O ₄ P	362,4	50,530	251	250	362	
TEHP	C ₂₀ H ₂₇ O ₄ P	434,6	52,768	99	113	112	
D4-DEHP (ITSD) + DEHP	C ₆ H ₄ (C ₈ H ₁₇ COO) ₂		55,235	149	167	279	
DnOP	CH ₃ (CH ₂) ₇ OOC ₆ H ₄ COO(CH ₂) ₇ CH ₃		59,199	149	279		

Annexe VIII : Chromatogramme SIM : OCPs + PCBs

SIM – GC/MS : PCB + OCP mix (2.5 ng on GC), run time: 60min on 30m DB-5 column



Annexe IX : Temps de rétentions et ions m/z spécifique à chaque OCP et

PCB

MS Ions (m/z)

Composé	Formule	MW	Q1	Q2	Q3	Q4	RT
6D a-HCH (SURR)	C ₆ D ₆ Cl ₆	296,87	224	222	185	187	19,989
a-HCH	C ₆ H ₆ Cl ₆	290,80	219	217	181	183	20,334
HCB	C ₆ Cl ₆	284,78	284	286			21,095
D6 g-HCH (Lindane) (ITSD)	C ₆ D ₆ Cl ₆	296,87	224	222	185		24,184
g-HCH (Lindane) + b-HCH	C ₆ H ₆ Cl ₆	290,80	219	217	181	183	24,503
13C12 PCB-28 (ITSD)			268	270			31,890
PCB-28	C ₁₂ H ₇ Cl ₃	257,5	256	258			31,890
CB-52	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	292,0	292	290			34,142
D4 a- Endosulfan (ITSD)	C ₉ H ₂ Cl ₆ O ₃ SD ₄	410,93	237	235	263	343	40,309
a-Endosulfan	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	406,93	241	239	265	195	40,475
CB-101	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	326,4	326	328			40,659
p, p'-DDE [4,4-DDE]	C ₁₄ H ₈ Cl ₄	318,03	246	248	316	318	43,340
o, p'-DDD [2,4-DDD]	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄	320,05	235	237	165		44,021
b-Endosulfan	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	406,93	237	239	265	195	45,705
13C-PCB 118 (ITSD)			338	336			46,391
CB-118	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	326,4	326	328			46,391
D8 2,4-DDT (SURR)	C ₁₄ HCl ₅ D ₈	362,54	243	245	173		47,288
p, p'-DDD [4,4-DDD]	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄	320,05	235	237	165		47,392
CB-153	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	360,9	360	362			48,765
Endosulfan - sulfate	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₄ S	422,93	272	274	239	229	50,275
D8 4,4-DDT (ITSD)	C ₁₄ HCl ₅ D ₈	362,50	243	245	173		51,072
p, p'-DDT [4,4-DDT]	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	354,50	235	237	165		51,336
CB-138	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	360,9	360	362			51,694
13C12 PCB-180 (SURR)			406	408			54,704
CB-180	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	395,3	394	396			54,704

Annexe X : Facteurs de réponses pour les OCPs et PCBs

	Facteurs de Réponses (RF)									Moyenne RF	Ecart-type	RSD (%)
	Cal 9 10ng	Cal 8 25ng	Cal 7 50ng	Cal 6 75 ng	Cal 5 100ng	Cal 4 200 ng	Cal 3 300 ng	Cal 2 400 ng	Cal 1 500 ng			
6D-HCH (SURR)	0,981	1,047	0,996	1,303	1,383	1,588	1,607	1,618	1,527	1,384	0,270	19,481
a-HCH	0,744	0,771	0,906	1,155	1,213	1,280	1,288	1,311	1,264	1,104	0,231	20,940
HCB	2,456	2,658	2,997	3,545	3,519	3,451	3,626	3,506	3,248	3,223	0,425	13,184
g-HCH+ b-HCH	1,113	1,194	1,425	1,719	1,810	1,915	2,061	2,030	1,931	1,689	0,358	21,212
PCB-28	0,998	0,972	1,016	1,065	1,069	1,037	1,069	1,058	1,081	1,040	0,037	3,604
PCB-52	0,554	0,538	0,614	0,661	0,689	0,668	0,683	0,679	0,659	0,638	0,057	8,919
a-endo	0,000	0,805	1,162	1,237	1,255	1,344	1,479	1,303	1,098	1,210	0,200	16,543
PCB-101	0,937	0,968	1,103	1,202	1,193	1,104	1,103	1,060	1,001	1,074	0,093	8,611
4,4-DDE	1,882	1,887	2,155	2,624	2,405	2,316	2,276	2,265	2,104	2,213	0,238	10,770
2,4-DDD	2,040	2,369	2,502	3,188	3,154	3,332	3,439	3,477	3,194	2,966	0,523	17,619
b-endo	0,000	0,249	0,490	0,620	0,701	0,873	0,973	0,926	0,838	0,709	0,247	34,888
PCB 118	1,096	1,035	1,100	1,175	1,168	1,129	1,166	1,122	1,151	1,127	0,045	3,988
D8 2,4-DDT (SURR)	2,941	2,238	1,751	2,008	2,025	2,299	2,523	2,518	2,469	2,308	0,354	15,333
4,4-DDD	1,651	1,897	2,180	2,858	2,924	3,346	3,183	3,219	3,031	2,699	0,625	23,144
PCB-153	0,623	0,628	0,790	0,871	0,886	0,858	0,926	0,875	0,822	0,809	0,111	13,709
Endo-sulf	0,000	0,417	0,673	0,879	1,075	1,461	1,792	1,698	1,493	1,186	0,501	42,281
4,4-DDT	0,971	1,025	1,100	1,260	1,313	1,457	1,507	1,589	1,675	1,322	0,253	19,158
PCB 138	0,546	0,555	0,647	0,737	0,777	0,786	0,827	0,811	0,782	0,719	0,109	15,131
13C12 PCB 180 (SURR)	0,485	0,578	0,597	0,676	0,696	0,736	0,769	0,737	0,718	0,666	0,093	14,001
PCB 180	0,492	0,529	0,642	0,704	0,718	0,720	0,750	0,732	0,700	0,665	0,093	13,975

Annexe XI : Facteurs de réponses pour les PAEs

	Facteurs de Réponses (RF)										Moyenne RF	Ecart-type	RSD (%)
	Cal 10 5 ng	Cal 9 10 ng	Cal 8 25 ng	Cal 7 50 ng	Cal 6 75 ng	Cal 5 100 ng	Cal 4 200 ng	Cal 3 300 ng	Cal 2 400 ng	Cal 1 500 ng			
DMP	0,616	0,668	0,644	0,747	0,714	0,941	0,889	0,833	0,895	0,886	0,783	0,119	15,231
DEP	0,726	0,777	0,718	0,871	0,890	1,010	0,927	0,847	0,898	0,870	0,853	0,091	10,658
<u>DiBP</u>	-	0,516	0,477	0,530	0,609	0,863	0,838	0,965	1,004	0,954	0,751	0,210	27,975
<u>DnBP</u>	0,000	0,432	0,530	0,633	0,741	1,054	1,007	1,025	0,981	0,954	0,818	0,238	29,057
<u>D4-DNBP (SURR)</u>	-	-	0,536	0,637	0,688	0,773	1,000	1,100	-	-	0,789	0,219	27,705
<u>BBzP</u>	-	0,211	0,241	0,323	0,374	0,527	0,520	0,623	0,643	0,619	0,454	0,126	27,858
DEHP	0,761	0,866	0,852	1,103	1,219	1,313	1,290	1,280	1,280	1,179	1,114	0,210	18,809
<u>DnOP</u>	-	-	-	0,968	0,949	1,098	1,305	1,270	1,305	1,242	1,162	0,156	13,411

Annexe XII : Intensité des masses retrouvées dans les 4 polymères en fonction de leur granulométrie

			[100 µm ; 250 µm]									
		Polarité	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10
LDP	144.072											
E	6	-	556485	478790	586729	610269	473388	396387	361873	291427	217505	227301
LDP	172.070			101236								
E	7	+	1388455	6	210998	522692	227641	220229	335321	177342	180409	187795
LDP	183.045			139233	111301	112835			106011			
E	3	-	1286259	0	4	3	963379	945702	4	803019	701790	745837
LDP	206.185											
E	7	-		108148	128138	124925	132385	136750	130975	137946	148698	144259
LDP	234.182				110689	130678	105582					
E	3	-	1736556	813184	9	8	0	825409	771481	660149	430393	480373
LDP	237.095											
E	4	-	406843	421733	316560	333290	268003	249659	271615	204704	175092	177228
LDP	243.240											
E	5	-	266054	398182	217545	156175	108641	97186	126610	71222	57740	62597
LDP	251.173											
E	0	-	919599	351832	396480	481698	351093	259231	228230	177406	120723	135039
LDP	257.161											
E	8	+	374858		87936		57021	45319	64530	35912	33579	27037
LDP	260.116			693642	110449	299662						
E	1	+	8046462	2	6	0	763709	794087		312215	383699	399633
LDP	260.123											
E	3	+		516694	373021	254339	262338	207240	236970	142938	107420	101687
LDP	304.148			714684	104990	214403						
E	1	+	9294087	8	2	7	675605	698671	941766	276752	316063	364457
LDP	306.099			277556	244062	238705	207777	189811	179156	153004	131981	132528
E	1	-	3026676	6	3	0	7	6	2	2	8	3
LDP												
E	312.191	+	805806	758024	690477	432372	410002	298142	315348	211895	156452	153602
LDP	320.123					148251						
E	9	+	2023636	327768		3				59730	77577	
LDP	348.176			631416		123068						
E	0	+	7715615	9	905400	7	495312	512534	741502	249101	260374	338190
LDP	388.243			690189	125398	146252	102867	107060	164015			
E	6	+	9311385	6	0	9	6	3	1	682220	723343	509934
LDP	408.185					174051						
E	7	+	2616622	427407	49587	5	36130		56234	64975	94878	
LDP	430.254			148830								
E	8	+	1485863	7	293420	338207	251223	240891	365623	144733	158957	137284
LDP	430.290			120881								
E	1	+	1278873	7	290954	225113	176200	160973	218579	93446	90170	80349
LDP	436.228			484922								
E	3	+	5860176	6	658836	796171	364937	408207	399335	191500	201203	279462
LDP	446.285			1083457	868001	161522	181526	133516	140235	208240		
E	3	+	6	3	5	9	7	5	1	827547	971356	765049
LDP	480.254			424085								
E	4	+	4873999	6	486668	647935	299319	369203	342177	160561	172783	225051
LDP	524.280			364838								
E	7	+	3918946	1	376685	432265	239293	287075	286702	127480	141672	171064
LDP	540.243					115432						
E	5	+	1499662			5	59732			47669	58959	
LDP	563.352											
E	7	+	526123		114864	174287	60884	66010	85044	49759	49952	32645
LDP	575.393											
E	1	+	1148355	866855	519961	268656	295967	239928	286127	163556	118061	129294

LDP	596.471			169086									
E	1	+	1606130	8	816702	296551	295626	260367	414561	182359	129731	140067	
	172.071												
PET	1	+	244394	146177									
	225.948												
PET	4	+	174631										
	244.131												
PET	5	-	286599	29281									
	260.123												
PET	6	+	761245	126677	95301								
	262.150												
PET	3	-	426444	42391	8113								
	304.149												
PET	7	+	782446	141297									
	452.348												
PET	1	-	234814	45366	6079	8160							
	560.523												
PET	7	+	1533395	11627									
	584.297												
PET	3	-	382689	12679									
	234.164												
PS	6	-	811065	744352	294182	160851	136460	124741	162146	101521	108829	99468	
	250.042												
PS	0	-	492528	248633	88364	35246	45715	28308	33371	17288	17360	22500	
	251.155												
PS	0	-	233712	129314	46879	26944		25500	26818	16597	18789	18858	
	304.148												
PS	9	+	2024506	409735	217253	148419			107132	106401	110992		
	339.255												
PS	7	-	215068	126216	51039	20931	56335	42200	15770	7336	7472	9588	
	344.107												
PS	9	-	996766	511722	179801	110456	93184	99172	97367	76467	76616	70916	
	348.175												
PS	3	+	1587405	325067	141043				198550	100865	83249	108024	
	388.241												
PS	6	+	1906431	348823	112839	61990			71405	41159	39418	44655	
	452.341			283076	119998		128091						
PS	5	-	5832930	1	5	575710	4	763679	389271	234924	249001	371714	
	462.279												
PS	2	+	1195237	204595	73588	35869			36006		20499	24812	
	528.356												
PS	7	-	366353	190436	75989	38411	85619	51359	25268	14764	16821	23602	
	539.761												
PS	1	-	304999	271292	109644	68154	61511	51858	62509	40317	38665	37861	
	94.0479												
PVC	254.150		254212	116901	105104	34552	12883						
PVC	7	+											
	256.118			356596									
PVC	6	-	3936177	6	328929	190692							
	270.145												
PVC	2	+											
	278.103												
PVC	0	-	164776	95049	13698	8302	7964						
	304.148												
PVC	3	+	2024506	409735	217253	148419			107132		106401	110992	
	306.122												
PVC	3	+											
	318.145												
PVC	5	+											
	347.172												
PVC	0	+											
	348.175												
PVC	4	+	1587405	325067	198550	141043			100865	83249	108024		

	388.241											
PVC	8	+	1906431	348823	112839	61990			71405	41159	39418	44655
	430.247			127762								
PVC	7	-	1438902	2	355076	181741	186768	155675	206465	61425	58294	29258
	450.201											
PVC	7	+										
	462.279											
PVC	2	+	1195237	204595	73588	35869			36006		20499	24812
	574.396											
PVC	9	-	110386	67724	33372	52274	45689	39391	26044	11980	13678	

3.9. Occurrence et dégradation des microplastiques dans les sédiments marins : état de l'art et approche expérimentale

Partie 1 : Revue bibliographique relative aux connaissances actuelles des MP dans l'environnement marin

1. Introduction

Dans cette première partie, est proposé une revue bibliographique permettant de regrouper les connaissances actuelles concernant les MP, leur comportement et devenir dans l'environnement marin. Ce travail permet la constitution d'un socle de connaissances nécessaires à l'identification et la compréhension de différents processus afin d'interpréter certains résultats obtenus lors de l'expérimentation présentée en deuxième partie. Elle permet également de faire un état des lieux des connaissances scientifiques actuelles et d'identifier des points sur lesquels il conviendra de poursuivre les études et que l'expérimentation présentée en partie 2 contribuera à aborder. Un premier chapitre présente le comportement des plastiques et MP à l'entrée dans les océans ainsi que leur passage de l'océan de surface vers les sédiments par les différents processus de plongement (nommé *sinking* dans le reste du document). Dans un second chapitre l'occurrence et la distribution spatiale des MP sont abordés dans le sédiment marin, lequel constitue un puits pour les particules de MP. Enfin, un troisième chapitre résume les différents processus de dégradation affectant les MP, ainsi que le relargage d'additifs qui en découle.

2. Transfert des plastiques de l'océan de surface vers les sédiments: processus de *sinking*

Une fois dans l'environnement marin, les plastiques et MP ne vont pas tous se comporter de la même manière. En effet, en fonction de leurs propriétés, de la composition et des propriétés du milieu, les MP vont pouvoir i) être transférés horizontalement, c'est-à-dire rester en surface et être entraînés par les courants ou bien ii) plonger dans la colonne d'eau et rejoindre le fond marin (transfert vertical ou *sinking*, (Egger et al., 2020; Peng et al., 2020).

Plusieurs facteurs vont pouvoir induire le *sinking* des plastiques au sein de la colonne d'eau, et notamment leur densité. Celle-ci varie entre 0,8 et 1,4 (Tableau 1) et celle de l'eau de mer entre 1,02 et 1,03 (Andrady, 2011). Les plastiques ayant des densités inférieures à celles de l'eau de mer, comme le PE et PP qui représentent 50% de la production mondiale (Tableau 1), vont alors rester à la surface de la colonne d'eau à l'inverse des plastiques plus denses, comme les PS, PET et PVC qui vont sédimenter dans la colonne d'eau et rejoindre les sédiments où ils vont s'accumuler (Andrady, 2011 ; Wright et al., 2013 ; Thevenon et al., 2015).

Cependant, les plastiques de faible densité vont également pouvoir sédimenter dans la colonne d'eau par l'intermédiaire d'autres processus comme le biofouling (ou bio-encrassement). Dans un premier temps, un biofilm va recouvrir la surface de la particule flottante, ensuite un « tapis algaire » puis une colonie d'invertébrés pourront s'y développer (Muthukumar et al., 2011). Ce bio-encrassement va augmenter la densité globale de l'agrégat qui va ainsi pouvoir sédimenter (Andrady, 2011). Karlsson et al. (2018) a montré qu'au bout de 12 semaines d'incubation dans l'environnement marin, des films de PE préalablement dégradés par thermo-oxydation voyaient, suite à des phénomènes d'oxydation, leur densité augmenter de 0,930 à 0,942 et de 0,947 à 0,951 pour les plus dégradés. Quant à la masse moyenne du biofilm présent sur les particules, elle est passée à 0,2 mg ($\pm 0,2$) au bout de 4 semaines, à 0,4 mg ($\pm 0,5$) au bout de 8 semaines et à 0,4 mg ($\pm 0,8$) au bout de 12 semaines respectivement. Afin d'étudier les premiers stades et les effets du biofouling, Lobelle et Cunliffe (2011) ont immergé un sac plastique en PE à 2 m sous la surface. Après une semaine, un biofilm s'est développé à sa surface. Après trois semaines d'expérimentation, le sac a initié un *sinking* plus en profondeur.

De même que le bio-encrassement, l'encrassement sédimentaire peut, via l'agrégation de particules sédimentaires sur le plastique, augmenter sa densité apparente et induire un sinking de l'agrégat dans la colonne d'eau (Alimi et al., 2018 ; Da Costa et al., 2016 ; Thevenon et al., 2015). Dans une expérience menée en laboratoire, Kowalski et al. (2016) ont démontré que des particules de polymères (PS, polyamide, polyméthacrylate de méthyle, PET, polyoxyméthylène et PVC de 0,3 à 3,6 mm) sédimentaient à des vitesses allant de 6×10^{-3} à $91 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ avec des salinités variant de 0,15 à 36 soit jusqu'à 10^1 à 10^3 fois plus rapidement que des matériaux argileux (<0,002 mm).

Tableau 1 : Modifié d'après Andrađy (2011) et PlasticsEurope

Classe de plastique	Densité	Production (%)	Produits et origines
LDPE - LLDPE	0,91-0,93	17,5	Sacs plastiques, porte-canettes plastique, bouteilles, filets, pailles
HDPE	0,94	12,2	Bouteilles de lait et de jus
PP	0,85-0,83	19,3	Cordes, capsules de bouteille, filets
PS	1,05	6,4	Ustensiles plastique, emballages alimentaires
PET	1,37	7,7	Bouteilles plastique
PVC	1,38	10	Film plastique, bouteilles, gobelets

3. Occurrence des MP dans le sédiment marin

Il est estimé que 70% des plastiques présents dans les océans de surface vont rejoindre les fonds marins (Pham et al., 2014) Les sédiments marins sont donc considérés comme des puits pour les plastiques à long terme (Van Cauwenberghé et al., 2015 ; Woodall et al., 2014 ; Cózar et al., 2014). Il en résulte que les sédiments sont généralement plus contaminés en plastiques que les eaux de surface (Peng et al., 2020; Thompson, 2015; Woodall et al., 2014). Ainsi il a été mesuré entre 0 et 1,9 millions de plastique par m^2 (p.m^{-2}) (moyenne de 805046 p.m^{-2}) dans les sédiments de Méditerranée (Kane et al., 2020) contre 1 à 10 p.m^{-2} dans les eaux de surfaces (Cózar et al., 2015). Cependant, il existe des variations spatiales dans l'abondance des MP contenus dans les sédiments marins selon la profondeur et les zones géographiques. En annexe I est présenté un tableau regroupant un ensemble de références et données sur l'abondance des MP dans les sédiments selon les zones géographiques

3.1. Variations entre les zones côtières et profondes

Généralement les zones côtières peu profondes reçoivent des concentrations en plastiques plus importantes par rapport au zones plus profondes et aux larges à l'exception de zones d'accumulation dans les sédiments plus profonds (Kane et al., 2020 ; Galgani et al., 2010). Turner et Holmes (2011) en a recensé jusqu'à 1000 particules par m^2 (p.m^{-2}) dans les sédiments des plages de Malte. Hess et al. (1999) a quant à lui démontré que la densité des

plastiques était plus importante dans les baies de l'île Kodiak en Alaska (22 à 31,5 p.km⁻²) qu'à l'extérieur (7,8 à 18,8 p.km⁻²). Cependant, il existe des zones d'accumulation privilégiées de plastiques dans les sédiments en environnement plus profond. Par exemple, les sédiments dans les canyons sous-marins concentrent fortement les débris de plastiques déversés par les continents mais de façon temporaire. Les courants gravitaires et les « episodic flushing » qui s'y déroulent les entraînent en bas de la pente où ils pourront ensuite être entraînés par les courants de fond. Kane et al. (2020) a démontré très récemment ce phénomène ainsi que l'importance des courants de fonds car ils transportent et contrôlent alors la distribution spatiale des MP dans les sédiments profonds. Ils peuvent ainsi former des hotspots d'accumulation de plastiques dans le sédiment à l'image des gyres océaniques de surface, notamment au niveau des contourites formées par ces courants en Méditerranée, où une abondance maximale de 1,9 million de p.m⁻² a été trouvée à des profondeurs supérieures à 700 m (Kane et al., 2020). Il s'agit à ce jour de la valeur la plus élevée de MP trouvée dans les sédiments des fonds marins à l'échelle mondiale. Au niveau des sédiments marins profonds, 60 à 2000 p.m⁻² ont été recensées dans les sédiments de la plaine abyssale et « trench slope » de Kuril-Kamchatka (NW Pacifique, Fischer et al., 2015) et jusqu'à 400 p.m⁻² dans les sédiments de la plaine abyssale de Porcupine (Van Cauwenberghe et al., 2013).

3.2. Variations entre zones géographiques

L'abondance des plastiques varie également selon les zones géographiques (Annexe I). En effet, au niveau mondial, la Méditerranée est considérée comme un hot spot, c'est-à-dire une zone de forte accumulation de débris de plastique (Suaria et al., 2016 ; Cózar et al., 2015). Alomar et al. (2016) ont notamment relevé dans les sédiments côtiers de Majorque une abondance de 100 à 900 p.kg⁻¹ de sédiment sec (dry weight, dw). Ces fortes concentrations peuvent s'expliquer par le fait qu'il s'agit d'un bassin fortement anthropisé, regroupant 10% de la population côtière mondiale (Cózar et al., 2015). De plus, il s'agit d'une mer semi-fermée avec des échanges vers l'Atlantique limités par le détroit de Gibraltar (Paluselli et al., 2019 ; Cózar et al., 2015). La lagune de Venise est également une zone subissant de fortes concentrations en MP avec 672 à 2175 p.kg⁻¹ dw (Vianello et al., 2013). Ailleurs en Europe, des concentrations de 34 (±10) p.kg⁻¹ ont été retrouvées en mer baltique (Zobkov and Esiukova, 2017), de 71 à 270 p.kg⁻¹ dw sur le plateau continental belge (Claessens et al., 2011), de 2,8 à 1188,8 p.kg⁻¹ en mer du Nord (Lorenz et al., 2019). Le bassin Arctique montre quant à lui des concentrations généralement plus faibles avec 0 à 200 p.kg⁻¹ de sédiments (Kanhai et al., 2019). L'Asie est également une région fortement touchée par cette pollution plastique, des concentrations encore plus élevées ont été retrouvées dans la baie de Tokyo avec des abondances moyennes de 1800 p.kg⁻¹ dw, pouvant aller jusqu'à 5385 p.kg⁻¹ dw (Matsuguma et al., 2017).

Les études menées sur l'abondances des plastiques sur les sédiments profonds restent rares à cause de leurs coûts, de la difficulté d'échantillonnage et d'accès, c'est pourquoi 80% des études sont réalisées sur les sédiments des plages sableuses (Van Cauwenberghe et al., 2015). Les données recueillies par ces études sont toutefois difficilement comparables et l'interprétation des résultats doit être considérée avec précaution. En effet, de nombreuses différences existent entre les études : différences dans les méthodes et profondeurs d'échantillonnage, techniques d'extraction et d'analyses, tailles de MP ciblés. Cela engendre une multiplicité d'unités de quantification (Thevenon et al., 2015 ; Van Cauwenberghe et al., 2015). Ces différences, notamment d'unité de quantification se retrouvent en Annexe I. Il apparait donc nécessaire d'avoir une méthode et des protocoles d'échantillonnage et de quantification standardisés pour les études à venir (Thevenon et al., 2015 ; Van Cauwenberghe et al., 2015). Le « Marine Debris Program » (MDP) du National Oceanic and Atmospheric

Administration (NOAA) a, de ce fait, développé et recommandé une méthode standardisée pour évaluer et quantifier les débris plastiques marins (Lippiatt et al., 2013).

4. Cinétique de dégradation des plastiques dans les océans

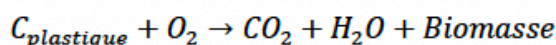
4.1. Processus généraux de dégradation en milieu marin

Les plastiques sont des matériaux stables et difficilement dégradables, qui peuvent persister dans l'environnement marin pendant des dizaines voire des centaines d'années (Ocean conservancy, 2010 ; Niaounakis, 2017). Malgré leur grande résistance, sous l'action de différents facteurs environnementaux tels que, la lumière, la température, la concentration en oxygène, la composition chimique, la présence de bactéries, l'abrasion, les plastiques vont pouvoir progressivement se dégrader (Strungaru et al., 2019 ; Nithin and Goel, 2017 ; Thevenon et al., 2015 ; Galgani et al., 2010). Lors de leur dégradation, les plastiques vont être fragilisés et se détériorer, leurs propriétés physico-chimiques, structures et surfaces vont être modifiées (Thevenon et al., 2015). La masse moléculaire des polymères va diminuer ce qui augmentera ainsi sa surface spécifique et de ce fait augmentera les surfaces potentielles d'interactions biologiques, chimiques ou physiques. Ils en seront ainsi d'autant plus fragilisés (Da Costa et al., 2016; Andrady, 2011).

Il existe 5 modes de dégradation principaux et ils peuvent être classés en deux groupes. Les dégradations abiotiques : photooxydation, dégradation thermo-oxidative, dégradation hydraulique, dégradation mécanique, et les dégradations biotiques (biodégradation) (Devasahayam et al., 2019 ; Nithin and Goel, 2017 ; Mrowiec, 2017 ; Da Costa et al., 2016 ; Andrady, 2011).

Parmi les dégradations abiotiques, la photooxydation est considérée comme le processus majeur, le plus efficace et rapide dans l'environnement (Andrady, 2011). Il s'agit d'une dégradation photo-chimique où les rayons UV vont provoquer à la surface des particules une photo-dégradation (ou photolyse). Le rayonnement UV va provoquer une scission des chaînes formant le polymère et dégrader la cohésion des monomères au sein du polymère (Guadagno et al., 2001). Cette scission va former des radicaux libres engendrant une oxydation se propageant dans le polymère (Gewert et al., 2018 ; Auta et al., 2017 ; Gewert et al., 2015). A l'inverse de la première, la dégradation thermo-oxydative va être initiée sous l'action de la température et non des rayonnements UV (Niaounakis, 2017; Andrady, 2011). La dégradation mécanique est due à l'action des vagues, de la houle, de l'attrition des plastiques avec des grains sédimentaires qui va altérer leurs surfaces et créer des micro-fractures qui vont fragiliser les particules (Da Costa et al., 2016). L'hydrolyse est considérée quant à elle comme le procédé de dégradation le moins efficace dans les océans. Les liaisons des polymères vont s'hydrolyser et ainsi fragiliser la structures de ce dernier (Niaounakis, 2017).

La biodégradation qui est réalisée en grande partie par les microorganismes, essentiellement des bactéries (Shah et al., 2008), peut se faire sous deux formes : la biodégradation aérobie ou respiration, et la biodégradation anaérobie. Dans le premier cas, les bactéries utilisent l'O₂ comme accepteur d'électrons afin de minéraliser les particules plastiques selon l'équation ci-après. Le carbone constituant le polymère va alors être relâché dans l'environnement sous forme de CO₂ et de biomasse nouvellement produite (Niaounakis, 2017; Andrady, 2011).



La biodégradation anaérobie quant à elle, va pouvoir se produire en l'absence d'O₂ selon le même principe, en utilisant d'autres accepteurs d'électrons comme les nitrates, les oxydes de Mn et Fe, les sulfates, et CO₂, afin de dégrader les polymères.

Dans l'environnement tous ces processus n'ont pas lieu indépendamment mais ils peuvent s'additionner, la dégradation pourra alors se réaliser plus rapidement (Da Costa et al., 2016) et variera entre la colonne d'eau et le sédiment.

4.2. Processus de dégradation dans la colonne d'eau

Afin d'analyser la dégradation des polymères dans la colonne d'eau différents indicateurs peuvent être utilisés tels que l'observation de la surface, sa couleur, l'index carbonyle (I_{co}) et vinyle (I_v), le degré moyen de cristallinité. Des analyses sur des échantillons de MP provenant du gyre subtropical Nord Atlantique ont été effectuées (Ter Halle et al., 2016, 2017b). Dans un premier temps, il a démontré la présence de fissures et craques à la surface des MP qui parfois atteignaient quelques centaines de microns de profondeur (Ter Halle et al., 2016). Afin de caractériser l'avancement de l'oxydation des polymères, l'index carbonyle (I_{co}) a été utilisé et a donné des valeurs moyennes de 0,7 alors qu'elles étaient de 0 pour des particules de PE de référence non dégradées. Le degré moyen de cristallinité a également été analysé. Il est utilisé pour évaluer la photo-oxydation du polymère et il augmente avec sa dégradation (Martínez-Romo et al., 2015). Ce degré moyen de cristallinité était de 54% pour les MP et de 42% en moyenne pour les PE de référence (Ter Halle et al., 2017b).

La dégradation n'est pas homogène dans l'environnement marin. La dégradation mécanique due à l'action des vagues, de la houle, de l'attrition va donc être plus particulièrement importante dans les zones à fort hydrodynamisme comme les zones côtières (Suhrhooff and Scholz-Böttcher, 2016). Au sein même de la colonne d'eau des disparités existent, les processus cités précédemment semblent être plus importants dans l'océan de surface. En effet, les températures et les rayonnements diminuent avec la profondeur, diminuant ainsi l'intensité des processus de photo et thermo-oxydation (Da Costa et al., 2016; Andrady, 2011; Watters et al., 2010). La densité des communautés microbiennes peut également être réduite en profondeur (Da Costa et al., 2016; Lambert et al., 2014) et ralentir la biodégradation des polymères. De plus, la thermo-oxydation est plus importante sur les polymères contenus sur les plages par rapport à ceux contenus dans l'environnement marin du fait des plus fortes températures et concentrations en O₂ (Ceccarini et al., 2018; Andrady, 2011).

4.3. Processus de dégradation dans les sédiments

A l'inverse de la colonne d'eau, peu d'études se sont intéressées aux mécanismes de dégradation des polymères s'effectuant dans le sédiment. Cependant le processus de biodégradation dans les sédiments marins a été étudié. Mas-Castellà et al. (1995) a notamment démontré que les bactéries sulfato-réductrices (SRB) jouent un rôle majeur dans la biodégradation du polyhydroxyalcanoate (PHA) : polyester biodégradable, dans le sédiment anoxique. Elles sont responsables de la minéralisation du carbone dans le sédiment en utilisant le sulfate comme accepteur d'électrons. Nauendorf et al. (2016) a quant à lui démontré que la biodégradation était plus efficace en milieu oxique et avec des polymères biodégradables. En effet, au bout de 50 jours, le taux de colonisation microbienne sur les plastiques biodégradables était plus important en milieu oxique (28000 cells.day⁻¹) qu'anoxique (9700 cells.day⁻¹). Il était également plus élevé par rapport au PE (8600 cells.day⁻¹ et 460 cells.day⁻¹ respectivement dans les sédiments oxiques et anoxiques). De plus, une perte de masse a été relevée au bout de 98 jours. Elle était de 1,20 (±0,06)% pour les plastiques biodégradables en milieu oxique, de 1,60 (±0,41)% pour les plastiques biodégradables en milieu anoxique et de 0,4 (±0,19)% pour les PE

en milieu oxygène. En revanche, en milieu anoxique, la masse des PE a augmenté de 0,7 ($\pm 0,56$)%. Les autres mécanismes tels que la photo- ou thermo-oxydation n'ont pas été étudiés mais on peut avancer que ces processus de dégradations sont uniquement limités à la couche de surface des sédiments côtiers peu profonds.

5. Relargage des additifs des plastiques dans l'environnement marin

En plus de leurs impacts mécaniques et physiques connus sur le vivant (strangulation, ingestion, obstruction), les plastiques peuvent être la source d'une pollution chimique et d'une contamination invisible. En effet, des additifs organiques ou inorganiques sont incorporés aux polymères lors de leur production afin d'en améliorer les propriétés. Certains de ces additifs sont des retardateurs de flamme, antioxydants, plastifiants, stabilisants, pigments, qui vont rendre le polymère plus résistant, rigide ou flexible, etc. (Hahladakis et al., 2018 ; Hermabessiere et al., 2018 ; Horton et al., 2017b ; Gewert et al., 2015). Les additifs représentent en moyenne 6% de la masse des plastiques mais ce pourcentage varie fortement selon le type de polymère, en effet il peut être inférieur à 1% (m/m) dans le PE et PP mais atteindre un maximum de 70% (m/m) dans le PVC (Hermabessiere et al., 2017) (Annexe II).

5.1. Concentration des additifs dans l'environnement marin

De nombreux additifs des plastiques ont été retrouvés dans l'environnement marin dans le monde entier dont les plus communs sont les polybromodiphényléther (PBDE), PAEs, nonylphénols (NP), bisphénol A (BPA) (Hermabessiere et al., 2017). Dans les eaux marines, des concentrations en PBDE de 0,1 ng.L⁻¹ jusqu'à 23,2 ng.L⁻¹ ont été retrouvées respectivement en mer de Chine (Wurl et al., 2006) et en Méditerranée (Sánchez-Avila et al., 2012). Parmi les phtalates, le DEHP est le plus concentré, sa concentration varie de 0,448 ng.L⁻¹ en Arctique (Xie et al., 2007) à de 145 ng.L⁻¹ en moyenne dans les eaux côtières de la méditerranée (NO) et peut atteindre une valeur maximale de 5965 ng.L⁻¹ dans le port de Barcelone (Sánchez-Avila et al., 2012). Le BPA est, quant à lui, généralement quantifié autour de quelques ng.L⁻¹ mais peut atteindre jusqu'à 2470 ng.L⁻¹ dans les eaux côtières de Singapour par exemple (Basheer et al., 2004). De même que pour les eaux, des additifs sont également retrouvés dans les sédiments marins à des concentrations allant de 3,7 à 27400 ng.kg⁻¹ dw dans les eaux côtières de Corée du Sud (Moon et al., 2007), à 200 à 1650000 ng.kg⁻¹ dw dans l'estuaire de Scheldt aux Pays-Bas (Verslycke et al., 2005) pour les PBDE. Pour les bisphénols (BP), leur concentration est de quelques µg.kg⁻¹ dw au Japon et en Chine (Fu et al., 2007 ; Kawahata et al., 2004), mais elle peut atteindre jusqu'à 118000 ng.kg⁻¹ dw dans la lagune de Venise (Pojana et al., 2007).

Les additifs retrouvés dans l'environnement marin peuvent provenir de sources telles que les dépôts atmosphériques ou les eaux usées, mais ils peuvent également provenir des plastiques (Hermabessiere et al., 2017; Al-Odaini, 2015). En effet, la plupart des additifs, à l'exception de quelques retardateurs de flammes (Hahladakis et al., 2018), ne sont pas liés chimiquement aux polymères ce qui les rend très mobiles et leur confère la capacité d'être libérés dans l'environnement une fois que le polymère de plastique se dégrade dans la colonne d'eau ou dans le sédiment (Hermabessiere et al., 2018 ; Hermabessiere et al., 2017 ; Horton et al., 2017b ; Net et al., 2015 ; Gewert et al., 2015). Al-Odaini (2015) a notamment montré que les sédiments proches d'un site d'aquacultures étaient enrichis en hexabromocyclododecane (HBCDs) provenant des bouées en PS expansé (PSe) utilisées dans l'aquaculture voisine. Il a ainsi démontré que les plastiques constituent une source d'additifs dans l'environnement marin. De même, Mato et al. (2001) ont mis en évidence le fait que les NP adsorbés à la surface des particules de PP provenaient des particules elles-mêmes.

5.2. Relargage d'additifs depuis les plastiques

Bien que plusieurs études se soient intéressées aux taux de relargage des additifs au niveau des lixiviats de décharge (Mersiowsky et al., 1999 ; Kalmykova et al., 2013 ; Mersiowsky, 2002) et des emballages plastiques vers la nourriture (Erythropel et al., 2014 ; Sajiki et al., 2007 ; López-Cervantes et Paseiro-Losada, 2003), peu ont été menées sur leur relargage dans le milieu marin (Paluselli et al., 2019; Suhrhoff and Scholz-Böttcher, 2016). Deux études toutefois se sont intéressées au relargage d'additifs des plastiques vers l'eau de mer, mais à ce jour aucune n'a été réalisée dans le sédiment marin. Dans une première expérience menée en laboratoire, Paluselli et al. (2019) a incubé pendant 3 mois des plastiques (sacs plastique en PE et gaines de câbles électriques en PVC) dans de l'eau de mer et a démontré que ces plastiques relarguaient des additifs dans l'environnement marin avec des taux de relargage plus importants lors des deux premières semaines d'incubation : de 6,6 ng de diméthylphtalate (DMP) par g de PE et 23,2 ng de diéthylphtalate (DEP) par g de PVC et jusqu'à 139 ng.g⁻¹ de la somme des 7 phtalates analysés pour le PE. De plus, Paluselli et al. (2019) a montré que sous l'influence de la lumière et de l'activité microbienne le taux de relargage des phtalates depuis le PVC augmentait d'un facteur 5 dans ces conditions. Suhrhoff and Scholz-Böttcher (2016) ont quant à eux, dans une seconde expérience en laboratoire, incubé dans de l'eau de mer du PE et du PET pendant 78 jours et du PS et du PVC pendant 57 jours. Des taux de relargage d'additifs allant jusqu'à 80000 ng.g⁻¹ pour le PVC, 8000 ng.g⁻¹ pour le PS, 100000 ng.g⁻¹ pour le PE et 100 ng.g⁻¹ pour le dibutylphtalate (DBP) du PET ont été relevés. De plus, il a démontré que le taux de relargage augmente avec la turbulence, elle est jusqu'à 11% plus efficace.

6. Conclusion

Avec une production approchant les 400 millions de tonnes et une demande toujours croissante, le devenir du plastique est donc devenu un enjeu majeur pour la société. Malgré sa forte production, seuls 6 à 26% du plastique produit est recyclé, le reste se retrouve disséminé dans les décharges ou est relâché dans l'environnement (Alimi et al., 2018) et il a été estimé que plus de 10 millions de tonnes de ces déchets plastique entrent dans les océans chaque année (Jambeck et al., 2015). Cette revue bibliographique permet de mettre en évidence le fait que les plastiques et MP sont omniprésents dans l'environnement marin malgré l'existence de variations spatiales. De plus, seulement 1% des plastiques qui atteignent les océans sont retrouvés en surface, il existe donc une accumulation des débris plastiques dans les sédiments marins, par effets de densité, processus de biofouling et bio-encrassement. Cette accumulation est de plus en plus reconnue par la communauté scientifique (Jambeck et al., 2015 ; Van Sebille et al., 2015 ; Geyert et al., 2017). Le sédiment marin est de ce fait, un compartiment essentiel et prioritaire pour l'étude des MP. Il est à noter qu'au sein de l'environnement marin, les polymères vont subir de nombreuses dégradations (photooxydation, dégradation thermo-oxydative, hydrolyse, dégradations mécaniques et biotiques) lesquelles ne sont pas homogènes selon l'environnement. En effet, la dégradation mécanique va être plus importante dans les zones côtières, la thermo-oxydation plus importante au niveau des plages, tandis que dans le compartiment sédimentaire. La photo et la thermo-oxydation seront limitées à la couche de surface des sédiments côtiers peu profonds et elles vont diminuer avec la profondeur au sein de la colonne d'eau (Ceccarini et al., 2018; Suhrhoff and Scholz-Böttcher, 2016; Andrady, 2011). Enfin, la dégradation des plastiques et MP libèrent également des additifs dans le milieu. Par exemple, dans l'eau de mer le PE à un taux de relargage d'additifs de 100 µg.g⁻¹ et le PVC de 80 µg.g⁻¹ (Suhrhoff and Scholz-Böttcher, 2016). La libération d'additifs est plus importante sous l'effet de l'activité microbienne, de l'exposition lumineuse (augmentation d'un facteur 5

Partie 2 : Expérimentation de dégradation des MP et devenir des additifs dans une colonne sédimentaire

1. Introduction

Un projet de recherche a été mis en place afin de compléter les données existantes et compléter les connaissances énoncées dans la revue bibliographique de la partie 1. Il s'agit du projet ECCOREV MICROPLASTIS 2019-2020, mené en étroite collaboration entre l'Institut Méditerranéen d'Océanologie de Marseille (MIO, Vincent Fauvelle Postdoctorant CNRS, Christian Grenz DR CNRS, Richard Sempéré DR CNRS) et l'équipe Chrome de l'université de Nîmes (Sylvain Rigaud MCF, Julie Régis doctorante). Les objectifs de cette étude sont :

i) de déterminer le rôle des processus biogéochimiques sédimentaires majeurs sur la dégradation des plastiques,

ii) de quantifier les taux de relargage des additifs depuis les plastiques vers les eaux interstitielles des sédiments,

iii) de quantifier les flux d'additifs potentiellement engendrés à l'interface eau/sédiment.

Pour atteindre ces objectifs, une expérimentation au laboratoire qui simule un sédiment marin naturel a été reproduit. Des microcosmes contenant un sédiment brut (PF), un sédiment enrichi en MP (PLAST) et un sédiment enrichi en additifs organiques (AD) ont été conçus. Cette expérimentation permettra d'obtenir, au sein de chaque microcosme, un suivi de l'altération des MP, de la libération des additifs dans les eaux poreuses et dans le sédiment solide, un suivi des flux à l'interface eau-sédiment dans les microcosmes PLAST et un suivi de la dégradation des additifs dans les microcosmes AD. Tout cela en fonction des conditions biogéochimiques du sédiment. Les microcosmes PF serviront quant à eux de témoins.

2. Matériels et méthodes

2.1. Matériels de référence

2.1.1. Sédiment échantillonné

Le sédiment qui a été utilisé lors de ce projet provient de l'étang de Berre (43°27'9,9''N ; 5°5'47,639''E). Il a été choisi car plusieurs études s'y sont déjà intéressées et ses caractéristiques physicochimiques et biogéochimiques sont connues (Rigaud et al., 2013). En effet, il s'agit d'un sédiment limono-argileux ayant des concentrations en carbone organique relativement élevées (TOC = 2.5-4.0%) qui lui confèrent une bonne réactivité. De plus, le site d'échantillonnage est localisé dans une zone régulièrement impactée par des épisodes d'anoxie ce qui limite sa colonisation par des organismes benthiques. Les plongeurs de la plateforme de recherche « Service Atmosphère Mer » (SAM) du MIO ont, à l'aide de tubes en plexiglass, récupéré 150 L de sédiment. Il a été homogénéisé puis tamisé à 1 mm et ensuite réparti dans 3 conteneurs de 120 L. Le tamisage a été réalisé afin de retirer du sédiment les particules les plus grossières (e.g. coquilles) et les éventuels macro-organismes, et permettre ainsi une première homogénéisation du sédiment. Afin d'assurer l'homogénéité entre les différents conteneurs, les sédiments des 3 conteneurs ont été mélangés entre eux et homogénéisés pendant plusieurs minutes à l'aide d'un mélangeur à béton fixé sur une perceuse électrique.

2.1.2. Plastique de référence

Le plastique utilisé lors de la manipulation est du PE recyclé sous forme de particules de 3 à 5 mm de la marque Carat GmbH (référence CRT131, Bocholt, Allemagne) qui a été broyé afin d'obtenir des microplastiques de taille inférieure, et accéléré ainsi les processus de relargage d'additifs. Le PE a été choisi car il s'agit du polymère le plus produit et le plus abondant dans l'environnement (Phuong, 2018). Dans un bécher, les billes de PE ont été plongées dans de l'azote liquide avec une concentration d'environ 400 g.L⁻¹ d'azote, puis ont été introduites progressivement dans un broyeur ultra-centrifuge Retsch ZM1000. L'azote a permis de rendre le polymère plus cassant et d'absorber les calories émises lors du broyage et éviter ainsi que le plastique ne fonde. Les plastiques, une fois broyés, ont été tamisés pour récupérer uniquement la fraction comprise entre 200 et 1000 µm pour l'expérimentation.

2.2. Mise en place et préparation des microcosmes

2.2.1. Préparation des microcosmes témoins « Plastic free »

Cinq vases en verre de 25 cm de diamètre et 30 cm de hauteur ont été remplis avec du sédiment homogénéisé sur une hauteur de 15 cm, ce qui représente 7,4 L de sédiment (Figure 1). Ces 7 vases témoins (Plastic Free, PF) sont nommés PF-T0, PF-T1, PF-T3, PF-T12, PF-T24, le suffixe correspondant à la durée d'exposition.

2.2.2. Préparation des microcosmes enrichis en plastiques « PLAST »

Dans un conteneur, environ 80 L de sédiment et 200 g de MP ont été ajoutés, soit une concentration de 2,5 g.L⁻¹, correspondant à une concentration environnementale élevée (Abidli et al., 2018). Le sédiment et les microplastiques ont été mélangés puis disposés comme précédemment dans 9 vases de 25 cm de diamètre et 30 cm de hauteur (Figure 1). Huit vases sont nommés PLAST-T0, PLAST-T1, PLAST-T2, PLAST-T3, PLAST-T6, PLAST-T12, PLAST-T18, PLAST-T24, le suffixe correspondant à la durée d'exposition en mois. Le 9^{ème} vase, référencé "OXY", est dédié à la réalisation de profils des concentrations en oxygène à l'interface eau-sédiment. Enfin, un tube en plexiglass de 15 cm de diamètre et 40 cm de hauteur, est également rempli avec ce sédiment sur environ 30 cm de hauteur. Ce tube référencé "REDOX" est prépercé de trous de 8 mm de diamètre (fermés par une bande adhésive pour le remplissage) répartis tous les centimètres verticalement le long du tube. Ils serviront à instrumenter le sédiment avec des microélectrodes de potentiel d'oxydoréduction (Figure 1).

2.2.3. Préparation des microcosmes enrichis en additifs « AD »

Dans un second conteneur contenant environ 8,5 L de sédiment et 250 µg de chaque additif individuel (OPEs, PAEs, BPs) ont été ajoutés une solution finale de 40 mL de mix toluène/acétone 3:1 (v/v). Cette quantité d'additifs a été choisie de manière à ce qu'ils puissent être quantifiés mais aussi parce qu'il s'agit de concentrations comparables à celles qui peuvent être retrouvées dans l'environnement. Ainsi, l'étude de Zhang et al. (2018) a démontré que les PAEs pouvaient atteindre quelques dizaines de µg par gramme de sédiment sec. Le sédiment a ensuite été mélangé puis disposé dans 4 vases de 12 cm de diamètre et 30 cm de hauteur et remplis à 15 cm de hauteur. Ces vases sont nommés AD-T0, AD-T1, AD-T2, AD-T3, le suffixe correspondant comme précédemment aux durées d'exposition. La dégradation des additifs dans le sédiment se comptant en semaines, ces microcosmes sont uniquement sacrifiés et échantillonnés pendant les 3 premiers mois.

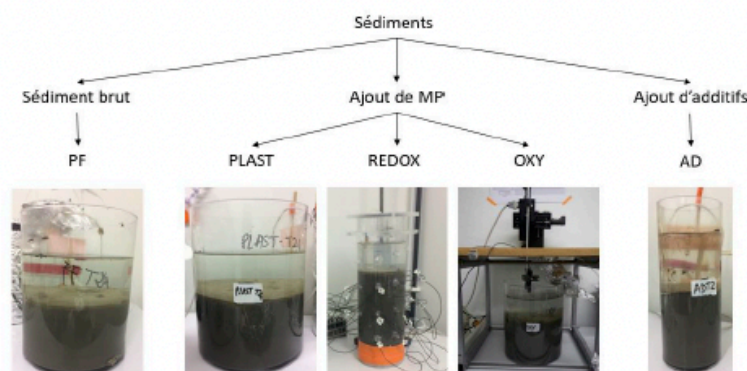


Figure 1 : Présentation des différents microcosmes PF, PLAST, AD et vases REDOX et OXY.

2.2.4. Installation de l'expérimentation

Une fois les différents microcosmes préparés, toutes les parois internes des vases ont été nettoyées à l'éthanol et l'eau milli-Q puis, ils ont été remplis avec 8 cm d'eau de mer synthétique (EMS) d'une salinité de 30 (Protocole de préparation de l'EMS disponible en Annexe III). Un système de bullage a été mis en place afin de garantir une bonne oxygénation dans l'eau surnageante de chaque vase pendant toute la durée de l'expérimentation. Chaque vase a été recouvert entièrement de papier aluminium afin de limiter leur contamination et l'exposition à la lumière. L'incubation des microcosmes a été réalisée dans une chambre thermostatée fixée à 20 °C ($\pm 2,2$ °C).

2.3. Mesures physico chimiques

2.3.1. Mesures des profils du potentiel d'oxydoréduction

L'évolution des conditions d'oxydoréduction dans le sédiment a pu être suivie dans la carotte REDOX au moyen de microélectrodes conçues spécifiquement pour l'expérimentation. Après que les signaux des microélectrodes aient été vérifiés au moyen d'une solution standard (+180 mV Pt/Kalomel / 220 mV PT-A/AgCl), elles ont été insérées dans le sédiment par les trous percés dans le tube en plexiglass REDOX. Chaque dispositif est ensuite étanchéifié au moyen de colle thermofusible. Au total, 22 microélectrodes espacées de 1 cm de hauteur ont été positionnées dans l'eau surnageante et le sédiment (Figure 1). Les mesures de potentiel d'oxydo-réduction ont été réalisées entre chaque microélectrode et une électrode de référence a été positionnée dans l'eau surnageante de la carotte à l'aide du multimètre portable « Multi 340i » de la marque WTW.

Les mesures ont été effectuées 2 fois par jour lors de la première semaine du 28/01/20 au 07/02/20, puis une fois par jour pendant deux semaines du 10/02/20 au 21/02/20, puis une fois par semaine jusqu'au 13/03/20. Ensuite, les mesures seront prises deux fois par mois jusqu'à la fin du projet.

2.3.2. Mesures des pénétrations d'oxygène dans le sédiment

Afin de déterminer la couche oxygène des sédiments, des profils de concentrations d'oxygène dissous à l'interface eau-sédiment ont été réalisés dans le vase OXY. Ces profils sont réalisés grâce à des microélectrodes à oxygène en verre de type Clark (diamètre 100 μ m, modèle OX100 de la marque UNISENSE) montées sur un micromanipulateur (MC-232 Motor control de UNISENSE) et connectées à un amplificateur (MultiChannel UniAmp, UNISENSE), le tout commandé par un ordinateur avec le logiciel SensorTrace Profiling. Pour chaque profil, deux

électrodes sont positionnées manuellement à environ à 1 cm au-dessus de l'interface eau-sédiment. Les profils sont réalisés avec une résolution verticale de 100 µm. À chaque profondeur, le signal est mesuré pendant 3 secondes à 1 Hz après une pause de 10 secondes. La fin du profil est fixée automatiquement à 20000 µm, profondeur à laquelle les deux électrodes se situent dans la couche anoxique du sédiment. La calibration des microélectrodes est effectuée pour chaque profil entre le signal mesuré dans l'eau surnageante, les concentrations en oxygène mesurées par une optode SDOT (SDOT 300 de NKE) et le signal obtenu dans le sédiment anoxique. Des profils ont été réalisés le 30/01/20, une semaine plus tard le 04/02, puis des profils ont été réalisés toutes les deux semaines jusqu'au 25/03/20. Passée cette date, les mesures seront prises une fois par mois jusqu'à la fin du projet. A chaque temps, entre 3 et 9 profils ont été réalisés.

2.4. Protocole d'échantillonnage et de préparation des échantillons

Afin d'obtenir des analyses cinétiques des différents paramètres mesurés dans les microcosmes, ceux-ci sont sacrifiés à différents temps et échantillonnés suivant la stratégie reportée dans le tableau A2 de l'annexe IV. Ainsi, plusieurs échantillons de sédiments frais, eaux interstitielles et eaux surnageantes ont été prélevés sur chaque microcosme (PF, PLAST et AD) pour différentes durées d'exposition. Dans le cadre de mon stage, ces manipulations n'ont pu être effectuées qu'à T0 et T1, correspondant respectivement aux dates du 28 janvier et 05 mars 2020.

2.4.1. Eau surnageante

Tous les mois, l'eau surnageante de toutes les carottes est renouvelée par siphonage à l'aide de tuyaux en téflon. Des prélèvements d'eau sont effectués sur 6 vases (PF-T3, PF-T12, PF-T24, PLAST-T3, PLAST-T18, PLAST-T24) avant et après le renouvellement de l'EMS afin de suivre les conditions physicochimiques, la composition chimique et la concentration en additifs de manière à déduire les flux à l'interface eau-sédiment chaque mois. Les périodes d'échantillonnage de l'eau surnageante des microcosmes sont présentées dans le tableau A3 de l'annexe IV et le détail du plan d'échantillonnage est présenté dans la Figure 2.

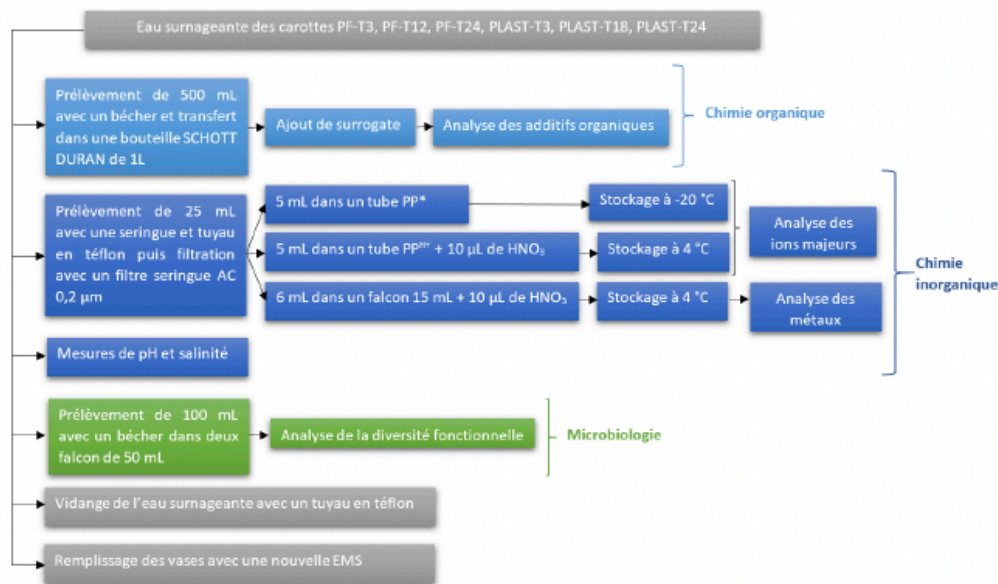


Figure 2 : Organigramme du protocole d'échantillonnage et du renouvellement de l'eau surnageante des microcosmes

2.4.2. Sédiment et eau porale

Afin d'intercepter les grands processus biogéochimiques du sédiment, 3 tranches seront suivies au cours du temps :

- Tranche 0-1 cm : zone oxygène (respiration aérobie)
- Tranche 1-3 cm : zone anoxique non sulfidique (réduction des oxyhydroxydes de Mn et Fe),
- Tranche 6-8 cm : zone anoxique sulfidique (sulfato-réduction).

Après avoir siphonné l'eau surnageante du microcosme au maximum, cette dernière est ensuite placée sous atmosphère d'azote dans une boîte à gants (BG). La BG est dégazée sous azote et les sédiments des trois tranches du microcosme sont échantillonnés à l'aide de spatules et cuillères en inox préalablement nettoyées (Figure 3). Ces différents échantillonnages de sédiment et d'eau porale permettront d'effectuer des analyses de chimie organique (additifs), inorganiques (composés majeurs, métaux), microbiologiques (diversité fonctionnelle des bactéries), mais également pour les carottes PLAST, de déterminer la dégradation des MP présents dans le sédiment. Un organigramme détaillant cette manipulation est présenté en Figure 3.

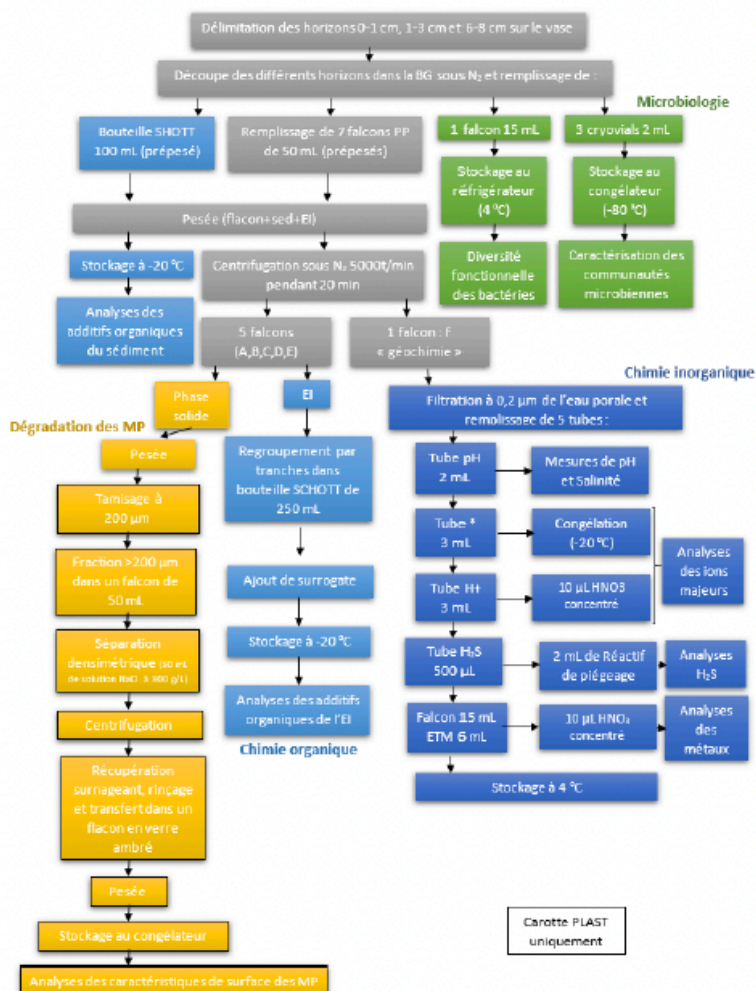


Figure 3 : Organigramme du protocole d'échantillonnage du sédiment et de l'eau porale des microcosmes PF, PLAST et AD.

2.5. Analyses

2.5.1. Additifs organiques

Les analyses d'additifs sont effectuées sur chaque matrice du microcosme : l'eau surnageante, l'eau porale et le sédiment frais. Les additifs sélectionnés sont indiqués en Annexe V.

L'extraction des additifs dans les matrices aqueuses est réalisée par extraction sur phase solide (SPE), quant à l'extraction de la matrice solide sédimentaire, elle devait être réalisée par la technique QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe). L'analyse devait être faite par chromatographie en phase liquide ou gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (LC-MS et GC-MS) afin d'analyser pour l'un les BPs, et pour l'autre les OPEs et PAEs (Annexe VII). Les techniques analytiques pour la SPE sont adaptées à partir de Fauvelle et al. (2018) (Annexe VI) et Castro-Jiménez et al. (2020) pour la technique QuEChERS.

2.5.2. Microplastiques

Les MP du microcosme PLAST une fois récupérés devaient être analysés par microscopie électronique à balayage (MEB, Tabletop Microscope TM3030Plus de la marque Hitachi) (Annexe VIII) afin de déterminer leurs caractéristiques de surface (présence de fractures, altération de surface, colonisation par des microorganismes, etc.) en fonction de leur profondeur dans le sédiment et de leur temps d'exposition. À ce jour, seules des analyses sur des échantillons de MP non exposés ont été réalisées. De plus, en complément des observations au MEB, des analyses par IRTF (Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier) devaient être réalisées afin d'obtenir des analyses plus détaillées des caractéristiques chimiques de surface (e.g. index carbonyle).

2.5.3. Géochimie générale des sédiments

Les tubes PP^{H+} et PP* contenant les eaux porales et surnageantes ont servi respectivement pour l'analyse des cations : Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, NH₄⁺, K⁺, Sr²⁺, Li⁺ et anions : NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, Br⁻, Cl⁻, F⁻ par chromatographie ionique. La concentration en H₂S des différents échantillons d'eau porale a également été mesurée par spectrophotométrie selon le protocole de Cline (1969). Les analyses d'éléments métalliques (Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti, Zn, Cr, Mo) devaient être réalisées à l'aide d'un spectromètre de masse haute résolution à plasma induit (HR ICP-MS). Compte tenu de la situation sanitaire liée au Covid-19, elles n'ont pas pu être réalisées dans le cadre de mon stage.

2.5.4. Microbiologie

Des suivis de la croissance des bactéries présentes dans les échantillons de sédiment ainsi que leurs diversités fonctionnelles ont été effectués en utilisant des microplaques Biolog EcoPlate™ : microplaques à 96 puits et substrats à 31 molécules carbonées (Tableau Annexe XII). 150 µL d'échantillon sont introduits dans chacun des puits de la microplaque puis elles sont incubées pendant 16 jours. En se développant les bactéries vont colorer les puits de la microplaque. Chaque jour, des mesures de la coloration des plaques (AWCD) sont réalisées par le lecteur de microplaques multimode Spark® de TECAN (Annexe XII). Les données sont ensuite traitées et analysées par Alain Dolla (DR CNRS) et Olivier Pringault (DR IRD).

3. Premiers résultats et discussion

3.1. Conditions d'oxydoréduction

Le suivi des conditions d'oxydoréduction dans le sédiment permet de déterminer la durée qui sera nécessaire pour permettre à l'ensemble du système de se rééquilibrer après sa perturbation et l'atteinte d'un état biogéochimique stationnaire dans le sédiment. Dès le premier jour, les conditions d'oxydoréduction ont montré une forte diminution de l'eau surnageante en conditions oxydantes vers les sédiments où des conditions réduites sont observées (Figure 4A).

La figure 4.B permet de suivre l'évolution temporelle du signal d'oxydoréduction des microélectrodes situées dans les tranches 1 (0-1 cm), 2 (1-3 cm) et 3 (6-8 cm) du sédiment. Il est à noter que lors des 13 premiers jours d'incubation, le sédiment s'est tassé de 3,5 cm (Figure 1.B), puis il semble s'être stabilisé et équilibré 13 jours après sa perturbation. Les variations observées entre le 3^e et 13^e jours d'incubation sur la figure 4.C sont donc dues aux changements de microélectrodes des trois tranches de sédiment liés à son tassement.

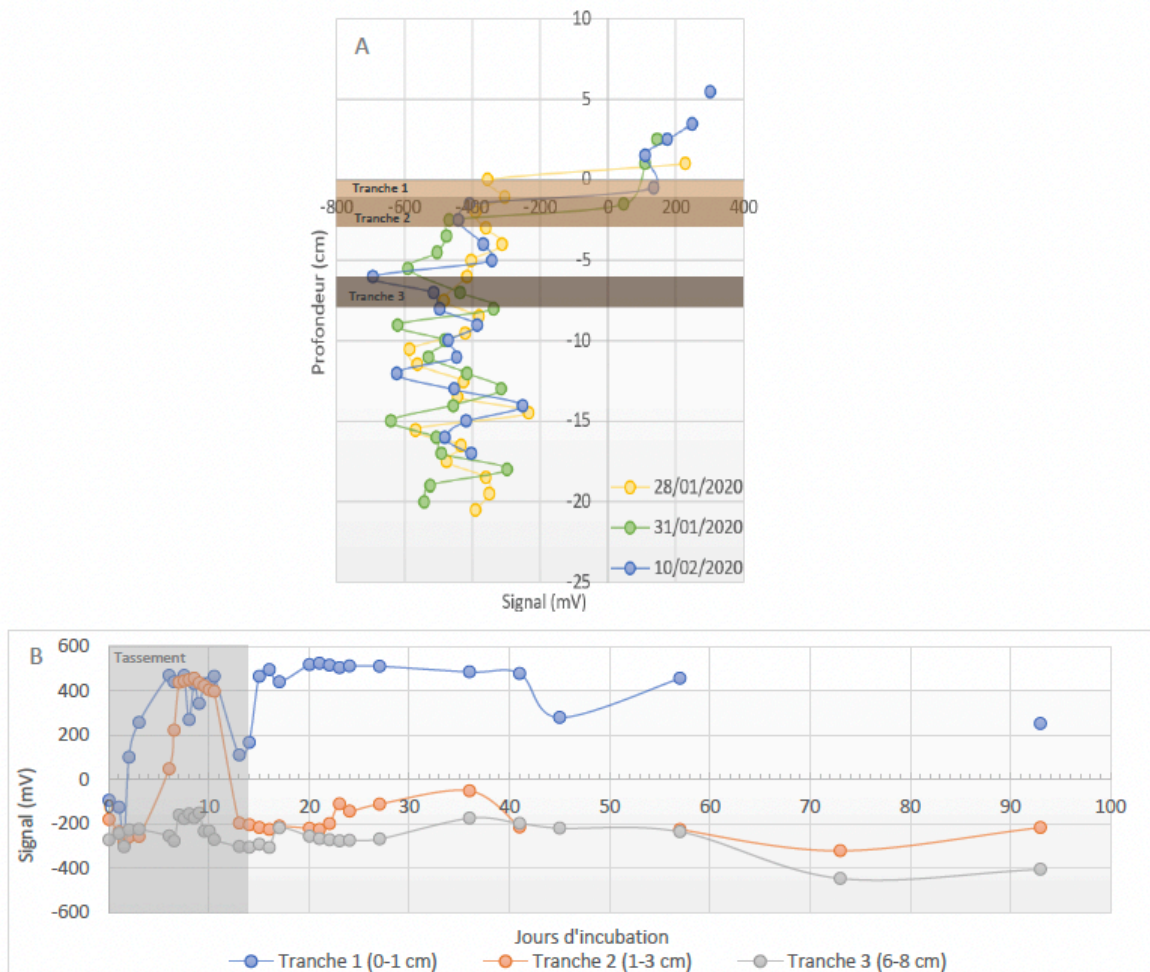


Figure 4: Evolution des profils d'oxydoréductions entre le 28/01/20 et le 10/02/20 (A) et évolution temporelle sur les 3 tranches de sédiment (B).

3.2. Processus biogéochimiques

Les profils d'oxygène réalisés dans le sédiment permettent de déterminer l'évolution de la couche oxygène du sédiment. Entre le 30/01/20 et le 30/04/20, cette zone oxygène a légèrement augmenté, passant de 3.11 mm ($\pm 0,22$ mm) à 4.41 mm ($\pm 0,22$ mm) (Figure 5). Ces différentes données suggèrent que la pénétration d'oxygène augmente doucement mais régulièrement au cours des 3 premiers mois d'expérimentation.

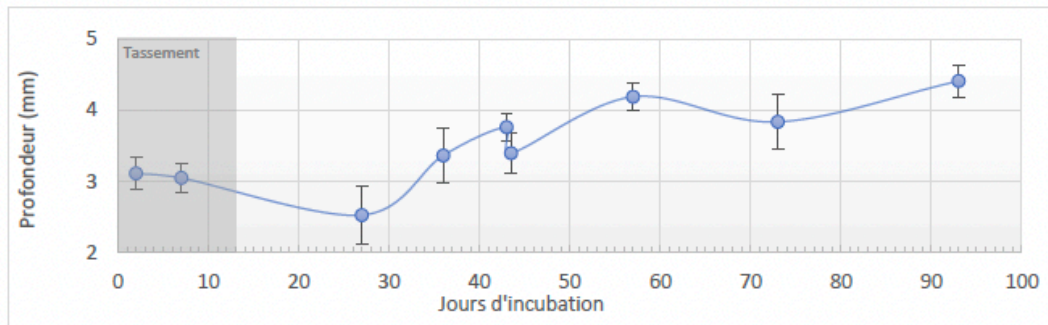


Figure 5 : Evolution de la profondeur de pénétration de O_2 dans le sédiment et donc de sa zone oxygène lors des 93 premiers jours d'incubations.

Les résultats des composés majeurs sont obtenus pour les carottes PLAST-T0 et PF-T0 (Figure 6). Les concentrations en SO_4^{2-} (Figure 6.A) ne révèlent pas de tendance, en revanche, au sein du sédiment, les concentrations en H_2S augmentent progressivement à partir du deuxième horizon sédimentaire échantillonné, soit au-dessus de 1 cm (Figure 6.A).

Bien que l'échantillonnage ait été réalisé deux jours après la mise en place des microcosmes, quelques différences se remarquent entre les carottes PF et PLAST notamment au niveau des concentrations de SO_4^{2-} . Cependant ces différences peuvent être dues à l'échantillonnage ou encore aux analyses qui ont été réalisées.

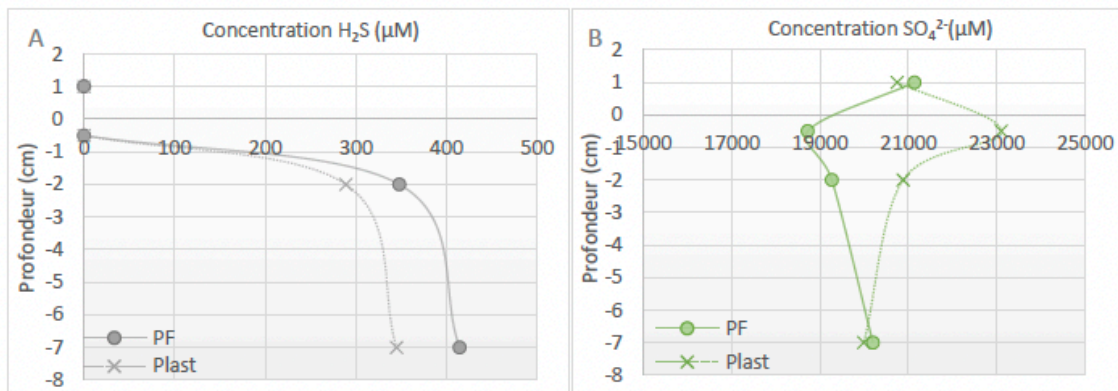


Figure 6 : Profils de concentration de H_2S (A) et SO_4^{2-} (B) en fonction de la profondeur des carottes PF-T0 et PLAST-T0.

Les analyses de fer et manganèse n'ayant pas pu être réalisées lors de mon stage, la zone de réduction des oxyhydroxydes de Fe et Mn ne peut être déterminée. Cependant, les profils de H_2S indiquent que la sulfato-réduction se produit entre 1 cm et 8 cm de profondeur (Figure 6.A) impliquant que la réduction des oxyhydroxydes de Fe et Mn se situe entre la fin de la zone aérobie à 3.11 mm lors du 30/01/20 (T0) et le début de la zone de la sulfato-réduction à partir de 1 cm de profondeur.

Ces résultats démontrent que ces processus biogéochimiques se déroulent sur une profondeur très réduite et même plus réduite qu'attendue. En effet, l'échantillonnage du sédiment est effectué à 3 profondeurs différentes afin retrouver sur la première tranche (0-1 cm) le processus de respiration aérobie, au niveau de la deuxième (1-3 cm) la zone de réduction des oxyhydroxydes de Mn et pour la troisième (6-8cm) la zone de sulfato-réduction. Il est donc démontré qu'à T0, les processus de respiration aérobie, dénitrification, réduction des oxydes de Fe et Mn se déroulent dans la première tranche de sédiment. Les processus de sulfato-réduction interviennent quant à eux dans la tranche 2 et 3. Avec l'augmentation de la zone oxygène dans le sédiment au cours du temps, il est possible que ces processus tendent à s'enfouir dans le sédiment et donc que la sulfato-réduction se produise à une profondeur inférieure à 3 cm comme c'est le cas dans le milieu naturel (Rigaud et al., 2013).

3.3. Observation des microplastiques

Un échantillon de MP non exposé, utilisé lors de la manipulation, a été observé au MEB afin de déterminer ses caractéristiques. Les particules de MP se distinguent par leurs aspects fibreux et rugueux (Figure 7). De nombreux filaments dus à leur broyage sont également visibles (Figure 7.C), tout comme des agrégats de MP reliés entre eux par ces filaments (Figure 7.D). Il est à noter que les particules blanches visibles sur les photographies sont des résidus de NaCl utilisé lors de la séparation densimétrique des MP.

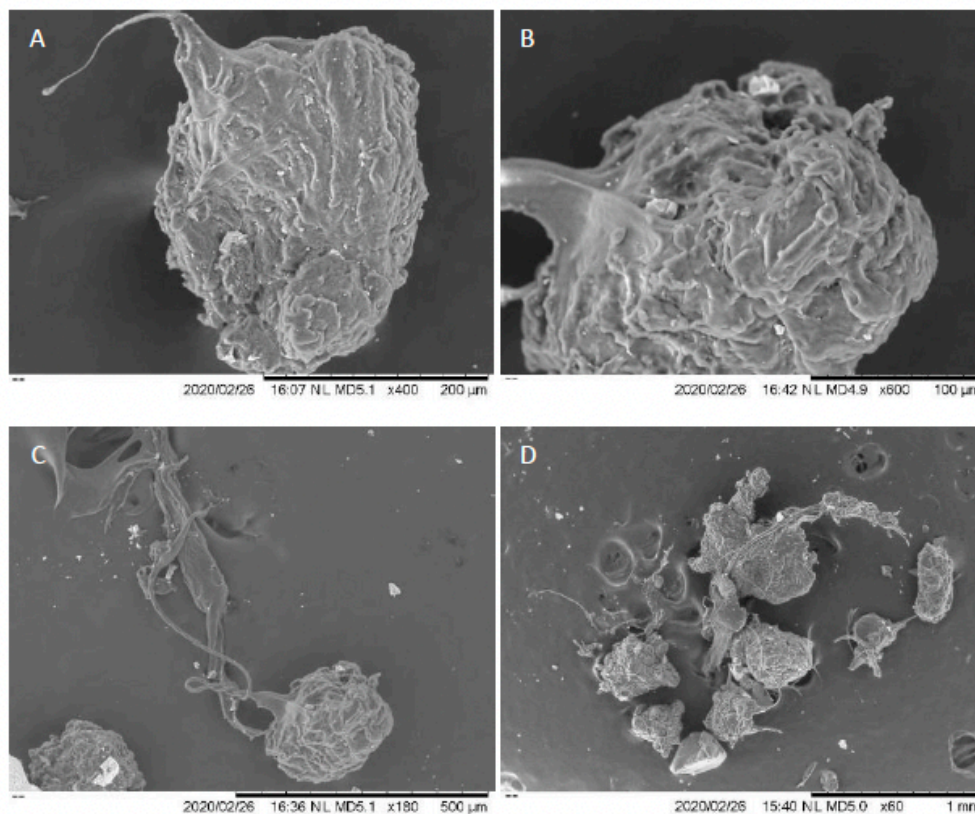


Figure 7 : Particules de microplastiques observées au microscope électronique à balayage.

Bibliographie

- Abidli, S., Antunes, J., Ferreira, J., Lahbib, Y., Sobral, P., El Menif, N., 2018. Microplastics in sediments from the littoral zone of the north Tunisian coast (Mediterranean Sea). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 205. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2018.03.006>
- Alimi, O.S., Farner Budarz, J., Hernandez, L.M., Tufenkji, N., 2018. Microplastics and Nanoplastics in Aquatic Environments: Aggregation, Deposition, and Enhanced Contaminant Transport. *Environ. Sci. Technol.* 52, 1704–1724. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05559>
- Allen, S., Allen, D., Phoenix, V.R., Le Roux, G., Durántez Jiménez, P., Simonneau, A., Binet, S., Galop, D., 2019. Atmospheric transport and deposition of microplastics in a remote mountain catchment. *Nat. Geosci.* 12, 339–344. <https://doi.org/10.1038/s41561-019-0335-5>
- Al-Odaini, N.A., 2015. Enrichment of hexabromocyclododecanes in coastal sediments near aquaculture areas and a wastewater treatment plant in a semi-enclosed bay in South Korea. *Science of the Total Environment* 9.
- Alomar, C., Deudero, S., 2017. Evidence of microplastic ingestion in the shark *Galeus melastomus* Rafinesque, 1810 in the continental shelf off the western Mediterranean Sea. *Environmental Pollution* 223. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.01.015>
- Alomar, C., Estarellas, F., Deudero, S., 2016. Microplastics in the Mediterranean Sea: Deposition in coastal shallow sediments, spatial variation and preferential grain size. *Marine Environmental Research* 115, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2016.01.005>
- Andrady, A.L., 2011. Microplastics in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin* 62, 1596–1605. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.030>
- Auta, H.S., Emenike, C.U., Fauziah, S.H., 2017. Distribution and importance of microplastics in the marine environment: A review of the sources, fate, effects, and potential solutions. *Environment International* 102, 165–176. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.02.013>
- Baptista Neto, J.A., Gaylarde, C., Beech, I., Bastos, A.C., da Silva Quaresma, V., de Carvalho, D.G., 2019. Microplastics and attached microorganisms in sediments of the Vitória bay estuarine system in SE Brazil. *Ocean & Coastal Management* 169, 247–253. <https://doi.org/10.1016/j.ocecoaman.2018.12.030>
- Barnes, D.K.A., Galgani, F., Thompson, R.C., Barlaz, M., 2009. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Phil. Trans. R. Soc. B* 364, 1985–1998. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0205>
- Basheer, C., Lee, H.K., Tan, K.S., 2004. Endocrine disrupting alkylphenols and bisphenol-A in coastal waters and supermarket seafood from Singapore. *Marine Pollution Bulletin* 48, 1161–1167. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2004.04.009>
- Bharagava, R.N., 2019. Environmental Contaminants: Ecological Implications and Management. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-7904-8>
- Castro-Jiménez, J., Ratola, N., 2020. An innovative approach for the simultaneous quantitative screening of organic plastic additives in complex matrices in marine coastal areas. *Environmental Science and Pollution Research* 27. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08069-9>
- Ceccarini, A., Corti, A., Erba, F., Modugno, F., La Nasa, J., Bianchi, S., Castelvetro, V., 2018. The Hidden Microplastics: New Insights and Figures from the Thorough Separation and Characterization of Microplastics and of Their Degradation Byproducts in Coastal Sediments. *Environ. Sci. Technol.* 52, 5634–5643. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01487>

- Claessens, M., Meester, S.D., Landuyt, L.V., Clerck, K.D., Janssen, C.R., 2011. Occurrence and distribution of microplastics in marine sediments along the Belgian coast. *Marine Pollution Bulletin* 62, 2199–2204. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.06.030>
- Cline, J.D., 1969. SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF HYDROGEN SULFIDE IN NATURAL WATERS. *Limnol. Oceanogr.* 14, 454–458. <https://doi.org/10.4319/lo.1969.14.3.0454>
- Cole, M., Lindeque, P., Fileman, E., Halsband, C., Goodhead, R., Moger, J., Galloway, T.S., 2013. Microplastic Ingestion by Zooplankton. *Environ. Sci. Technol.* 47, 6646–6655. <https://doi.org/10.1021/es400663f>
- Cózar, A., Echevarria, F., Gonzalez-Gordillo, J.I., Irigoien, X., Ubeda, B., Hernandez-Leon, S., Palma, A.T., Navarro, S., Garcia-de-Lomas, J., Ruiz, A., Fernandez-de-Puelles, M.L., Duarte, C.M., 2014. Plastic debris in the open ocean. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 111, 10239–10244. <https://doi.org/10.1073/pnas.1314705111>
- Cózar, A., Sanz-Martín, M., Martí, E., González-Gordillo, J.I., Ubeda, B., Gálvez, J.Á., Irigoien, X., Duarte, C.M., 2015. Plastic Accumulation in the Mediterranean Sea. *PLoS ONE* 10, e0121762. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0121762>
- Da Costa, J.P., Santos, P.S.M., Duarte, A.C., Rocha-Santos, T., 2016. (Nano)plastics in the environment – Sources, fates and effects. *Science of The Total Environment* 566–567, 15–26. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.041>
- Dawson, A.L., Kawaguchi, S., King, C.K., Townsend, K.A., King, R., Huston, W.M., Bengtson Nash, S.M., 2018. Turning microplastics into nanoplastics through digestive fragmentation by Antarctic krill. *Nat Commun* 9, 1001. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03465-9>
- Dekiff, J.H., Remy, D., Klasmeier, J., Fries, E., 2014. Occurrence and spatial distribution of microplastics in sediments from Norderney. *Environmental Pollution* 186, 248–256. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.11.019>
- Deudero, S., Frank, A., Alomar, C., 2017. Evidence of Microplastic Ingestion in Elasmobranchs in the Western Mediterranean Sea. pp. 79–80. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812271-6.00078-8>
- Devasahayam, S., Bhaskar Raju, G., Mustansar Hussain, C., 2019. Utilization and recycling of end of life plastics for sustainable and clean industrial processes including the iron and steel industry. *Materials Science for Energy Technologies* 2, 634–646. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.08.002>
- Dris, R., Gasperi, J., Rocher, V., Mohamed, S., Tassin, B., 2015. Microplastic contamination in an urban area: A case study in Greater Paris. *Environmental Chemistry* 12. <https://doi.org/10.1071/EN14167>
- Egger, M., Sulu-Gambari, F., Lebreton, L., 2020. First evidence of plastic fallout from the North Pacific Garbage Patch. *Sci Rep* 10, 7495. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-64465-8>
- Erythropel, H.C., Maric, M., Nicell, J.A., Leask, R.L., Yargeau, V., 2014. Leaching of the plasticizer di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) from plastic containers and the question of human exposure. *Appl Microbiol Biotechnol* 98, 9967–9981. <https://doi.org/10.1007/s00253-014-6183-8>
- Fauvelle, V., Castro-Jiménez, J., Schmidt, N., Carlez, B., Panagiotopoulos, C., Sempéré, R., 2018. One-Single Extraction Procedure for the Simultaneous Determination of a Wide Range of Polar and Nonpolar Organic Contaminants in Seawater. *Front. Mar. Sci.* 5, 295. <https://doi.org/10.3389/fmars.2018.00295>
- Fischer, V., Elsner, N.O., Brenke, N., Schwabe, E., Brandt, A., 2015. Plastic pollution of the Kuril–Kamchatka Trench area (NW pacific). *Deep Sea Research Part II: Topical*

- Studies in Oceanography 111, 399–405. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2014.08.012>
- Fontanille, M., & Gnanou, Y. (2014). *Chimie et physico-chimie des polymères*. Dunod.
- Fries, E., Dekiff, J.H., Willmeyer, J., Nuelle, M.-T., Ebert, M., Remy, D., 2013. Identification of polymer types and additives in marine microplastic particles using pyrolysis-GC/MS and scanning electron microscopy. *Environ. Sci.: Processes Impacts* 15, 1949. <https://doi.org/10.1039/c3em00214d>
- Fu, M., Li, Z., Gao, H., 2007. Distribution characteristics of nonylphenol in Jiaozhou Bay of Qingdao and its adjacent rivers. *Chemosphere* 69, 1009–1016. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.04.061>
- Galgani, F., Fleet, D., Van Franeker, J., Katsanevakis, S., Maes, T., Mouat, J., Oosterbaan, L., Poitou, I., Hanke, G., Thompson, R., Amato, E., Birkun, A., Janssen, C., European Commission, Joint Research Centre, Institut français de recherche pour l'exploitation de la mer, International Council for the Exploration of the Sea (ICES), 2010. Marine Strategy Framework Directive: task group 10 report : marine litter, April 2010. Publications Office, Luxembourg.
- Gerigny, O., Brun, M., Fabri, M.C., Tomasino, C., Le Moigne, M., Jadaud, A., Galgani, F., 2019. Seafloor litter from the continental shelf and canyons in French Mediterranean Water: Distribution, typologies and trends. *Marine Pollution Bulletin* 146, 653–666. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.07.030>
- Gewert, B., Plassmann, M., Sandblom, O., MacLeod, M., 2018. Identification of Chain Scission Products Released to Water by Plastic Exposed to Ultraviolet Light. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 5, 272–276. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.8b00119>
- Gewert, B., Plassmann, M.M., MacLeod, M., 2015. Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment. *Environ. Sci.: Processes Impacts* 17, 1513–1521. <https://doi.org/10.1039/C5EM00207A>
- Geyer, R., Jambeck, J.R., Law, K.L., 2017. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci. Adv.* 3, e1700782. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>
- Guadagno, L., Naddeo, C., Vittoria, V., Camino, G., Cagnani, C., 2001. Chemical and morphological modifications of irradiated linear low density polyethylene (LLDPE). *Polymer Degradation and Stability* 72, 175–186. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00024-6](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00024-6)
- Güven, O., Gökdağ, K., Kideys, A., 2016. Microplastic Densities in Seawater and Sediment from The North Eastern Mediterranean Sea.
- Hahladakis, J.N., 2018. An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. *Journal of Hazardous Materials* 21.
- Hermabessiere, L., 2018. Les microplastiques et leurs additifs dans les produits de la pêche : développements méthodologiques et prévalence (PhD Thesis).
- Hermabessiere, L., Dehaut, A., Paul-Pont, I., Lacroix, C., Jezequel, R., Soudant, P., Duflos, G., 2017. Occurrence and effects of plastic additives on marine environments and organisms: A review. *Chemosphere* 182, 781–793. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.096>
- Hess, N.A., Ribic, C.A., Vining, I., 1999. Benthic Marine Debris, with an Emphasis on Fishery-Related Items, Surrounding Kodiak Island, Alaska, 1994–1996. *Marine Pollution Bulletin* 38, 885–890. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(99\)00087-9](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(99)00087-9)
- Horton, A.A., Svendsen, C., Williams, R.J., Spurgeon, D.J., Lahive, E., 2017a. Large microplastic particles in sediments of tributaries of the River Thames, UK – Abundance, sources and methods for effective quantification. *Marine Pollution Bulletin* 114, 218–226. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.09.004>
- Horton, A.A., Walton, A., Spurgeon, D.J., Lahive, E., Svendsen, C., 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, 127–141. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.190>
- Jambeck, J.R., Geyer, R., Wilcox, C., Siegler, T.R., Perryman, M., Andrady, A., Narayan, R., Law, K.L., 2015. Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science* 347, 768–771. <https://doi.org/10.1126/science.1260352>
- Jamieson, A.J., Brooks, L.S.R., Reid, W.D.K., Piertney, S.B., Narayanaswamy, B.E., Linley, T.D., 2019. Microplastics and synthetic particles ingested by deep-sea amphipods in six of the deepest marine ecosystems on Earth. *R. Soc. open sci.* 6, 180667. <https://doi.org/10.1098/rsos.180667>
- Kalmykova, Y., Björklund, K., Strömvall, A.-M., Blom, L., 2013. Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons, alkylphenols, bisphenol A and phthalates in landfill leachates and stormwater. *Water Research* 47, 1317–1328. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.054>
- Kane, I.A., Clare, M.A., Miramontes, E., Wogelius, R., Rothwell, J.J., Garreau, P., Pohl, F., 2020. Seafloor microplastic hotspots controlled by deep-sea circulation. *Science* eaba5899. <https://doi.org/10.1126/science.aba5899>
- Kanhai, L.D.K., Johansson, C., Frias, J.P.G.L., Gardfeldt, K., Thompson, R.C., O'Connor, I., 2019. Deep sea sediments of the Arctic Central Basin: A potential sink for microplastics. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 145, 137–142. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2019.03.003>
- Käppler, A., Fischer, D., Oberbeckmann, S., Schernewski, G., Labrenz, M., Eichhorn, K.-J., Voit, B., 2016. Analysis of environmental microplastics by vibrational microspectroscopy: FTIR, Raman or both? *Anal Bioanal Chem* 408, 8377–8391. <https://doi.org/10.1007/s00216-016-9956-3>
- Karlsson, T.M., Hassellöv, M., Jakubowicz, I., 2018. Influence of thermooxidative degradation on the in situ fate of polyethylene in temperate coastal waters. *Marine Pollution Bulletin* 135, 187–194. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.07.015>
- Kawahata, H., Ohta, H., Inoue, M., Suzuki, A., 2004. Endocrine disrupter nonylphenol and bisphenol A contamination in Okinawa and Ishigaki Islands, Japan—within coral reefs and adjacent river mouths. *Chemosphere* 55, 1519–1527. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.01.032>
- Kowalski, N., Reichardt, A.M., Waniek, J.J., 2016. Sinking rates of microplastics and potential implications of their alteration by physical, biological, and chemical factors. *Marine Pollution Bulletin* 109, 310–319. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.05.064>
- Lambert, S., Sinclair, C., Boxall, A., 2014. Occurrence, Degradation, and Effect of Polymer-Based Materials in the Environment, in: Whitacre, D.M. (Ed.), *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, Volume 227, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Springer International Publishing, Cham, pp. 1–53. https://doi.org/10.1007/978-3-319-01327-5_1
- Laskar, N., Kumar, U., 2019. Plastics and microplastics: A threat to environment. *Environmental Technology & Innovation* 14, 100352. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100352>
- Lebreton, L.C.M., van der Zwet, J., Damsteeg, J.-W., Slat, B., Andrady, A., Reisser, J., 2017. River plastic emissions to the world's oceans. *Nat Commun* 8, 15611. <https://doi.org/10.1038/ncomms15611>
- Lippiatt, S., Opfer, S., Arthur, C., 2013. *Marine Debris Monitoring and Assessment*. NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-46.
- Lobelle, D., Cunliffe, M., 2011. Early microbial biofilm formation on marine plastic debris.

- Marine Pollution Bulletin 62, 197–200.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.10.013>
- López-Cervantes, J., Paseiro-Losada, P., 2003. Determination of bisphenol A in, and its migration from, PVC stretch film used for food packaging. *Food Additives and Contaminants* 20, 596–606. <https://doi.org/10.1080/0265203031000109495>
- Lorenz, C., Roscher, L., Meyer, M.S., Hildebrandt, L., Prume, J., Löder, M.G.J., Primpke, S., Gerdt, G., 2019. Spatial distribution of microplastics in sediments and surface waters of the southern North Sea. *Environmental Pollution* 252, 1719–1729.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.06.093>
- Mani, T., Hauk, A., Walter, U., Burkhardt-Holm, P., 2016. Microplastics profile along the Rhine River. *Sci Rep* 5, 17988. <https://doi.org/10.1038/srep17988>
- Martínez-Romo, A., González-Mota, R., Soto-Bernal, J.J., Rosales-Candelas, I., 2015. Investigating the Degradability of HDPE, LDPE, PE-BIO, and PE-OXO Films under UV-B Radiation. *Journal of Spectroscopy* 2015, 1–6.
<https://doi.org/10.1155/2015/586514>
- Mas-Castellà, J., Urmeneta, J., Lafuente, R., Navarrete, A., Guerrero, R., 1995. Biodegradation of poly-β-hydroxyalkanoates in anaerobic sediments. *International Biodeterioration & Biodegradation* 35, 332. [https://doi.org/10.1016/0964-8305\(95\)90032-2](https://doi.org/10.1016/0964-8305(95)90032-2)
- Mato, Y., Isobe, T., Takada, H., Kanehiro, H., Ohtake, C., Kaminuma, T., 2001. Plastic Resin Pellets as a Transport Medium for Toxic Chemicals in the Marine Environment. *Environ. Sci. Technol.* 35, 318–324. <https://doi.org/10.1021/es0010498>
- Matsuguma, Y., Takada, H., Kumata, H., Kanke, H., Sakurai, S., Suzuki, T., Itoh, M., Okazaki, Y., Boonyatumanond, R., Zakaria, M.P., Weerts, S., Newman, B., 2017. Microplastics in Sediment Cores from Asia and Africa as Indicators of Temporal Trends in Plastic Pollution. *Arch Environ Contam Toxicol* 73, 230–239.
<https://doi.org/10.1007/s00244-017-0414-9>
- Mersiowsky, I., 2002. Long-term fate of PVC products and their additives in landfills. *Progress in Polymer Science* 27, 2227–2277. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00037-0](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00037-0)
- Mersiowsky, I., Stegmann, R., Ejlertsson, J., 1999. Long term behaviour of poly(vinyl chloride) products under soil buried and landfill conditions. *Plastics, Rubber and Composites* 28, 321–326. <https://doi.org/10.1179/146580199101540466>
- Moon, H.-B., Kannan, K., Lee, S.-J., Choi, M., 2007. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediment and bivalves from Korean coastal waters. *Chemosphere* 66, 243–251. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.05.025>
- Mrowiec, B., 2017. Plastic pollutants in water environment. *Ochrona Srodowiska i Zasobów Naturalnych* 28, 51–55. <https://doi.org/10.1515/oszn-2017-0030>
- Muthukumar, T., Aravinthan, A., Lakshmi, K., Venkatesan, R., Vedaprakash, L., Doble, M., 2011. Fouling and stability of polymers and composites in marine environment. *International Biodeterioration & Biodegradation* 65, 276–284.
<https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2010.11.012>
- Nauendorf, A., Krause, S., Bigalke, N.K., Gorb, E.V., Gorb, S.N., Haeckel, M., Wahl, M., Treude, T., 2016. Microbial colonization and degradation of polyethylene and biodegradable plastic bags in temperate fine-grained organic-rich marine sediments. *Marine Pollution Bulletin* 103, 168–178.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.12.024>
- Net, S., Sempéré, R., Delmont, A., Paluselli, A., Ouddane, B., 2015. Occurrence, Fate, Behavior and Ecotoxicological State of Phthalates in Different Environmental Matrices. *Environ. Sci. Technol.* 49, 4019–4035. <https://doi.org/10.1021/es505233b>

- Niaounakis, M., 2017. Degradation of Plastics in the Marine Environment, in: Management of Marine Plastic Debris. Elsevier, pp. 127–142. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-44354-8.00003-3>
- Nithin, B., Goel, S., 2017. Degradation of Plastics, in: Goel, S. (Ed.), Advances in Solid and Hazardous Waste Management. Springer International Publishing, Cham, pp. 235–247. https://doi.org/10.1007/978-3-319-57076-1_11
- Nuelle, M.-T., Dekiff, J.H., Remy, D., Fries, E., 2014. A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments. *Environmental Pollution* 184, 161–169. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.07.027>
- Obbard, R.W., Sadri, S., Wong, Y.Q., Khitun, A.A., Baker, I., Thompson, R.C., 2014. Global warming releases microplastic legacy frozen in Arctic Sea ice: OBBARD ET AL. *Earth's Future* 2, 315–320. <https://doi.org/10.1002/2014EF000240>
- Ocean conservancy. Trash travels. International Coastal Cleanup ; 2010. Available from : https://oceanconservancy.org/wp-content/uploads/2017/04/2010-Ocean-Conservancy-ICC-Report.pdf?_ga=2.180622435.553599492.1591908806-1728034945.1590051953
- Paluselli, A., Fauvelle, V., Galgani, F., Sempéré, R., 2019. Phthalate Release from Plastic Fragments and Degradation in Seawater. *Environ. Sci. Technol.* 53, 166–175. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05083>
- Peng, L., Fu, D., Qi, H., Lan, C.Q., Yu, H., Ge, C., 2020. Micro- and nano-plastics in marine environment: Source, distribution and threats — A review. *Science of The Total Environment* 698, 134254. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134254>
- Pham, C.K., Ramirez-Llodra, E., Alt, C.H.S., Amaro, T., Bergmann, M., Canals, M., Company, J.B., Davies, J., Duineveld, G., Galgani, F., Howell, K.L., Huvenne, V.A.I., Isidro, E., Jones, D.O.B., Lastras, G., Morato, T., Gomes-Pereira, J.N., Purser, A., Stewart, H., Tojeira, I., Tubau, X., Van Rooij, D., Tyler, P.A., 2014. Marine Litter Distribution and Density in European Seas, from the Shelves to Deep Basins. *PLoS ONE* 9, e95839. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0095839>
- Phuong, N.N., 2018. Développements analytiques pour la caractérisation et la quantification de la contamination en microplastiques de matrices sédimentaires et biologiques : application aux zones conchylicoles des Pays de la Loire (PhD Thesis).
- Pojana, G., Gomiero, A., Jonkers, N., Marcomini, A., 2007. Natural and synthetic endocrine disrupting compounds (EDCs) in water, sediment and biota of a coastal lagoon. *Environment International* 33, 929–936. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2007.05.003>
- Reddy, M.S., Shaik Basha, Adimurthy, S., Ramachandraiah, G., 2006. Description of the small plastics fragments in marine sediments along the Alang-Sosiya ship-breaking yard, India. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 68, 656–660. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2006.03.018>
- Reed, S., Clark, M., Thompson, R., Hughes, K.A., 2018. Microplastics in marine sediments near Rothera Research Station, Antarctica. *Marine Pollution Bulletin* 133, 460–463. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.05.068>
- Rigaud, S., Radakovitch, O., Couture, R.-M., Deflandre, B., Cossa, D., Garnier, C., Garnier, J.-M., 2013. Mobility and fluxes of trace elements and nutrients at the sediment–water interface of a lagoon under contrasting water column oxygenation conditions. *Applied Geochemistry* 31, 35–51. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.12.003>
- Saadat, S., Rawtani, D., Hussain, C.M., 2020. Environmental perspective of COVID-19. *Science of The Total Environment* 728, 138870. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138870>
- Sajiki, J., Miyamoto, F., Fukata, H., Mori, C., Yonekubo, J., Hayakawa, K., 2007. Bisphenol A (BPA) and its source in foods in Japanese markets. *Food Additives and*

- Contaminants 24, 103–112. <https://doi.org/10.1080/02652030600936383>
- Sánchez-Avila, J., Tauler, R., Lacorte, S., 2012. Organic micropollutants in coastal waters from NW Mediterranean Sea: Sources distribution and potential risk. *Environment International* 46, 50–62. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2012.04.013>
- Schmidt, N., Fauvelle, V., Ody, A., Castro-Jiménez, J., Jouanno, J., Changeux, T., Thibaut, T., Sempéré, R., 2019. The Amazon River: A Major Source of Organic Plastic Additives to the Tropical North Atlantic? *Environ. Sci. Technol.* 53, 7513–7521. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b01585>
- Shah, A.A., Hasan, F., Hameed, A., Ahmed, S., 2008. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology Advances* 26, 246–265. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2007.12.005>
- Strungaru, S.-A., Jijie, R., Nicoara, M., Plavan, G., Faggio, C., 2019. Micro- (nano) plastics in freshwater ecosystems: Abundance, toxicological impact and quantification methodology. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 110, 116–128. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.10.025>
- Suaria, G., Avio, C.G., Mineo, A., Lattin, G.L., Magaldi, M.G., Belmonte, G., Moore, C.J., Regoli, F., Aliani, S., 2016. The Mediterranean Plastic Soup: synthetic polymers in Mediterranean surface waters. *Sci Rep* 6, 37551. <https://doi.org/10.1038/srep37551>
- Suhrhoff, T.J., Scholz-Böttcher, B.M., 2016. Qualitative impact of salinity, UV radiation and turbulence on leaching of organic plastic additives from four common plastics — A lab experiment. *Marine Pollution Bulletin* 102, 84–94. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.11.054>
- Ter Halle, A., Jeanneau, L., Martignac, M., Jardé, E., Pedrono, B., Brach, L., Gigault, J., 2017a. Nanoplastic in the North Atlantic Subtropical Gyre. *Environ. Sci. Technol.* 51, 13689–13697. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03667>
- Ter Halle, A., Ladirat, L., Gendre, X., Goudouneche, D., Pusineri, C., Routaboul, C., Tenailleau, C., Duployer, B., Perez, E., 2016. Understanding the Fragmentation Pattern of Marine Plastic Debris. *Environ. Sci. Technol.* 50, 5668–5675. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00594>
- Ter Halle, A., Ladirat, L., Martignac, M., Mingotaud, A.F., Boyron, O., Perez, E., 2017b. To what extent are microplastics from the open ocean weathered? *Environmental Pollution* 227, 167–174. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.04.051>
- Thevenon, F., Carroll, C., Sousa, J. (Eds.), 2015. Plastic debris in the ocean: the characterization of marine plastics and their environmental impacts, situation analysis report. International Union for Conservation of Nature. <https://doi.org/10.2305/IUCN.CH.2014.03.en>
- Thompson, R.C., 2015. Microplastics in the Marine Environment: Sources, Consequences and Solutions, in: Bergmann, M., Gutow, L., Klages, M. (Eds.), *Marine Anthropogenic Litter*. Springer International Publishing, Cham, pp. 185–200. https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_7
- Turner, A., Holmes, L., 2011. Occurrence, distribution and characteristics of beached plastic production pellets on the island of Malta (central Mediterranean). *Marine Pollution Bulletin* 62, 377–381. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.09.027>
- Van Cauwenberghe, L., Devriese, L., Galgani, F., Robbens, J., Janssen, C.R., 2015. Microplastics in sediments: A review of techniques, occurrence and effects. *Marine Environmental Research* 111, 5–17. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2015.06.007>
- Van Cauwenberghe, L., Vanreusel, A., Mees, J., Janssen, C.R., 2013. Microplastic pollution in deep-sea sediments. *Environmental Pollution* 182, 495–499. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.08.013>
- van Sebille, E., Wilcox, C., Lebreton, L., Maximenko, N., Hardesty, B.D., van Franeker, J.A.,

- Eriksen, M., Siegel, D., Galgani, F., Law, K.L., 2015. A global inventory of small floating plastic debris. *Environ. Res. Lett.* 10, 124006. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/10/12/124006>
- Verslycke, T.A., Vethaak, A.D., Arijs, K., Janssen, C.R., 2005. Flame retardants, surfactants and organotins in sediment and mysid shrimp of the Scheldt estuary (The Netherlands). *Environmental Pollution* 136, 19–31. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.12.008>
- Vianello, A., Boldrin, A., Guerriero, P., Moschino, V., Rella, R., Sturaro, A., Da Ros, L., 2013. Microplastic particles in sediments of Lagoon of Venice, Italy: First observations on occurrence, spatial patterns and identification. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 130, 54–61. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2013.03.022>
- Watters, D.L., Yoklavich, M.M., Love, M.S., Schroeder, D.M., 2010. Assessing marine debris in deep seafloor habitats off California. *Marine Pollution Bulletin* 60, 131–138. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.08.019>
- Woodall, L.C., Sanchez-Vidal, A., Canals, M., Paterson, G.L.J., Coppock, R., Sleight, V., Calafat, A., Rogers, A.D., Narayanaswamy, B.E., Thompson, R.C., 2014. The deep sea is a major sink for microplastic debris. *R. Soc. open sci.* 1, 140317. <https://doi.org/10.1098/rsos.140317>
- Wright, S.L., Thompson, R.C., Galloway, T.S., 2013. The physical impacts of microplastics on marine organisms: A review. *Environmental Pollution* 178, 483–492. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.02.031>
- Wurl, O., Lam, P.K.S., Obbard, J.P., 2006. Occurrence and distribution of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the dissolved and suspended phases of the sea-surface microlayer and seawater in Hong Kong, China. *Chemosphere* 65, 1660–1666. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.02.024>
- Xie, Z., Ebinghaus, R., Temme, C., Lohmann, R., Caba, A., Ruck, W., 2007. Occurrence and Air–Sea Exchange of Phthalates in the Arctic. *Environ. Sci. Technol.* 41, 4555–4560. <https://doi.org/10.1021/es0630240>
- Zhang, Z.-M., Zhang, H.-H., Zhang, J., Wang, Q.-W., Yang, G.-P., 2018. Occurrence, distribution, and ecological risks of phthalate esters in the seawater and sediment of Changjiang River Estuary and its adjacent area. *Science of The Total Environment* 619–620, 93–102. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.070>
- Zobkov, M., Esiukova, E., 2017. Microplastics in Baltic bottom sediments: Quantification procedures and first results. *Marine Pollution Bulletin* 114, 724–732. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.10.060>

Sites internet

Site de l'Institut Physique du Globe de Paris (IPGP) : <http://www.ipgp.fr/fr/chromatographie-ionique>

Site de EAG Laboratories: <https://www.eaglabs.fr/cm/gc-ms.html>

Site de Plastics Europe : <https://www.plasticseurope.org/fr/resources/publications/1804-plastics-facts-2019>

Liste des abréviations

BG : boîte à gants

BPA : bisphénol A

BPs : bisphénols

DCM : dichlorométhane

DEP : phtalate de diéthyle

DEHP : phtalate de di-2-éthylhexyle

DMP : phtalate de diméthyle

Dw : sédiment sec (dry weight)

EI : eau interstitielle

EMS : eau de mer synthétique

EtOAc : éthyl Acetate

GC-MS : chromatographie en phase gazeuse – spectrométrie de masse

HDPE: polyéthylène à haute densité

Hx: hexane

IRTF: spectroscope infrarouge à transformée de Fourier

LDPE : polyéthylène à faible densité

LC-MS : chromatographie en phase liquide – spectrométrie de masse

MEB : microscopie électronique à balayage

MeOH : méthanol

MO : matière organique

MP : microplastique

NP : nonylphénols

OPEs : ester organophosphorés

PAEs : phtalates

PBDE : polybromodiphényléther

PE : polyéthylène

PET : polyéthylène terephtalate

PHA : polyhydroxyalcanoate

PP : polypropylène

PS : polystyrène

PU : polyuréthane

PVC : polychlorure de Vinyle

SPE : Solid Phase Extraction

Annexe I : Abondance des MP dans les sédiments selon les zones géographiques

Localisation	Matrice	Analyses	Profondeur d'échantillonnage	Types de MP	Tailles	Abondance et concentration	Références
Lagune de Venise	Sédiments d'eau peu profonde	Réflectance et ATR-FTIR	0 - 5 cm	PE, PP, PEPP, PEST, PAN, PS, PVC, PVAL, PA, résines alkyles	30 - 500 µm	2175 à 672 MP.kg ⁻¹ dw	Vianello et al., 2013
Mer Tyrrhénienne	Sédiments profonds	Microscope optique et FTIR	0 - 50 cm	Fibres et fragments		0 à 1815491 pieces.m ⁻²	Kane et al., 2020
NE Méditerranée	Sédiments côtiers	-	-	-	< 5 mm	18,6 (± 17,9) items.L ⁻¹	Güven et al., 2016
Méditerranée	Sédiments de plateau continental et canyons sous-marins	-	85 - 3000 m	-		0,4 (± 0,1) à 32,1 (± 11,9) (n.ha ⁻²)	Pham et al., 2014
Méditerranée (Îles de Majorque et Cabrera)	Sédiments d'eau peu profonde	Stéréomicroscope	-	Fragments, filaments		0,10 (± 0,06) à 0,90 (± 0,10) MP.g ⁻¹ dw	Alomar et al., 2016
SE mer Baltique	Sédiments profonds	Méthodes NOAA	3 - 30 m	Fibres	0,1 - 0,335 mm	34 (± 10) p.kg ⁻¹	Zobkov and Esiukova, 2017
Bassin de Gotland	Sédiments de plage	ATR-FTIR et Raman	-	PE, PP, PVC, PC, PS, PTFE, PET	< 400 µm	-	Käppler et al., 2016
Proximité de Warnemünde (Allemagne)	Sédiments de plage	ATR-FTIR et Raman	-	PS, PE, PAN	>500 µm	-	Käppler et al., 2016
Norderney, mer du Nord (Allemagne)	Sédiments de plage	Pyrolyse-GCMS	-	PE, PP, PET, PVC, PS, PA	< 100 µm	1,3 à 2,3 p.kg ⁻¹ dw (moyenne)	Dekiff et al., 2014
Norderney, mer du Nord (Allemagne)	Sédiments de plage	Pyrolyse-GCMS	3 cm	PP, PVC, PE, PET, PS, PU	≈ 1 mm		Nuelle et al., 2014
Norderney, mer du Nord (Allemagne)	Sédiments de plage	Pyrolyse-GCMS et SEM	2 cm	PE, PP, PS, PA, PE	< 350 µm	4 à 6 particules pour 175g	Fries et al., 2013
Sud, mer du nord	Sédiments sublittoraux	ATR-FTIR	-	PUR, Acrylique	0,011 - 0,5 mm	2,8 à 1188,8 p.kg ⁻¹	Lorenz et al., 2019
Côtes belges	Sédiments de plateforme continentale et ports	FTIR	-	Fibres, granules, films, PS		67 à 391 p.kg ⁻¹ dw (port) et 71 à 270 p.kg ⁻¹ dw (plateforme continentale)	Claessens, 2011
Plaine abyssale de Porcupine (Atlantique)	Sédiments profonds	Spéctroscopia Raman	< 4842 m	-		1 particule.25cm ⁻²	Van Cauwenbergh, 2013
Atlantique	Sédiments de plateau continental et canyons sous-marins		-	-		0,3(± 0,2) à 66,2 (n.ha ⁻⁴)	Pham et al., 2014
Victoria Bay (Brésil)		Stéréomicroscope et imagerie par FE-SEM	0,5 - 8 cm	Fibres synthétiques		0 à 38 particules par échantillon	Baptista Neto et al., 2019
Chantier naval Alang-Kosiyas (Inde)	Sédiment intertidal	Microscopie et FTIR	5 cm	PUR, nylon, PS, Polyester, laine de verre		81 mg.kg ⁻¹	Reddy et al., 2006
Baie de Tokyo	Sédiments peu profonds	ATR-FTIR et Raman	0 - 30 cm	PE, PP, PS, PF, PET, PVC, Poly(buthyl acrylate), Poly(1,4-cyclohexane-dimethylene terephthalate), Poly(octadecyl methacrylate), Poly(caprolactone)diol, Poly(ethylene.ethyl acrylate)	5 mm - 315 µm	1800 pieces.kg ⁻¹ dw	Matsuguma et al., 2017
Fosse et plaine abyssale Kuril-Kamchatka	Sédiments de plaine abyssale et de la fosse	Stéréomicroscope	0 - 20 cm	Fibres et particules	300 µm - 5 mm	60 à 2000 pieces.m ⁻²	Fisher, 2015
Bassin Arctique	Sédiments profonds	FTIR	855 - 4353 m	PA, PAN, PES, PP, PS, PVC	< 5 mm	0 à 200 p.kg ⁻¹	Kanhai et al., 2019
Arctique, HAUSGARTEN, station IV	Sédiments de pente continentale		≈ 2450 m			13,6 (± 7,9) (n ha-1)	Pham et al., 2014
L'île Adélaïde, Antarctique	Sédiments côtiers	FTIR	3 cm	Fibres	2 - 5 mm	0 à 5 p/10mL	Reed et al., 2018

Annexe III : Préparation d'EMS à une salinité de 30

Afin d'obtenir 5 L d'eau de mer synthétique à une salinité de 30, une bouteille en verre de 5 L est remplie avec de l'eau Milli-Q.

A l'exception du $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, tous les autres sels sont pesés puis mélangés dans un bécher propre selon le mélange indiqué ci-dessous :

Tableau A1 : Masse des différents sels pour l'obtention de 5 L d'EMS à une salinité de 30.

Formule des sels	Masse (g)
NaCl	104,143
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	46,286
Na_2SO_4	15,171
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	9,557
KCl	3,171
NaHCO_3	0,836

Une fois bien homogénéisé, le mélange est introduit dans les 5 L d'eau Milli-Q. Le $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ étant sous forme de gros cristaux, il est pilonné, pesé puis incorporé à l'eau séparément.

Les 5 L d'EMS sont ensuite homogénéisés afin de dissoudre tous les sels.

Annexe II : Liste des polymères les plus produits ainsi que leurs additifs associés d'après Hermabessiere (2018)

Polymère	Type d'additifs	Quantité dans le polymère (% m/m)	Substances dangereuses
PP	Antioxydant	0,05 - 3	Bisphénol A (BPA), Octylphénols, Nonylphénol (NP)
	Retardateur de flamme	12 - 18	Retardateur de flamme bromé (BFR), Acide borique, Tris(2-chloroethyl)phosphate
HDPE	Antioxydant	0,05 - 3	BPA, octylphénols, NP
	Retardateur de flamme	12 - 18	BFR, Acide borique, Tris(2-chloroethyl)phosphate
LDPE	Antioxydant	0,05 - 3	BPA, octylphénols, NP
	Retardateur de flamme	12 - 18	BFR, Acide borique, Tris(2-chloroethyl)phosphate
PVC	Plastifiant	10-70	Phtalate
	Stabilisant	0,5 - 3	BPA, NP
PUR	Retardateur de flamme	12 - 18	BFR, Acide borique, Tris(2-chloroethyl)phosphate

Annexe IV : Périodes d'échantillonnage

Tableau A2 : Sacrifices des microcosmes aux différentes périodes (T0 :28/01/20, T1 :05/03/20 dans le cadre de mon stage, (les croix signifient qu'aucun sacrifice n'est réalisé et les données grisées représentent celles non réalisées lors de mon stage).

Carottes	T0	T1	T3	T6	T12	T18	T24
PF	PF-T0	PF-T1	PF-T3	PF-T6	PF-T12	X	PF-T24
PLAST	PLAST-T0	PLAST-T1	PLAST-T3	PLAST-T6	PLAST-T12	PLAST-T18	PLAST-T24
AD	AD-T0	AD-T1	AD-T3	AD-T6	X	X	X

Tableau A3 : Période d'échantillonnage de l'eau surnageante des microcosmes pour la mesure des flux (les croix représentent un sacrifice)

Carottes	T0	T1	T2	T3	T6	T12	T18	T24
PF-T3	X	X						
PF-T12	X	X	X	X	X	X		
PF-T24	X	X	X	X	X	X		X
PLAST-T3	X	X						
PLAST-T18	X	X	X	X	X	X	X	
PLAST-T24	X	X	X	X	X	X	X	X

Annexe V : Listes des additifs organiques analysés ainsi que leurs propriétés physico chimiques (Fauvelle et al., 2018)

Name	Full name	CAS	Description	Monoisotopic mass ($\mu\text{ mol}^{-1}$)	log K_{ow}
ORGANOPHOSPHATE ESTERS (OPEs)					
TPP	Tripropyl phosphate	513-08-6	A	224.1177	1.9
TtBP	Tri-iso-butyl phosphate	126-71-6	A	266.1647	3.5
TnBP	tri-n-butyl phosphate	126-73-8	A	266.1647	4
TCEP	tris-(2-chloroethyl) phosphate	115-90-8	A	263.9539	1.8
TCPPs	tris-(2-chloro-, 1-methylethyl) phosphate	13674-84-5	A	326.0008	2.6
TDCP	tris-(2-chloro-, 1-chloromethylethyl) phosphate	13674-87-8	A	427.8839	3.7
TPhP	triphenyl phosphate	115-86-6	A	326.0708	4.6
EHDPP	2-ethylhexyl-diphenyl phosphate	1241-94-7	A	362.1647	5.7
TEHP	tris(2-ethylhexyl) phosphate	78-42-2	A	434.3525	9.5
TBP-d27	Tri-n-butyl phosphate-d27	61190-26-7	S	293.3341	
TPhP-d15	Triphenyl phosphate-d15	1173020-30-8	S	341.1649	
TCPP-d18	Tris (2-chloroisopropyl) phosphate-d18	-	S	344.1138	
TDCP-d15	Tris (1,3-dichloro-2-propyl) phosphate-d15	1447569-77-8	S	442.9761	
TPrP-d21	Tri-n-propyl phosphate-d21	1219794-92-9	IS	245.2495	
TCEP-d12	Tris (2-chloroethyl) phosphate-d12	1276600-47-0	IS	296.0292	
MAL-d7	malathion-d7	352436-94-9	IS	337.0800	
PHTHALATES (PAEs)					
DMP	dimethyl phthalate	131-11-3	A	194.0579	1.6
DEP	diethyl phthalate	84-66-2	A	222.0832	2.5
DBP	di-n-butyl phthalate	84-74-2	A	278.1518	4.5
DiBP	diisobutyl phthalate	84-69-5	A	278.1518	4.1
DEHP	diethylhexyl phthalate	117-81-7	A	390.277	7.6
BBP	benzylbutyl phthalate	85-68-7	A	312.1362	4.7
DnCP	di-n-octyl phthalate	117-84-0	A	390.277	8.1
DEHP-d4	diethylhexyl phthalate-d4	93951-87-2	IS	394.3021	
DEP-d4	diethyl phthalate-d4	93952-12-6	IS	226.1143	
DnBP-d4	di-n-butyl phthalate-d4	93952-11-5	S	282.1769	
BISPHENOLS (BPs)					
BPA	bisphenol A	80-05-7	A	228.115	3.3
BPAF	bisphenol AF	14878-61-1	A	336.0585	4.5
BPAP	bisphenol AP	1571-75-1	A	290.1307	4.4
BPF	bisphenol F	620-92-8	A	200.0837	2.9
BPP	bisphenol P	2167-51-3	A	346.1933	6.1
BPS	bisphenol S	80-09-1	A	260.03	1.9
BPZ	bisphenol Z	843-65-0	A	268.1463	5.4
4nOP-d17	4-n-octylphenol-d17	1219794-66-4	S	223.2738	
BPA-d16	bisphenol A-d16	96210-87-6	IS	244.2154	

Annexe VI : Protocole et principe de la SPE

Après avoir prélevé dans les microcosmes l'eau surnageante ainsi que l'eau interstitielle du sédiment suivant sa centrifugation, ces échantillons ont respectivement été récupérés dans des bouteilles SCHOTT DURAND de 1 L et 250 mL. Pour chacun, 100 ng de surrogates ont été ajoutés, puis ils ont été stockés à -20 °C. Une fois les échantillons décongelés, l'extraction en phase solide a pu commencer.

Le principe est de faire passer l'échantillon d'eau au travers d'une cartouche en verre dans laquelle une phase stationnaire (OASIS HLB 30 µm, Waters) est retenue entre deux frittés en polytétrafluoroéthylène (PTFE). Les composés d'intérêts présents dans l'échantillon vont alors être retenus sur la phase stationnaire. Ensuite, une élution puis évaporation permettra de récupérer ces composés, de les concentrer pour ensuite être analysés (Fauvelle et al., 2018)

- Préparation et conditionnement des cartouches

Il est donc nécessaire dans un premier temps de réaliser des cartouches à travers lesquelles les échantillons seront passés. Ces cartouches en verre de 6 mL sont remplies par 250 mg (+/- 2,5 mg) d'Oasis HLB retenues par deux frittés. Les frittés agissent en tant que filtres et permettent de retenir le sorbant qui permet la rétention de nombreux composés acides par échanges de groupes d'anions.

La première étape de la SPE est le lavage des cartouches et plus précisément du sorbant et des frittés qui peuvent être sources de contamination. Les cartouches sont disposées sur la cuve d'extraction où elles subissent 3 lavages composés de 4 étapes. Dans un premier temps, les cartouches sont remplies avec environ 6 mL d'acétone, puis d'éthyle acétate (EtOAc) et pour terminer de dichlorométhane (DCM). Après lavage par ces trois solvants, les cartouches sont séchées en utilisant l'aspiration de la cuve.

Ensuite vient l'étape de conditionnement de la phase stationnaire qui s'effectue en passant 10 mL de méthanol puis 10 mL d'eau ultra-pure ce qui permet d'activer des sites de rétention du sorbant.

- Mise en place du dispositif de filtration

Une fois à température ambiante, les bouteilles contenant les échantillons d'eau sont placées derrière la cuve d'extraction sur des élévateurs. Les bouchons et lignes PTFE servant à relier les échantillons aux cartouches sont rincés au MeOH avec une seringue de 20 mL en verre. A l'aide de l'adaptateur en téflon de la cuve d'extraction, les échantillons sont ensuite reliés aux cartouches par les tuyaux en téflon. Une fois le dispositif monté, la pompe est lancée et les échantillons passent au travers des cartouches. Les analytes d'intérêts seront alors adsorbés sur la phase stationnaire des cartouches.

Une fois la filtration terminée, les cartouches sont rincées avec 5 mL d'eau ultra-pure afin de retirer les sels retenus sur le sorbant et sont séchées pendant 30 minutes avec la pompe. L'intérieur de la cuve est ensuite nettoyé à l'acétone.

- Elution

L'élution se fait en deux fractions : une première correspondant à l'analyse GC-MS et une seconde à l'analyse LC-MS.

Pour la première fraction, des vials de 40 mL sont placés dans la cuve sous les cartouches. Et l'élution débute avec 5 mL d'hexane puis 5 mL de mix hexane : dichlorométhane (à 50%). La pompe est ensuite activée pendant 5 minutes afin de sécher les cartouches. Les vials sont ensuite sortis de la cuve, vortexés pendant environ 45 secondes puis passés à la centrifugeuse 10 minutes à 3500 rpm. Le surnageant est alors transféré dans des nouveaux vials LC. Pour la seconde fraction, de nouveaux vials de 40 mL sont placés dans la cuve sous les cartouches. Ici, l'élution s'effectue avec 5 mL d'EtOAc puis 5 mL de MeOH.

- Evaporation

Une fois les échantillons à température ambiante, les vials GC sont placés dans la cuve et le dispositif d'évaporation relié à une source de diazote est placé sur le bloc supérieur de la cuve. Une fois la vanne de diazote ouverte, l'évaporation a lieu.

Dès que les échantillons sont évaporés à hauteur de 1 mL, ils sont transférés à l'aide d'une pipette pasteur dans des micro-vials GC ambrés. Les vials sont rincés à l'aide de quelques gouttes de mix hexane/ dichlorométhane et transférés également dans les micro-vials. Une fois le dispositif adapté au micro-vials est installé dans la cuve, l'évaporation se poursuit jusqu'à 50-100 µL. Le dispositif d'évaporation pour la fraction LC-MS est le même que celui de la fraction GC à la différence que l'évaporation se fait à sec. Les vials sont alors récupérés, rincés à l'aide d'une pipette pasteur avec 0,5 mL de MeOH laquelle est ensuite transférée dans des microvials LC. L'opération est répétée 2 fois afin d'obtenir un micro-vials LC contenant 1 mL d'échantillon.

Ensuite, dans chaque micro-vials, 10 µL de standard interne est ajouté.

Annexe VII : Analyses LC-MS et GC-MS

Chromatographie en phase liquide – Spectrométrie de masse (LC-MS) :

Les échantillons sont analysés en LC-MS pour l'analyse des BPs. La LC-MS est composée de 2 parties : un système de chromatographie liquide à ultra haute performance : UHPLC (1290 Infinity II LC System, Agilent) qui est reliée à un spectromètre de masse à temps de vol : Q-TOF (Agilent 6530 Q-TOF LC/MS). Le système UHPLC permet de séparer les différents analytes d'un échantillon grâce à une phase mobile (MeOH, eau milli-Q) et une phase stationnaire (colonne chromatographique phase inverse Agilent Zorbax Eclipse 100 mm x 2.1 mm, 1,8 µm). La phase mobile à laquelle est injectée l'échantillon à analyser va traverser la colonne. Les analytes vont dans un premier temps être retenus dans la colonne puis être élués sélectivement avec l'augmentation de la proportion de MeOH dans la phase mobile.

Une fois hors de la colonne, les analytes vont alors pouvoir passer dans le spectromètre de masse. Ils seront alors nébulisés, désolvatés et ionisés au sein de l'interface electrospray (ESI). Les particules vont ensuite être dirigées au travers d'un quadripôle qui va agir en tant que filtre et laisser passer les ions dont la masse et la charge ont été choisies. Ces ions sélectionnés vont alors être conduits dans la cellule de collision pour entrer en collision avec un gaz inerte qui va les « fragmenter ». Le faisceau d'ions obtenu va être aplati au travers du slicer puis être envoyé dans la colonne TOF grâce au pulser. Les ions situés en haut de la colonne TOF vont être réfléchis puis envoyés vers le détecteur.

Chromatographie en phase gazeuse – Spectrométrie de masse (GC-MS) :

Les OPEs, PAEs et OCs des échantillons vont être également être analysés en GC-MS (7820A-5977E, Agilent Technology). Ici, les analytes d'intérêts contenus dans l'échantillon vont être séparés à l'état gazeux selon leurs propriétés et leurs interactions avec la phase stationnaire dans la colonne du GC. La colonne utilisée est une colonne à capillaire (Agilent Technologies : 5% Phényl méthyl Siloxane de 30 m de longueur, 0,25 mm de diamètre interne et 0,25 µm d'épaisseur de film de phase stationnaire), et le gaz porteur est de l'hélium à 99,999% de pureté.

Une fois l'échantillon injecté dans la colonne, il va être volatilisé et les petites molécules qui possède des stades de volatilisation bas vont traverser la colonne plus rapidement que les plus grosses molécules (EAG Laboratories). De même que pour la LC-MS, une fois que les analytes quittent au fur et à mesure la colonne, ils vont rejoindre le spectromètre de masse où ils vont être ionisés, détectés et analysés.

Annexe VIII : Préparation et analyses des MP au MEB

- Préparation des échantillons de MP

Après que le sédiment de la carotte PLAST ait été centrifugé et l'eau surnageante récupérée pour les analyses d'additifs organiques, les culots ont été tamisés à 200 µm. La fraction restante sur le tamis a été recueillie, transférée dans un falcon de 50 mL auquel environ 50 mL d'eau Milli-Q concentrée en NaCl (300 g.L⁻¹) a été ajouté. Après avoir mélangé le tout, les particules de plastiques moins denses ont été récupérées à la surface du falcon, puis rincées abondamment à l'eau sur le tamis afin de retirer les sels présents sur ces particules. Ici, la séparation densimétrique permet de n'échantillonner que les MP présents dans les culots.

Les MP sont ensuite transférés dans un flacon de 40 mL en verre ambré prépesé, ils sont conservés à -20 °C, lyophilisés puis pesés afin d'obtenir leur masse sèche.

- Analyses des MP par MEB

Après avoir lavé les différents supports et le portoir du MEB à l'acétone, un scotch carbone est collé sur le support. Celui-ci est ensuite trempé dans l'échantillon à analyser puis il est passé sous de l'air comprimé afin de ne garder que les particules bien fixées.

Le support avec l'échantillon est ensuite fixé sur le portoir du MEB et la hauteur de l'ensemble est ajustée à l'aide d'une jauge de hauteur, pour que l'écart entre l'échantillon et la jauge soit de 1 à 2 mm.

Une fois les réglages effectués, le support contenant l'échantillon à analyser est placé dans la cellule de mesure du MEB. Après que le vide dans le MEB ait été réalisé (bouton EVAC/AIR), le faisceau d'électrons peut être lancé sur l'échantillon et l'observation peut commencer à l'aide du logiciel Hitachi TM3030Plus.

Annexe IX : Mesures de la diversité fonctionnelle des bactéries

Afin d'étudier la microbiologie fonctionnelle des bactéries présentes dans le sédiment, 50 mL de sédiments frais ont été prélevés puis mélangés à environ 40 mL d'EMS surnageante stérilisée dans un falcon de 50 mL. Ce dernier, une fois rempli, a été homogénéisé, vortexé, passé au bain ultrason pendant 15 minutes puis centrifugé 4 minutes à 3000 rpm. Ces différentes étapes permettent de détacher les bactéries présentes dans le sédiment vers l'eau surnageante. L'eau surnageante a été récupérée puis à l'aide d'une multipipette, 150 µL d'eau a été prélevée et transférée dans chacun des puits de la microplaque Biolog EcoPlate™. L'opération a été réalisée pour les sédiments des carottes PLAST et PF à chaque horizon (0 à 1 cm, 1 à 3 cm, 6 à 8 cm). Pour chacun un duplicat est fait.

Comme chacun des horizons possède des conditions oxygènes différentes, les microplaques associées à chaque horizon ne sont pas conservées de la même manière. En effet, celles du premier horizon sont conservées à l'air libre (20% d'O₂), celles du deuxième horizon dans une chambre anaérobie à 5% d'O₂ et celles du dernier horizon dans une chambre anaérobie à 0% d'O₂ toutes à 20 °C. Les microplaques sont incubées pendant les 16 jours. Après homogénéisation des microplaques pendant 10 secondes, des mesures de AWCD sont réalisées par le lecteur de microplaques multimode Spark® de TECAN toutes les 24 heures. Cela permet de mesurer la diversité fonctionnelle des bactéries par rapport à leur capacité à utiliser les 31 molécules de carbone présentes dans chaque puit de la microplaque.

Tableau : Sources de carbone de la microplaque Biolog EcoPlate™

A1 Water	A2 β-Methyl-D- Glucoside	A3 D-Galactonic Acid γ-Lactone	A4 L-Arginine	A5 Water	A6 β-Methyl-D- Glucoside	A7 D-Galactonic Acid γ-Lactone	A8 L-Arginine	A9 Water	A10 β-Methyl-D- Glucoside	A11 D-Galactonic Acid γ-Lactone	A12 L-Arginine
B1 Pyruvic Acid Methyl Ester	B2 D-Xylose	B3 D- Galacturonic Acid	B4 L-Asparagine	B5 Pyruvic Acid Methyl Ester	B6 D-Xylose	B7 D- Galacturonic Acid	B8 L-Asparagine	B9 Pyruvic Acid Methyl Ester	B10 D-Xylose	B11 D- Galacturonic Acid	B12 L-Asparagine
C1 Tween 40	C2 l-Erythritol	C3 2-Hydroxy Benzoic Acid	C4 L- Phenylalanine	C5 Tween 40	C6 l-Erythritol	C7 2-Hydroxy Benzoic Acid	C8 L- Phenylalanine	C9 Tween 40	C10 l-Erythritol	C11 2-Hydroxy Benzoic Acid	C12 L- Phenylalanine
D1 Tween 80	D2 D-Mannitol	D3 4-Hydroxy Benzoic Acid	D4 L- Serine	D5 Tween 80	D6 D-Mannitol	D7 4-Hydroxy Benzoic Acid	D8 L- Serine	D9 Tween 80	D10 D-Mannitol	D11 4-Hydroxy Benzoic Acid	D12 L- Serine
E1 α- Cyclodextrin	E2 N-Acetyl-D- Glucosamine	E3 γ-Amino Butyric Acid	E4 L-Threonine	E5 α- Cyclodextrin	E6 N-Acetyl-D- Glucosamine	E7 γ-Amino Butyric Acid	E8 L-Threonine	E9 α- Cyclodextrin	E10 N-Acetyl-D- Glucosamine	E11 γ-Amino Butyric Acid	E12 L-Threonine
F1 Glycogen	F2 D- Glucosaminic Acid	F3 Itaconic Acid	F4 Glycyl-L- Glutamic Acid	F5 Glycogen	F6 D- Glucosaminic Acid	F7 Itaconic Acid	F8 Glycyl-L- Glutamic Acid	F9 Glycogen	F10 D- Glucosaminic Acid	F11 Itaconic Acid	F12 Glycyl-L- Glutamic Acid
G1 D-Cellobiose	G2 Glucose-1- Phosphate	G3 α-Keto Butyric Acid	G4 Phenylethyl- amine	G5 D-Cellobiose	G6 Glucose-1- Phosphate	G7 α-Keto Butyric Acid	G8 Phenylethyl- amine	G9 D-Cellobiose	G10 Glucose-1- Phosphate	G11 α-Keto Butyric Acid	G12 Phenylethyl- amine
H1 α-D-Lactose	H2 D,L-α- Glycerol Phosphate	H3 D-Malic Acid	H4 Putrescine	H5 α-D-Lactose	H6 D,L-α- Glycerol Phosphate	H7 D-Malic Acid	H8 Putrescine	H9 α-D-Lactose	H10 D,L-α- Glycerol Phosphate	H11 D-Malic Acid	H12 Putrescine

4. RESULTATS DES ANALYSES SUR LES MATRICES ENVIRONNEMENTALES

4.1. Résultats des additifs dans le sédiment

Contrôle qualité des résultats de l'extraction - traitement des blancs et des surrogates

Les OPEs

Le D27-TBP et le D15-TDCP possèdent de bons rendements d'extraction (proche de 80 %) et indiquent que la méthode d'extraction choisie est acceptable pour les composés TPP, TnBP, TiBP ainsi que pour les TDCP, TPhP, EHDPP et TEHP (Tab. 10). Pour le D18-TCPP, le rendement d'extraction est légèrement inférieur à 70 %. Cependant, les OPEs halogènes ont du mal à ressortir dans le chromatogramme ce qui a déjà été remarqué sur les travaux antérieurs de Natascha Schmidt, Javier Castro-Jiménez (2019) avec des rendements d'extraction pour les TCPP de 57% et TCEP de 46%. Les résultats sont donc acceptables dans la mesure où il est rare d'obtenir des rendements d'extraction importants pour ce type de composés à l'état de trace. Les composés TPP, TiBP et TCPP sont retrouvés faibles concentrations dans les blancs et avec une très bonne répétabilité des masses (Tab. 11). Nos résultats ont donc un bon potentiel de détection et de quantification pour ces composés avec une L_Q et une L_D relativement faibles et inférieures à 12 ng. Concernant les composés TDCP, TPhP, EHDPP et TEHP, ils sont retrouvés dans des concentrations plus importantes dans les blancs (moyenne TDCP = 18,17 ng, moyenne TPhP = 15,12 ng, moyenne EHDPP = 21,54 ng et moyenne TEHP = 21,74 ng), accompagnés pour le TDCP et le TPhP d'une forte variabilité avec des coefficients de variations (CV) > 2 % (CV TDCP = 2,98 % et CV TPhP = 3,55 %). Pour ces contaminants organiques, la détection et la quantification vont être plus limitées avec en plus une correction importante des échantillons par les blancs. Cela peut rendre indétectables ces composés dans certaines matrices environnementales lorsque les échantillons sont peu concentrés et/ou avec un fort effet matriciel. Il est donc important de considérer d'éventuelles

contaminations de ces OPEs, même s'ils ne sont pas détectés dans les sites de prélèvement.

Tableau 10 : Rendements d'extraction (%) de la méthode avec trois étalons internes analogues et leurs écart-types associés

Etalon Interne Analogue	Moyenne (en %)	Ecart Type (n=136)
D27-TBP	80,70	6,69
D18-TCPP	69,44	5,42
D15-TDCP	78,46	12,62

Le tableau 10 illustre les résultats de rendement de l'extraction pour chaque échantillon sur trois étalons internes analogues.

Tableau 11 : Moyennes, Ecart Type, Limites de détection (LD) et de quantification (LQ) de la méthode obtenue avec les blancs pour les différents OPEs

Composants	Moyenne (ng)	Ecart Type (n=34)	LD	LQ	CV (%)
TPP	2,17	0,09	2,43	3,02	3,91
TiBP	9,99	0,04	10,10	10,37	0,39
TnBP	13,64	0,10	13,95	14,66	0,74
TCEP	13,72	0,15	14,18	15,24	1,11
TCPP	10,43	0,14	10,84	11,81	1,32
TDCP	18,17	0,54	19,80	23,59	2,98
TPhP	15,12	0,54	16,73	20,49	3,55
EHDPP	21,54	0,34	22,56	24,94	1,58
TEHP	21,74	0,09	22,00	22,61	0,40

Les PAEs

Le tableau 12 reprend les résultats de rendement de l'extraction pour chaque échantillon sur trois étalons internes analogues. Le D4-DnBP possède un excellent

rendement d'extraction (100 %) et indique donc que la méthode d'extraction choisie est adaptée pour l'extraction des PAEs.

Tableau 12 : Rendement d'extraction (%) de la méthode avec un étalon interne analogue et son écart-type associé

Etalon Interne Analogue	Moyenne (en %)	Ecart Type (n=136)
D4-DnBP	102,81	11,82

Les composés DMP et DEP sont retrouvés dans d'assez faibles quantités dans les blancs avec une très bonne répétabilité des masses (Tab. 13). Nous avons obtenu un bon potentiel de détection et de quantification pour ces composés avec une L_Q et une L_D relativement faibles, inférieures à 4 ng. Concernant les composés DEHP, DnOP, BBzP, DiBP et DnBP, ils sont retrouvés dans des quantités plus importantes dans les blancs (moyenne DEHP = 18,31 ng, moyenne DnOP = 10,31 ng, moyenne BBzP = 9,43 ng, moyenne DiBP = 8,44 ng et moyenne DnBP = 7,84), accompagnés pour le BBzP et le DEHP d'une très faible variabilité avec des coefficients de variations (CV) < 2 % (CV BBzP = 1,31 % et CV DEHP = 1,48 %). Pour ces contaminants organiques, la détection et la quantification vont être plus limitées avec en plus une correction importante des échantillons par les blancs. Cela peut rendre ces composés indétectables dans certaines matrices environnementales lorsque les échantillons sont peu concentrés et/ou avec un fort effet matriciel. Il est donc important de considérer d'éventuelles contaminations de ces PAEs, même s'ils ne sont pas détectés dans les sites de prélèvement.

Tableau 13 : Moyennes, Ecart Type, Limites de détection (LD) et de quantification (LQ) de la méthode obtenue avec les blancs pour les différents PAEs

Composants	Moyenne (ng)	Ecart Type (n=34)	LD	LQ	CV (%)
DMP	0,09	0,16	0,17	0,35	28,13
DEP	1,80	0,21	2,43	3,89	11,61
DiBP	8,44	0,64	10,37	14,87	7,63
DnBP	7,84	0,34	8,87	11,27	4,38
BBzP	9,43	0,14	9,85	10,83	1,31
DEHP	18,31	12,82	56,77	146,50	1,48
DnOP	10,31	1,10	13,62	21,35	10,71

Traitement des résultats des échantillons environnementaux

Dans cette étude, tous les résultats d'échantillons environnementaux ont été traités de la même manière. Les résultats bruts ont été repris par les rendements d'extraction puis la valeur des blancs a été déduite et enfin, convertis dans l'unité de quantification qu'il convient.

Les résultats présentés ci-dessous proviennent de l'analyse du sédiment de la Rade de Marseille pour 2 familles de contaminants : les OPEs et les PAEs.

LA RADE NORD (COTE)

Résultats des OPEs

La concentration moyenne en OPEs obtenue dans le sédiment de la rade nord cote de Marseille au cours de l'année 2021-2022 est de $11,52 \pm 5,71$ ng/g (Figure 17 et Tab. 14). La valeur la plus basse est de $5,40 \pm 6,62$ ng/g observée en novembre 2021 et la valeur la plus haute est de $20,74 \pm 10,71$ ng/g observée en février 2022.

Les OPEs majoritaires sur ce site sont le TCPP et le TPhP avec des concentrations moyennes annuelles respectives de $7,50 \pm 3,18$ ng/g et de $2,81 \pm 3,38$ ng/g. Seul 4 des 9 OPEs du panel ont été retrouvés sur ce site. Les 2 autres OPEs représentés sont le TnBP et le TCEP.

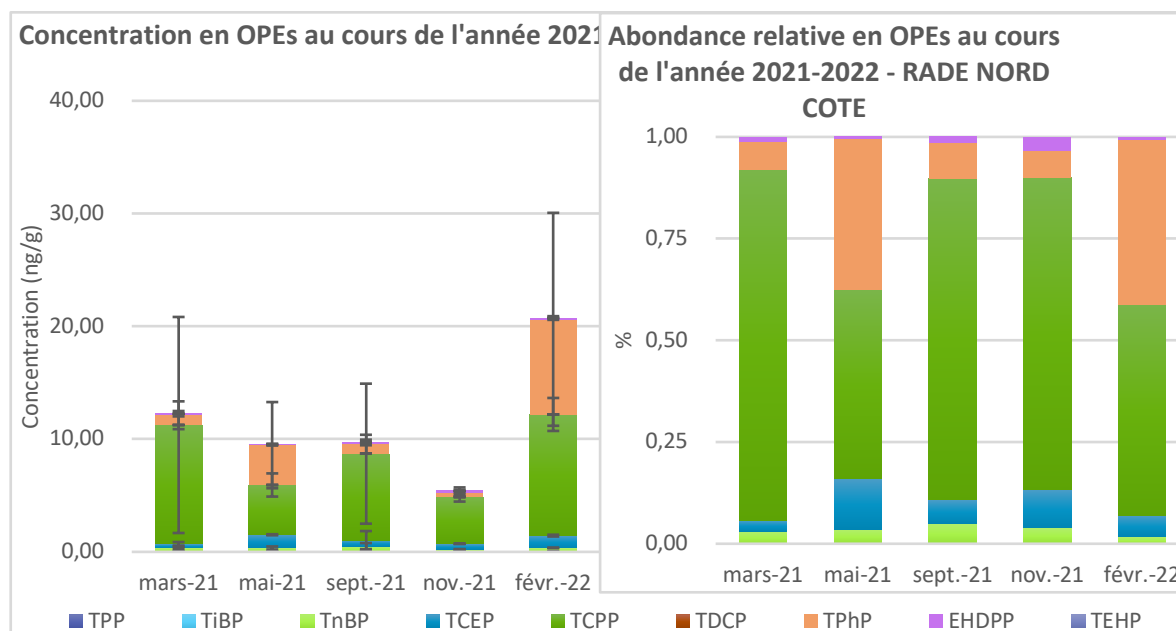


Figure 17 : Concentration et abondance relative en OPEs au point RADE NORD COTE au cours de l'année 2021-2022

Tableau 14 : Concentrations en OPEs au point RADE NORD COTE au cours de l'année 2021-2022

En ng/g	TPP	TiBP	TnBP	TCEP	TCPP	TDCP	TPhP	EHDPP	TEHP	ΣOPEs
mars 2021	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,37 ± 0,10	0,34 ± 0,16	10,54 ± 9,58	0,00 ± 0,00	0,86 ± 1,23	0,14 ± 0,24	0,00 ± 0,00	12,25 ± 10,52
mai 2021	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,34 ± 0,14	1,17 ± 0,05	4,41 ± 1,03	0,00 ± 0,00	3,53 ± 3,82	0,05 ± 0,08	0,00 ± 0,00	9,51 ± 4,62
septembre 2021	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,48 ± 0,30	0,56 ± 0,80	7,66 ± 6,21	0,00 ± 0,00	0,85 ± 0,82	0,14 ± 0,25	0,00 ± 0,00	9,70 ± 6,83
novembre 2021	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,21 ± 0,03	0,50 ± 0,02	4,15 ± 0,40	0,00 ± 0,00	0,36 ± 0,28	0,18 ± 0,31	0,00 ± 0,00	5,40 ± 6,62
février 2022	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,35 ± 0,03	1,09 ± 0,08	10,75 ± 1,46	0,00 ± 0,00	8,44 ± 9,44	0,11 ± 0,16	0,00 ± 0,00	20,74 ± 10,71

Résultats des PAEs

La concentration moyenne en PAEs obtenue dans le sédiment de la rade nord cote de Marseille au cours de l'année 2021-2022 est de $49,24 \pm 7,40$ ng/g (Figure 18 et Tab. 15). La valeur la plus basse est de $42,13 \pm 8,05$ ng/g observée en mai 2021 et la valeur la plus haute est de $60,73 \pm 9,00$ ng/g observée en février 2022.

Les PAEs majoritaires sur ce site sont le DEHP et le DnBP avec des concentrations moyennes annuelles respectives de $30,04 \pm 6,45$ ng/g et de $7,06 \pm 3,27$ ng/g. Tous les PAEs du panel ont été retrouvés sur ce site.

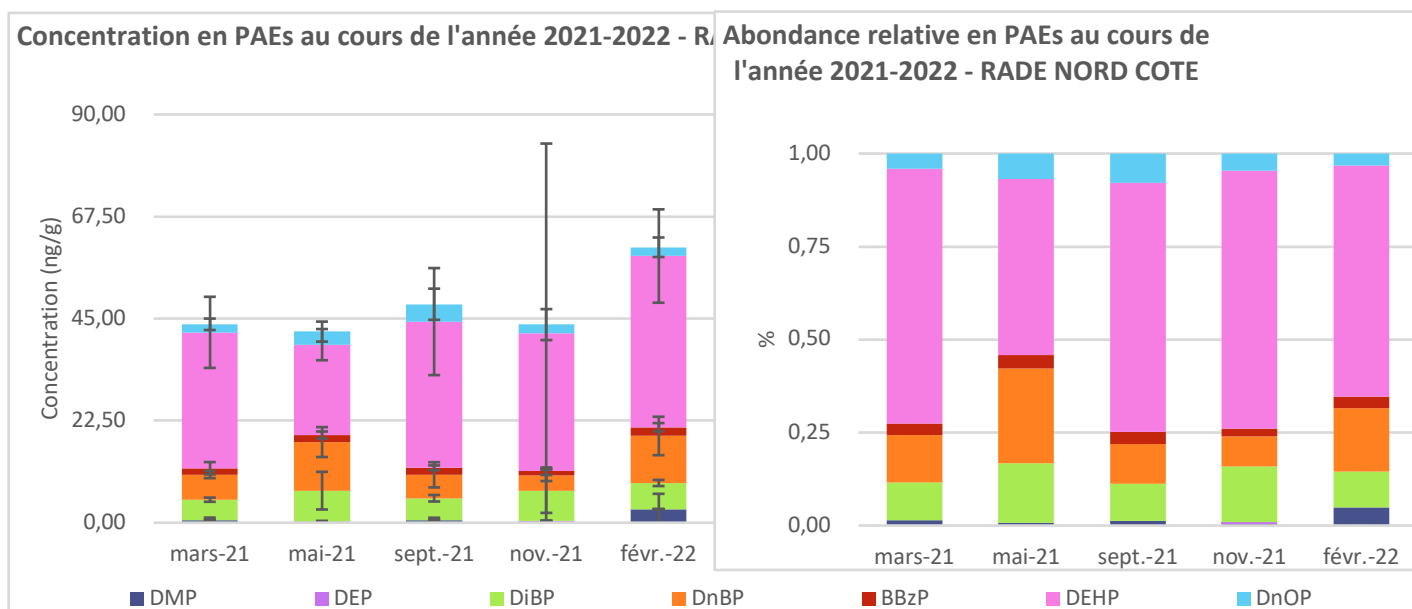


Figure 18 : Concentration et abondance relative en PAEs au point RADE NORD COTE au cours de l'année 2021-2022

Tableau 15 : Concentrations en PAEs au point RADE NORD COTE au cours de l'année 2021-2022

En ng/g	DMP	DEP	DiBP	DnBP	BBzP	DEHP	DnOP	ΣPAEs
mars 2021	$0,61 \pm 0,52$	$0,00 \pm 0,00$	$4,47 \pm 0,46$	$5,55 \pm 0,80$	$1,39 \pm 1,36$	$29,95 \pm 7,84$	$1,78 \pm 1,26$	$43,74 \pm 10,00$
mai 2021	$0,28 \pm 0,13$	$0,00 \pm 0,00$	$6,79 \pm 4,15$	$10,71 \pm 3,30$	$1,56 \pm 0,77$	$19,92 \pm 3,44$	$2,88 \pm 2,21$	$42,13 \pm 8,05$
septembre 2021	$0,60 \pm 0,50$	$0,00 \pm 0,00$	$4,80 \pm 0,72$	$5,16 \pm 2,78$	$1,54 \pm 0,53$	$32,23 \pm 11,80$	$3,82 \pm 3,44$	$48,16 \pm 15,30$
novembre 2021	$0,25 \pm 0,20$	$0,11 \pm 0,10$	$6,61 \pm 4,81$	$3,51 \pm 1,29$	$0,87 \pm 0,84$	$30,35 \pm 41,88$	$1,97 \pm 3,42$	$51,47 \pm 21,34$
février 2022	$3,01 \pm 3,37$	$0,00 \pm 0,00$	$5,75 \pm 0,67$	$10,37 \pm 4,24$	$1,92 \pm 0,92$	$37,73 \pm 10,29$	$1,94 \pm 2,15$	$60,73 \pm 9,00$

Comparaison des OPEs et PAEs

La concentration moyenne en contaminants organiques (OPEs + PAEs) obtenue dans le sédiment de la rade nord cote de Marseille au cours de l'année 2021-2022 est de

61,83 ± 11,61 ng/g (Figure 19 et Tab. 16). La valeur la plus basse est de 51,64 ± 10,85 ng/g observée en mai 2021 et la valeur la plus haute est de 81,47 ± 14,22 ng/g observée en février 2022.

Les concentrations moyennes annuelles des PAEs sont 4,27 fois plus concentrées que celles des OPEs sur ce site.

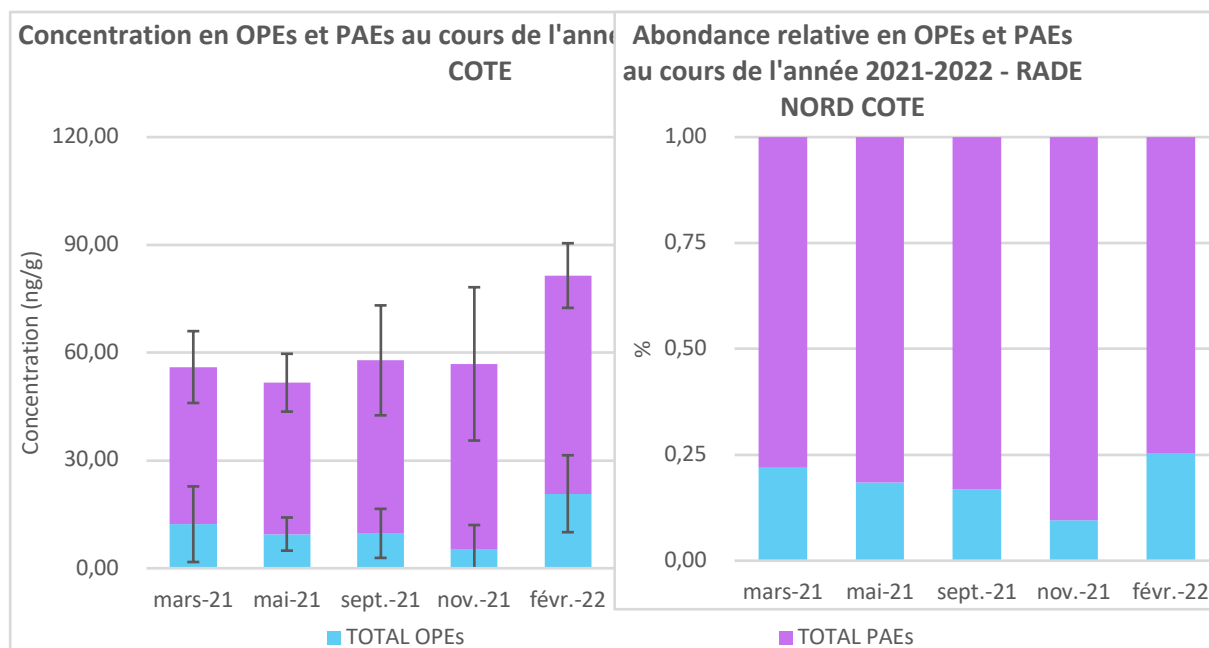


Figure 19 : Concentration et abondance relative en OPEs et PAEs au point RADE NORD COTE au cours de l'année 2021-2022

Tableau 16 : Concentrations en contaminants organiques au point RADE NORD COTE au cours de l'année 2021-2022

En ng/g	ΣOPEs	ΣPAEs	ΣCONTAMINANTS
mars 2021	12,25 ± 10,52	43,74 ± 10,00	55,99 ± 20,11
mai 2021	9,51 ± 4,62	42,13 ± 8,05	51,64 ± 10,85
septembre 2021	9,70 ± 6,83	48,16 ± 15,30	57,86 ± 21,23
novembre 2021	5,40 ± 6,62	51,47 ± 21,34	62,18 ± 22,99
février 2022	20,74 ± 10,71	60,73 ± 9,00	81,47 ± 14,22

LA RADDE NORD (LARGE)

Résultats des OPEs

La concentration moyenne en OPEs obtenue dans le sédiment de la rade nord large de Marseille au cours de l'année 2021-2022 est de $3,82 \pm 2,40$ ng/g (Figure 20 et tableau 17). La valeur la plus basse est de $1,61 \pm 0,38$ ng/g observée en mars 2021 et la valeur la plus haute est de $7,69 \pm 5,94$ ng/g observée en février septembre 2021. Les OPEs majoritaires sur ce site sont le TCPP et le TCEP avec des concentrations moyennes annuelles respectives de $2,77 \pm 2,34$ ng/g et de $0,51 \pm 0,26$ ng/g. 7 des 9 OPEs du panel ont été retrouvés sur ce site. Les 5 autres quantifiés sont le TPP, le TiBP, le TnBP, le TPhP et l'EHDPP.

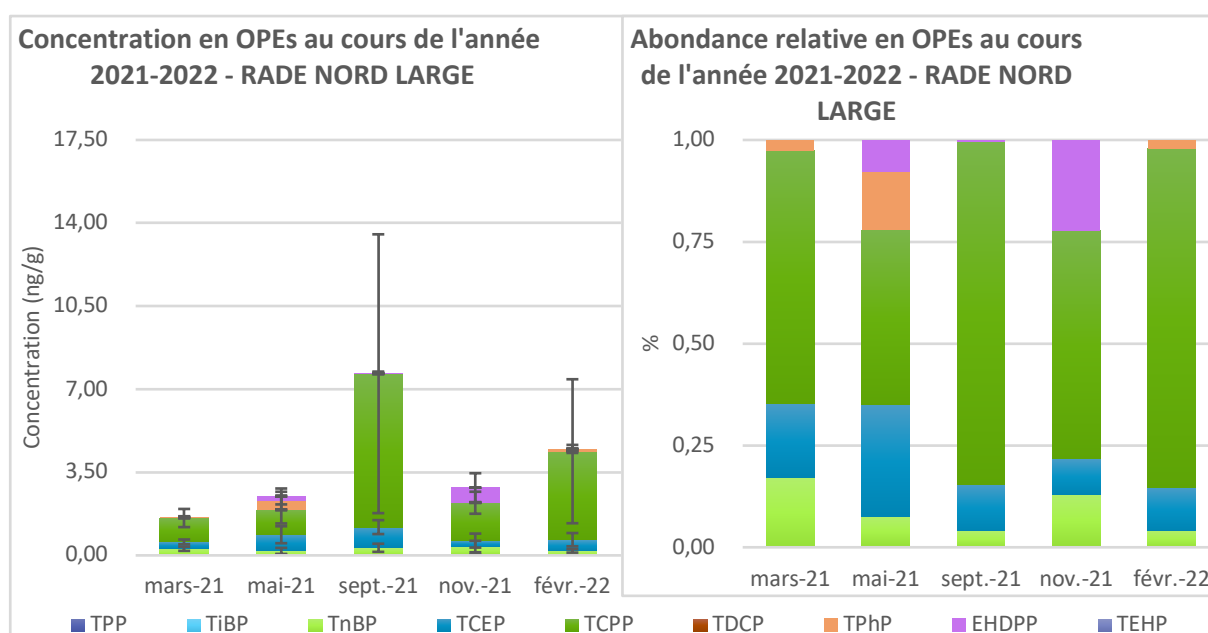


Figure 20 : Concentration et abondance relative en OPEs au point RADE NORD LARGE au cours de l'année 2021-2022

Tableau 17 : Concentrations en OPEs au point RADE NORD LARGE au cours de l'année 2021-2022

En ng/g	TPP	TiBP	TnBP	TCEP	TCPP	TDCP	TPhP	EHDPP	TEHP	Σ OPEs
mars 2021	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,28 ± 0,09	0,29 ± 0,10	1,01 ± 0,38	0,00 ± 0,00	0,04 ± 0,04	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	1,61 ± 0,38
mai 2021	0,01 ± 0,02	0,00 ± 0,00	0,18 ± 0,13	0,68 ± 0,36	1,07 ± 0,59	0,00 ± 0,00	0,35 ± 0,39	0,19 ± 0,34	0,00 ± 0,00	2,48 ± 0,90
septembre 2021	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,32 ± 0,17	0,87 ± 0,29	6,46 ± 5,87	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,03 ± 0,06	0,00 ± 0,00	7,69 ± 5,94
novembre 2021	0,00 ± 0,00	0,01 ± 0,03	0,36 ± 0,24	0,25 ± 0,29	1,59 ± 0,46	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,64 ± 0,61	0,00 ± 0,00	2,85 ± 0,80
février 2022	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,19 ± 0,07	0,47 ± 0,28	3,73 ± 3,03	0,00 ± 0,00	0,10 ± 0,17	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	4,48 ± 3,38

Résultats des PAEs

La concentration moyenne en PAEs obtenue dans le sédiment de la rade nord large de Marseille au cours de l'année 2021-2022 est de $17,57 \pm 9,08$ ng/g (Figure 21 et tableau 18). La valeur la plus basse est de $13,16 \pm 6,32$ ng/g observée en février 2022 et la valeur la plus haute est de $33,20 \pm 13,13$ ng/g observée en septembre 2021.

Les PAEs majoritaires sur ce site sont le DEHP et le DiBP avec des concentrations moyennes annuelles respectives de $11,70 \pm 6,65$ ng/g et de $2,32 \pm 1,47$ ng/g. Tous les PAEs du panel ont été retrouvés sur ce site.

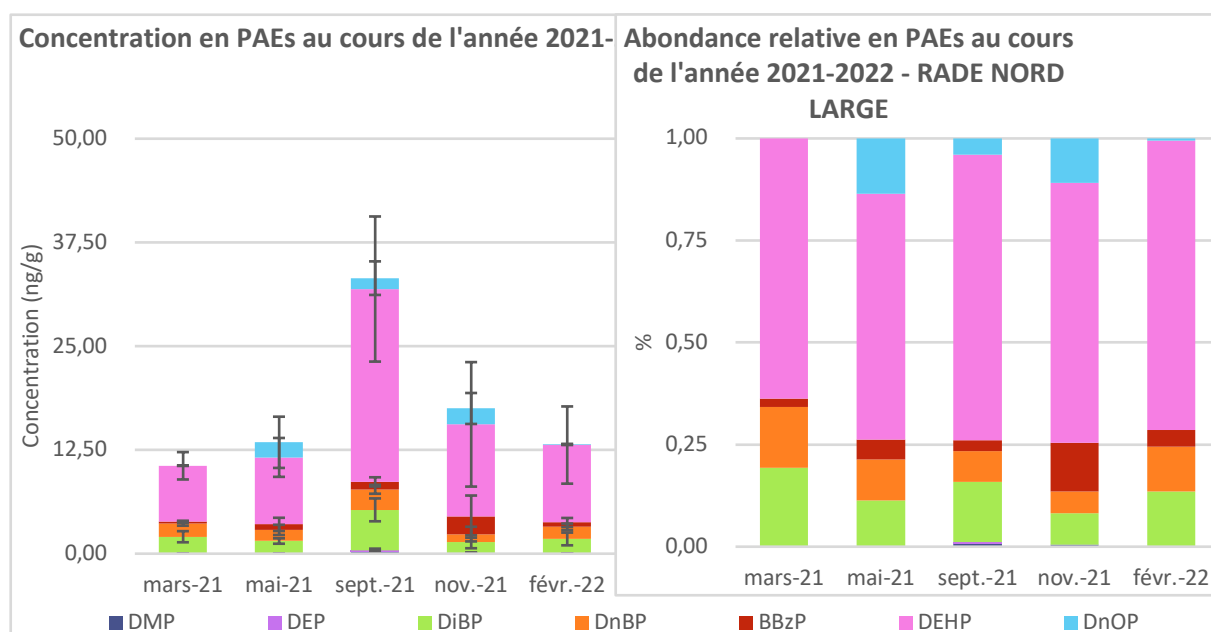


Figure 21 : Concentration et abondance relative en PAEs au point RADE NORD LARGE au cours de l'année 2021-2022

Tableau 18 : Concentrations en PAEs au point RADE NORD LARGE au cours de l'année 2021-2022

En ng/g	DMP	DEP	DiBP	DnBP	BBzP	DEHP	DnOP	ΣPAEs
mars 2021	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	2,04 ± 0,67	1,59 ± 0,26	0,21 ± 0,13	6,75 ± 1,65	0,00 ± 0,00	10,59 ± 2,64
mai 2021	0,01 ± 0,01	0,00 ± 0,00	1,52 ± 0,33	1,34 ± 0,62	0,66 ± 0,80	8,07 ± 2,34	1,82 ± 3,09	13,42 ± 4,07
septembre 2021	0,24 ± 0,17	0,13 ± 0,23	4,91 ± 1,38	2,48 ± 0,54	0,89 ± 0,55	23,24 ± 8,74	1,31 ± 2,02	33,20 ± 13,13
novembre 2021	0,08 ± 0,03	0,00 ± 0,00	1,35 ± 0,78	0,93 ± 0,88	2,10 ± 2,54	11,12 ± 7,50	1,91 ± 1,87	17,50 ± 9,85

février 2022	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	1,78 ± 0,77	1,45 ± 0,40	0,53 ± 0,54	9,33 ± 4,65	0,07 ± 0,07	13,16 ± 6,32
--------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	--------------

Comparaison des OPEs et PAEs

La concentration moyenne en contaminants organiques (OPEs + PAEs) obtenue dans le sédiment de la rade nord large de Marseille au cours de l'année 2021-2022 est de 21,40 ± 11,29 ng/g (Figure 22 et tableau 19). La concentration la plus basse est de 12,20 ± 3,01 ng/g observée en mars 2021 et la plus haute est de 40,88 ± 11,49 ng/g observée en septembre 2021.

Les concentrations moyennes annuelles des PAEs sont 4,6 fois plus concentrées que celles des OPEs sur ce site.

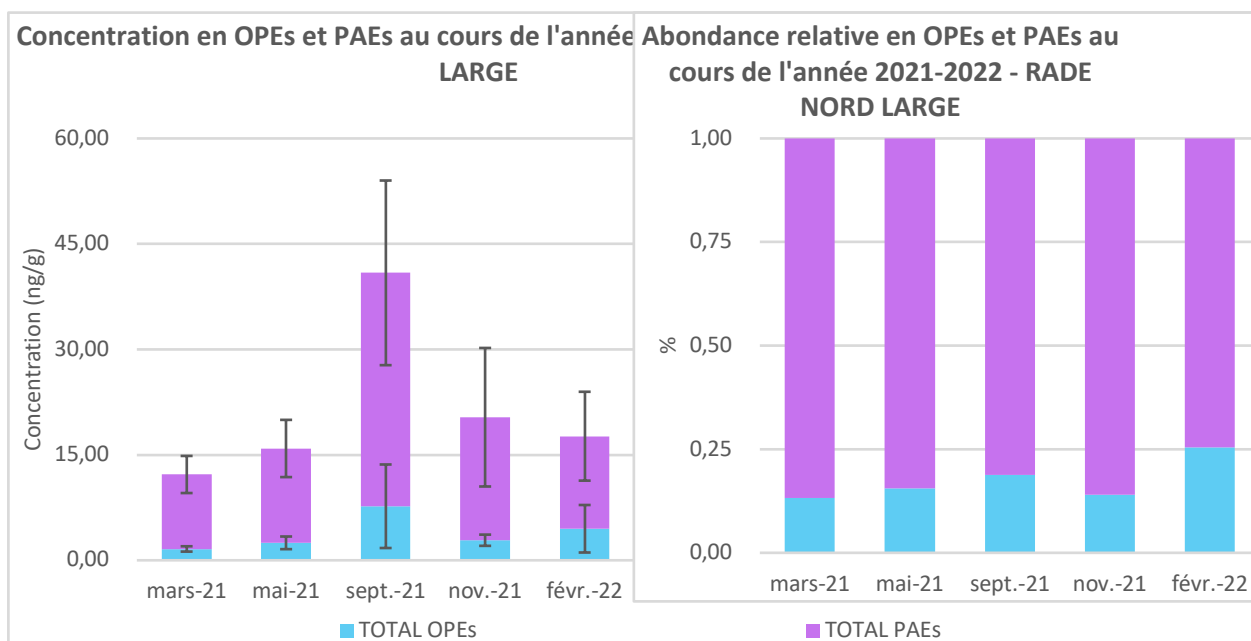


Figure 22 : Concentration et abondance relative en OPEs et PAEs au point RADE NORD LARGE au cours de l'année 2021-2022

Tableau 19 : Concentrations en contaminants organiques au point RADE NORD LARGE au cours de l'année 2021-2022

En ng/g	Σ OPEs	Σ PAEs	Σ CONTAMINANTS
mars 2021	1,61 ± 0,38	10,59 ± 2,64	12,20 ± 3,01

mai 2021	2,48 ± 0,90	13,42 ± 4,07	15,90 ± 4,42
septembre 2021	7,69 ± 5,94	33,20 ± 13,13	40,88 ± 11,49
novembre 2021	2,85 ± 0,80	17,50 ± 9,85	20,35 ± 9,72
février 2022	4,48 ± 3,38	13,16 ± 6,32	17,65 ± 8,62

LA RADE SUD (COTE)

Résultats des OPEs

La concentration moyenne en OPEs obtenue dans le sédiment de la rade sud cote de Marseille au cours de l'année 2021-2022 est de $3,92 \pm 3,26$ ng/g (Figure 23 et tableau 20). La concentration la plus basse est de $0,89 \pm 0,92$ ng/g observée en mai 2021 et la valeur la plus haute est de $9,30 \pm 3,03$ ng/g observée en mars 2021.

Les OPEs majoritaires sur ce site sont le TCPP et le TCEP avec des concentrations moyennes annuelles respectives de $1,15 \pm 0,80$ ng/g et de $1,01 \pm 1,38$ ng/g. Sept des neufs OPEs du panel étudié ont été retrouvés sur ce site. Les cinq autres quantifiés sont le TnBP, le TDCP, le TPhP, l'EHDPP et le TEHP.

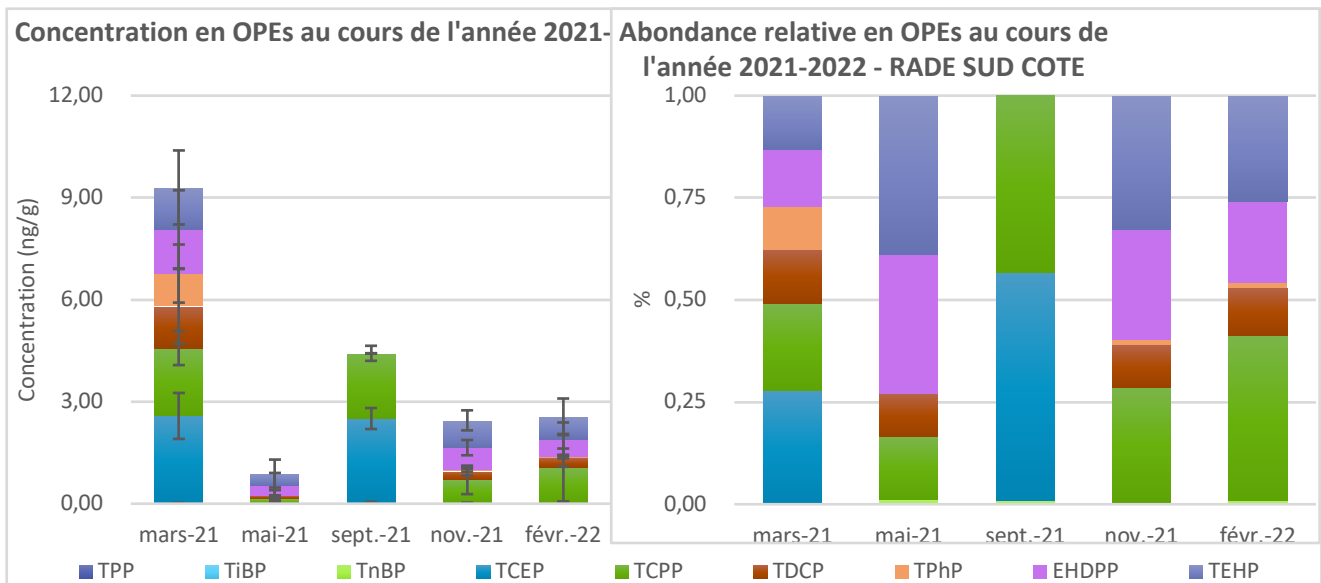


Figure 23 : Concentration et abondance relative en OPEs au point RADE SUD COTE au cours de l'année 2021-2022

Tableau 20 : Concentrations en OPEs au point RADE SUD COTE au cours de l'année 2021-2022

En ng/g	TPP	TiBP	TnBP	TCEP	TCPP	TDCP	TPhP	EHDPP	TEHP	ΣOPEs
mars 2021	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,02 ± 0,01	2,56 ± 0,68	2,00 ± 0,50	1,23 ± 1,09	0,96 ± 0,85	1,30 ± 1,15	1,23 ± 1,09	9,30 ± 3,03
mai 2021	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,01 ± 0,01	0,00 ± 0,00	0,14 ± 0,03	0,09 ± 0,16	0,00 ± 0,00	0,30 ± 0,36	0,35 ± 0,41	0,89 ± 0,92
septembre 2021	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,04 ± 0,02	2,47 ± 0,31	1,92 ± 0,22	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	4,42 ± 0,55
novembre 2021	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,01 ± 0,02	0,00 ± 0,00	0,69 ± 0,42	0,25 ± 0,13	0,03 ± 0,04	0,67 ± 0,22	0,80 ± 0,30	2,45 ± 0,27
février 2022	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,02 ± 0,04	0,00 ± 0,00	1,03 ± 0,99	0,30 ± 0,27	0,03 ± 0,05	0,51 ± 0,49	0,66 ± 0,54	2,55 ± 1,95

Résultats des PAEs

La concentration moyenne en PAEs obtenue dans le sédiment de la rade sud cote de Marseille au cours de l'année 2021-2022 est de $3,44 \pm 3,76$ ng/g (Figure 24 et tableau 21). La valeur la plus basse est de $0,00 \pm 0,00$ ng/g observée en septembre 2021 et la valeur la plus haute est de $8,75 \pm 4,86$ ng/g observée en février 2022.

Les PAEs majoritaires sur ce site sont le DEHP et le DnBP avec des concentrations moyennes annuelles respectives de $1,65 \pm 1,71$ ng/g et de $0,50 \pm 1,00$ ng/g. Tous les PAEs du panel ont été retrouvés sur ce site.

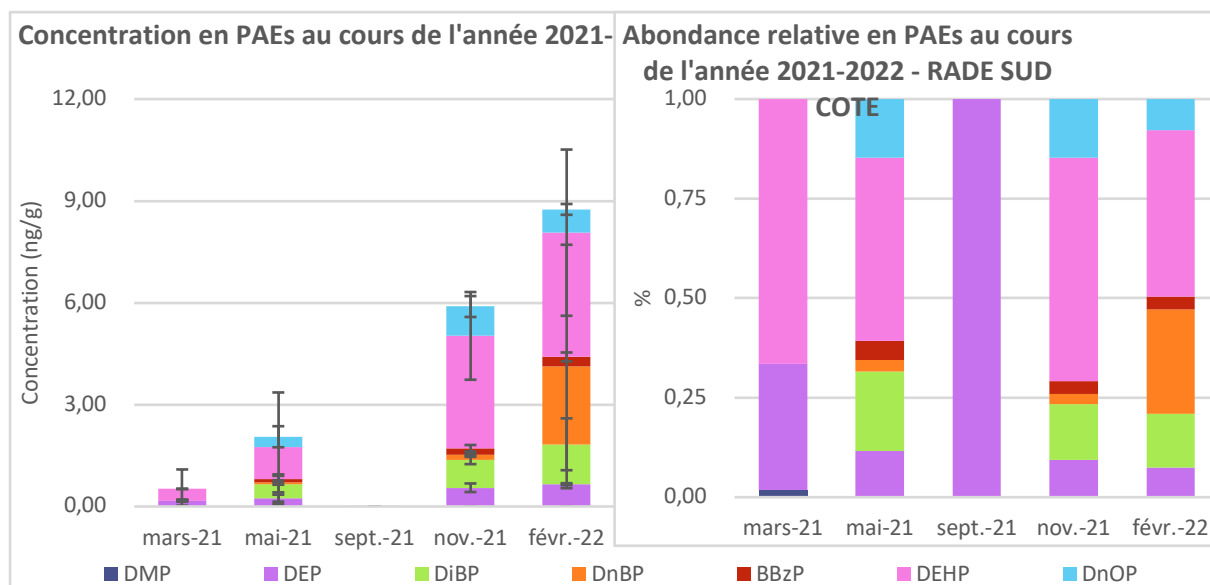


Figure 24 : Concentration et abondance relative en PAEs au point RADE SUD COTE au cours de l'année 2021-2022

Tableau 21 : Concentrations en PAEs au point REDE SUD COTE au cours de l'année 2021-2022

En ng/g	DMP	DEP	DiBP	DnBP	BBzP	DEHP	DnOP	ΣPAEs
mars 2021	0,01 ± 0,02	0,16 ± 0,03	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,34 ± 0,57	0,00 ± 0,00	0,52 ± 0,61
mai 2021	0,00 ± 0,00	0,24 ± 0,18	0,41 ± 0,30	0,06 ± 0,07	0,10 ± 0,10	0,94 ± 1,61	0,30 ± 0,31	2,05 ± 2,38
septembre 2021	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
novembre 2021	0,00 ± 0,00	0,55 ± 0,13	0,83 ± 0,13	0,14 ± 0,06	0,19 ± 0,09	3,31 ± 1,29	0,86 ± 0,31	5,89 ± 1,92
février 2022	0,00 ± 0,00	0,66 ± 0,03	1,17 ± 0,76	2,29 ± 3,59	0,28 ± 0,13	3,66 ± 2,45	0,68 ± 0,16	8,75 ± 4,86

Comparaison des OPEs et PAEs

La concentration moyenne en contaminants organiques (OPEs + PAEs) obtenue dans le sédiment de la rade sud cote de Marseille au cours de l'année 2021-2022 est de $7,37 \pm 3,56$ ng/g (Figure 25 et tableau 22). La valeur la plus basse est de $2,94 \pm 3,29$ ng/g observée en mai 2021 et la valeur la plus haute est de $11,30 \pm 4,33$ ng/g observée en février 2022.

Les concentrations moyennes annuelles des OPEs sont 1,14 fois plus concentrées que celles des PAEs sur ce site.

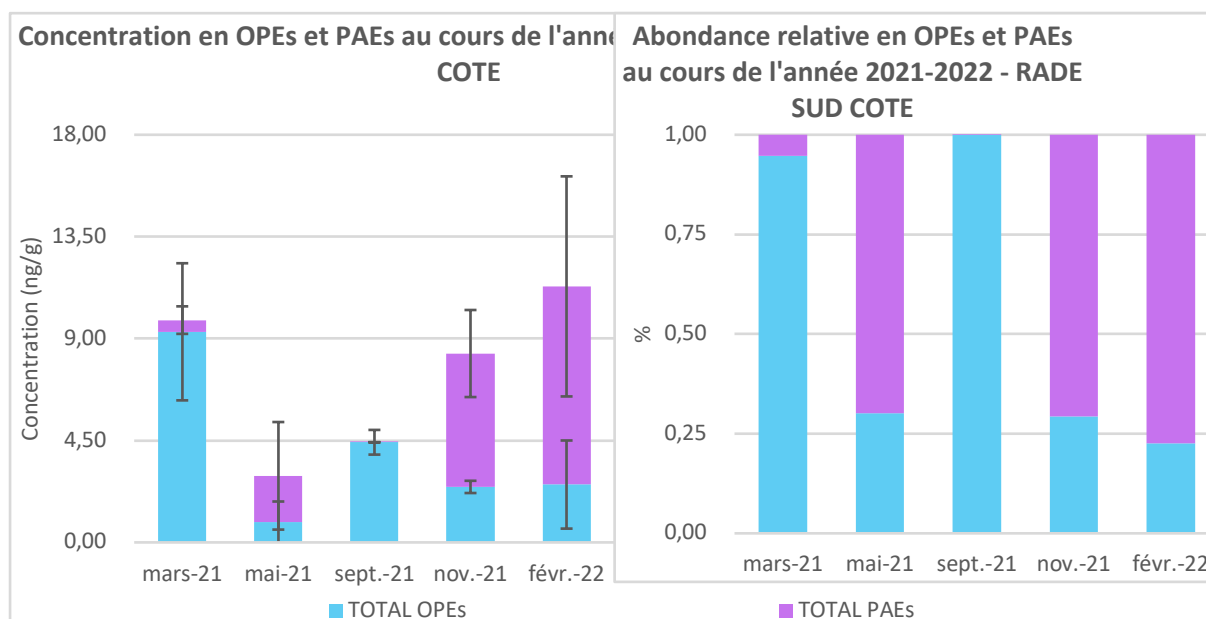


Figure 25 : Concentration et abondance relative en OPEs et PAEs au point RADE SUD COTE au cours de l'année 2021-2022

Tableau 22 : Concentrations en contaminants organiques au point RADE SUD COTE au cours de l'année 2021-2022

En ng/g	Σ OPEs	Σ PAEs	Σ CONTAMINANTS
mars 2021	9,30 \pm 3,03	0,52 \pm 0,61	9,82 \pm 2,77
mai 2021	0,89 \pm 0,92	2,05 \pm 2,38	2,94 \pm 3,29
septembre 2021	4,42 \pm 0,55	0,00 \pm 0,00	4,42 \pm 0,54
novembre 2021	2,45 \pm 0,27	5,89 \pm 1,92	8,34 \pm 2,15
février 2022	2,55 \pm 1,95	8,75 \pm 4,86	11,30 \pm 4,33

LA RADE SUD (LARGE)

Résultats des OPEs

La concentration moyenne en OPEs obtenue dans le sédiment de la rade sud large de Marseille au cours de l'année 2021-2022 est de 3,04 \pm 1,69 ng/g (Figure 26 et tableau 23). La valeur la plus basse est de 1,29 \pm 0,61 ng/g observée en septembre 2021 et la valeur la plus haute est de 5,58 \pm 2,71 ng/g observée en mars 2021.

Les OPEs majoritaires sur ce site sont le TCPP et le TEHP avec des concentrations moyennes annuelles respectives de 1,65 \pm 1,21 ng/g et de 0,42 \pm 0,37 ng/g. 7 des 9

OPEs du panel ont été retrouvés sur ce site. Les 5 autres quantifiés sont le TnBP, le TCEP, le TCDP, le TPhP et l'EHDPP.

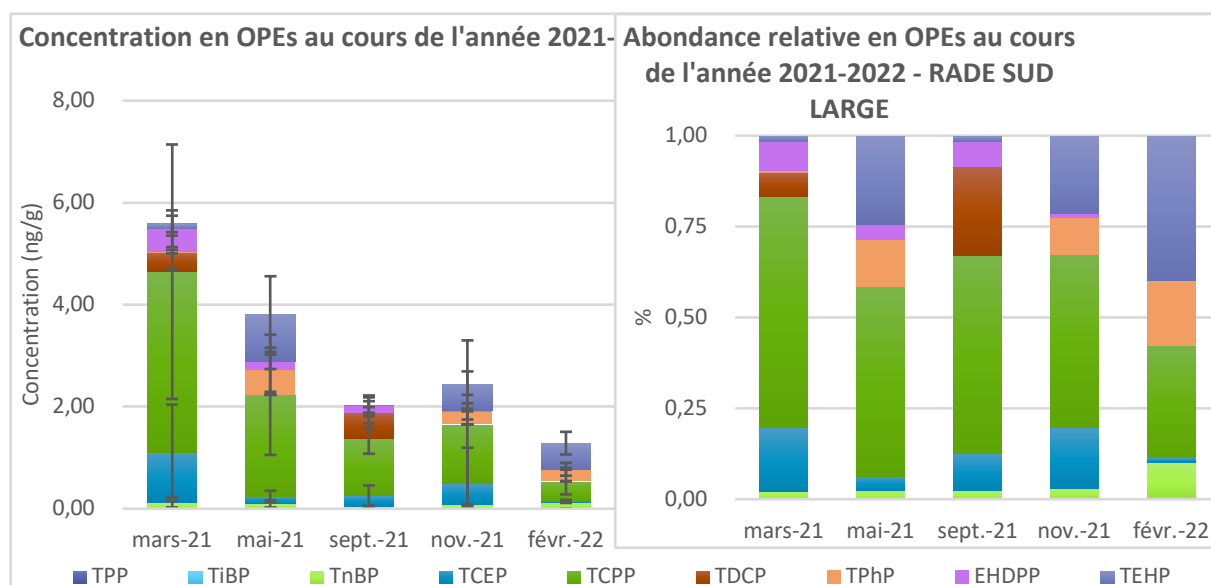


Figure 26 : Concentration et abondance relative en OPEs au point RADE SUD LARGE au cours de l'année 2021-2022

Tableau 23 : Concentrations en OPEs au point RADE SUD LARGE au cours de l'année 2021-2022

En ng/g	TPP	TiBP	TnBP	TCEP	TCPP	TDCP	TPhP	EHDPP	TEHP	ΣOPEs
mars 2021	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,12 ± 0,10	0,97 ± 0,95	3,55 ± 2,49	0,37 ± 0,33	0,02 ± 0,04	0,45 ± 0,36	0,09 ± 0,16	5,58 ± 2,71
	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,10 ± 0,07	0,14 ± 0,11	1,99 ± 1,18	0,00 ± 0,01	0,49 ± 0,43	0,16 ± 0,14	0,94 ± 0,74	3,82 ± 2,55
septembre 2021	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,05 ± 0,01	0,21 ± 0,20	1,12 ± 0,30	0,50 ± 0,31	0,00 ± 0,00	0,14 ± 0,20	0,03 ± 0,06	2,05 ± 0,34
	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,08 ± 0,01	0,41 ± 0,71	1,17 ± 1,65	0,00 ± 0,00	0,25 ± 0,16	0,03 ± 0,03	0,53 ± 0,23	2,46 ± 1,37
février 2022	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,13 ± 0,01	0,02 ± 0,03	0,40 ± 0,26	0,00 ± 0,00	0,23 ± 0,13	0,00 ± 0,01	0,51 ± 0,22	1,29 ± 0,61

Résultats des PAEs

La concentration moyenne en PAEs obtenue dans le sédiment de la rade sud large de Marseille au cours de l'année 2021-2022 est de $10,43 \pm 9,87$ ng/g (Figure 27 et tableau 24). La concentration minimale est de $2,41 \pm 0,20$ ng/g observée en février 2022 et maximale est de $25,56 \pm 16,44$ ng/g observée en mars 2021.

Les PAEs majoritaires sur ce site sont le DnOP et le BBzP avec des concentrations moyennes annuelles respectives de $4,53 \pm 6,51$ ng/g et de $2,36 \pm 1,64$ ng/g. Tous les PAEs du panel ont été retrouvés sur ce site.

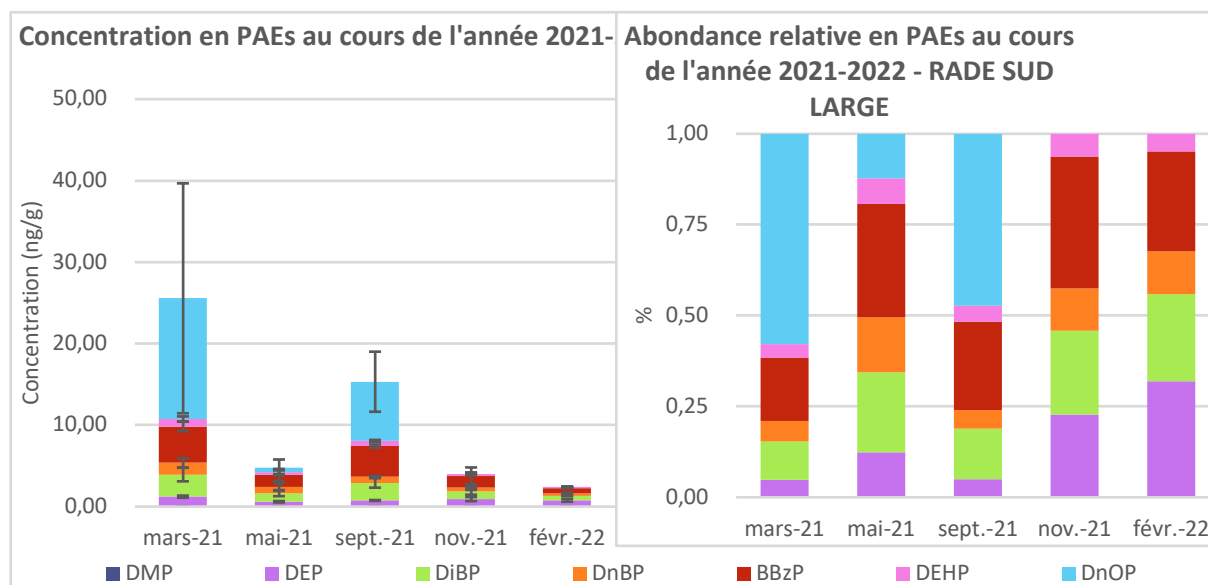


Figure 27 : Concentration et abondance relative en PAEs au point RADE SUD LARGE au cours de l'année 2021-2022

Tableau 24 : Concentrations en PAEs au point RADE SUD LARGE au cours de l'année 2021-2022

En ng/g	DMP	DEP	DiBP	DnBP	BBzP	DEHP	DnOP	Σ PAEs
mars 2021	0,00 ±	1,21 ±	2,72 ±	1,43 ±	4,47 ±	0,92 ±	14,80 ±	25,56 ±
	0,01	0,13	0,83	0,57	0,58	0,30	14,11	16,44
mai 2021	0,00 ±	0,59 ±	1,06 ±	0,74 ±	1,49 ±	0,34 ±	0,59 ± 0,97	4,81 ± 2,12
	0,00	0,09	0,37	0,46	0,73	0,22		
septembre 2021	0,00 ±	0,75 ±	2,15 ±	0,78 ±	3,72 ±	0,66 ±	7,25 ± 3,69	15,32 ± 4,67
	0,00	0,05	0,58	0,08	0,21	0,11		
novembre 2021	0,00 ±	0,92 ±	0,93 ±	0,46 ±	1,46 ±	0,25 ±	0,00 ± 0,00	4,02 ± 2,05
	0,00	0,25	0,39	0,26	1,03	0,18		
février 2022	0,00 ±	0,77 ±	0,58 ±	0,28 ±	0,66 ±	0,12 ±	0,00 ± 0,00	2,41 ± 0,20
	0,00	0,18	0,06	0,08	0,02	0,01		

Comparaison des OPEs et PAEs

La concentration moyenne en contaminants organiques (OPEs + PAEs) obtenue dans le sédiment de la rade sud large de Marseille au cours de l'année 2021-2022 est de $13,47 \pm 11,13$ ng/g (Figure 28 et tableau 25). La valeur la plus basse est de $3,70 \pm$

0,53 ng/g observée en février 2022 et la valeur la plus haute est de 31,14 ± 14,32 ng/g observée en mars 2021.

Les concentrations moyennes annuelles des PAEs sont 3,43 fois plus concentrées que celles des OPEs sur ce site.

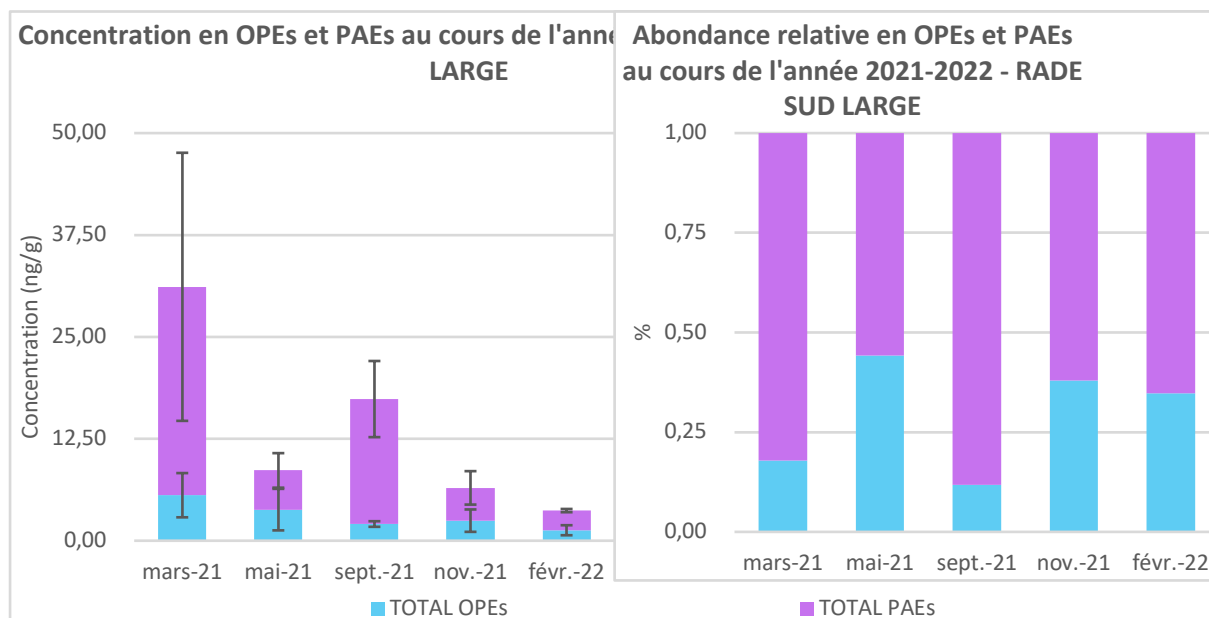


Figure 28 : Concentration et abondance relative en OPEs et PAEs au point RADE SUD LARGÉ au cours de l'année 2021-2022

Tableau 25 : Concentrations en PAEs au point RADE SUD LARGÉ au cours de l'année 2021-2022

En ng/g	ΣOPEs	ΣPAEs	ΣCONTAMINANTS
mars 2021	5,58 ± 2,71	25,56 ± 16,44	31,14 ± 14,32
mai 2021	3,82 ± 2,55	4,81 ± 2,12	8,62 ± 4,65
septembre 2021	2,05 ± 0,34	15,32 ± 4,67	17,37 ± 4,45
novembre 2021	2,46 ± 1,37	4,02 ± 2,05	6,48 ± 2,70
février 2022	1,29 ± 0,61	2,41 ± 0,20	3,70 ± 0,53

PLANIER

Résultats des OPEs

La concentration moyenne en OPEs obtenue dans le sédiment du Planier au cours de l'année 2021-2022 est de $5,49 \pm 2,44$ ng/g (Figure 29 et tableau 26). La valeur la plus basse est de $2,95 \pm 3,01$ ng/g observée en mars 2021 et la valeur la plus haute est de $8,59 \pm 5,25$ ng/g observée en mai 2021.

Les OPEs majoritaires sur ce site sont le TCPP et le TCEP avec des concentrations moyennes annuelles respectives de $2,69 \pm 1,66$ ng/g et de $0,93 \pm 1,38$ ng/g. Les 9 d OPEs du panel ont été retrouvés sur ce site.

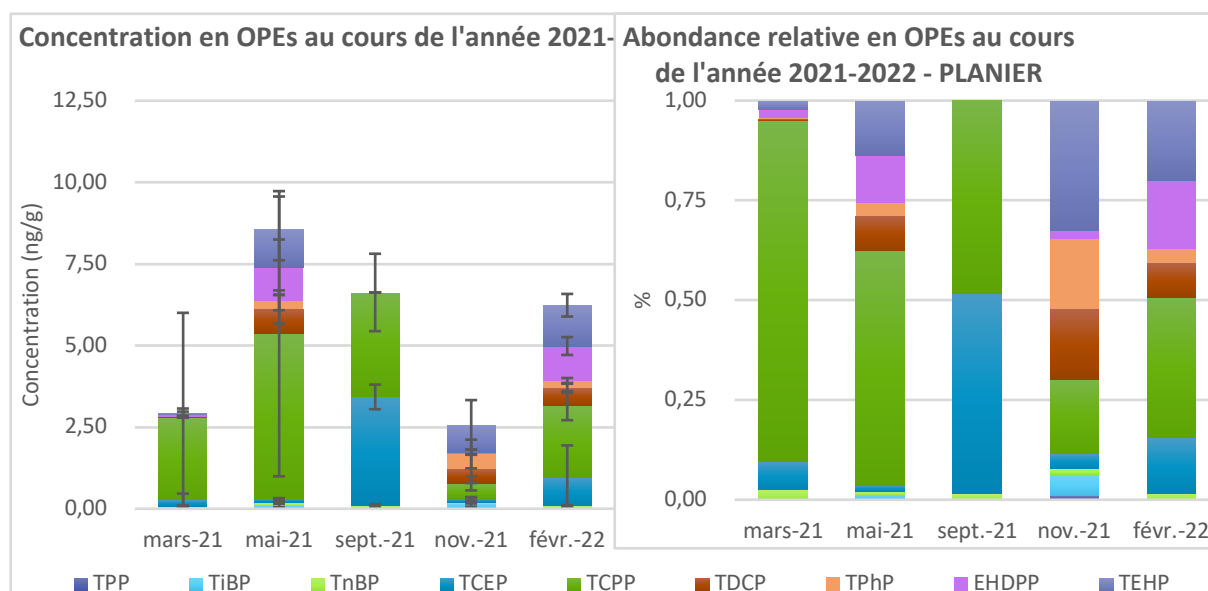


Figure 29 : Concentration et abondance relative en OPEs au point PLANIER au cours de l'année 2021-2022

Tableau 26 : Concentrations en OPEs au point PLANIER au cours de l'année 2021-2022

En ng/g	TPP	TiBP	TnBP	TCEP	TCPP	TDCP	TPhP	EHDPP	TEHP	ΣOPEs
mars 2021	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,07 ± 0,02	0,20 ± 0,19	2,52 ± 3,20	0,01 ± 0,02	0,01 ± 0,02	0,05 ± 0,09	0,07 ± 0,12	2,95 ± 3,01
mai 2021	0,02 ± 0,03	0,09 ± 0,15	0,08 ± 0,04	0,13 ± 0,01	5,05 ± 4,37	0,75 ± 0,44	0,27 ± 0,30	1,01 ± 0,85	1,19 ± 0,98	8,59 ± 5,25
septembre 2021	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,10 ± 0,04	3,33 ± 0,38	3,20 ± 1,19	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	6,63 ± 1,54
novembre 2021	0,03 ± 0,04	0,14 ± 0,19	0,04 ± 0,04	0,10 ± 0,05	0,48 ± 0,21	0,45 ± 0,44	0,45 ± 0,44	0,06 ± 0,08	0,84 ± 0,76	3,06 ± 2,64

Tableau 26 : Concentrations en OPEs au point PLANIER au cours de l'année 2021-2022

	0,00 ±	0,00 ±	0,10 ±	0,87 ±	2,19 ±	0,54 ±	0,22 ±	1,07 ±	1,25 ±	6,24 ±
février 2022	0,00	0,00	0,01	0,97	0,45	0,15	0,09	0,27	0,35	1,53

Résultats des PAEs

La concentration moyenne en PAEs obtenue dans le sédiment du Planier au cours de l'année 2021-2022 est de $6,53 \pm 3,96$ ng/g (Figure 30 et tableau 27). La valeur la plus basse est de $2,10 \pm 0,59$ ng/g observée en septembre 2021 et la valeur la plus haute est de $9,81 \pm 0,98$ ng/g observée en mai 2021.

Les PAEs majoritaires sur ce site sont le DEHP et le DiBP avec des concentrations moyennes annuelles respectives de $3,05 \pm 2,13$ ng/g et de $1,30 \pm 0,91$ ng/g. Tous les PAEs du panel ont été retrouvés sur ce site.

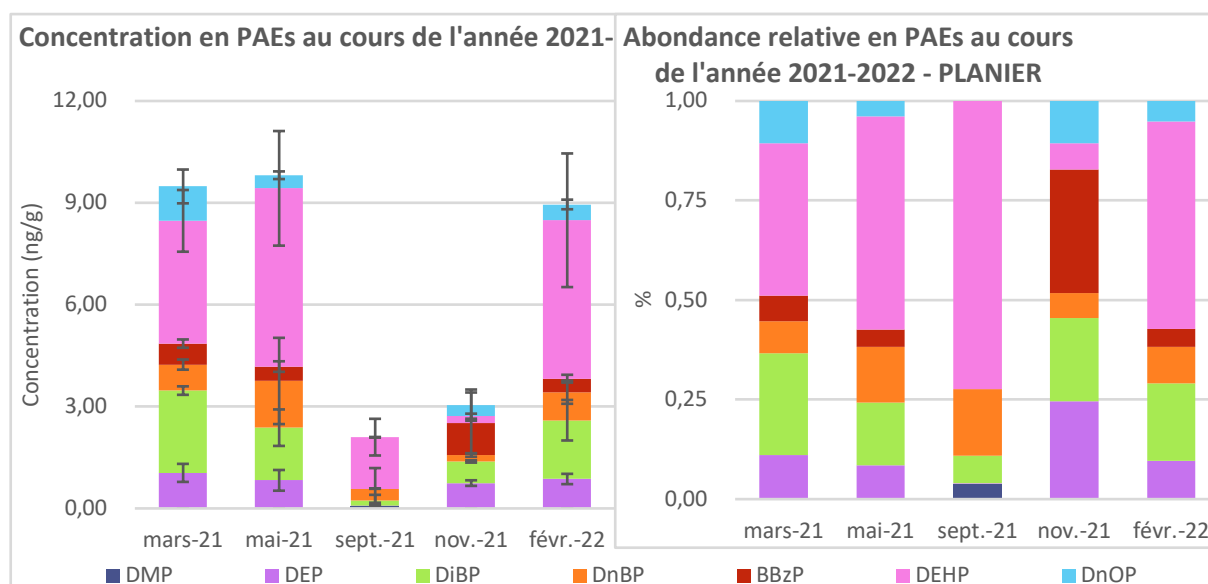


Figure 30 : Concentration et abondance relative en PAEs au point PLANIER au cours de l'année 2021-2022

Tableau 27 : Concentrations en PAEs au point PLANIER au cours de l'année 2021-2022

En ng/g	DMP	DEP	DiBP	DnBP	BBzP	DEHP	DnOP	Σ PAEs
mars 2021	0,00 \pm 0,00	1,05 \pm 0,27	2,42 \pm 0,13	0,77 \pm 0,15	0,62 \pm 0,12	3,62 \pm 0,91	1,01 \pm 0,50	9,48 \pm 0,46
mai 2021	0,00 \pm 0,00	0,83 \pm 0,30	1,55 \pm 0,13	1,38 \pm 1,27	0,42 \pm 0,16	5,25 \pm 1,69	0,39 \pm 0,11	9,81 \pm 0,98
septembre 2021	0,08 \pm 0,09	0,00 \pm 0,00	0,14 \pm 0,17	0,35 \pm 0,61	0,00 \pm 0,00	1,52 \pm 0,54	0,00 \pm 0,00	2,10 \pm 0,59
novembre 2021	0,00 \pm 0,00	0,75 \pm 0,08	0,64 \pm 0,03	0,19 \pm 0,05	0,94 \pm 0,90	0,20 \pm 0,07	0,33 \pm 0,46	2,32 \pm 0,55
février 2022	0,00 \pm 0,00	0,87 \pm 0,15	1,73 \pm 0,60	0,83 \pm 0,34	0,40 \pm 0,11	4,67 \pm 1,97	0,47 \pm 0,14	8,95 \pm 1,50

Comparaison des OPEs et PAEs

La concentration moyenne en contaminants organiques (OPEs + PAEs) obtenue dans le sédiment du Planier au cours de l'année 2021-2022 est de $12,03 \pm 5,14$ ng/g (Figure 31 et tableau 28). La valeur la plus basse est de $5,39 \pm 3,19$ ng/g observée en novembre 2021 et la valeur la plus haute est de $18,40 \pm 5,71$ ng/g observée en mai 2021.

Les concentrations moyennes annuelles des PAEs sont 1,19 fois plus concentrées que celles des OPEs sur ce site.

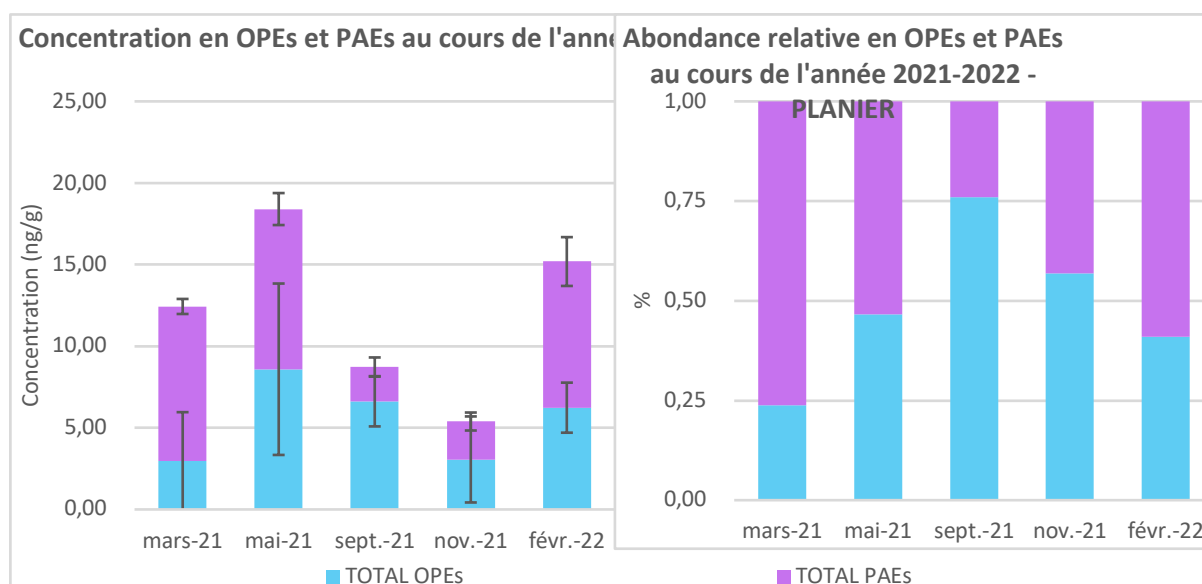


Figure 31 : Concentration et abondance relative en OPEs et PAEs au point PLANIER au cours de l'année 2021-2022

Tableau 28 : Concentrations en contaminants organiques au point PLANIER au cours de l'année 2021-2022

En ng/g	Σ OPEs	Σ PAEs	Σ CONTAMINANTS
mars 2021	2,95 ± 3,01	9,48 ± 0,46	12,44 ± 3,41
mai 2021	8,59 ± 5,25	9,81 ± 0,98	18,40 ± 5,71
septembre 2021	6,63 ± 1,54	2,10 ± 0,59	8,73 ± 1,16
novembre 2021	3,06 ± 2,64	2,32 ± 0,55	5,39 ± 3,19
février 2022	6,24 ± 1,53	8,95 ± 1,50	15,19 ± 0,15

Résultats des OPEs

La concentration moyenne en OPEs obtenue dans le sédiment de Cortiou cote au cours de l'année 2021-2022 est de $77,08 \pm 29,13$ ng/g (Figure 32 et tableau 29). La valeur la plus basse est de $38,28 \pm 24,46$ ng/g observée en février 2022 et la valeur la plus haute est de $115,23 \pm 10,55$ ng/g observée en novembre 2021.

Les OPEs majoritaires sur ce site sont le TCPP et le TEHP avec des concentrations moyennes annuelles respectives de $38,87 \pm 23,48$ ng/g et de $25,57 \pm 22,11$ ng/g. Les 9 OPEs du panel ont été retrouvés sur ce site.

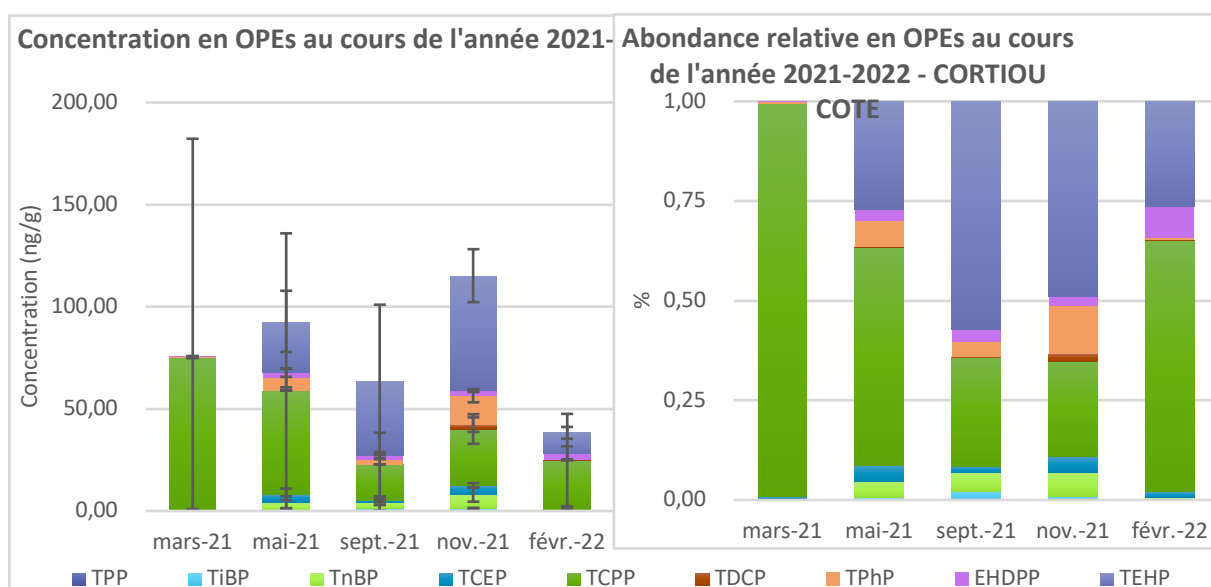


Figure 32 : Concentration et abondance relative en OPEs au point CORTIOU COTE au cours de l'année 2021-2022

Tableau 29 : Concentrations en OPEs au point CORTIOU COTE au cours de l'année 2021-2022

En ng/g	TPP	TiBP	TnBP	TCEP	TCPP	TDCP	TPhP	EHDPP	TEHP	ΣOPEs
mars 2021	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,35 ± 0,08	0,24 ± 0,39	74,35 ± 107,32	0,00 ± 0,00	0,56 ± 0,40	0,03 ± 0,04	0,00 ± 0,00	75,53 ± 107,61
	0,00 ± 0,00	0,48 ± 0,34	3,83 ± 2,92	3,78 ± 2,86	50,83 ± 77,03	0,08 ± 0,08	6,13 ± 4,62	2,58 ± 2,04	25,13 ± 14,99	92,85 ± 92,67
septembre 2021	0,01 ± 0,00	1,38 ± 1,66	2,91 ± 1,35	1,03 ± 1,03	17,37 ± 15,56	0,01 ± 0,02	2,52 ± 2,35	1,88 ± 1,74	36,38 ± 37,50	63,50 ± 42,08
	0,00 ± 0,00	1,08 ± 0,46	6,99 ± 3,52	4,42 ± 1,15	27,64 ± 7,25	2,12 ± 3,56	13,96 ± 2,99	2,73 ± 0,70	56,29 ± 12,95	115,23 ± 10,55
février 2022	0,00 ± 0,00	0,04 ± 0,01	0,18 ± 0,04	0,56 ± 0,92	24,17 ± 22,61	0,06 ± 0,01	0,17 ± 0,12	3,05 ± 3,40	10,05 ± 2,89	38,29 ± 24,46

Résultats des PAEs

La concentration moyenne en PAEs obtenue dans le sédiment de Cortiou cote au cours de l'année 2021-2022 est de $686,90 \pm 549,74$ ng/g (Figure 33 et tableau 30). La valeur la plus basse est de $102,63 \pm 67,90$ ng/g observée en mars 2021 et la valeur la plus haute est de $1398,37 \pm 211,56$ ng/g observée en novembre 2021.

Les PAEs majoritaires sur ce site sont le DEHP et le DiBP avec des concentrations moyennes annuelles respectives de $573,76 \pm 479,62$ ng/g et de $47,57 \pm 28,53$ ng/g. Tous les PAEs du panel ont été retrouvés sur ce site.

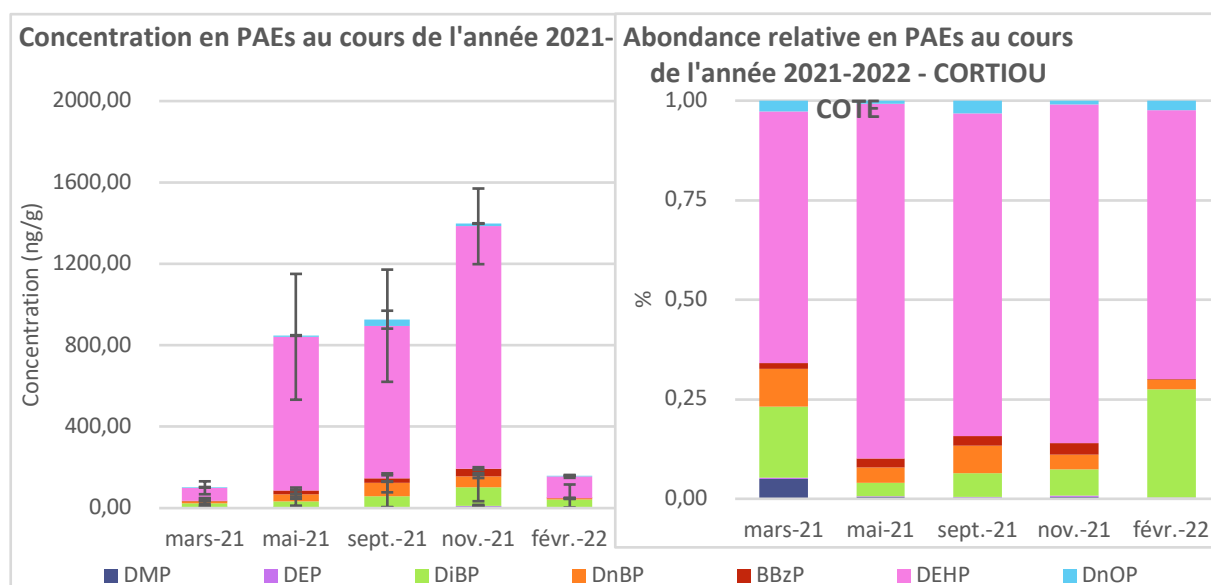


Figure 33 : Concentration et abondance relative en PAEs au point CORTIOU COTE au cours de l'année 2021-2022

Tableau 30 : Concentrations en PAEs au point CORTIOU COTE au cours de l'année 2021-2022

En ng/g	DMP	DEP	DiBP	DnBP	BBzP	DEHP	DnOP	ΣPAEs
mars 2021	5,07 ± 6,79	0,30 ± 0,06	18,39 ± 25,54	9,73 ± 13,77	1,52 ± 1,10	64,82 ± 31,73	2,78 ± 0,96	102,63 ± 67,90
mai 2021	3,94 ± 6,06	0,93 ± 0,31	29,13 ± 22,75	33,00 ± 21,16	18,66 ± 15,29	756,09 ± 309,08	6,32 ± 1,56	848,07 ± 366,32
septembre 2021	2,77 ± 0,96	1,18 ± 1,07	54,99 ± 72,39	65,16 ± 46,60	21,21 ± 16,07	750,89 ± 275,70	29,74 ± 44,02	925,93 ± 451,44
novembre 2021	7,48 ± 7,79	3,33 ± 3,59	92,21 ± 69,26	52,53 ± 7,72	39,48 ± 5,85	1189,49 ± 185,86	13,86 ± 1,26	1398,37 ± 211,56
février 2022	0,06 ± 0,00	0,58 ± 0,19	43,14 ± 72,27	3,99 ± 2,80	0,28 ± 0,25	107,53 ± 6,81	3,89 ± 2,20	159,48 ± 78,96

Comparaison des OPEs et PAEs

La concentration moyenne en contaminants organiques (OPEs + PAEs) obtenue dans le sédiment de Cortiou cote au cours de l'année 2021-2022 est de $763,98 \pm 571,81$ ng/g (Figure 34 et tableau 31). La valeur la plus basse est de $178,16 \pm 72,14$ ng/g observée en mars 2021 et la valeur la plus haute est de $1513,60 \pm 216,46$ ng/g observée en novembre 2021.

Les concentrations moyennes annuelles des PAEs sont 8,91 fois plus concentrées que celles des OPEs sur ce site.

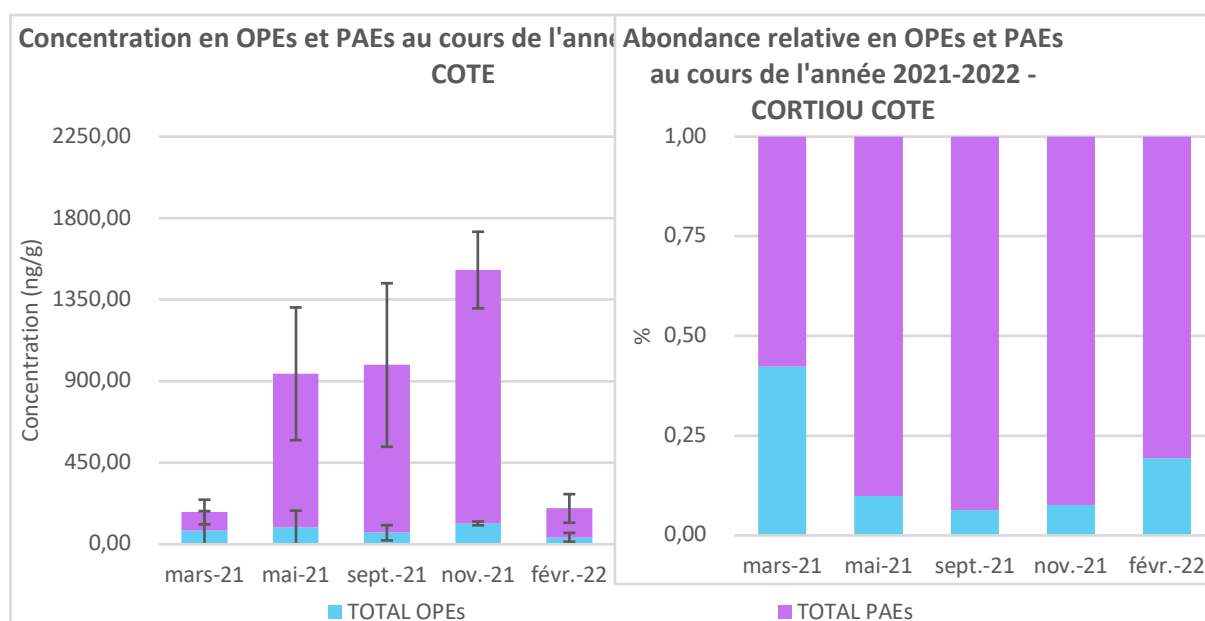


Figure 34 : Concentration et abondance relative en OPEs et PAEs au point CORTIOU COTE au cours de l'année 2021-2022

Tableau 31 : Concentrations en contaminants organiques au point CORTIOU COTE au cours de l'année 2021-2022

En ng/g	Σ OPEs	Σ PAEs	Σ CONTAMINANTS
mars 2021	$75,53 \pm 107,61$	$102,63 \pm 67,90$	$178,16 \pm 72,14$
mai 2021	$92,85 \pm 92,67$	$848,07 \pm 366,32$	$940,93 \pm 438,10$
septembre 2021	$63,50 \pm 42,08$	$925,93 \pm 451,44$	$989,43 \pm 456,60$
novembre 2021	$115,23 \pm 10,55$	$1398,37 \pm 211,56$	$1513,60 \pm 216,46$
février 2022	$38,29 \pm 24,46$	$159,48 \pm 78,96$	$197,77 \pm 78,07$

CORTIOU (LARGE)

Résultats des OPEs

La concentration moyenne en OPEs obtenue dans le sédiment de Cortiou large au cours de l'année 2021-2022 est de $5,26 \pm 1,46$ ng/g (Figure 35 et tableau 32). La valeur la plus basse est de $3,33 \pm 0,62$ ng/g observée en novembre 2021 et la valeur la plus haute est de $7,24 \pm 0,33$ ng/g observée en mars 2021.

Les OPEs majoritaires sur ce site sont le TCPP et le TCEP avec des concentrations moyennes annuelles respectives de $3,287 \pm 0,98$ ng/g et de $1,69 \pm 0,85$ ng/g. Seul 5 des 9 OPEs du panel sont représentés. Les 3 autres OPEs quantifiés sur ce site sont le TPP, le TnBP et le TPhP.

Résultats des PAEs

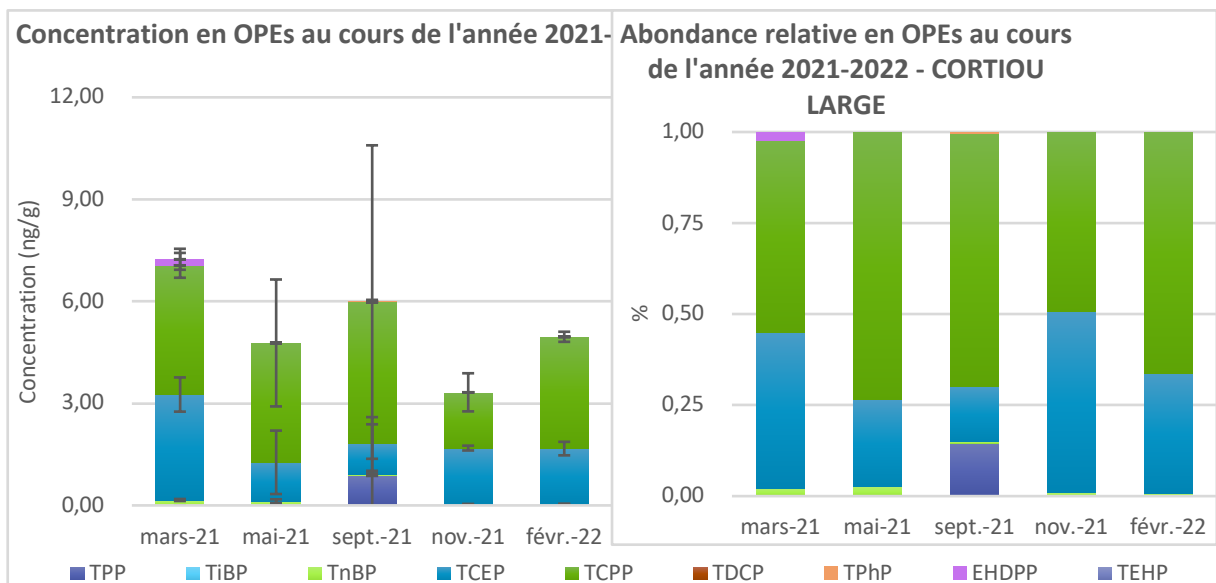


Figure 35 : Concentration et abondance relative en OPEs au point CORTIOU LARGE au cours de l'année 2021-2022

Tableau 32 : Concentrations en OPEs au point CORTIOU LARGE au cours de l'année 2021-2022

En ng/g	TPP	TiBP	TnBP	TCEP	TCPP	TDCP	TPhP	EHDPP	TEHP	Σ OPEs
mars 2021	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,16 ± 0,03	3,10 ± 0,50	3,80 ± 0,37	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,18 ± 0,31	0,00 ± 0,00	7,24 ± 0,33
mai 2021	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,13 ± 0,05	1,14 ± 0,93	3,51 ± 1,87	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	4,78 ± 1,32
septembre 2021	0,87 ± 1,51	0,00 ± 0,00	0,03 ± 0,03	0,90 ± 0,79	4,17 ± 4,61	0,00 ± 0,00	0,02 ± 0,04	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	6,00 ± 4,21
novembre 2021	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,03 ± 0,01	1,65 ± 0,07	1,64 ± 0,56	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	3,33 ± 0,62
février 2022	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,04 ± 0,01	1,63 ± 0,20	3,29 ± 0,15	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	4,96 ± 0,20

La concentration moyenne en PAEs obtenue dans le sédiment de Cortiou large au cours de l'année 2021-2022 est de $9,74 \pm 2,47$ ng/g (Figure 36 et tableau 33). La valeur la plus basse est de $6,36 \pm 5,56$ ng/g observée en novembre 2021 et la valeur la plus haute est de $12,65 \pm 10,37$ ng/g observée en mai 2021.

Les PAEs majoritaires sur ce site sont le DEHP et le DiBP avec des concentrations moyennes annuelles respectives de $7,93 \pm 2,45$ ng/g et de $0,78 \pm 0,50$ ng/g. Tous les PAEs du panel ont été retrouvés sur ce site.

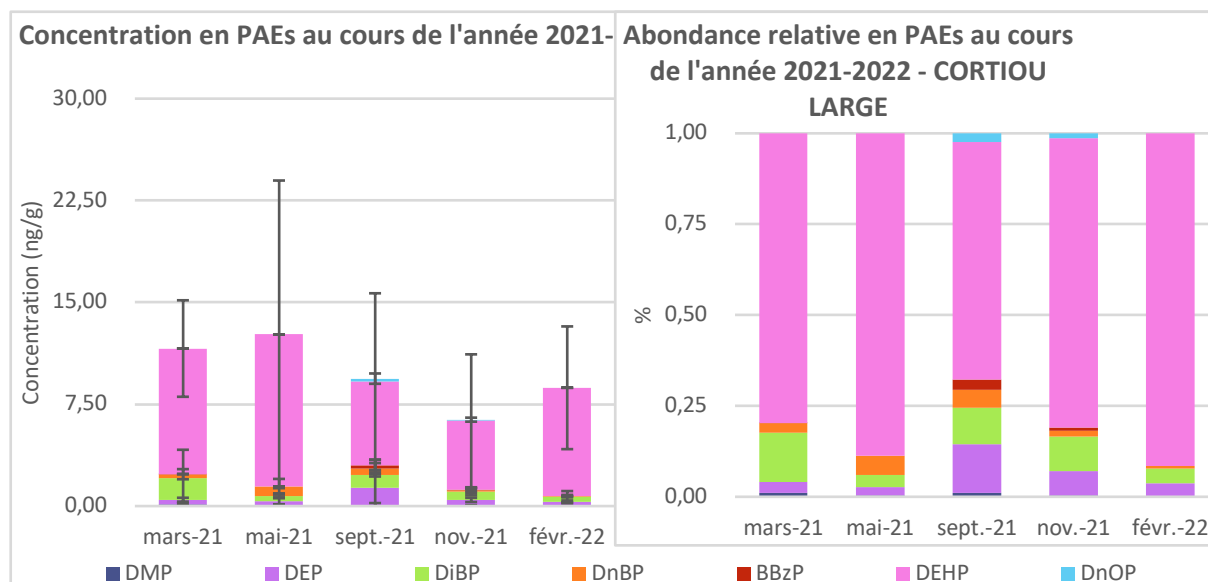


Figure 36 : Concentration et abondance relative en PAEs au point CORTIOU LARGE au cours de l'année 2021-2022

Tableau 33 : Concentrations en PAEs au point CORTIOU LARGE au cours de l'année 2021-2022

En ng/g	DMP	DEP	DiBP	DnBP	BBzP	DEHP	DnOP	ΣPAEs
mars 2021	0,12 ± 0,08	0,35 ± 0,14	1,58 ± 2,10	0,30 ± 0,37	0,01 ± 0,02	9,24 ± 3,55	0,00 ± 0,00	11,60 ± 6,18
mai 2021	0,06 ± 0,08	0,28 ± 0,30	0,42 ± 0,18	0,67 ± 0,58	0,00 ± 0,00	11,22 ± 11,33	0,00 ± 0,00	12,65 ± 10,37
septembre 2021	0,10 ± 0,12	1,26 ± 2,04	0,95 ± 0,13	0,45 ± 0,41	0,26 ± 0,41	6,14 ± 6,51	0,22 ± 0,38	9,39 ± 6,11
novembre 2021	0,02 ± 0,04	0,43 ± 0,15	0,60 ± 0,27	0,11 ± 0,19	0,06 ± 0,10	5,06 ± 4,89	0,09 ± 0,15	6,36 ± 5,56
février 2022	0,01 ± 0,01	0,32 ± 0,09	0,36 ± 0,42	0,05 ± 0,09	0,00 ± 0,00	7,98 ± 4,52	0,00 ± 0,00	8,71 ± 4,52

Comparaison des OPEs et PAEs

La concentration moyenne en contaminants organiques (OPEs + PAEs) obtenue dans le sédiment de Cortiou large au cours de l'année 2021-2022 est de 15,00 ± 3,56 ng/g (Figure 37 et tableau 34). La valeur la plus basse est de 9,69 ± 5,45 ng/g observée en novembre 2021 et la valeur la plus haute est de 18,84 ± 5,85 ng/g observée en mars 2021.

Les concentrations moyennes annuelles des PAEs sont 1,85 fois plus concentrées que celles des OPEs sur ce site.

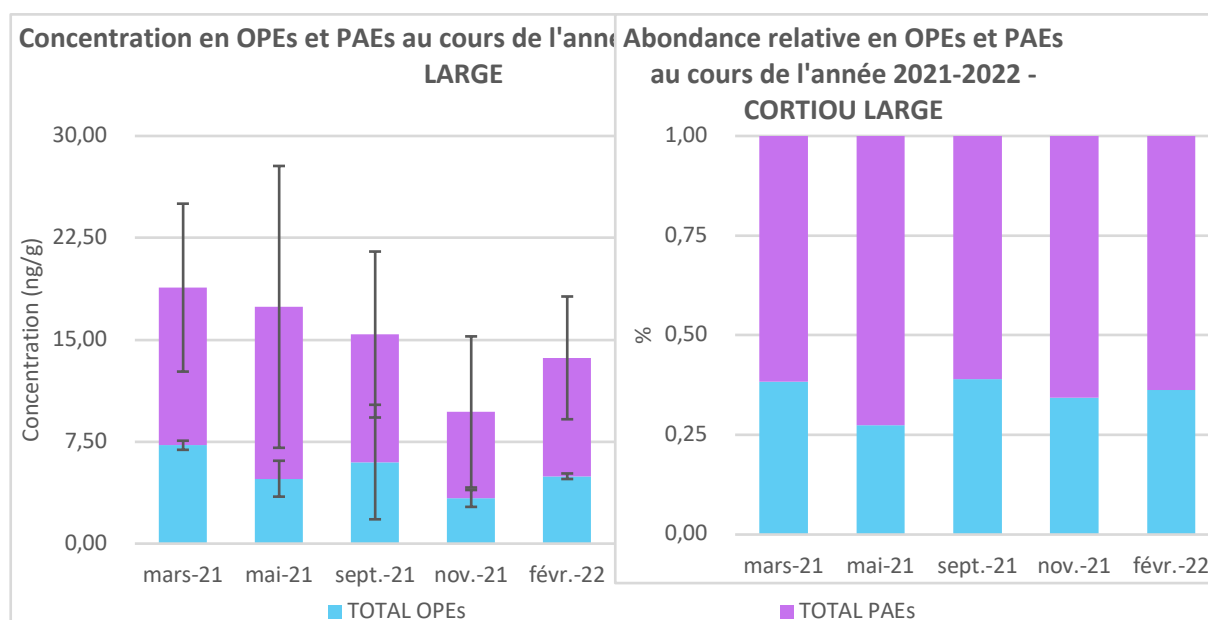


Figure 37 : Concentration et abondance relative en OPEs et PAEs au point CORTIOU LARGE au cours de l'année 2021-2022

Tableau 34 : Concentrations en contaminants organiques au point CORTIOU LARGE au cours de l'année 2021-2022

En ng/g	ΣOPEs	ΣPAEs	ΣCONTAMINANTS
mars 2021	7,24 ± 0,33	11,60 ± 6,18	18,84 ± 5,85
mai 2021	4,78 ± 1,32	12,65 ± 10,37	17,42 ± 10,89
septembre 2021	6,00 ± 4,21	9,39 ± 6,11	15,39 ± 10,32
novembre 2021	3,33 ± 0,62	6,36 ± 5,56	9,69 ± 5,45
février 2022	4,96 ± 0,20	8,71 ± 4,52	13,67 ± 4,66

ANALYSE STATISTIQUES

Lors de l'échantillonnage sur le terrain, des triplicats de sédiment ont systématiquement été réalisés de manière à pouvoir évaluer les incertitudes liées à l'échantillonnage. Le sédiment des triplicats est issu de 3 bennes différentes faite successivement sur le même point GPS. Pour réaliser cette analyse, les moyennes et écart-types des triplicats ont été calculés puis les coefficients de variation (CV) moyen pour chaque site ainsi que pour chaque famille de contaminants.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

Formule de la Moyenne :

Formule du Coefficient de Variation :

$$\sigma = \sqrt{\sigma^2}$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$$

Formule de la Variance :

Formule de l'Ecart-type :

$$CV = \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100$$

D'après le tableau 35, il ressort que tous les points de prélèvements ne sont pas homogènes dans leurs triplicats. Par exemple, sur le site du Planier, les CVs calculés sont tous < 30% pour les analyses de PAEs, cela signifie la contamination en PAEs de ce site est homogène. A contrario, sur le site de Cortiou Large, nous avons observer une grande variabilité des concentrations pour toutes les dates de prélèvement sur les

analyses de PAEs ($51,86 \geq CV \leq 87,40\%$) ce qui montre bien que la répartition des PAEs sur ce site n'est pas homogène.

Sites	CV en %	mars-21	mai-21	sept.-21	nov.-21	févr.-22	CV moyen par famille	CV moyen global
Rade Nord Cote	OPEs	85,88	48,52	70,36	122,46	51,64	75,77	50,89
	PAEs	22,86	19,11	31,77	41,46	14,82	26,00	
Rade Nord Large	OPEs	23,53	36,26	77,30	27,96	75,35	48,08	43,95
	PAEs	24,92	30,33	39,55	56,31	48,01	39,83	
Rade Sud Cote	OPEs	32,55	103,73	12,33	11,02	76,17	47,16	55,73
	PAEs	117,68	115,63	0,00	32,64	55,53	64,29	
Rade Sud Large	OPEs	48,58	66,72	16,73	55,74	47,79	47,11	43,37
	PAEs	64,32	44,06	30,47	51,01	8,23	39,62	
Planier	OPEs	101,89	61,13	23,23	86,04	24,59	59,38	38,01
	PAEs	4,86	9,98	27,94	23,71	16,70	16,64	
Cortiou Cote	OPEs	142,47	99,80	66,27	9,16	63,86	76,31	60,43
	PAEs	66,16	43,19	48,76	15,13	49,52	44,55	
Cortiou Large	OPEs	4,63	27,63	70,20	18,69	4,12	25,05	46,49
	PAEs	53,27	82,01	65,08	87,40	51,86	67,92	

Tableau 35 : Coefficients de variation moyen pour chaque site et chaque mission en fonction de la famille de contaminant et de la contamination globale



DISCUSSION ET CONCLUSION

La contamination globale (OPEs + PAEs) annuelle de la rade de Marseille avoisine les 4500 ng/g. Nous observons d'une manière générale que les plus gros apports ont été faits entre mai 2021 et novembre 2021.

Le site de Cortiou Côte (exutoire des égouts de la ville de Marseille) se distingue clairement des autres par ses concentrations. En effet, elles sont en moyenne 12,37 fois plus élevées que sur le reste de la rade. Nous avons observé que les plus gros apports ont eu lieu entre mai septembre et novembre 2021. Lorsque les contaminants sont analysés séparément, nous remarquons que les apports en OPEs sont relativement constants alors que les apports en PAEs décrivent des pics saisonniers en mai, septembre et novembre 2021 (Figure 38).

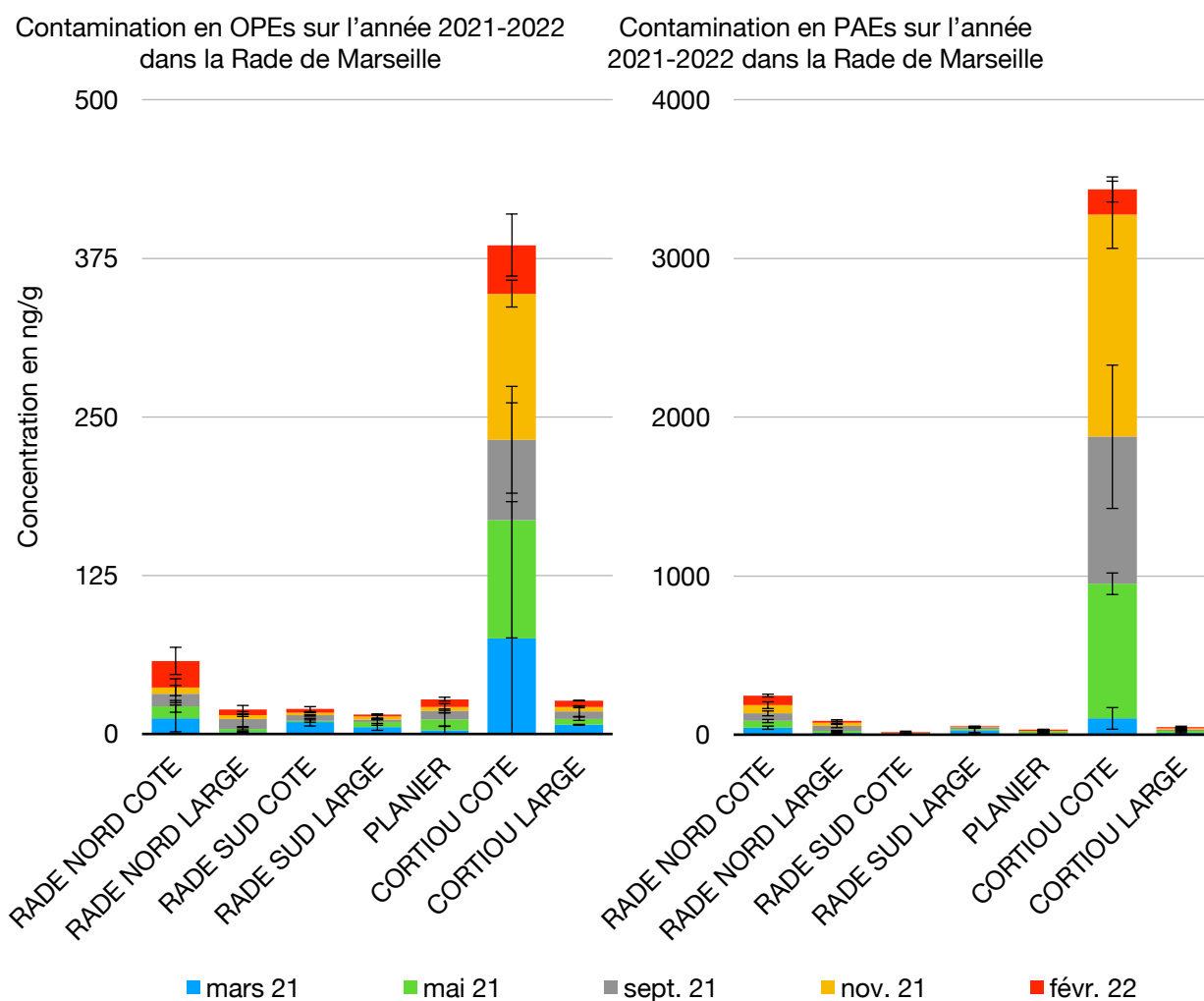


Figure 38 : Représentation des contaminations en OPEs et en PAEs au cours de l'année 2021-2022

Après le site de Cortiou Côte, les sites qui affichent des concentrations élevées sont la rade Nord Côte, qui abrite le port de commerce de Marseille et la rade Nord Large avec des concentrations globales de 303,84 ng/g avec 81,04% de PAEs et de 106,9 ng/g avec 82,13% de PAEs, respectivement.

Les sites rade Sud Large, Cortiou Large et Planier sont quant-à eux modérément contaminés, ils représentent en moyenne à chacun 1,29% de la contamination de la rade sur l'année.

Le site avec les concentrations les plus faibles est la rade Sud Cote (face aux plages du Prado), ses apports représentent 0,82% de la contamination globale mesurée dans la rade sur l'année 2021-2022.

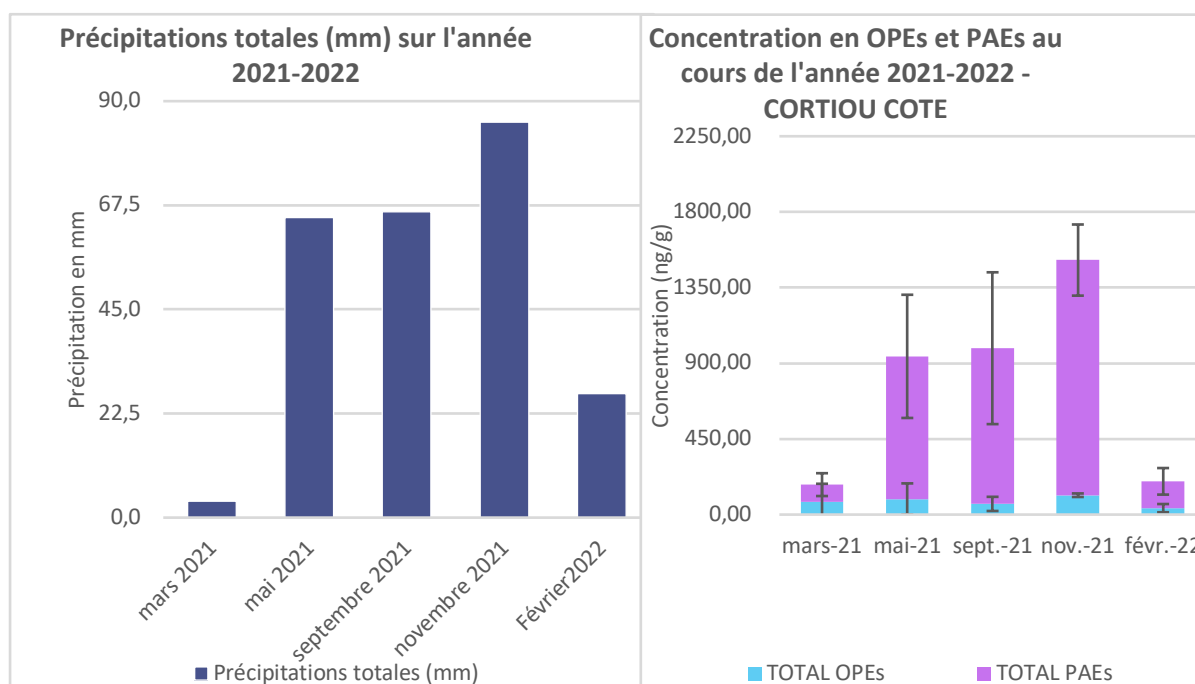


Figure 39 : Comparaison entre les pics de contamination de Cortiou Cote et les précipitations mesurées sur les mêmes périodes

La figure 39 montre une corrélation entre les pics de contamination sur le site de Cortiou Cote avec les précipitations mesurées sur les mêmes périodes. La majorité

des apports de ce site sont donc drainés par les fortes pluies qui en ravinant le long du bassin versant (lessivage urbain) se déversent jusqu'à la sortie des égouts de la Métropole de Marseille à quelques mètres de notre point de prélèvement de Cortiou Cote.

Les apports du site rade Nord Cote sont essentiellement liés à l'activité commerciale du port de Marseille. Ces apports en contaminants sont constants tout au long de l'année.

La figure 40 synthétise les apports de chaque famille de contaminants dans la rade de Marseille.

4.2. Résultats des contaminants dans les poissons de Cortiou Cote

Le pool d'échantillon est constitué de deux espèces de téléostéens benthiques représentatifs de la zone d'étude par leur comportement sédentaire. Les individus sub-adultes et adultes ont déjà été prélevés en triplica par plongé sous-marines et sont en cours d'analyse. Les données de microplastiques dans les poissons permettront d'affiner l'étude et de mesurer l'impact des contaminations en additifs et en microplastiques sur l'ichtyofaune locale sur le site de prélèvement le plus anthropisé de la zone d'étude. Les résultats sont prévus pour le 1er semestre 2025.

4.3. Résultats du relargage d'additifs à partir de mégots et de masques chirurgicaux dans l'eau de mer - données article

Contrôle qualité des résultats de l'extraction - traitement des blancs et des surrogates

Les OPEs

Le tableau 36 illustre les résultats de rendement de l'extraction pour chaque échantillon sur trois étalons internes analogues.

Etalon Interne Analogue	Moyenne (en %)	Ecart Type (n=309)
D27-TBP	41,17	13,74
D18-TCPP	34,15	11,40
D15-TDCP	36,32	11,96

Tableau 36 : Rendements d'extraction (%) de la méthode avec trois étalons internes analogues et leurs écart-types associés

D'après le tableau 36, le D27-TBP et le D15-TDCP possèdent de bons rendements d'extraction (proche de 80 %) qui indiquent que la méthode d'extraction choisie est acceptable pour les composés TPP, TnBP, TiBP ainsi que pour les TDCP, TPhP, EHDPP et TEHP. Pour le D18-TCPP, le rendement d'extraction est légèrement inférieur à 70 %. Cependant, les OPEs halogènes ont du mal à ressortir dans le chromatogramme, comme déjà observé avec les données de Natascha Schmidt,

Javier Castro-Jiménez (2019) et avec des rendements d'extraction pour les TCPP de 57% et TCEP de 46%. Les résultats sont donc acceptables dans la mesure où il est rare d'obtenir des rendements d'extraction importants pour ce type de composés à l'état de trace. D'après le tableau 37, les composés TPP, TiBP et TCPP sont retrouvés dans des quantités relativement faibles dans les blancs et avec une très bonne répétabilité des masses. Nous avons donc un bon potentiel de détection et de quantification pour ces composés avec une L_Q et une L_D relativement faibles, inférieures à 12 ng. Concernant les composés TDCP, TPhP, EHDPP et TEHP sont retrouvés dans des quantités plus importantes dans les blancs (moyenne TDCP = 18,17 ng, moyenne TPhP = 15,12 ng, moyenne EHDPP = 21,54 ng et moyenne TEHP = 21,74 ng), accompagnés pour le TDCP et le TPhP d'une forte variabilité avec des coefficients de variations (CV) > 2 % (CV TDCP = 2,98 % et CV TPhP = 3,55 %). Pour ces contaminants, la détection et la quantification vont être plus limitées avec en plus une correction importante des échantillons par les blancs. Cela peut rendre indétectables ces composés dans certaines matrices environnementales lorsque les échantillons sont peu concentrés et/ou avec un fort effet matriciel. Il est donc important de considérer d'éventuelles contaminations de ces OPEs, même s'ils ne sont pas détectés dans les sites de prélèvement.

Composants	Moyenne (ng)	Ecart Type (n=58)	LD	LQ	CV (%)
TPP	5,87	0,01	5,9	5,97	0,17
TiBP	8,06	0,02	8,12	8,25	0,24
TnBP	7,22	0,01	7,25	7,31	0,12
TCEP	11,73	3,22	21,4	43,9	27,5
TCPP	6,18	0,85	8,73	14,7	13,7
TDCP	8,8	0,04	8,92	9,21	0,46
TPhP	9,51	1,81	15	27,7	19,1
EHDPP	17,72	0,02	17,8	17,9	0,11
TEHP	10,59	4,53	24,2	55,9	42,8

Tableau 37 : Moyennes, Ecart Type, Limites de détection (L_D) et de quantification (L_Q) de la méthode obtenue avec les blancs pour les différents OPEs

Les PAEs

Le tableau 38 illustre les résultats de rendement de l'extraction pour chaque échantillon sur trois étalons internes analogues.

Etalon Interne Analogue	Moyenne (en %)	Ecart Type (n=309)
D4-DnBP	40,01	15,72

Tableau 38 : Rendement d'extraction (%) de la méthode avec un étalon interne analogue et son écart-type associé

D'après le tableau 38, le D4-DnBP possède un très bon rendement d'extraction (100 %) qui indique que la méthode d'extraction que nous utilisons dans cette étude est adaptée pour l'extraction des PAEs.

D'après le tableau 39, les composés DMP et DEP sont retrouvés en faibles quantités dans les blancs avec une très bonne répétabilité des masses. Nous avons donc un bon potentiel de détection et de quantification pour ces composés avec une L_Q et une L_D relativement faibles, inférieures à 4 ng. Concernant les composés DEHP, DnOP, BBzP, DiBP et DnBP sont retrouvés dans des quantités plus importantes dans les blancs (moyenne DEHP = 18,31 ng, moyenne DnOP = 10,31 ng, moyenne BBzP = 9,43 ng, moyenne DiBP = 8,44 ng et moyenne DnBP = 7,84). Accompagnés pour le BBzP et le DEHP d'une très faible variabilité avec des coefficients de variations (CV) < 2 % (CV BBzP = 1,31 % et CV DEHP = 1,48 %). Pour ces contaminants, la détection et la quantification vont être plus limitées avec en plus une correction importante des échantillons par les blancs. Cela peut rendre indétectables ces composés dans certaines matrices environnementales lorsque les échantillons sont peu concentrés et/ou avec un fort effet matriciel. Il est donc important de considérer d'éventuelles

contaminations de ces PAEs, même s'ils ne sont pas détectés dans les sites de prélèvement.

Composants	Moyenne (ng)	Ecart Type (n=58)	LD	LQ	CV (%)
DMP	1,61	0,07	1,82	2,32	4,39
DEP	1,33	0,74	3,55	8,73	55,41
DiBP	4,49	1,09	7,78	15,44	24,35
DnBP	1,84	1,35	5,87	15,29	73,29
BBzP	6,99	0,04	7,10	7,35	0,53
DEHP	19,96	23,64	90,88	256,35	118,42
DnOP	10,96	4,33	23,94	54,23	39,46

Tableau 39 : Moyennes, Ecart Type, Limites de détection (LD) et de quantification (LQ) de la méthode obtenue avec les blancs pour les différents PAEs

Traitement des résultats des échantillons environnementaux

Dans cette étude, tous les résultats d'échantillons d'eau de mer obtenus par l'expérience *in situ* ont été traités de la même manière. Les résultats bruts ont été repris par les rendements d'extraction puis la valeur des blancs a été déduite et enfin, convertis dans l'unité de quantification qu'il convient.

Les résultats présentés ci-dessous proviennent de l'analyse du sédiment de la Rade de Marseille pour 2 familles de contaminants : les OPEs et les PAEs.

Résultats Relargage

Résultats des OPEs

Dans les masques

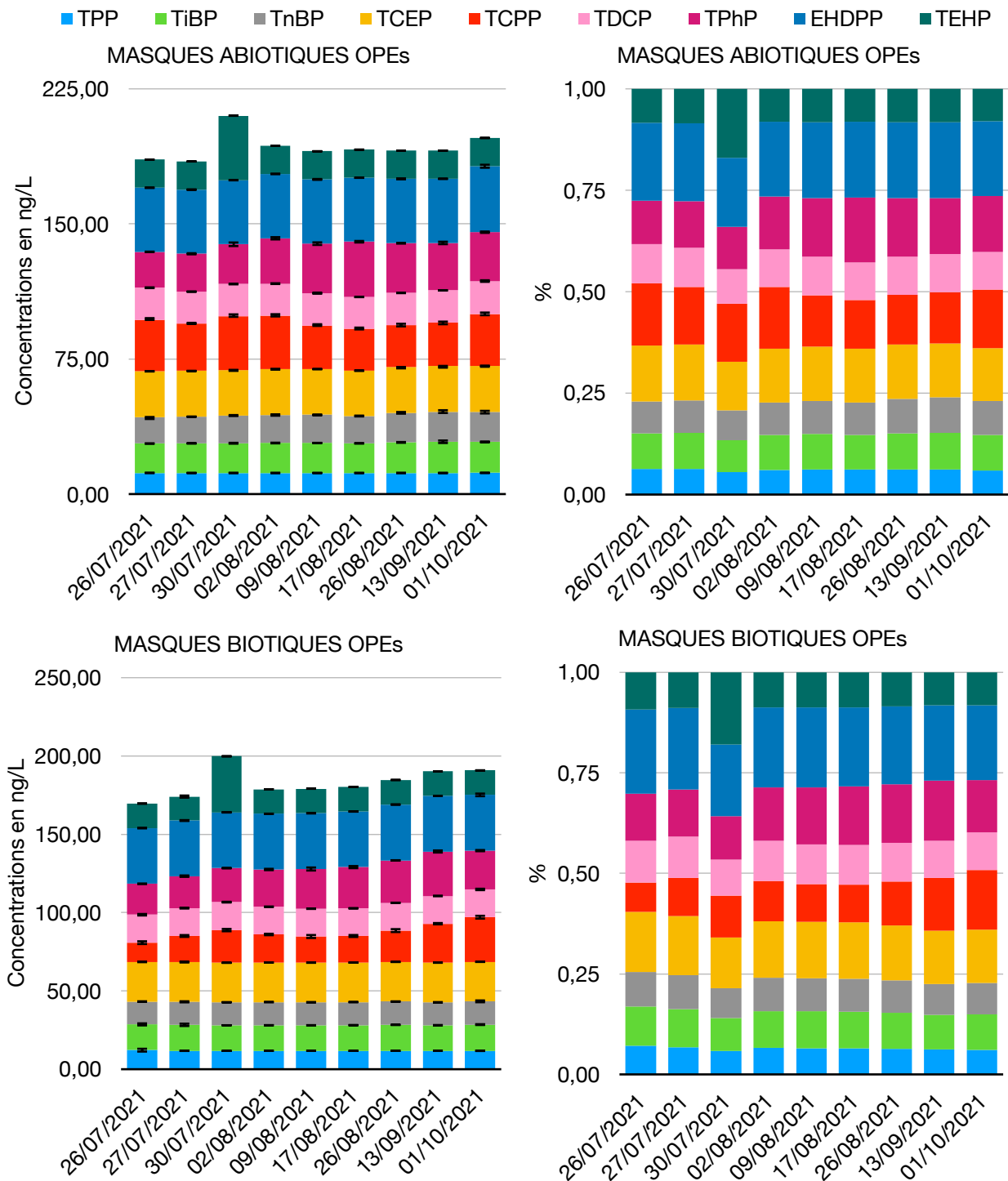


Figure 41 : Concentration et abondance relative du relargage des OPEs dans l'eau de mer issu des masques en condition biotique et abiotique

Echantillons	Date du relevé	TPP	TiBP	TnBP	TCEP	TCPP	TDCP	TPhP	EHDPP	TEHP	Σ OPEs
MASQUES ABIOTIQUES OPEs											
MASQUE S A T0	26/07/20 21	11,75 ± 0,03	16,30 ± 0,07	14,64 ± 0,09	25,46 ± 0,14	28,63 ± 0,90	17,78 ± 0,19	19,96 ± 0,09	35,55 ± 0,05	15,62 ± 0,00	185,70 ± 0,49
MASQUE S A T1	27/07/20 21	11,72 ± 0,01	16,43 ± 0,14	14,79 ± 0,11	25,46 ± 0,05	26,17 ± 0,51	17,84 ± 0,05	21,02 ± 0,30	35,62 ± 0,13	15,63 ± 0,00	184,68 ± 0,97
MASQUE S A T2	30/07/20 21	11,73 ± 0,01	16,49 ± 0,23	15,25 ± 0,40	25,36 ± 0,14	29,99 ± 0,97	17,80 ± 0,15	22,09 ± 0,98	35,62 ± 0,10	35,75 ± 0,00	210,07 ± 2,61
MASQUE S A T3	02/08/20 21	11,72 ± 0,00	16,61 ± 0,18	15,58 ± 0,35	25,51 ± 0,11	29,54 ± 0,89	17,86 ± 0,19	25,18 ± 0,63	35,74 ± 0,14	15,63 ± 0,01	193,39 ± 1,71
MASQUE S A T4	09/08/20 21	11,72 ± 0,00	16,64 ± 0,08	15,66 ± 0,17	25,40 ± 0,08	24,11 ± 0,76	18,02 ± 0,30	27,49 ± 0,71	35,67 ± 0,22	15,62 ± 0,01	190,34 ± 1,12
MASQUE S A T5	17/08/20 21	11,72 ± 0,00	16,42 ± 0,12	15,14 ± 0,27	25,36 ± 0,02	23,05 ± 0,73	17,73 ± 0,08	30,69 ± 0,42	35,52 ± 0,05	15,62 ± 0,00	191,26 ± 0,38
MASQUE S A T6	26/08/20 21	11,73 ± 0,01	16,96 ± 0,20	16,23 ± 0,63	25,51 ± 0,11	23,31 ± 0,81	17,94 ± 0,11	27,57 ± 0,17	35,78 ± 0,25	15,63 ± 0,01	190,66 ± 1,99
MASQUE S A T7	13/09/20 21	11,72 ± 0,00	17,33 ± 0,69	16,62 ± 0,88	25,40 ± 0,08	24,10 ± 0,58	17,94 ± 0,08	26,32 ± 0,67	35,62 ± 0,09	15,63 ± 0,03	190,69 ± 2,21
MASQUE S A T8	01/10/20 21	11,77 ± 0,07	17,16 ± 0,25	16,72 ± 0,56	25,61 ± 0,08	28,64 ± 0,88	18,38 ± 0,43	27,13 ± 0,36	36,62 ± 0,82	15,70 ± 0,09	197,73 ± 1,50
MASQUES BIOTIQUES OPEs											
MASQUE S B T0	26/07/20 21	12,17 ± 0,88	16,46 ± 0,65	14,58 ± 0,15	25,30 ± 0,14	12,31 ± 0,86	17,83 ± 0,46	19,78 ± 0,15	35,53 ± 0,16	15,65 ± 0,03	169,61 ± 3,11
MASQUE S B T1	27/07/20 21	11,76 ± 0,08	16,59 ± 0,74	14,69 ± 0,33	25,42 ± 0,30	16,61 ± 0,58	17,80 ± 0,25	20,41 ± 0,44	35,51 ± 0,25	15,29 ± 0,67	174,08 ± 1,49
MASQUE S B T2	30/07/20 21	11,72 ± 0,00	16,35 ± 0,01	14,68 ± 0,05	25,24 ± 0,07	20,84 ± 0,73	17,86 ± 0,22	21,71 ± 0,17	35,65 ± 0,13	35,76 ± 0,02	199,81 ± 1,28
MASQUE S B T3	02/08/20 21	11,72 ± 0,00	16,39 ± 0,04	14,75 ± 0,04	25,31 ± 0,04	17,86 ± 0,45	17,74 ± 0,02	23,75 ± 0,42	35,60 ± 0,06	15,62 ± 0,00	178,75 ± 0,31
MASQUE S B T4	09/08/20 21	11,72 ± 0,00	16,35 ± 0,07	14,70 ± 0,08	25,23 ± 0,02	16,73 ± 0,94	17,73 ± 0,09	25,38 ± 0,95	35,61 ± 0,14	15,65 ± 0,03	179,10 ± 2,02
MASQUE S B T5	17/08/20 21	11,72 ± 0,00	16,41 ± 0,10	14,74 ± 0,12	25,23 ± ±0,06	16,96 ± 0,62	17,69 ± 0,08	26,30 ± 0,66	35,51 ± 0,10	15,62 ± 0,00	180,19 ± 0,79
MASQUE S B T6	26/08/20 21	11,73 ± 0,00	16,60 ± 0,10	14,90 ± 0,10	25,29 ± 0,06	20,01 ± 0,92	17,74 ± 0,07	27,06 ± 0,11	35,68 ± 0,11	15,69 ± 0,08	184,69 ± 1,31
MASQUE S B T7	13/09/20 21	11,72 ± 0,00	16,36 ± 0,13	14,66 ± 0,11	25,28 ± 0,04	24,91 ± 0,41	17,71 ± 0,09	28,40 ± 0,65	35,50 ± 0,07	15,62 ± 0,00	190,15 ± 0,36
MASQUE S B T8	01/10/20 21	11,72 ± 0,07	16,77 ± 0,25	14,85 ± 0,56	25,23 ± 0,08	28,50 ± 0,88	17,72 ± 0,43	24,78 ± 0,36	35,60 ± 0,82	15,62 ± 0,09	190,79 ± 1,50

Tableau 40 : Concentration en OPEs relargués dans l’eau de mer par les masques au cours du temps en condition biotique et abiotique (en ng/L)

Les concentrations moyennes en OPEs obtenues au cours de l’expérience de relargage sur les masques chirurgicaux en condition abiotique et biotiques sont respectivement de $192,72 \pm 7,55$ ng/L et de $183,02 \pm 9,34$ ng/L (Figure 41 et Tableau 40). Les valeurs les plus basses sont relevées aux T0 des conditions abiotique et biotique avec des concentrations respectives de $169,61 \pm 3,11$ ng/L et de $185,70 \pm 0,49$ ng/L. Les valeurs les plus hautes sont quant-à elles mesurées aux T2 des conditions abiotique et biotique avec de concentrations respectives de $210,07 \pm 2,61$ ng/L et $199,81 \pm 1,28$ ng/L.

Les OPEs majoritairement relargués sont l'EHDPP et le TCEP avec des concentrations moyennes de $35,75 \pm 0,34$ ng/g pour la condition abiotique et de $35,58 \pm 0,07$ ng/L pour l'EHPDD en condition abiotique et de $25,45 \pm 0,08$ ng/L pour la condition abiotique et de $25,28 \pm 0,06$ ng/L pour le TCEP en condition biotique. Tous les OPEs du panel sont retrouvés dans les bouteilles.

Dans les mégots

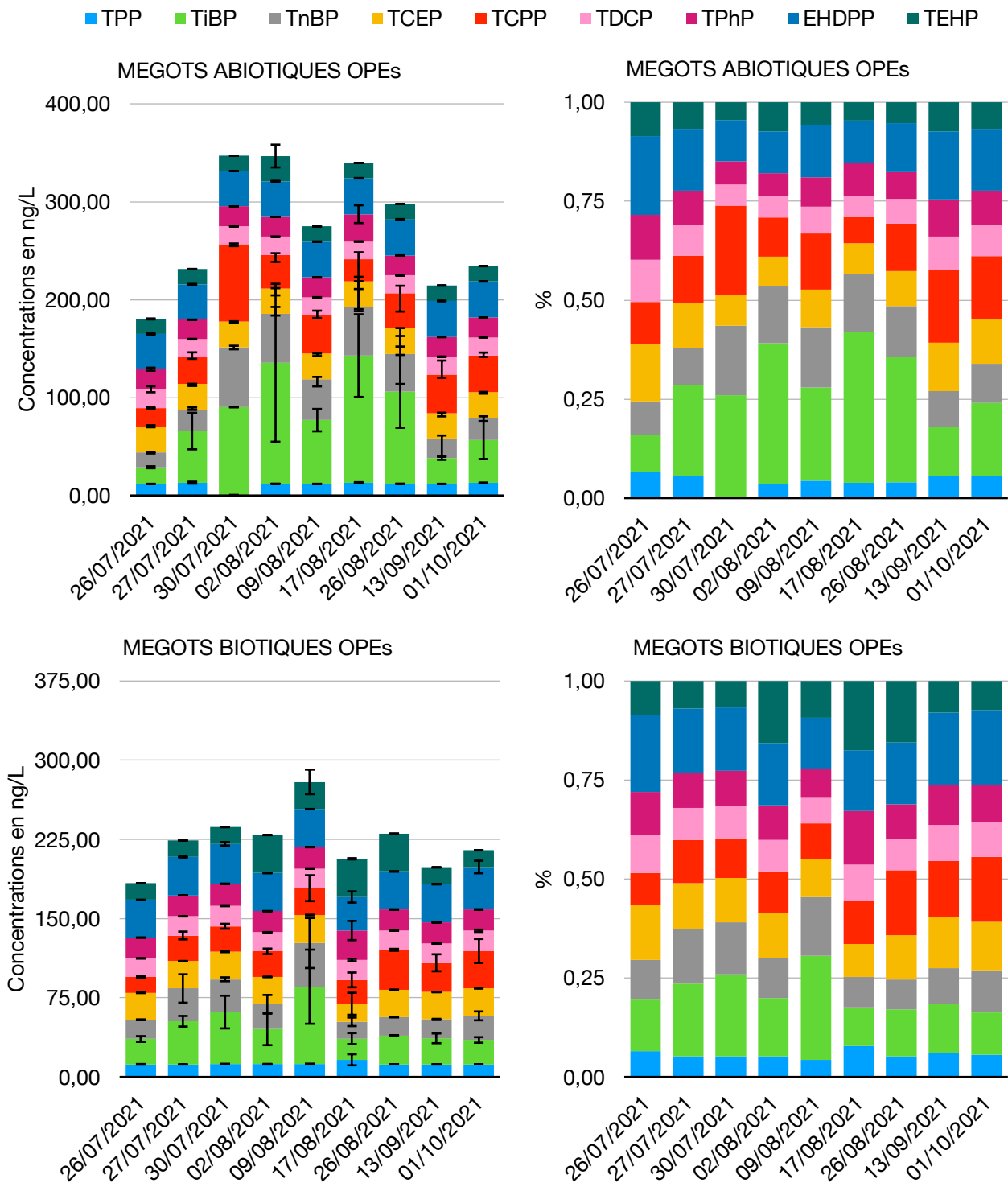


Figure 42 : Concentration et abondance relative du relargage des OPEs dans l'eau de mer des mégots en condition biotique et abiotique

Echantillons	Dates du relevé	TPP	TiBP	TnBP	TCEP	TCPP	TDCP	TPhP	EHDPP	TEHP	Σ OPEs
MEGOTS ABIOTIQUES											
MEGOTS 1 A T0	26/07/2021	11,82 ± 0,16	17,06 ± 0,97	15,09 ± 0,51	26,25 ± 1,57	19,04 ± 0,79	19,29 ± 3,04	20,49 ± 1,52	35,92 ± 0,52	15,41 ± 0,49	180,36 ± 1,15
MEGOTS 1 A T1	27/07/2021	13,15 ± 1,00	52,70 ± 18,66	22,12 ± 1,98	25,96 ± 0,19	27,68 ± 4,64	18,14 ± 0,29	19,85 ± 0,10	36,13 ± 0,40	15,63 ± 0,00	231,36 ± 3,40
MEGOTS 1 A T2	30/07/2021	0,00 ± 0,66	90,31 ± 0,25	61,01 ± 1,64	26,56 ± 0,06	78,50 ± 1,00	18,61 ± 0,08	20,30 ± 0,01	36,14 ± 0,03	15,73 ± 0,00	347,16 ± 0,33
MEGOTS 1 A T3	02/08/2021	12,00 ± 0,12	123,60 ± 80,64	49,84 ± 7,17	26,14 ± 0,14	34,19 ± 1,72	18,57 ± 0,32	20,22 ± 0,08	36,43 ± 0,38	25,73 ± 11,64	346,70 ± 32,48
MEGOTS 1 A T4	09/08/2021	11,93 ± 0,04	65,07 ± 11,42	41,65 ± 2,52	26,32 ± 0,12	38,85 ± 4,99	18,59 ± 0,21	20,34 ± 0,20	36,49 ± 0,28	15,75 ± 0,08	274,98 ± 0,41
MEGOTS 1 A T5	17/08/2021	13,01 ± 0,61	129,88 ± 42,22	49,93 ± 30,52	25,98 ± 0,09	22,63 ± 6,99	18,00 ± 0,15	27,93 ± 9,10	36,70 ± 0,26	15,68 ± 0,02	339,73 ± 0,40
MEGOTS 1 A T6	26/08/2021	11,95 ± 0,21	94,44 ± 37,23	38,08 ± 18,46	26,16 ± 0,44	35,74 ± 7,84	18,45 ± 0,09	20,35 ± 0,17	36,80 ± 0,37	15,64 ± 0,00	297,61 ± 4,01
MEGOTS 1 A T7	13/09/2021	11,84 ± 0,12	26,56 ± 1,95	19,62 ± 3,25	26,08 ± 0,49	39,39 ± 14,36	18,26 ± 0,26	20,08 ± 0,14	36,87 ± 0,38	15,71 ± 0,03	214,41 ± 2,07
MEGOTS 1 A T8	01/10/2021	12,96 ± 0,15	43,50 ± 19,16	22,88 ± 1,54	26,24 ± 0,25	37,53 ± 2,88	18,51 ± 0,24	20,24 ± 0,10	36,75 ± 0,08	15,65 ± 0,00	234,25 ± 21,15
MEGOTS BIOTIQUES											
MEGOTS 1 B T0	26/07/2021	11,94 ± 0,28	23,99 ± 2,72	18,23 ± 0,35	25,42 ± 0,13	14,99 ± 0,96	17,71 ± 0,03	19,72 ± 0,03	35,74 ± 0,17	15,66 ± 0,03	183,40 ± 0,33
MEGOTS 1 B T1	27/07/2021	11,82 ± 0,03	40,93 ± 5,01	31,03 ± 13,45	25,88 ± 0,18	24,33 ± 3,71	18,18 ± 0,18	19,91 ± 0,13	36,23 ± 0,45	15,65 ± 0,03	223,96 ± 4,80
MEGOTS 1 B T2	30/07/2021	12,26 ± 0,21	49,18 ± 15,49	31,05 ± 1,82	26,28 ± 0,59	23,95 ± 2,29	19,44 ± 0,43	20,77 ± 0,20	37,86 ± 1,68	15,82 ± 0,06	236,62 ± 0,21
MEGOTS 1 B T3	02/08/2021	12,05 ± 0,29	33,45 ± 15,38	23,31 ± 8,85	25,93 ± 0,28	24,22 ± 2,58	18,10 ± 0,15	20,02 ± 0,09	36,10 ± 0,27	35,90 ± 0,05	229,07 ± 0,11
MEGOTS 1 B T4	09/08/2021	12,20 ± 0,38	73,28 ± 35,10	41,38 ± 23,74	26,49 ± 0,28	25,46 ± 12,25	18,61 ± 0,24	20,26 ± 0,12	35,99 ± 0,16	25,80 ± 11,66	279,45 ± 11,38
MEGOTS 1 B T5	17/08/2021	16,28 ± 5,25	20,07 ± 5,18	15,88 ± 4,05	17,06 ± 10,46	22,63 ± 6,99	18,85 ± 1,17	27,93 ± 9,10	31,79 ± 5,30	36,14 ± 0,58	206,61 ± 11,24
MEGOTS 1 B T6	26/08/2021	11,89 ± 0,05	27,32 ± 0,06	17,42 ± 0,01	25,88 ± 0,03	37,88 ± 0,90	18,19 ± 0,03	20,04 ± 0,02	36,01 ± 0,09	35,82 ± 0,03	230,45 ± 0,19
MEGOTS 1 B T7	13/09/2021	11,89 ± 0,16	24,70 ± 4,61	17,90 ± 0,52	25,89 ± 0,18	27,75 ± 8,05	18,17 ± 0,12	20,03 ± 0,13	36,28 ± 0,27	15,85 ± 0,18	198,47 ± 12,68
MEGOTS 1 B T8	01/10/2021	11,94 ± 0,09	23,12 ± 2,63	22,80 ± 4,20	26,22 ± 0,44	35,25 ± 11,36	19,12 ± 1,05	20,12 ± 0,24	40,30 ± 5,95	15,83 ± 0,13	214,71 ± 12,01

Tableau 41 : Concentration en OPEs relargués dans l'eau de mer par les mégots au cours du temps en condition biotique et abiotique

Les concentrations moyennes en OPEs obtenues au cours de l'expérience de relargage sur les mégots en condition abiotique et biotiques sont respectivement de 274,06 ± 62,49 ng/L et de 222,53 ± 27,32 ng/L (Figure 42 et Tableau 41). Les valeurs les plus basses sont relevées aux T0 des conditions abiotique et biotique de concentrations respectives de 180,36 ± 1,15 ng/L et de 183,40 ± 0,33 ng/L. Les valeurs les plus hautes sont relevées aux T2 des conditions abiotique et biotique avec des concentrations respectives de 347,16 ± 0,33 ng/L et 236,62 ± 0,21 ng/L.

Les OPEs majoritairement relargués sont le TiBP, le TCPP et l'EHDPP avec des concentrations moyennes de $71,46 \pm 40,57$ ng/g en condition abiotique et de $35,12 \pm 17,15$ ng/L en condition abiotique pour le TiBP ; et de $37,06 \pm 17,17$ ng/L en condition abiotique pour le TCPP et de $36,25 \pm 2,22$ ng/L pour l'EHDPP en condition biotique. Tous les OPEs du panel sont retrouvés dans les bouteilles.

Résultats des PAEs

Dans les masques

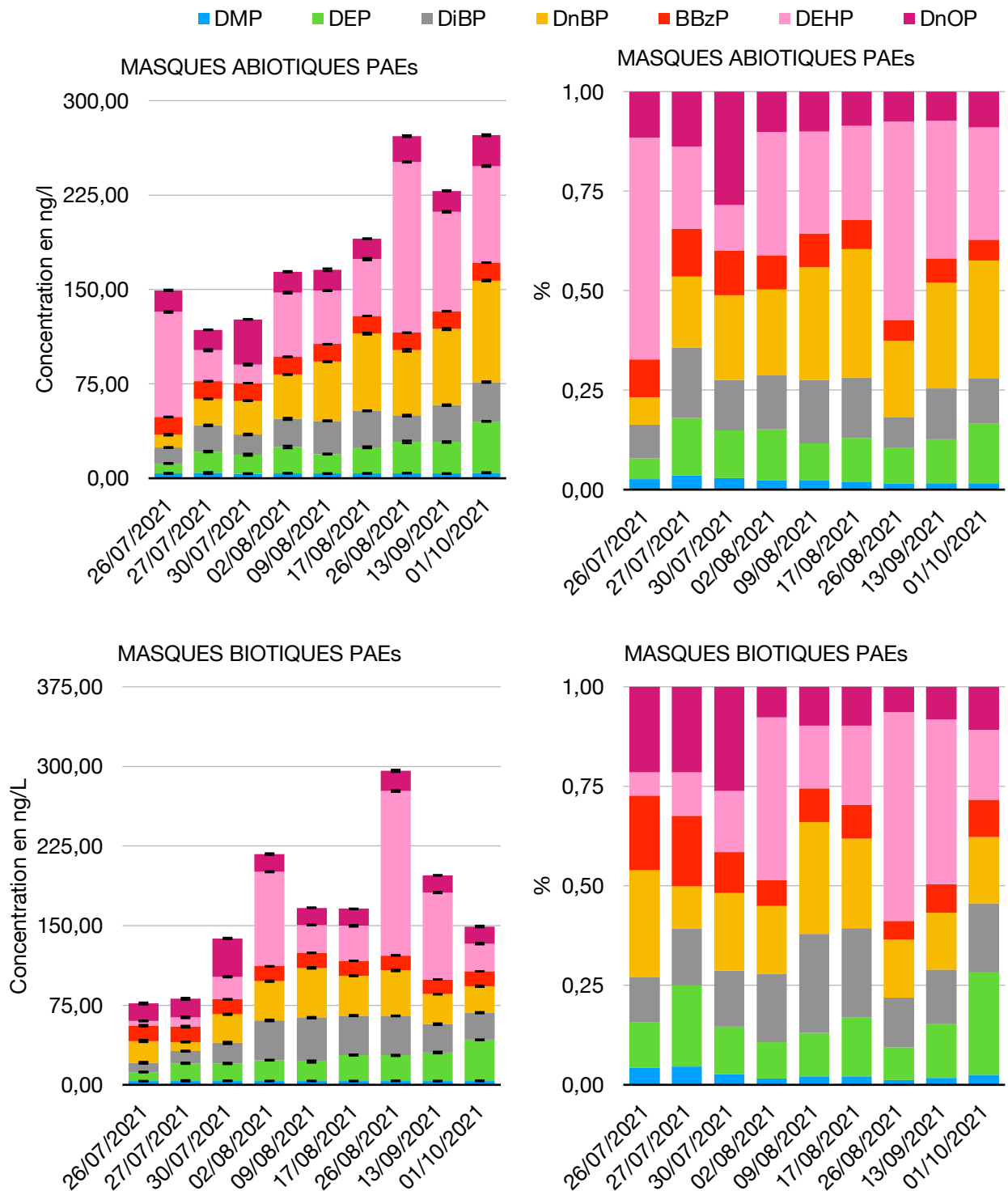


Figure 43 : Concentration et abondance relative du relargage des PAEs dans l'eau de mer des masques chirurgicaux en condition abiotique et biotique

Echantillons	Dates du relevé	DMP	DEP	DiBP	DnBP	BBzP	DEHP	DnOP	Σ PAEs
MASQUES ABIOTIQUES									
MASQUES A T0	26/07/2021	3,90 ± 0,33	7,81 ± 0,20	12,73 ± 0,26	10,22 ± 0,59	14,09 ± 0,12	83,36 ± 0,55	17,21 ± 0,49	149,3 ± 0,60
MASQUES A T1	27/07/2021	4,17 ± 0,63	17,04 ± 0,54	20,83 ± 0,51	21,05 ± 0,23	14,08 ± 0,09	24,54 ± 0,76	16,19 ± 0,19	117,8 ± 0,49
MASQUES A T2	30/07/2021	3,66 ± 0,25	15,06 ± 0,77	16,04 ± 0,56	26,85 ± 0,24	14,06 ± 0,05	14,60 ± 0,71	35,88 ± 0,10	126,1 ± 1,00
MASQUES A T3	02/08/2021	3,95 ± 0,25	20,88 ± 0,93	22,35 ± 0,76	35,24 ± 0,34	14,07 ± 0,06	50,93 ± 0,63	16,64 ± 0,46	164,06 ± 0,31
MASQUES A T4	09/08/2021	3,78 ± 0,17	15,46 ± 0,31	26,36 ± 0,35	46,99 ± 0,30	14,02 ± 0,02	42,46 ± 0,28	16,60 ± 0,98	165,67 ± 1,58
MASQUES A T5	17/08/2021	3,89 ± 0,21	20,72 ± 0,67	28,93 ± 0,22	61,38 ± 0,69	13,98 ± 0,01	45,18 ± 0,80	16,26 ± 0,25	190,33 ± 1,88
MASQUES A T6	26/08/2021	4,00 ± 0,15	24,89 ± 0,94	20,86 ± 0,65	51,87 ± 0,96	14,07 ± 0,08	135,54 ± 0,35	20,58 ± 0,62	271,81 ± 1,14
MASQUES A T7	13/09/2021	3,76 ± 0,18	25,03 ± 0,55	29,30 ± 0,50	60,44 ± 0,73	14,07 ± 0,10	79,08 ± 0,59	16,64 ± 0,46	228,32 ± 0,76
MASQUES A T8	01/10/2021	4,38 ± 0,35	40,82 ± 0,24	31,23 ± 0,49	80,66 ± 0,58	14,16 ± 0,04	76,86 ± 0,65	24,47 ± 0,66	272,57 ± 0,75
MASQUES BIOTIQUES									
MASQUES B T0	26/07/2021	3,36 ± 0,28	8,69 ± 0,29	8,72 ± 0,77	20,58 ± 1,00	14,35 ± 0,73	4,52 ± 0,36	16,42 ± 0,83	76,62 ± 2,67
MASQUES B T1	27/07/2021	3,74 ± 0,55	16,55 ± 0,54	11,47 ± 0,36	8,59 ± 0,35	14,43 ± 0,78	8,79 ± 0,74	17,40 ± 0,95	80,97 ± 2,50
MASQUES B T2	30/07/2021	3,67 ± 0,02	16,46 ± 0,57	19,32 ± 0,97	26,96 ± 0,49	14,16 ± 0,17	21,17 ± 0,45	36,16 ± 0,54	137,9 ± 0,96
MASQUES B T3	02/08/2021	3,60 ± 0,01	19,68 ± 0,24	37,40 ± 0,72	36,96 ± 0,52	14,10 ± 0,04	89,00 ± 0,40	16,62 ± 0,68	217,35 ± 1,82
MASQUES B T4	09/08/2021	3,61 ± 0,08	18,27 ± 0,95	41,37 ± 0,59	46,94 ± 0,65	14,03 ± 0,04	26,38 ± 0,26	16,19 ± 0,13	166,79 ± 1,55
MASQUES B T5	17/08/2021	3,57 ± 0,15	24,46 ± 0,45	37,21 ± 0,47	37,45 ± 0,31	14,00 ± 0,06	33,08 ± 0,65	16,10 ± 0,02	165,88 ± 0,72
MASQUES B T6	26/08/2021	3,66 ± 0,21	24,06 ± 0,49	37,21 ± 0,27	42,90 ± 0,74	14,07 ± 0,13	154,88 ± 0,74	19,05 ± 0,96	295,83 ± 1,16
MASQUES B T7	13/09/2021	3,53 ± 0,24	26,91 ± 0,73	26,68 ± 0,69	28,22 ± 0,22	13,98 ± 0,02	81,89 ± 0,59	16,08 ± 0,04	197,30 ± 1,70
MASQUES B T8	01/10/2021	3,66 ± 0,35	38,75 ± 0,24	25,52 ± 0,49	24,95 ± 0,58	14,00 ± 0,04	26,12 ± 0,65	16,19 ± 0,66	149,19 ± 0,75

Tableau 42 : Concentration en PAEs relargués dans l'eau de mer par les masques chirurgicaux au cours du temps en condition biotique et abiotique

Les concentrations moyennes en PAEs obtenues au cours de l'expérience de relargage sur les masques chirurgicaux en condition abiotique et biotiques sont respectivement de $157,06 \pm 52,02$ ng/L et de $149,57 \pm 67,60$ ng/L (Figure 43 et Tableau 42). La valeur la plus basse en condition abiotique est de $117,89 \pm 0,49$ ng/L relevées à T1 et la valeur la plus basse de la condition biotique est relevée à T0 avec une concentration de $76,62 \pm 2,67$ ng/L. La valeur la plus haute relevée en condition abiotique est de $272,57 \pm 0,75$ ng/L à T6 et la valeur la plus haute relevée en condition biotique est de $295,83 \pm 1,16$ ng/L.

Les PAEs majoritairement relargués sont le DEHP et le DnBP avec des concentrations moyennes respectives de $52,86 \pm 38,81$ ng/g en condition abiotique et de $47,26 \pm 48,65$ ng/L en condition biotique ; et de $34,89 \pm 18,90$ ng/L en condition abiotique et de $28,35 \pm 11,84$ ng/L en condition biotique. Tous les PAEs du panel sont retrouvés dans les bouteilles.

Dans les mégots

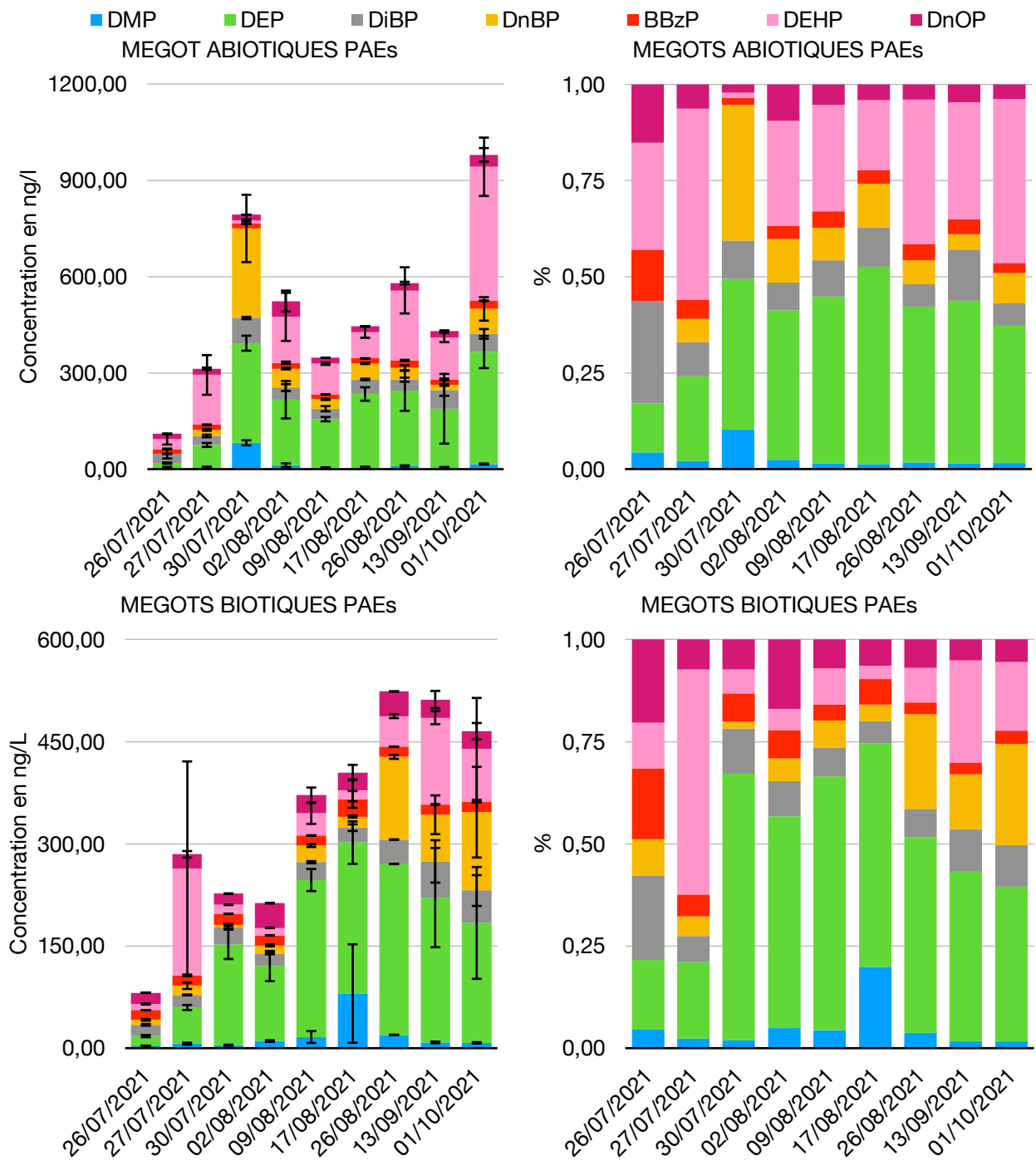


Figure 44 : Concentration et abondance relative du relargage des PAEs dans l'eau de mer des mégots en condition abiotique et biotique

Echantillons	Dates de prélèvement	DMP	DEP	DIBP	DnBP	BBzP	DEHP	DnOP	Σ PAEs
MEGOTS ABIOTIQUES									
MEGOTS 1 A T0	26/07/2021	4,70 ± 2,38	14,08 ± 2,00	29,15 ± 14,83	0,00 ± 0,00	14,75 ± 1,24	30,50 ± 16,70	16,65 ± 1,15	109,83 ± 6,71
MEGOTS 1 A T1	27/07/2021	6,45 ± 1,40	68,93 ± 6,08	28,01 ± 3,99	19,00 ± 2,71	15,41 ± 1,33	155,67 ± 61,76	19,63 ± 3,40	313,10 ± 17,92
MEGOTS 1 A T2	30/07/2021	81,92 ± 7,78	310,47 ± 23,39	78,50 ± 3,53	279,05 ± 104,95	15,10 ± 0,79	10,79 ± 2,97	16,78 ± 0,33	792,6 ± 25,34
MEGOTS 1 A T3	02/08/2021	12,43 ± 5,50	203,78 ± 58,39	37,94 ± 10,67	59,02 ± 2,36	18,18 ± 3,66	143,07 ± 74,88	49,41 ± 32,48	523,83 ± 76,98
MEGOTS 1 A T4	09/08/2021	4,82 ± 0,59	150,76 ± 6,67	32,84 ± 8,18	28,90 ± 1,76	15,35 ± 0,52	95,70 ± 3,50	18,50 ± 0,41	346,87 ± 16,83
MEGOTS 1 A T5	17/08/2021	5,75 ± 2,01	228,41 ± 20,93	45,32 ± 2,27	50,31 ± 2,31	15,33 ± 0,23	81,47 ± 17,38	18,18 ± 0,40	444,77 ± 14,75
MEGOTS 1 A T6	26/08/2021	9,90 ± 1,84	235,03 ± 63,22	33,83 ± 6,24	36,27 ± 8,58	23,83 ± 1,63	218,09 ± 72,00	22,70 ± 4,01	579,65 ± 55,28
MEGOTS 1 A T7	13/09/2021	6,09 ± 0,61	182,07 ± 108,60	57,25 ± 16,80	17,07 ± 2,82	17,07 ± 2,82	130,81 ± 14,73	20,00 ± 2,07	430,35 ± 19,01
MEGOTS 1 A T8	01/10/2021	15,84 ± 1,48	349,03 ± 50,14	56,57 ± 15,03	77,74 ± 36,55	25,17 ± 0,94	417,72 ± 90,93	37,11 ± 21,15	979,18 ± 19,51
MEGOTS ABIOTIQUES									
MEGOTS 1 B T0	26/07/2021	3,65 ± 0,08	13,94 ± 1,59	16,73 ± 1,27	7,26 ± 1,19	14,11 ± 0,15	9,11 ± 0,85	16,52 ± 0,33	81,31 ± 3,20
MEGOTS 1 B T1	27/07/2021	6,55 ± 1,48	53,16 ± 3,74	18,43 ± 0,67	13,52 ± 4,76	15,17 ± 1,23	156,65 ± 157,39	21,01 ± 4,80	284,49 ± 19,58
MEGOTS 1 B T2	30/07/2021	4,44 ± 0,70	147,94 ± 21,59	25,07 ± 1,93	3,88 ± 0,99	15,79 ± 0,12	13,28 ± 0,33	16,58 ± 0,21	226,97 ± 17,50
MEGOTS 1 B T3	02/08/2021	10,42 ± 1,18	110,15 ± 22,20	18,44 ± 1,25	11,77 ± 1,40	14,67 ± 0,21	11,09 ± 0,32	36,12 ± 0,11	212,68 ± 27,16
MEGOTS 1 B T4	09/08/2021	16,34 ± 8,69	230,46 ± 16,22	26,11 ± 1,58	24,39 ± 2,04	14,89 ± 0,23	32,78 ± 15,80	26,19 ± 11,38	371,16 ± 34,72
MEGOTS 1 B T5	17/08/2021	80,18 ± 72,29	221,49 ± 31,11	21,97 ± 4,82	16,19 ± 1,61	25,29 ± 12,27	13,33 ± 16,18	26,14 ± 11,24	404,58 ± 15,77
MEGOTS 1 B T6	26/08/2021	19,43 ± 0,42	250,82 ± 0,09	36,02 ± 0,02	121,27 ± 2,88	14,91 ± 0,30	44,89 ± 2,88	36,22 ± 0,19	523,57 ± 0,88
MEGOTS 1 B T7	13/09/2021	8,41 ± 1,16	212,58 ± 72,85	53,09 ± 31,13	68,46 ± 28,44	14,98 ± 0,70	127,49 ± 9,59	26,62 ± 12,68	511,65 ± 13,36
MEGOTS 1 B T8	01/10/2021	7,75 ± 0,98	176,07 ± 82,09	47,54 ± 22,60	114,97 ± 66,52	14,84 ± 0,40	78,14 ± 74,73	25,94 ± 12,01	465,24 ± 19,40

Tableau 43 : Concentration en PAEs relargués dans l’eau de mer par les mégots au cours du temps en condition biotique et abiotique

Les concentrations moyennes en PAEs obtenues au cours de l’expérience de relargage sur les masques chirurgicaux en condition abiotique et biotiques sont respectivement de 453,67 ± 259,96 ng/L et de 342,41 ± 151,21 ng/L (Figure 44 et tableau 43). Les valeurs les plus basses sont relevées à T0 avec des concentrations 109,83 ± 6,71 ng/L en condition abiotique et de 81,31 ± 3,20 ng/L en condition biotique. La valeur abiotique la plus haute est relevée à T6 et la valeur la

plus haute biotique est relevée à T8 avec des valeurs respectives de $979,18 \pm 19,51$ ng/L et de $523,57 \pm 0,88$ ng/L.

Les PAEs majoritairement relargués sont le DEP et le DEHP avec des concentrations moyennes de $174,62 \pm 106,41$ ng/g en condition abiotique et de $157,40 \pm 83,17$ ng/L en condition abiotique pour le DEP ; et de $129,79 \pm 121,23$ ng/L en condition abiotique et de $54,08 \pm 55,03$ ng/L en condition abiotique pour le DEHP. Tous les OPEs du panel sont retrouvés dans les bouteilles.

ΣContaminants organiques

Dans les masques et les mégots

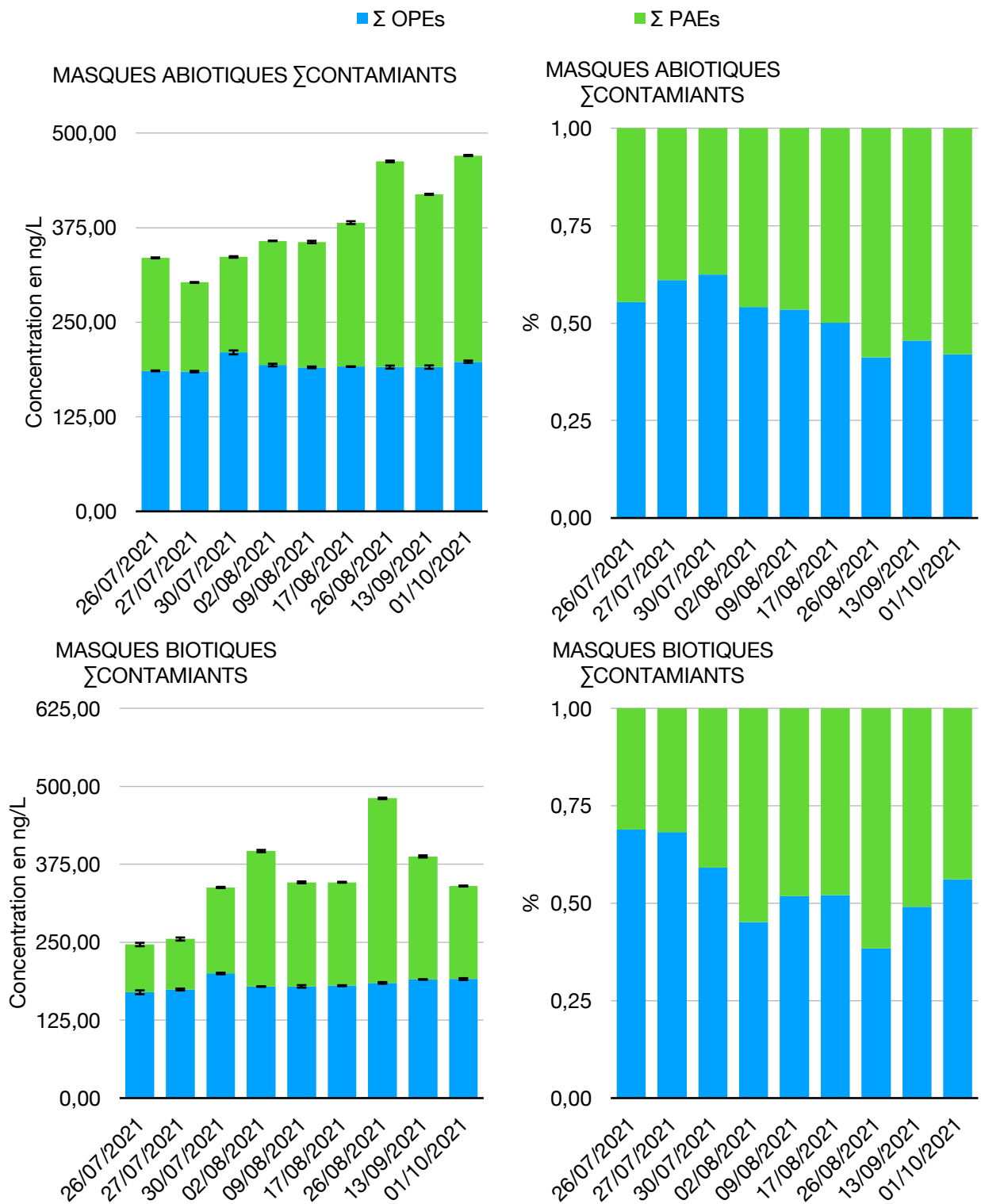


Figure 45 : Concentration et abondance relative du relargage en contaminants organiques dans l'eau de mer des masques chirurgicaux en condition abiotique et biotique

Echantillons	Dates du relevé	Σ OPEs	Σ PAEs	Σ CONTAM.
MASQUES ABIOTIQUES				
MASQUES A T0	26/07/2021	185,70 ± 0,49	149,3 ± 0,60	335,02 ± 0,62
MASQUES A T1	27/07/2021	184,68 ± 0,97	117,8 ± 0,49	302,58 ± 1,37
MASQUES A T2	30/07/2021	210,07 ± 2,61	126,1 ± 1,00	336,22 ± 2,84
MASQUES A T3	02/08/2021	193,39 ± 1,71	164,06 ± 0,31	357,45 ± 1,95
MASQUES A T4	09/08/2021	190,34 ± 1,12	165,67 ± 1,58	356,01 ± 2,69
MASQUES A T5	17/08/2021	191,26 ± 0,38	190,33 ± 1,88	381,59 ± 1,92
MASQUES A T6	26/08/2021	190,66 ± 1,99	271,81 ± 1,14	462,47 ± 2,86
MASQUES A T7	13/09/2021	190,69 ± 2,21	228,32 ± 0,76	419,00 ± 2,38
MASQUES A T8	01/10/2021	197,73 ± 1,50	272,57 ± 0,75	470,30 ± 2,14
MASQUES BIOTIQUES				
MASQUES B T0	26/07/2021	169,61 ± 3,11	76,62 ± 2,67	246,23 ± 5,57
MASQUES B T1	27/07/2021	174,08 ± 1,49	80,97 ± 2,50	255,04 ± 3,50
MASQUES B T2	30/07/2021	199,81 ± 1,28	137,9 ± 0,96	337,72 ± 2,06
MASQUES B T3	02/08/2021	178,75 ± 0,31	217,35 ± 1,82	396,10 ± 1,76
MASQUES B T4	09/08/2021	179,10 ± 2,02	166,79 ± 1,55	345,89 ± 1,61
MASQUES B T5	17/08/2021	180,19 ± 0,79	165,88 ± 0,72	346,07 ± 1,25
MASQUES B T6	26/08/2021	184,69 ± 1,31	295,83 ± 1,16	480,52 ± 2,28
MASQUES B T7	13/09/2021	190,15 ± 0,36	197,30 ± 1,70	387,45 ± 1,51
MASQUES B T8	01/10/2021	190,79 ± 1,50	149,19 ± 0,75	339,98 ± 2,14

Tableau 44 : Concentration en contaminants total relargués dans l'eau de mer par les masques chirurgicaux au cours du temps en condition biotique et abiotique

La concentration moyenne en contaminants organiques (OPEs + PAEs) obtenue pour les masques est de 380,07 ± 58,63 ng/g en condition abiotique et de 348,33 ± 71,25 ng/L en condition biotique (Figure 45 et Tableau 44). La valeur la plus basse est de 302,58 ± 1,37 ng/g observée à T1 en condition abiotique et de 246,23 ± 5,57 ng/L observée à T0 en condition biotique. La valeur la plus haute est de 470,30 ± 2,14 ng/g observée à T8 en condition abiotique et de 480,52 ± 2,28 ng/L observée en condition biotique.

Les OPEs relargués représente en moyenne 51,58 % des contaminants total libérés dans le milieu.

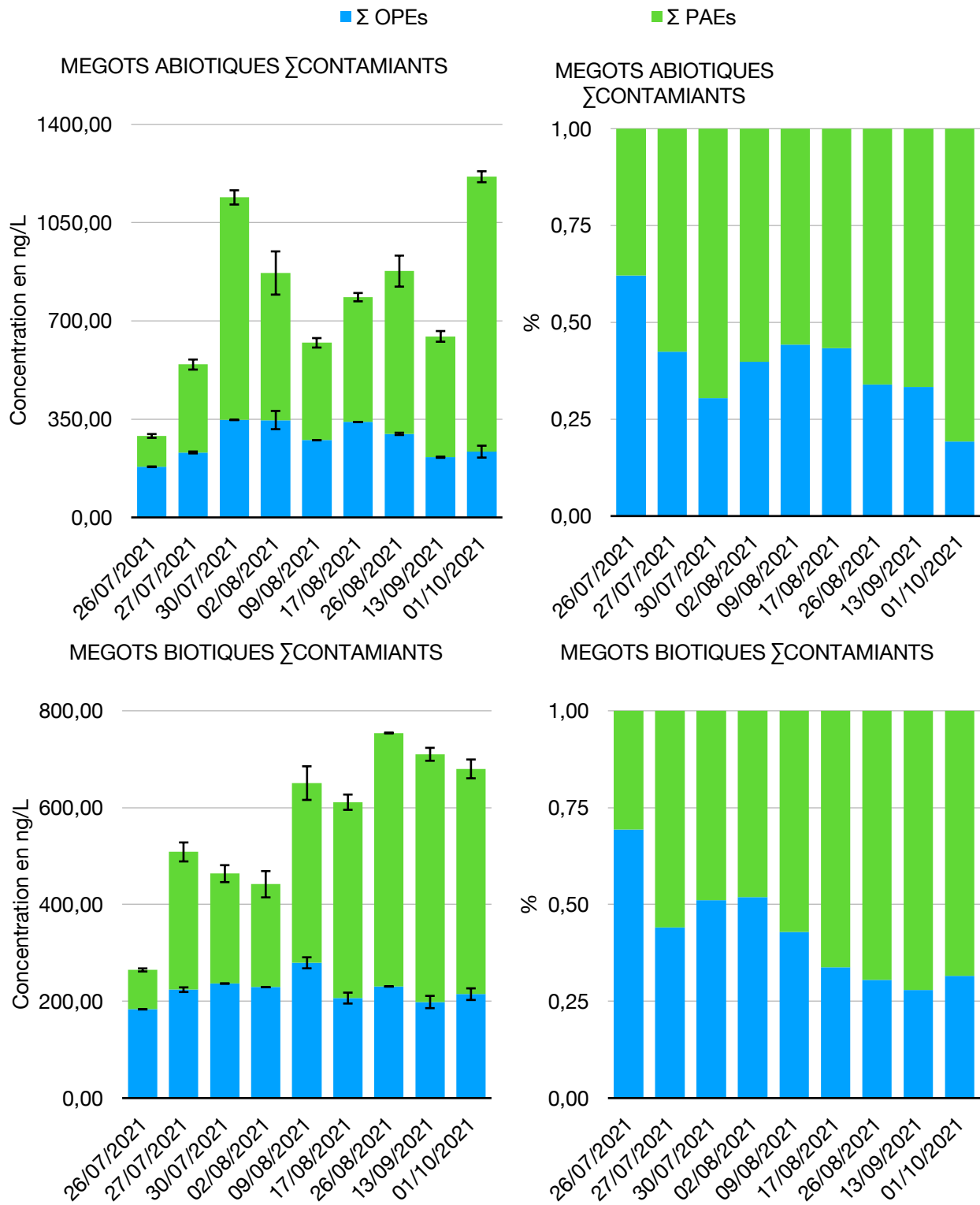


Figure 46 : Concentration et abondance relative du relargage en contaminants organiques dans l'eau de mer des mégots en condition abiotique et biotique

Echantillons	Dates du relevé	Σ OPEs	Σ PAEs	Σ CONTAM.
MEGOTS ABIOTIQUES				
MEGOTS 1 A T0	26/07/2021	180,36 \pm 1,15	109,83 \pm 6,71	290,19 \pm 5,53
MEGOTS 1 A T1	27/07/2021	231,36 \pm 3,40	313,10 \pm 17,92	544,45 \pm 82,69
MEGOTS 1 A T2	30/07/2021	347,16 \pm 0,33	792,6 \pm 25,34	1139,77 \pm 153,64
MEGOTS 1 A T3	02/08/2021	346,70 \pm 32,48	523,83 \pm 76,98	870,53 \pm 246,56
MEGOTS 1 A T4	09/08/2021	274,98 \pm 0,41	346,87 \pm 16,83	621,85 \pm 33,81
MEGOTS 1 A T5	17/08/2021	339,73 \pm 0,40	444,77 \pm 14,75	784,50 \pm 22,47
MEGOTS 1 A T6	26/08/2021	297,61 \pm 4,01	579,65 \pm 55,28	877,26 \pm 50,73
MEGOTS 1 A T7	13/09/2021	214,41 \pm 2,07	430,35 \pm 19,01	644,77 \pm 134,81
MEGOTS 1 A T8	01/10/2021	234,25 \pm 21,15	979,18 \pm 19,51	1213,43 \pm 154,91
MEGOTS BIOTIQUES				
MEGOTS 1 B T0	26/07/2021	183,40 \pm 0,33	81,31 \pm 3,20	264,71 \pm 7,25
MEGOTS 1 B T1	27/07/2021	223,96 \pm 4,80	284,49 \pm 19,58	508,45 \pm 144,74
MEGOTS 1 B T2	30/07/2021	236,62 \pm 0,21	226,97 \pm 17,50	463,59 \pm 4,56
MEGOTS 1 B T3	02/08/2021	229,07 \pm 0,11	212,68 \pm 27,16	441,75 \pm 52,40
MEGOTS 1 B T4	09/08/2021	279,45 \pm 11,38	371,16 \pm 34,72	650,61 \pm 27,54
MEGOTS 1 B T5	17/08/2021	206,61 \pm 11,24	404,58 \pm 15,77	611,20 \pm 67,50
MEGOTS 1 B T6	26/08/2021	230,45 \pm 0,19	523,57 \pm 0,88	754,02 \pm 5,63
MEGOTS 1 B T7	13/09/2021	198,47 \pm 12,68	511,65 \pm 13,36	710,13 \pm 130,69
MEGOTS 1 B T8	01/10/2021	214,71 \pm 12,01	465,24 \pm 19,40	679,95 \pm 98,67

Tableau 45 : Concentration en contaminants total relargués dans l'eau de mer par les mégots au cours du temps en condition biotique et abiotique

La concentration moyenne en contaminants organiques (OPEs + PAEs) obtenue pour les masques est de 351,99 \pm 187,24 ng/g en condition abiotique et de 286,20 \pm 26,85 ng/L en condition biotique (Figure 46 et Tableau 45). Les valeurs minimales sont observées à T0 en condition abiotique et biotique, de concentrations respectives de 290,18 \pm 5,53 ng/g et de 264,71 \pm 7,25 ng/L. La valeur la plus haute est de 1213,43 \pm 154,91 ng/g observée à T8 en condition abiotique et de 754,02 \pm 5,63 ng/L observée en condition biotique.

Les OPEs relargués représente en moyenne 54,36 % des contaminants total libérés dans le milieu.

Résultats dégradation

Résultats des OPEs

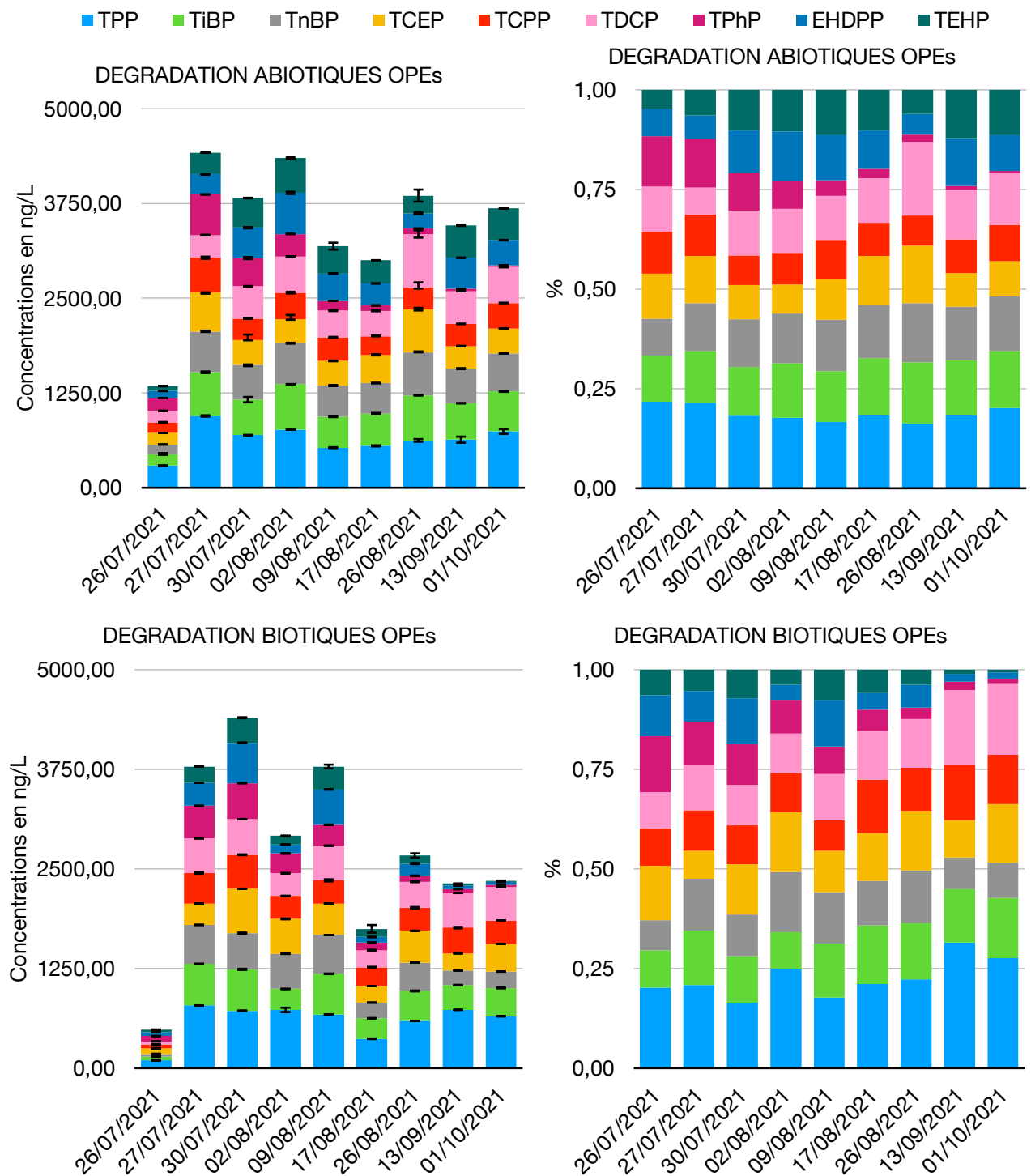


Figure 47 : Concentration et abondance relative en OPEs pour la dégradation des OPEs dans l'eau de mer en condition biotique et abiotique

Echantillons	Date du relevé	TPP	TiBP	TnBP	TCEP	TCPP	TDCP	TPhP	EHDPP	TEHP	Σ OPEs
OPEs ABIOTIQUE											
OPEs A T0	26/07/2021	291,85 ± 0,33	154,39 ± 11,95	123,76 ± 0,59	151,91 ± 0,55	141,93 ± 4,06	150,61 ± 3,32	170,12 ± 0,52	92,33 ± 2,54	62,93 ± 0,41	1339,83 ± 2,52
OPEs A T1	27/07/2021	946,95 ± 8,97	576,82 ± 10,46	531,59 ± 16,83	522,26 ± 0,09	459,89 ± 11,03	295,32 ± 4,37	536,62 ± 3,26	266,11 ± 1,32	283,88 ± 0,93	4419,43 ± 39,36
OPEs A T2	30/07/2021	694,01 ± 3,75	468,28 ± 35,52	459,14 ± 4,94	328,46 ± 71,18	282,23 ± 5,91	427,86 ± 1,74	369,88 ± 13,11	401,03 ± 8,50	390,99 ± 3,58	3821,88 ± 26,43
OPEs A T3	02/08/2021	766,83 ± 1,78	598,63 ± 2,33	540,23 ± 6,55	318,00 ± 56,30	345,90 ± 15,78	482,06 ± 2,28	295,96 ± 0,12	543,04 ± 14,88	456,94 ± 13,18	4347,60 ± 37,28
OPEs A T4	09/08/2021	528,78 ± 5,37	409,26 ± 5,45	409,95 ± 7,49	328,64 ± 1,29	308,40 ± 4,64	353,52 ± 7,42	125,44 ± 1,19	361,44 ± 3,86	361,12 ± 45,67	3186,55 ± 68,90
OPEs A T5	17/08/2021	552,18 ± 7,83	427,47 ± 7,68	404,08 ± 1,94	363,75 ± 14,64	251,44 ± 8,87	335,50 ± 5,65	71,19 ± 2,66	289,34 ± 2,61	305,97 ± 1,40	3000,91 ± 0,75
OPEs A T6	26/08/2021	624,28 ± 17,60	595,47 ± 3,53	568,38 ± 10,60	561,46 ± 24,25	288,21 ± 71,54	710,13 ± 48,40	70,74 ± 3,77	201,52 ± 12,05	233,97 ± 79,45	3854,16 ± 239,56
OPEs A T7	13/09/2021	634,36 ± 39,91	479,79 ± 2,83	461,77 ± 1,80	294,33 ± 2,18	291,68 ± 0,23	432,72 ± 1,81	30,00 ± 1,02	410,60 ± 1,20	425,99 ± 7,81	3461,25 ± 50,84
OPEs A T8	01/10/2021	742,09 ± 31,19	528,14 ± 4,56	501,48 ± 1,11	327,57 ± 0,41	337,99 ± 2,12	475,34 ± 5,28	21,68 ± 0,14	331,98 ± 3,44	417,47 ± 2,40	3683,75 ± 12,55
OPEs BIOTIQUE											
OPEs B T0	26/07/2021	97,97 ± 5,21	45,31 ± 1,85	36,08 ± 0,93	66,16 ± 2,09	45,54 ± 8,02	43,99 ± 2,47	68,15 ± 0,39	49,58 ± 3,52	31,06 ± 0,93	483,83 ± 22,78
OPEs B T1	27/07/2021	786,40 ± 1,40	521,36 ± 4,04	489,52 ± 2,37	267,08 ± 1,75	385,31 ± 9,75	434,06 ± 2,54	407,25 ± 1,87	288,75 ± 0,69	204,41 ± 0,89	3784,15 ± 5,49
OPEs B T2	30/07/2021	720,07 ± 2,38	519,26 ± 7,07	455,40 ± 6,10	556,84 ± 0,07	426,07 ± 4,53	446,16 ± 2,09	451,94 ± 2,24	508,14 ± 3,75	313,09 ± 6,08	4396,98 ± 4,43
OPEs B T3	02/08/2021	730,19 ± 27,36	263,54 ± 3,21	441,72 ± 3,11	437,06 ± 5,03	287,53 ± 2,90	286,04 ± 3,64	247,35 ± 4,19	111,77 ± 2,57	109,84 ± 1,52	2915,05 ± 19,83
OPEs B T4	09/08/2021	671,69 ± 1,14	511,54 ± 3,91	487,26 ± 0,85	394,93 ± 0,32	290,87 ± 13,47	435,87 ± 2,05	261,92 ± 2,17	443,00 ± 3,34	287,87 ± 23,35	3784,96 ± 3,26
OPEs B T5	17/08/2021	368,51 ± 3,38	257,02 ± 2,94	196,32 ± 1,38	208,69 ± 0,35	235,31 ± 5,26	214,11 ± 5,16	93,16 ± 7,22	72,04 ± 3,24	102,92 ± 48,24	1748,08 ± 70,42
OPEs B T6	26/08/2021	593,61 ± 1,20	375,08 ± 5,35	354,77 ± 0,70	400,69 ± 0,12	287,04 ± 9,98	326,64 ± 4,13	76,64 ± 2,56	153,01 ± 6,49	101,22 ± 27,14	2668,71 ± 32,36
OPEs B T7	13/09/2021	731,07 ± 0,82	310,28 ± 3,66	183,77 ± 2,44	215,07 ± 2,04	321,98 ± 9,35	434,43 ± 0,17	49,29 ± 0,14	46,04 ± 0,62	23,03 ± 0,77	2314,97 ± 12,87
OPEs B T8	01/10/2021	650,76 ± 3,48	355,44 ± 5,26	205,85 ± 2,14	346,60 ± 1,70	292,50 ± 0,55	422,19 ± 2,51	26,04 ± 0,07	36,46 ± 0,24	17,17 ± 0,76	2353,00 ± 1,30

Tableau 46 : Concentration en OPEs au cours de la dégradation dans l'eau de mer en condition biotique et abiotique

La mesure T0 ne reflète pas les concentrations introduites dans la bouteille, cette concentration est probablement trop importante (saturation de l'appareil) pour les deux conditions.

La dégradation biotique présente une différence de concentration entre T1 et T8 plus importante que la dégradation abiotique ($\Delta_{\text{biotique}} = 1431,14 \pm 4,19 \text{ ng/L}$ et $\Delta_{\text{abiotique}} = 735,69 \pm 26,81 \text{ ng/L}$) soit un Δ_{biotique} 1,95 fois important que le $\Delta_{\text{abiotique}}$.

La dégradation en condition biotique est donc plus efficace dans le cas des OPEs.

Résultats des PAEs

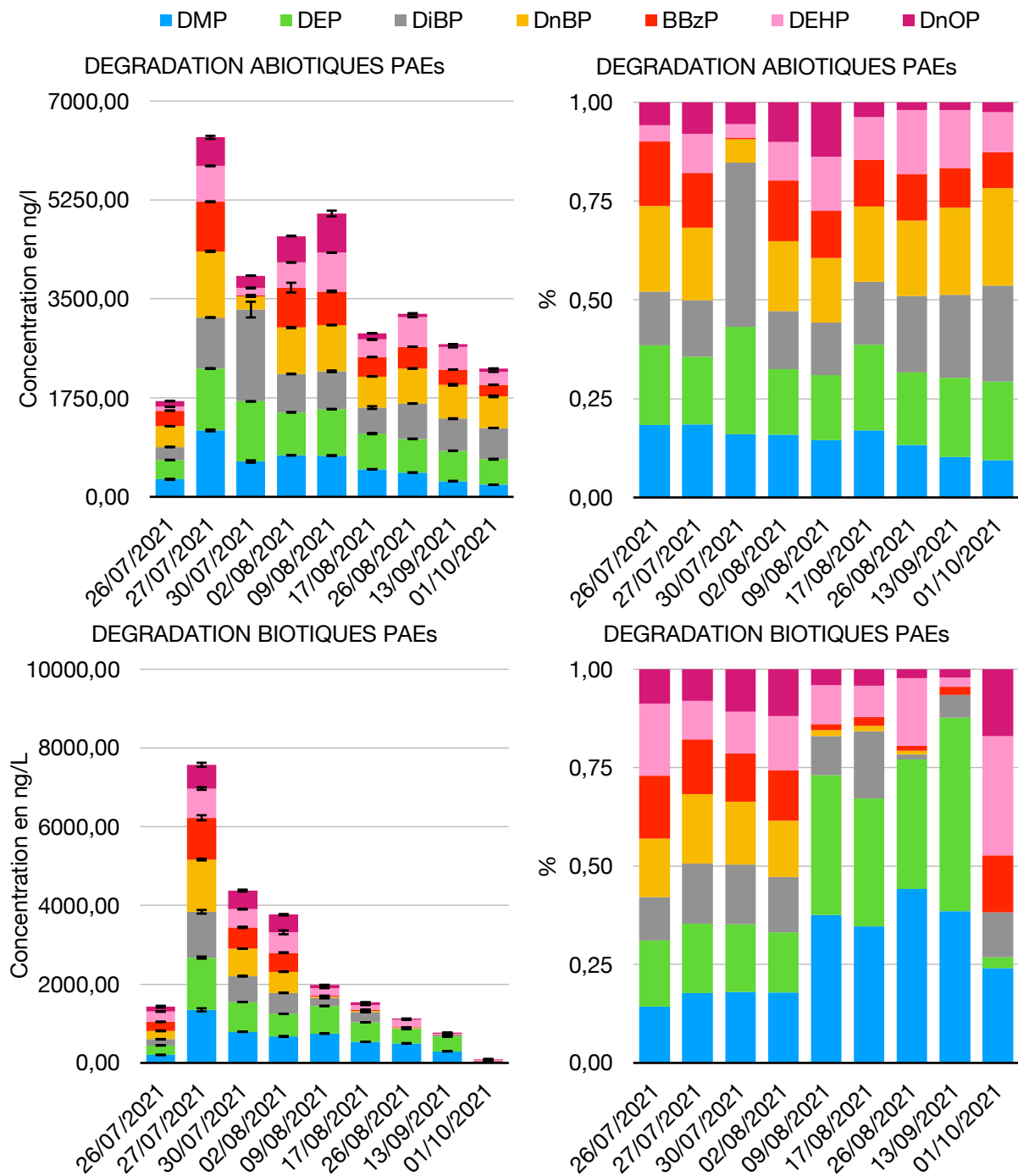


Figure 48 : Concentration et abondance relative en PAEs pour la dégradation des PAEs dans l'eau de mer en condition biotique et abiotique

Échantillons	Dates du relevé	DMP	DEP	DiBP	DnBP	BBzP	DEHP	DnOP	Σ PAEs
PAEs ABIOTIQUE									
PAEs A T0	26/07/2021	309,78 ± 9,34	342,51 ± 3,11	229,00 ± 3,32	367,91 ± 2,87	275,67 ± 4,78	70,20 ± 0,01	97,07 ± 0,05	1692,14 ± 7,58
PAEs A T1	27/07/2021	1174,21 ± 16,65	1094,77 ± 6,91	903,04 ± 6,03	1170,23 ± 11,28	876,18 ± 8,26	633,94 ± 5,99	504,35 ± 27,29	6356,71 ± 52,07
PAEs A T2	30/07/2021	624,90 ± 20,38	1063,58 ± 0,84	1623,24 ± 139,28	229,70 ± 1,78	21,18 ± 5,07	130,54 ± 7,94	216,65 ± 0,79	3909,79 ± 148,38
PAEs A T3	02/08/2021	732,66 ± 1,03	761,85 ± 1,00	677,69 ± 4,48	820,09 ± 10,46	707,61 ± 86,28	444,74 ± 0,59	466,09 ± 1,39	4610,73 ± 69,32
PAEs A T4	09/08/2021	729,30 ± 7,93	823,16 ± 1,00	666,90 ± 15,57	817,87 ± 1,40	595,85 ± 14,33	687,82 ± 0,29	689,64 ± 50,50	5010,55 ± 91,01
PAEs A T5	17/08/2021	488,91 ± 0,99	629,55 ± 10,29	460,30 ± 23,81	548,91 ± 1,72	343,45 ± 0,42	310,91 ± 7,41	109,43 ± 2,21	2891,46 ± 5,19
PAEs A T6	26/08/2021	430,24 ± 3,58	594,40 ± 4,57	625,01 ± 2,28	618,72 ± 4,85	384,18 ± 0,41	523,82 ± 0,57	61,64 ± 9,93	3238,00 ± 14,52
PAEs A T7	13/09/2021	278,02 ± 4,68	537,33 ± 2,83	566,87 ± 7,19	598,62 ± 13,38	269,96 ± 0,45	396,40 ± 1,74	51,02 ± 0,94	2698,22 ± 12,69
PAEs A T8	01/10/2021	212,95 ± 1,89	452,76 ± 7,69	550,76 ± 0,89	560,91 ± 14,29	204,09 ± 4,13	232,06 ± 2,55	56,51 ± 0,52	2270,03 ± 27,15
PAEs BIOTIQUE									
PAEs B T0	26/07/2021	203,56 ± 3,55	241,47 ± 3,06	156,36 ± 5,80	213,48 ± 9,48	228,08 ± 3,02	261,48 ± 5,67	124,47 ± 22,46	1428,90 ± 28,05
PAEs B T1	27/07/2021	1348,84 ± 39,73	1326,59 ± 25,79	1163,77 ± 46,25	1328,06 ± 22,85	1060,09 ± 64,90	743,77 ± 33,65	603,40 ± 50,70	7574,53 ± 60,33
PAEs B T2	30/07/2021	789,93 ± 3,49	755,54 ± 0,19	660,06 ± 12,19	698,11 ± 0,86	540,53 ± 15,89	460,84 ± 8,52	472,85 ± 24,23	4377,84 ± 26,62
PAEs B T3	02/08/2021	672,63 ± 11,47	574,39 ± 3,34	530,50 ± 3,75	537,64 ± 4,66	484,84 ± 10,44	516,81 ± 48,98	448,08 ± 17,87	3764,89 ± 61,57
PAEs B T4	09/08/2021	744,16 ± 1,83	704,38 ± 1,66	197,23 ± 0,40	31,65 ± 0,08	27,75 ± 0,57	199,30 ± 0,47	78,83 ± 1,76	1983,30 ± 1,38
PAEs B T5	17/08/2021	534,25 ± 0,32	499,40 ± 0,47	260,71 ± 0,71	21,29 ± 0,34	34,38 ± 0,36	123,82 ± 1,62	63,36 ± 0,61	1537,2 ± 1,57
PAEs B T6	26/08/2021	496,89 ± 7,03	369,85 ± 6,52	14,12 ± 1,32	11,14 ± 3,06	13,96 ± 0,01	193,70 ± 5,07	25,33 ± 2,30	1124,98 ± 2,10
PAEs B T7	13/09/2021	294,93 ± 3,99	376,38 ± 1,19	44,41 ± 1,66	0,00 ± 0,00	14,95 ± 0,24	17,87 ± 1,17	16,63 ± 0,28	765,16 ± 7,50
PAEs B T8	01/10/2021	23,13 ± 0,70	2,75 ± 0,47	10,87 ± 0,67	0,00 ± 0,00	14,02 ± 0,00	29,06 ± 0,10	16,34 ± 0,12	96,18 ± 2,07

Tableau 47 : Concentration en PAEs au cours de la dégradation dans l'eau de mer en condition biotique et abiotique

La mesure T0 ne reflète pas les concentrations introduites dans la bouteille, cette concentration est probablement trop importante (saturation de l'appareil) pour les deux conditions.

La dégradation biotique présente une différence de concentration entre T1 et T8 plus importante que la dégradation abiotique ($\Delta_{\text{biotique}} = 7478,35 \pm 58,26$ ng/L et $\Delta_{\text{abiotique}} = 4086,69 \pm 24,92$ ng/L) soit un Δ_{biotique} 1,83 fois important que le $\Delta_{\text{abiotique}}$.

La dégradation en condition biotique est donc plus efficace dans le cas des PAEs.

Comparaison entre dégradation des OPEs et des PAEs

Dans cette expérience, le coefficient de dégradation des PAEs est 5,59 fois plus important que celui des OPEs en condition abiotique et de 5,23 fois plus important en condition abiotique. Peu importe la condition, les PAEs se dégradent en moyenne 5,41 fois plus vite que les OPEs.

La condition biotique est plus efficace pour la dégradation des contaminants organiques d'en moyenne 1,89 fois que la condition abiotique.

Contrôle qualité des résultats de l'extraction - traitement des blancs**Article LDIR**

MPs	Moyenne (ng)	Ecart Type (n=5)	CV (%)
PP	0,84	0,69	82,81
PE	1,34	0,81	60,25
PET	4,40	2,54	57,74
PS	2,00	1,15	57,74
PVC	0,00	-	-
AUTRES	3,00	1,73	57,74

Tableau 48 : Moyennes, Ecart Type, Limites de détection (L_D) et de quantification (L_Q) de la méthode obtenue avec les blancs pour les différents OPEs

Le tableau montre les résultats des MPs sur les blancs de l'extraction, on constate tous les polymères analysés sont présents dans de faibles quantités à l'exception du PVC avec 0 particules de détecté sur les 5 blancs analysés. Le polymère le plus présent est le PET avec une moyenne de $4,40 \pm 2,54$ particules retrouvées sur les filtres.

4.4. Résultats des microplastiques dans le sédiment (Semestre 2 - 2021-2022)

LA RADE NORD (COTE)

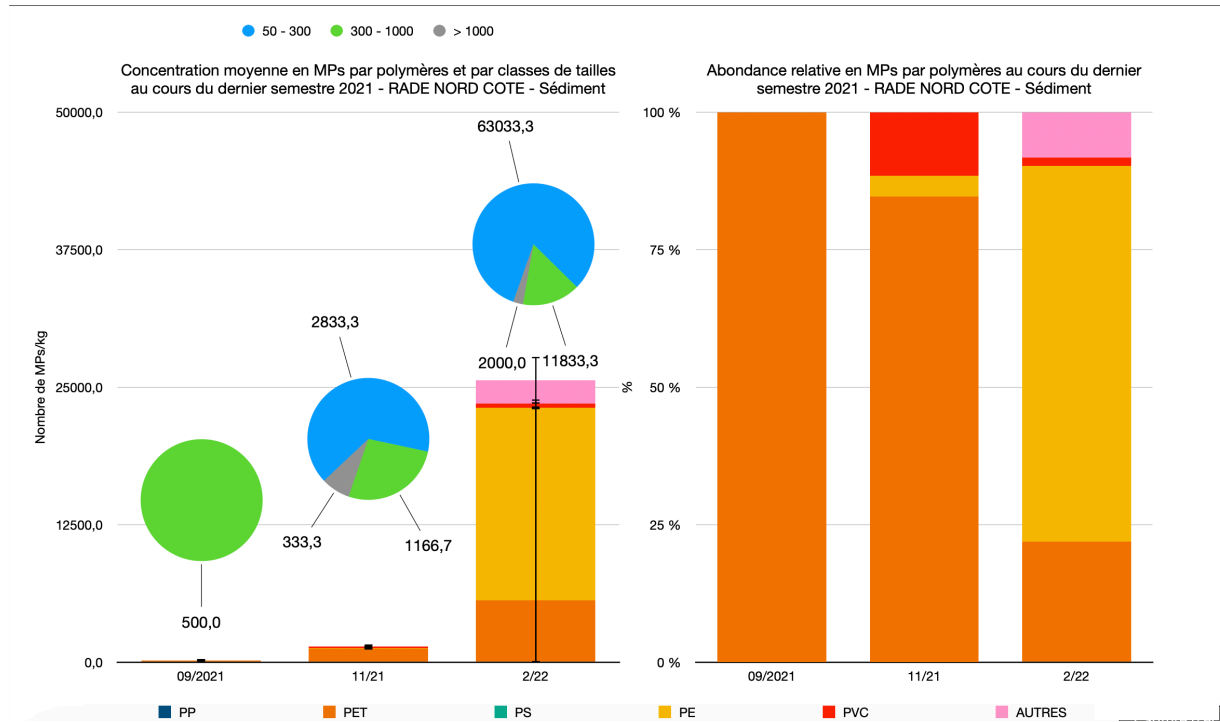


Figure 49 : Contamination en MPs du sédiment de la Rade Nord Cote au cours du semestre 2 de l'année 2021-2022

La concentration moyenne en MPs obtenue dans le sédiment de la rade nord cote de Marseille au cours du semestre 2 de l'année 2021-2022 est de $27233,3 \pm 33920$ MPs/kg (Figure 49 et Tableau49). La valeur la plus basse est de $166,7 \pm 288,7$ MPs/kg observée en septembre 2021 et la valeur la plus haute est de $25622,2 \pm 32769,9$ MPs/kg observée en février 2022.

Les polymères majoritaires sur ce site sont les PE et les PET avec des concentrations moyennes annuelles respectives de $5855,6 \pm 7495,5$ MPs/kg et de $2318,5 \pm 2644,0$ MPs/kg. Tous les MPs du panel ont été retrouvés sur ce site à l'exception du PS.

La fraction de MPs la plus retrouvée sur ce point est celle comprise entre 50 et 300 µm.

La tendance des concentrations, sur la période d'étudiée, montre une importante augmentation.

Sur 1 kg de sédiment	Taille des particules en µm	09/2021		11/21		2/22	
		Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
PP	50 - 300	0,0	0,0	0,0	0,0	133,3	230,9
	300 - 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	> 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
∑PP	50-4999	0,0	-	0,0	-	133,3	-
Moyenne	50-4999	0,0	0,0	0,0	0,0	44,4	44,4
PE	50 - 300	0,0	0,0	0,0	0,0	43200,0	37575,7
	300 - 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	8333,3	9385,3
	> 1000	0,0	0,0	166,7	288,7	1000,0	1732,1
∑PE	50-4999	0,0	-	166,7	-	52533,3	-
Moyenne	50-4999	0,0	0,0	55,6	55,6	17511,1	17511,1
PET	50 - 300	0,0	0,0	2333,3	4041,5	13533,3	11889,6
	300 - 1000	500,0	500,0	1166,7	763,8	2666,7	2929,7
	> 1000	0,0	0,0	166,7	288,7	500,0	866,0
∑PET	50-4999	500,0	-	3666,7	-	16700,0	-
Moyenne	50-4999	166,7	166,7	1222,2	1222,2	5566,7	5566,7
PS	50 - 300	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	300 - 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	> 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
∑PS	50-4999	0,0	-	0,0	-	0,0	-
Moyenne	50-4999	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
PVC	50 - 300	0,0	0,0	500,0	500,0	666,7	288,7
	300 - 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	> 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	500,0	866,0
∑PVC	50-4999	0,0	-	500,0	-	1166,7	-
Moyenne	50-4999	0,0	0,0	166,7	166,7	388,9	388,9
AUTRES	50 - 300	0,0	0,0	0,0	0,0	5500,0	5766,3
	300 - 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	833,3	1040,8
	> 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
∑AUTRES	50-4999	0,0	-	0,0	-	6333,3	-
Moyenne	50-4999	0,0	0,0	0,0	0,0	2111,1	2111,1
∑MPs par fractions	50 - 300	0,0	-	2833,3	-	63033,3	-
	300 - 1000	500,0	-	1166,7	-	11833,3	-
	> 1000	0,0	-	333,3	-	2000,0	-
Moyenne par fractions	50 - 300	0,0	0,0	472,2	933,4	10505,6	16839,9
	300 - 1000	83,3	204,1	194,4	476,3	1972,2	3283,7
	> 1000	0,0	0,0	55,6	86,1	333,3	408,2
∑MPs	50-4999	500,0	-	4333,3	-	76866,7	-
Moyenne	50-4999	166,7	288,7	1444,4	1272,9	25622,2	32769,9

Tableau 49 : Données de MPs de la Rade Nord Cote relevées au cours du semestre 2 de l'année 2021-2022

LA RADE NORD (LARGE)

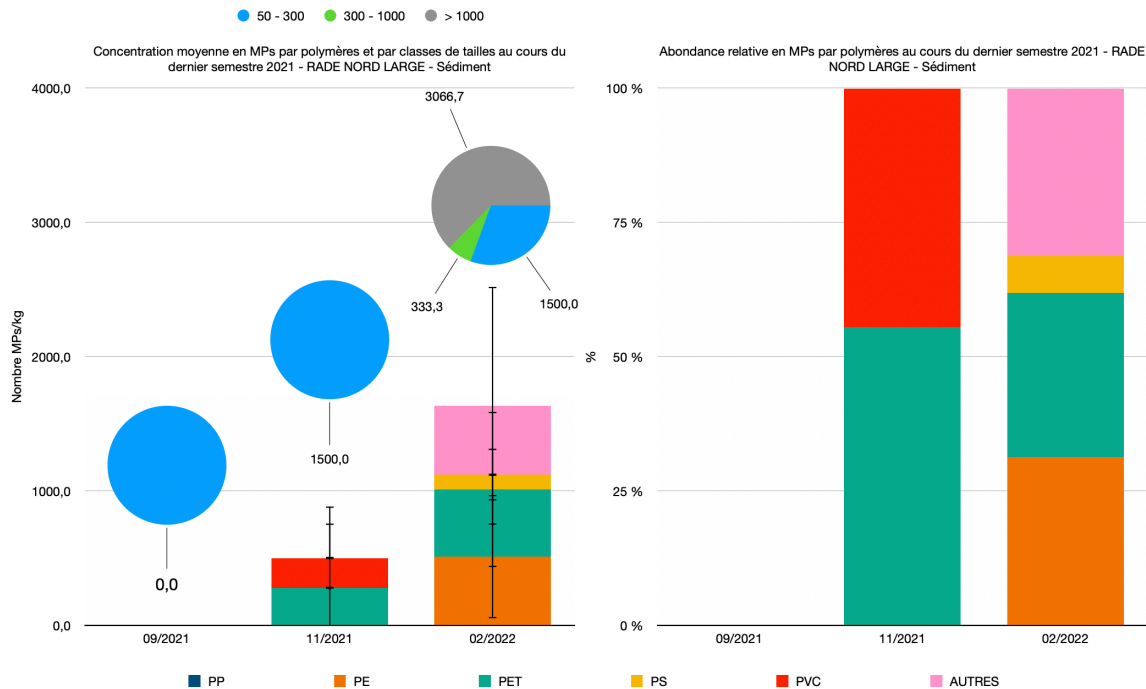


Figure 50 : Contamination en MPs du sédiment de la Rade Nord Large au cours du semestre 2 de l'année 2021-2022

La concentration moyenne en MPs obtenue dans le sédiment de la rade nord large de Marseille au cours du semestre 2 de l'année 2021-2022 est de $2133,3 \pm 1559,2$ MPs/kg (Figure 50 et Tableau 50). La valeur la plus basse est de $0,0 \pm 0,0$ MPs/kg observée en septembre 2021 et la valeur la plus haute est de $1633,3 \pm 1371,5$ MPs/kg observée en février 2022.

Les polymères majoritaires sur ce site sont les PET, PE et le pool de particules AUTRES avec des concentrations moyennes annuelles respectives de $259,3 \pm 352,8$ MPs/kg, de $170,4 \pm 153,3$ MPs/kg et de $170,4 \pm 295,1$ MPs/kg. Tous les MPs du panel ont été retrouvés sur ce site à l'exception du PP.

La fraction de MPs la plus retrouvée sur ce point est celle comprise entre 50 et 300 µm.

La tendance des concentrations, sur la période d'étudiée, montre une importante augmentation.

Sur 1 kg de sédiment	Taille des particules en μm	09/2021		11/2021		02/2022	
		Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
PP	50 - 300	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	300 - 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	> 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Σ PP	50-4999	0,0	-	0,0	-	0,0	-
Moyenne	50-4999	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
PE	50 - 300	0,0	0,0	0,0	0,0	333,3	577,4
	300 - 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	166,7	288,7
	> 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	1033,3	1167,6
Σ PE	50-4999	0,0	-	0,0	-	1533,3	-
Moyenne	50-4999	0,0	0,0	0,0	0,0	511,1	459,9
PET	50 - 300	0,0	0,0	833,3	1443,4	1166,7	1040,8
	300 - 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	166,7	288,7
	> 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	166,7	288,7
Σ PET	50-4999	0,0	-	833,3	-	1500,0	-
Moyenne	50-4999	0,0	0,0	277,8	481,1	500,0	577,4
PS	50 - 300	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	300 - 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	> 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	333,3	577,4
Σ PS	50-4999	0,0	-	0,0	-	333,3	-
Moyenne	50-4999	0,0	0,0	0,0	0,0	111,1	192,5
PVC	50 - 300	0,0	0,0	666,7	1154,7	0,0	0,0
	300 - 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	> 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Σ PVC	50-4999	0,0	-	666,7	-	0,0	-
Moyenne	50-4999	0,0	0,0	222,2	384,9	0,0	0,0
AUTRES	50 - 300	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	300 - 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	> 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	1533,3	680,7
Σ AUTRES	50-4999	0,0	-	0,0	-	1533,3	-
Moyenne	50-4999	0,0	0,0	0,0	0,0	511,1	885,3
Σ MPs	50 - 300	0,0	-	1500,0	-	1500,0	-
	300 - 1000	0,0	-	0,0	-	333,3	-
	> 1000	0,0	-	0,0	-	3066,7	-
Moyenne	50 - 300	0,0	0,0	250,0	390,9	250,0	468,4
	300 - 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	55,6	86,1
	> 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	511,1	630,9
Σ MPs	50-4999	0,0	-	1500,0	-	4900,0	-
Moyenne	50-4999	0,0	0,0	500,0	866,0	1633,3	1371,5

Tableau 50 : Données de MPs de la Rade Nord Large relevées au cours du semestre 2 de l'année 2021-2022

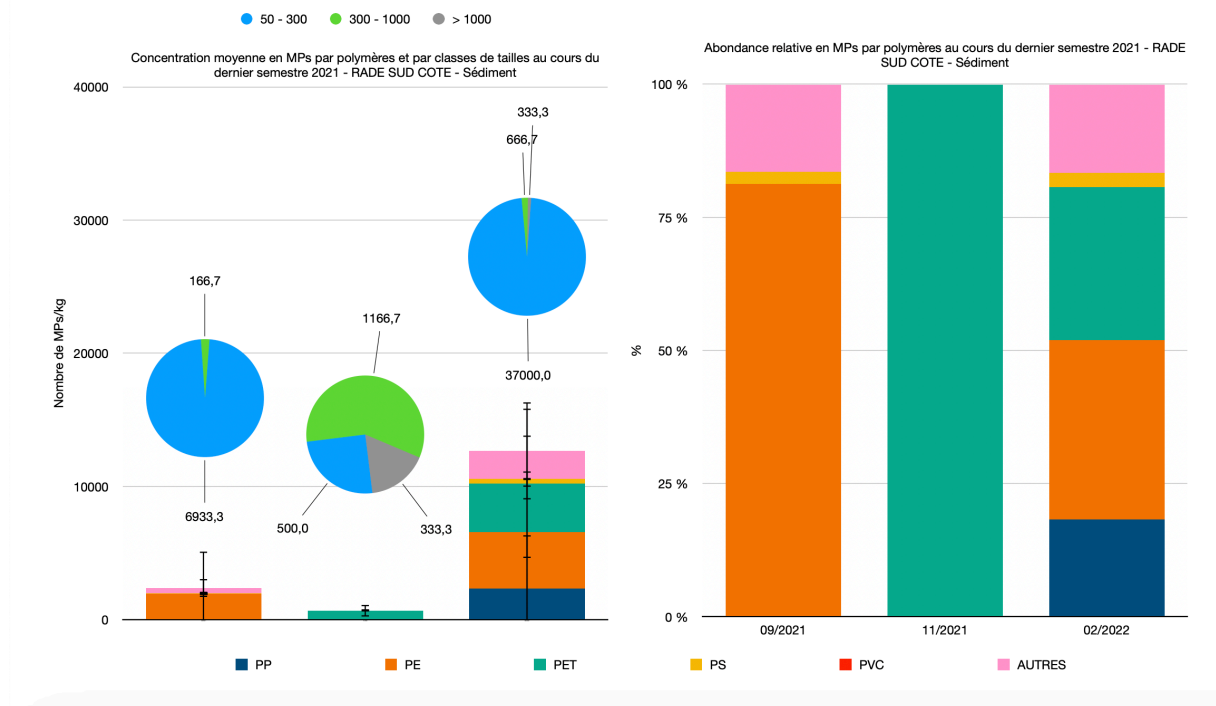


Figure 51 : Contamination MP de la Rade Sud Cote au cours du semestre 2 de l'année 2021-2022

La concentration moyenne en MP obtenue dans le sédiment de la rade sud cote de Marseille au cours du semestre 2 de l'année 2021-2022 est de 15700,0 ± 24892,7 MP/kg (Figure 51 et tableau 51). La valeur la plus basse est de 666,7 ± 441,0 MP/kg observée en novembre 2021 et la valeur la plus haute est de 12666,7 ± 21073,9 MP/kg observée en février 2022.

Les polymères majoritaires sur ce site sont les PE et PET avec des concentrations moyennes annuelles respectives de 2063,0 ± 3476,9 MP/kg et de 1437,0 ± 1829,0 MP/kg. Tous les MP du panel ont été retrouvés sur ce site à l'exception du PVC.

La fraction de MP la plus retrouvée sur ce point est celle comprise entre 50 et 300 µm.

La tendance des concentrations, sur la période d'étudiée, montre une importante augmentation.

	09/2021	11/2021	02/2022
--	---------	---------	---------

Sur 1 kg de sédiments	Taille des particules en μm	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
PP	50 - 300	0,0	0,0	0,0	0,0	6933,3	7813,7
	300 - 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	> 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Σ PP	50-4999	0,0	-	0,0	-	6933,3	-
Moyenne	50-4999	0,0	0,0	0,0	0,0	2311,1	4003,0
PE	50 - 300	5600,0	9699,5	0,0	0,0	12633,3	17925,8
	300 - 1000	166,7	288,7	0,0	0,0	0,0	0,0
	> 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	166,7	288,7
Σ PE	50-4999	5766,7	-	0,0	-	12800,0	-
Moyenne	50-4999	1922,2	3186,1	0,0	0,0	4266,7	7246,2
PET	50 - 300	0,0	0,0	500,0	866,0	10100,0	17493,7
	300 - 1000	0,0	0,0	1166,7	1607,3	666,7	288,7
	> 1000	0,0	0,0	333,3	577,4	166,7	288,7
Σ PET	50-4999	0,0	-	2000,0	-	10933,3	-
Moyenne	50-4999	0,0	0,0	666,7	441,0	3644,4	5596,3
PS	50 - 300	166,7	288,7	0,0	0,0	1000,0	1322,9
	300 - 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	> 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Σ PS	50-4999	166,7	-	0,0	-	1000,0	-
Moyenne	50-4999	55,6	96,2	0,0	0,0	333,3	577,4
PVC	50 - 300	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	300 - 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	> 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Σ PVC	50-4999	0,0	-	0,0	-	0,0	-
Moyenne	50-4999	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
AUTRES	50 - 300	1166,7	2020,7	0,0	0,0	6333,3	6211,5
	300 - 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	> 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Σ AUTRES	50-4999	1166,7	-	0,0	-	6333,3	-
Moyenne	50-4999	388,9	673,6	0,0	0,0	2111,1	3656,6
Σ MPs	50 - 300	6933,3	-	500,0	-	37000,0	-
	300 - 1000	166,7	-	1166,7	-	666,7	-
	> 1000	0,0	-	333,3	-	333,3	-
Moyenne	50 - 300	1155,6	2224,3	83,3	204,1	6166,7	4952,3
	300 - 1000	27,8	68,0	194,4	476,3	111,1	272,2
	> 1000	0,0	0,0	55,6	136,1	55,6	86,1
Σ MPs	50-4999	7100,0	-	2000,0	-	38000,0	-
Moyenne	50-4999	2366,7	3955,7	666,7	441,0	12666,7	21073,9

Tableau 51 : Données de MPs de la Rade Sud Cote relevées au cours du semestre 2 de l'année 2021-2022

LA RADE SUD (LARGE)

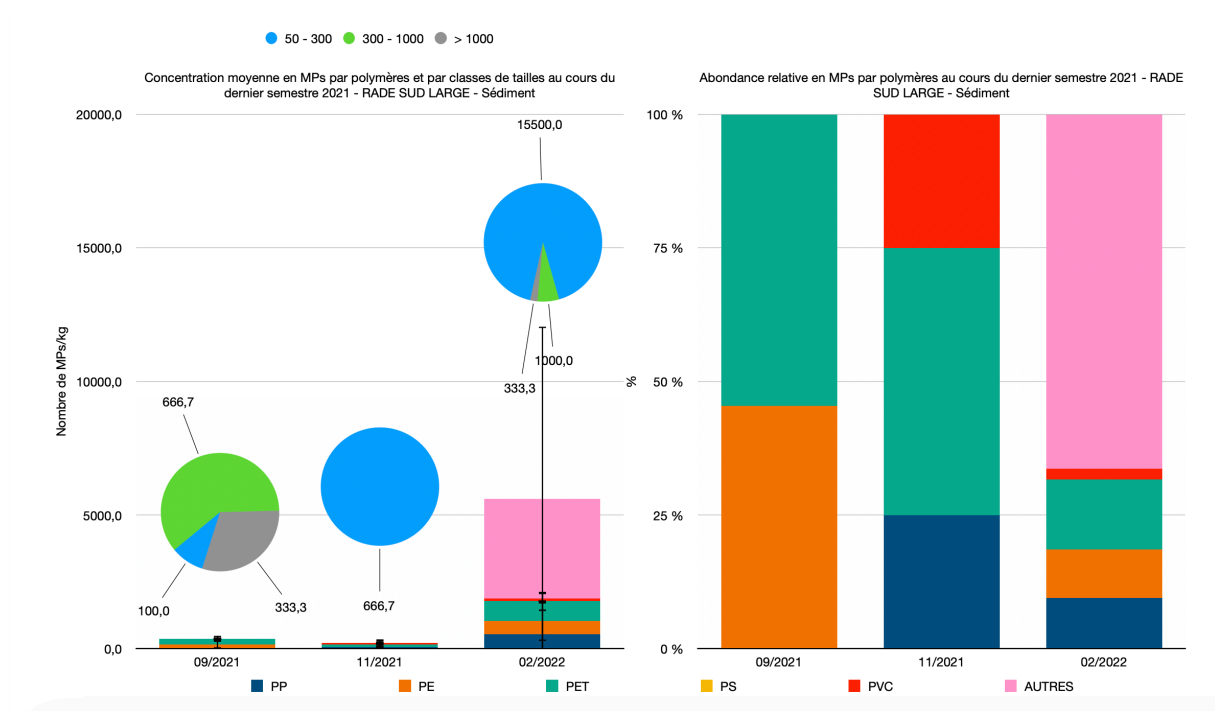


Figure 52 : Contamination en MPs de la Rade Sud Large au cours du semestre 2 de l'année 2021-2022

La concentration moyenne en MPs obtenue dans le sédiment de la rade sud large de Marseille au cours du semestre 2 de l'année 2021-2022 est de $6200,0 \pm 8732,3$ MPs/kg (Figure 52 et tableau 52). La valeur la plus basse est de $222,2 \pm 384,9$ MPs/kg observée en novembre 2021 et la valeur la plus haute est de $5611,1 \pm 8570,5$ MPs/kg observée en février 2022.

Les polymères majoritaires sur ce site sont les polymères classés dans la catégorie AUTRES et le PET avec des concentrations moyennes annuelles respectives de $1240,7 \pm 2149,0$ MPs/kg et de $348,1 \pm 164,9$ MPs/kg. Tous les MPs du panel ont été retrouvés sur ce site à l'exception du PS.

La fraction de MPs la plus retrouvée sur ce point est celle comprise entre 50 et 300 μm .

La tendance des concentrations, sur la période d'étudiée, montre une importante augmentation.

Sur 1 kg de sédiment	Taille des particules en μm	09/2021		11/2021		02/2022	
		Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
PP	50 - 300	0,0	0,0	166,7	288,7	1600,0	1473,1
	300 - 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	> 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Σ PP	50-4999	0,0	-	166,7	-	1600,0	-
Moyenne	50-4999	0,0	0,0	55,6	96,2	533,3	923,8
PE	50 - 300	0,0	0,0	0,0	0,0	1366,7	1209,7
	300 - 1000	333,3	288,7	0,0	0,0	166,7	288,7
	> 1000	166,7	288,7	0,0	0,0	0,0	0,0
Σ PE	50-4999	500,0	-	0,0	-	1533,3	-
Moyenne	50-4999	166,7	166,7	0,0	0,0	511,1	745,6
PET	50 - 300	100,0	166,7	333,3	0,0	1033,3	841,3
	300 - 1000	333,3	577,4	0,0	0,0	833,3	763,8
	> 1000	166,7	288,7	0,0	0,0	333,3	577,4
Σ PET	50-4999	600,0	-	333,3	-	2200,0	-
Moyenne	50-4999	200,0	120,2	111,1	192,5	733,3	360,6
PS	50 - 300	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	300 - 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	> 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Σ PS	50-4999	0,0	-	0,0	-	0,0	-
Moyenne	50-4999	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
PVC	50 - 300	0,0	0,0	166,7	288,7	333,3	288,7
	300 - 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	> 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Σ PVC	50-4999	0,0	-	166,7	-	333,3	-
Moyenne	50-4999	0,0	0,0	55,6	96,2	111,1	192,5
AUTRES	50 - 300	0,0	0,0	0,0	0,0	11166,7	14835,2
	300 - 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	> 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Σ AUTRES	50-4999	0,0	-	0,0	-	11166,7	-
Moyenne	50-4999	0,0	0,0	0,0	0,0	3722,2	6447,1
Σ MPs	50 - 300	100,0	-	666,7	-	15500,0	-
	300 - 1000	666,7	-	0,0	-	1000,0	-
	> 1000	333,3	-	0,0	-	333,3	-
Moyenne	50 - 300	16,7	40,8	111,1	136,1	2583,3	4248,8
	300 - 1000	111,1	172,1	0,0	0,0	166,7	333,3
	> 1000	55,6	86,1	0,0	0,0	55,6	136,1
Σ MPs	50-4999	1100,0	-	666,7	-	16833,3	-
Moyenne	50-4999	366,7	284,8	222,2	384,9	5611,1	8570,5

Tableau 52 : Données de MPs de la Rade Sud Large relevées au cours du semestre 2 de l'année 2021-2022

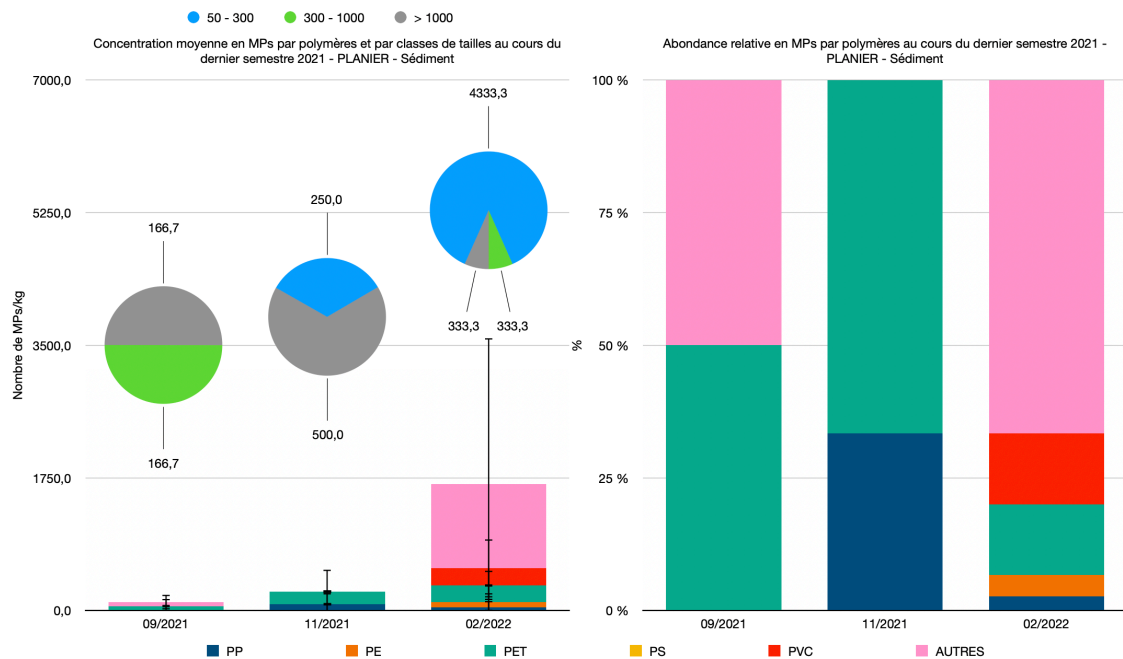


Figure 53 : Contamination en MPs du Planier au cours du semestre 2 de l'année 2021-2022

La concentration moyenne en MPs obtenue dans le sédiment du Planier au cours du semestre 2 de l'année 2021-2022 est de $2027,8 \pm 2227,3$ MPs/kg (Figure 53 et tableau 53). La valeur la plus basse est de $111,1 \pm 96,2$ MPs/kg observée en septembre 2021 et la valeur la plus haute est de $1666,7 \pm 2309,4$ MPs/kg observée en février 2022.

Les polymères majoritaires sur ce site sont les polymères classés dans la catégorie AUTRES et le PET avec des concentrations moyennes annuelles respectives de $388,9 \pm 626,1$ MPs/kg et de $148,1 \pm 139,8$ MPs/kg. Tous les MPs du panel ont été retrouvés sur ce site à l'exception du PS.

La fraction de MPs la plus retrouvée sur ce point est celle comprise entre 50 et 300 μm .

La tendance des concentrations, sur la période d'étudiée, montre une importante augmentation.

Sur 1 kg de sédiment	Taille des particules en μm	09/2021		11/2021		02/2022	
		Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
PP	50 - 300	0,0	0,0	250,0	353,6	133,3	230,9
	300 - 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	> 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Σ PP	50-4999	0,0	-	250,0	-	133,3	-
Moyenne	50-4999	0,0	0,0	83,3	144,3	44,4	77,0
PE	50 - 300	0,0	0,0	0,0	0,0	200,0	173,2
	300 - 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	> 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Σ PE	50-4999	0,0	-	0,0	-	200,0	-
Moyenne	50-4999	0,0	0,0	0,0	0,0	66,7	115,5
PET	50 - 300	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	300 - 1000	166,7	288,7	0,0	0,0	333,3	577,4
	> 1000	0,0	0,0	500,0	707,1	333,3	577,4
Σ PET	50-4999	166,7	-	500,0	-	666,7	-
Moyenne	50-4999	55,6	96,2	166,7	288,7	222,2	192,5
PS	50 - 300	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	300 - 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	> 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Σ PS	50-4999	0,0	-	0,0	-	0,0	-
Moyenne	50-4999	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
PVC	50 - 300	0,0	0,0	0,0	0,0	666,7	763,8
	300 - 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	> 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Σ PVC	50-4999	0,0	-	0,0	-	666,7	-
Moyenne	50-4999	0,0	0,0	0,0	0,0	222,2	384,9
AUTRES	50 - 300	0,0	0,0	0,0	0,0	3333,3	5773,5
	300 - 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	> 1000	166,7	288,7	0,0	0,0	0,0	0,0
Σ AUTRES	50-4999	166,7	-	0,0	-	3333,3	-
Moyenne	50-4999	55,6	96,2	0,0	0,0	1111,1	1924,5
Σ MPs	50 - 300	0,0	0,0	250,0	353,6	4333,3	6941,4
	300 - 1000	166,7	288,7	0,0	0,0	333,3	577,4
	> 1000	166,7	288,7	500,0	707,1	333,3	577,4
Moyenne	50 - 300	0,0	0,0	41,7	102,1	722,2	1302,6
	300 - 1000	27,8	68,0	0,0	0,0	55,6	136,1
	> 1000	27,8	68,0	83,3	204,1	55,6	136,1
Σ MPs	50-4999	333,3	577,4	750,0	1060,7	5000,0	8096,1
Moyenne	50-4999	111,1	96,2	250,0	250,0	1666,7	2309,4

Tableau 53 : Données de MPs de Planier relevées au cours du semestre 2 de l'année 2021-2022

CORTIOU (COTE)

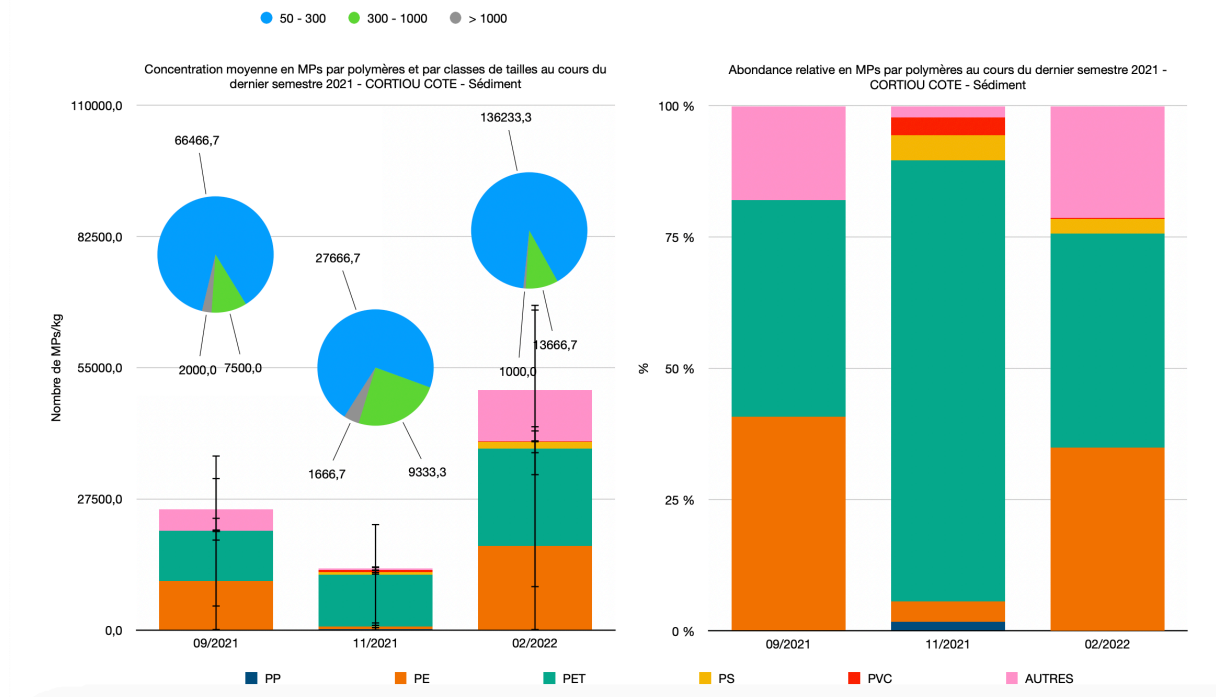


Figure 54 : Contamination en MPs du point Cortiou Cote au cours du semestre 2 de l'année 2021-2022

La concentration moyenne en MPs obtenue dans le sédiment point Cortiou cote au cours du semestre 2 de l'année 2021-2022 est de $88511,1 \pm 123527,7$ MPs/kg (Figure 54 et tableau 54). La valeur la plus basse est de $12888,9 \pm 13359,7$ MPs/kg observée en novembre 2021 et la valeur la plus haute est de $50300,0 \pm 74689,5$ MPs/kg observée en février 2022.

Les polymères majoritaires sur ce site sont le PET et le PE avec des concentrations moyennes annuelles respectives de $13918,5 \pm 18448,2$ MPs/kg et de $9444,4 \pm 13093,1$ MPs/kg. Tous les MPs du panel ont été retrouvés sur ce site.

La fraction de MPs la plus retrouvée sur ce point est celle comprise entre 50 et 300 μm .

La tendance des concentrations, sur la période d'étudiée, montre une importante augmentation.

Sur 1 kg de sédiment	Taille des particules en µm	09/2021		11/2021		02/2022	
		Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
PP	50 - 300	133,3	230,9	666,7	763,8	133,3	230,9
	300 - 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	> 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
∑PP	50-4999	133,3	-	666,7	-	133,3	-
Moyenne	50-4999	44,4	77,0	222,2	384,9	44,4	77,0
PE	50 - 300	25533,3	43104,1	1500,0	1500,0	46466,7	39323,4
	300 - 1000	3833,3	6639,5	0,0	0,0	5500,0	7399,3
	> 1000	1500,0	1732,1	0,0	0,0	666,7	763,8
∑PE	50-4999	30866,7	-	1500,0	-	52633,3	-
Moyenne	50-4999	10288,9	13253,5	500,0	866,0	17544,4	25163,7
PET	50 - 300	28633,3	26815,7	22500,0	6062,2	53800,0	21931,7
	300 - 1000	2500,0	3905,1	8500,0	1732,1	7500,0	1802,8
	> 1000	166,7	288,7	1500,0	1322,9	166,7	288,7
∑PET	50-4999	31300,0	-	32500,0	-	61466,7	-
Moyenne	50-4999	10433,3	15804,8	10833,3	10692,7	20488,9	29080,4
PS	50 - 300	0,0	0,0	1000,0	1322,9	4166,7	3253,2
	300 - 1000	0,0	0,0	833,3	763,8	0,0	0,0
	> 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
∑PS	50-4999	0,0	-	1833,3	-	4166,7	-
Moyenne	50-4999	0,0	0,0	611,1	535,8	1388,9	2405,6
PVC	50 - 300	0,0	0,0	1166,7	1607,3	333,3	288,7
	300 - 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	> 1000	0,0	0,0	166,7	288,7	0,0	0,0
∑PVC	50-4999	0,0	-	1333,3	-	333,3	-
Moyenne	50-4999	0,0	0,0	444,4	631,0	111,1	192,5
AUTRES	50 - 300	12166,7	21073,3	833,3	763,8	31333,3	11250,9
	300 - 1000	1166,7	2020,7	0,0	0,0	666,7	577,4
	> 1000	333,3	577,4	0,0	0,0	166,7	288,7
∑AUTRES	50-4999	13666,7	-	833,3	-	32166,7	-
Moyenne	50-4999	4555,6	6604,6	277,8	481,1	10722,2	17851,5
∑MPs	50 - 300	66466,7	-	27666,7	-	136233,3	-
	300 - 1000	7500,0	-	9333,3	-	13666,7	-
	> 1000	2000,0	-	1666,7	-	1000,0	-
Moyenne	50 - 300	11077,8	13293,3	4611,1	8768,4	22705,6	24329,4
	300 - 1000	1250,0	1608,1	1555,6	3418,4	2277,8	3341,1
	> 1000	333,3	586,9	277,8	602,5	166,7	258,2
∑MPs	50-4999	75966,7	-	38666,7	-	150900,0	-
Moyenne	50-4999	25322,2	35738,1	12888,9	13359,7	50300,0	74689,5

Tableau 54 : Données de MPs au point Cortiou Cote relevées au cours du semestre 2 de l'année 2021-2022

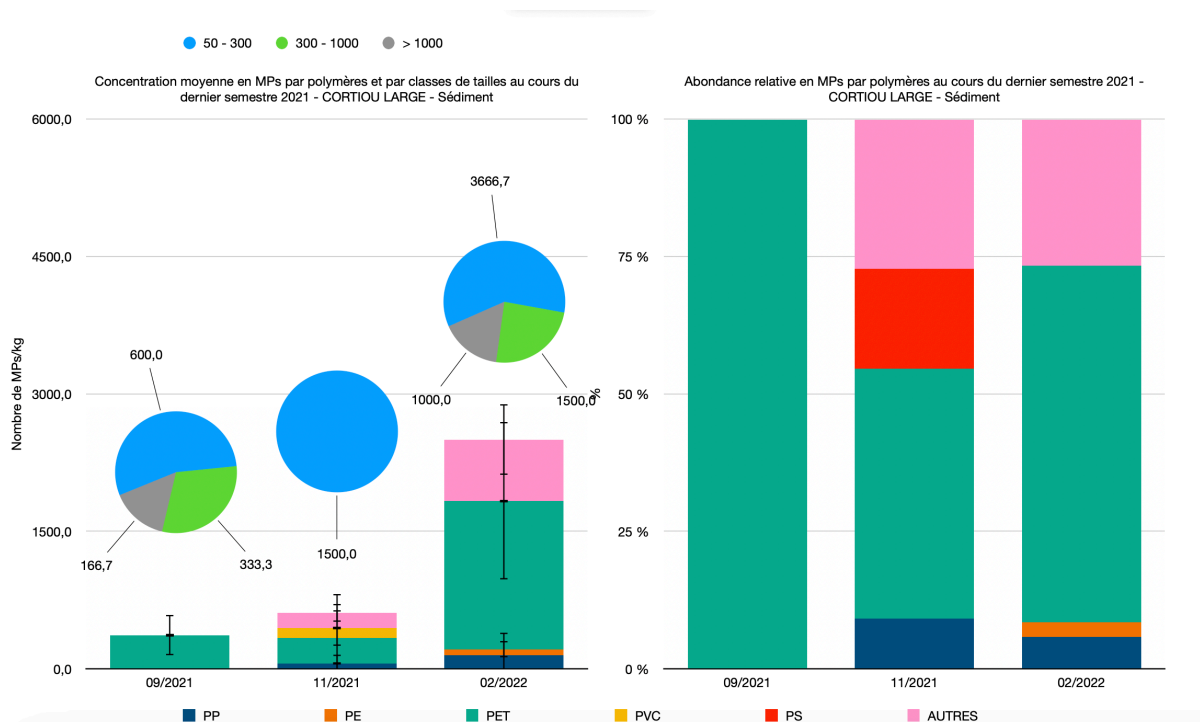


Figure 55 : Contamination en MPs au point Cortiou Large au cours du semestre 2 de l'année 2021-2022

La concentration moyenne en MPs obtenue dans le sédiment point Cortiou large au cours du semestre 2 de l'année 2021-2022 est de $2922,2 \pm 2485,8$ MPs/kg (Figure 55 et tableau 55). La valeur la plus basse est de $366,7 \pm 218,6$ MPs/kg observée en septembre 2021 et la valeur la plus haute est de $2055,6 \pm 1417,5$ MPs/kg observée en février 2022.

Les polymères majoritaires sur ce site sont le PET et les polymères de la catégorie AUTRES avec des concentrations moyennes annuelles respectives de $755,6 \pm 510,0$ MPs/kg et de $92,6 \pm 160,4$ MPs/kg. Tous les MPs du panel ont été retrouvés sur ce site l'exception du PS.

La fraction de MPs la plus retrouvée sur ce point est celle comprise entre 50 et 300 μm .

La tendance des concentrations, sur la période d'étudiée, montre une importante augmentation.

	09/2021	11/2021	02/2022
--	---------	---------	---------

Sur 1 kg de sédiment	Taille des particules en μm	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
PP	50 - 300	0,0	0,0	166,7	288,7	433,3	450,9
	300 - 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	> 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Σ PP	50-4999	0,0	-	166,7	-	433,3	-
Moyenne	50-4999	0,0	0,0	55,6	96,2	144,4	250,2
PE	50 - 300	0,0	0,0	0,0	0,0	33,3	251,7
	300 - 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	> 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	166,7	288,7
Σ PE	50-4999	0,0	-	0,0	-	200,0	-
Moyenne	50-4999	0,0	0,0	0,0	0,0	66,7	88,2
PET	50 - 300	600,0	1039,2	833,3	1443,4	2533,3	2411,1
	300 - 1000	333,3	577,4	0,0	0,0	1500,0	2179,4
	> 1000	166,7	288,7	0,0	0,0	833,3	1040,8
Σ PET	50-4999	1100,0	-	833,3	-	4866,7	-
Moyenne	50-4999	366,7	218,6	277,8	481,1	1622,2	856,6
PS	50 - 300	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	300 - 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	> 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Σ PS	50-4999	0,0	-	0,0	-	0,0	-
Moyenne	50-4999	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
PVC	50 - 300	0,0	0,0	333,3	577,4	0,0	0,0
	300 - 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	> 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Σ PVC	50-4999	0,0	-	333,3	-	0,0	-
Moyenne	50-4999	0,0	0,0	111,1	192,5	0,0	0,0
AUTRES	50 - 300	0,0	0,0	166,7	288,7	666,7	577,4
	300 - 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	> 1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Σ AUTRES	50-4999	0,0	-	166,7	-	666,7	-
Moyenne	50-4999	0,0	0,0	55,6	96,2	222,2	384,9
Σ MPs	50 - 300	600,0	-	1500,0	-	3666,7	-
	300 - 1000	333,3	-	0,0	-	1500,0	-
	> 1000	166,7	-	0,0	-	1000,0	-
Moyenne	50 - 300	100,0	244,9	250,0	311,8	611,1	980,9
	300 - 1000	55,6	136,1	0,0	0,0	250,0	612,4
	> 1000	27,8	68,0	0,0	0,0	166,7	333,3
Σ MPs	50-4999	1100,0	-	1500,0	-	6166,7	-
Moyenne	50-4999	366,7	218,6	500,0	866,0	2055,6	1417,5

Tableau 55 : Données de MPs au point Cortiou Large relevées au cours du semestre 2 de l'année 2021-2022

ANALYSE STATISTIQUES

Les coefficients de variations calculés sont très élevés et représentatifs de la disparité des résultats sur un même site. D'une benne à l'autre, la quantité de MPs trouvée entre les 3 bennes réalisé sur un même site est très hétérogène (Tableau 56).

Sites	Sur 1 kg de sédiment		PP	PE	PET	PS	PVC	AUTRES
	Taille des particules en μm		50-4999	50-4999	50-4999	50-4999	50-4999	50-4999
Rade Nord Cote	9/21	CV	0,0	0,0	16833,3	0,0	0,0	0,0
	11/21	CV	0,0	5611,1	123444,4	0,0	16833,3	0,0
	2/22	CV	4488,9	1768622,2	562233,3	0,0	39277,8	213222,2
Rade Nord Large	9/21	CV	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	11/21	CV	0,0	0,0	48390,3	0,0	38712,2	0,0
	2/22	CV	0,0	46498,2	58235,0	19356,1	0,0	89038,2
Rade Sud Cote	9/21	CV	0,0	320536,1	0,0	9678,1	0,0	67746,4
	11/21	CV	0,0	0,0	44762,5	0,0	0,0	0,0
	2/22	CV	402607,3	728889,2	563270,6	58068,4	0,0	367766,3
Rade Sud Large	9/21	CV	0,0	16833,3	12218,5	0,0	0,0	0,0
	11/21	CV	9678,1	0,0	19356,1	0,0	9678,1	0,0
	2/22	CV	92909,4	75071,6	36788,8	0,0	19356,1	648430,0
Planier	9/21	CV	0,0	0,0	9678,1	0,0	0,0	9678,1
	11/21	CV	14517,1	0,0	29034,2	0,0	0,0	0,0
	2/22	CV	7742,4	11613,7	19467,2	0,0	38712,2	193561,2
Cortiou Cote	9/21	CV	7742,4	1335641,4	1590911,5	0,0	0,0	665012,7
	11/21	CV	38712,2	87102,5	1080101,0	54186,9	63543,4	48390,3
	2/22	CV	7742,4	2533913,8	2928524,4	241951,5	19356,1	1795871,9
Cortiou Large	9/21	CV	0,0	0,0	22224,8	0,0	0,0	0,0
	11/21	CV	9678,1	0,0	48390,3	0,0	19356,1	9678,1
	2/22	CV	25163,0	8885,8	87278,7	0,0	0,0	38712,2

DISCUSSION ET CONCLUSION

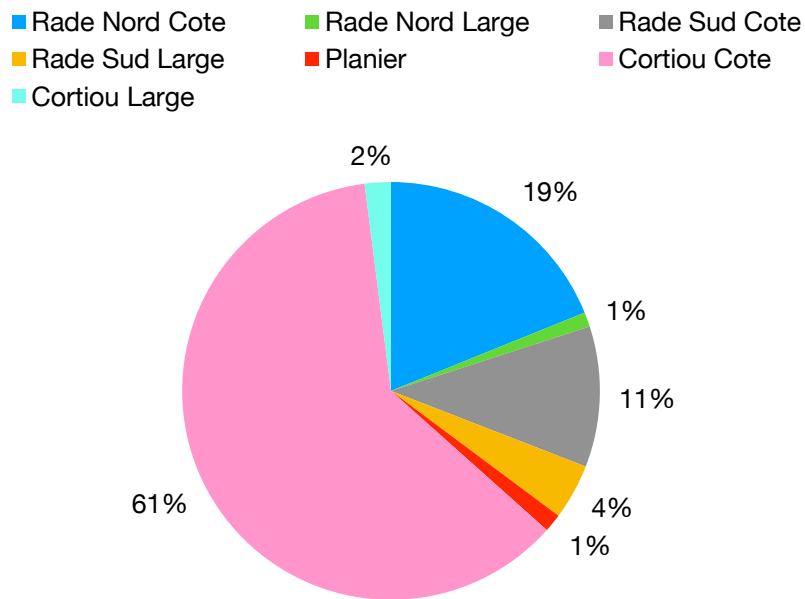


Figure 56 : Apport en MPs dans la Rade de Marseille en fonction des sites étudiés

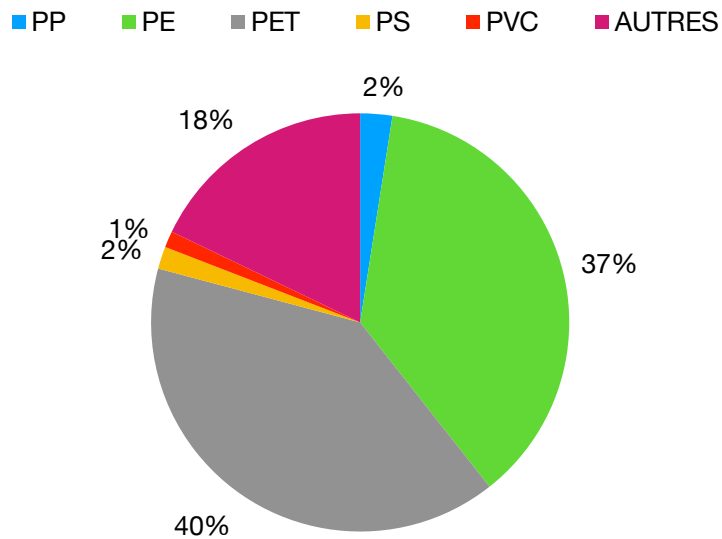


Figure 57 : Représentation des polymères retrouvés dans la Rade de Marseille

Le site de Cortiou cote représente à lui seul 61 % des apports en MPs de la rade de Marseille (exutoire des égouts de la ville de Marseille). Les 2 autres sites les plus contaminés par le MPs de la rade sont la rade nord cote et la rade sud cote avec respectivement 19 % et 11 % des MPs totaux (Figure 56).

Les 3 polymères les plus abondants sont le PET, le PE et le pool de MPs AUTRES avec les abondances respectives suivantes : 40 %, 37 % et 18% des MPs total retrouvés dans la rade de Marseille (Figure 57).

La figure 58 résume la contamination en MPs dans la rade Marseille.

En raison de pannes successives et de rendement d'analyse de l'appareil permettant les analyses (LDIR), 42 échantillons de sédiments sont encore en cours d'analyser. Les résultats sont prévus pour fin novembre 2024.

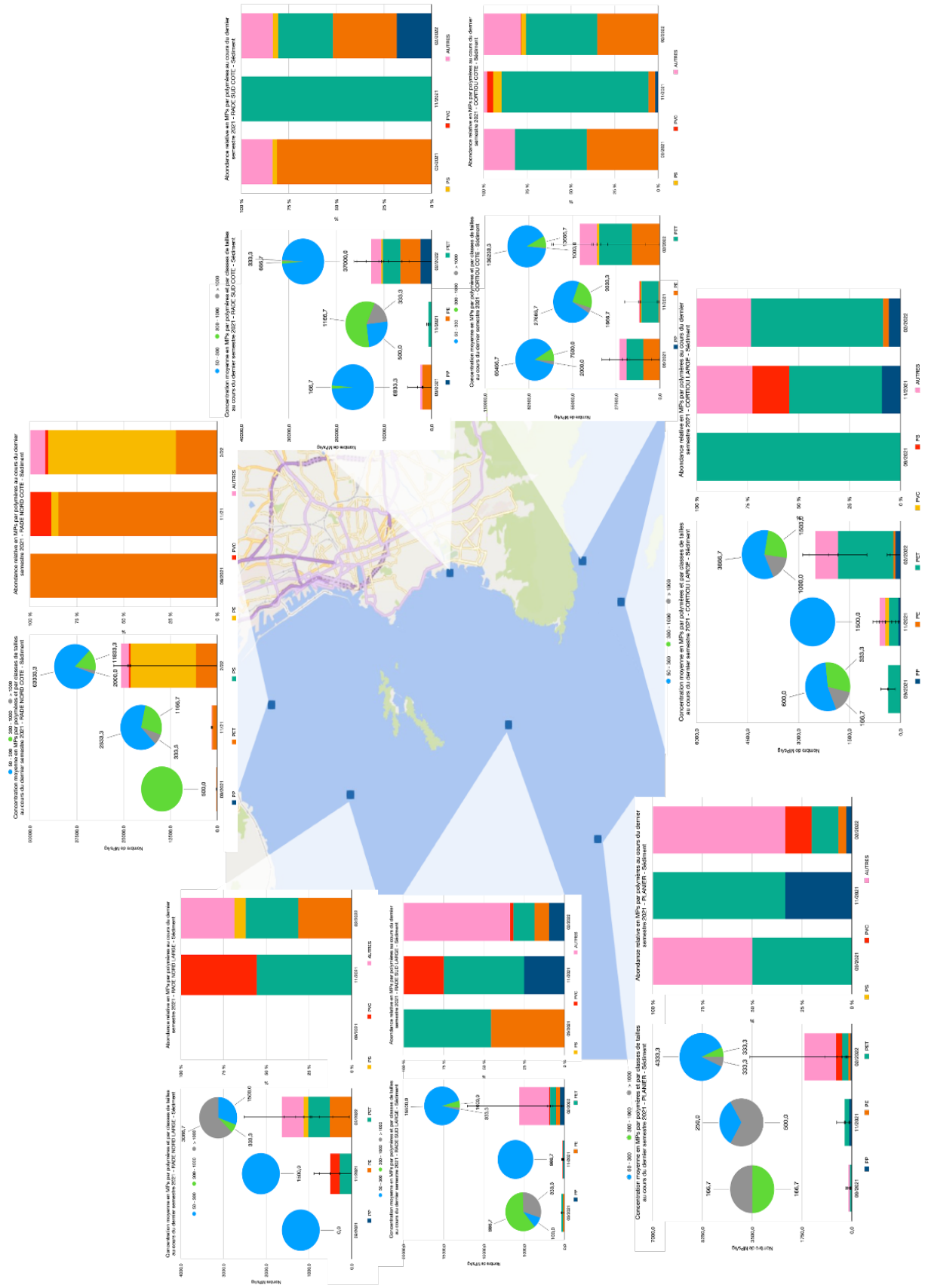


Figure 58 : Carte de la contamination en MPs dans la Rade de Marseille sur le semestre 2 de l'année 2021-2022

4.5. Résultats des microplastiques dans l'eau de surface (filets manta) (Trimestre 1 - 2021)

Mars 2021

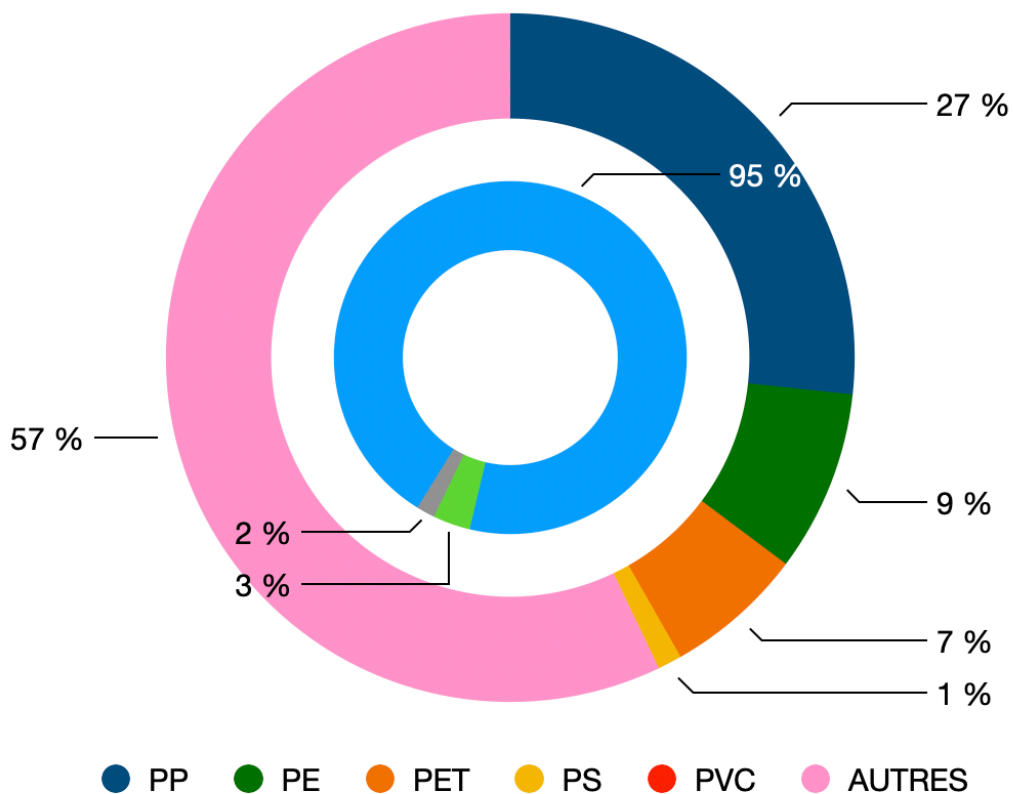


Figure 59 : Polymères identifiés dans l'eau de surface dans la Rade de Marseille en mars 2021

Les polymères les plus abondants dans l'eau de surface de Marseille sont le pool de MPs AUTRES et le PP et la classe de taille majoritaire est comprise entre 50 et 300 μm (Figure 59).

Les 3 sites les plus contaminés sont la rade sud large, Cortiou large et Planier avec des concentrations respectives de 1767,68 MPs/kg, 979,80nMPs/kg et 555,56 MPs/kg.

En mars 2021 3556 MPs/kg ont été prélevé dans l'eau de surface de la rade de Marseille.

Analyse sur 33 mL concentré filet manta	PP	PE	PET	PS	PV C	AUTRES	ΣMPs		ΣMPs	
Taille des particules en μm	50 - 4999			50-300	300- 1000	> 1000	MPs			
Rade Nord Cote	10,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,10	0,00	0,00	10,10
Rade Nord Large	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	60,61	60,61	0,00	0,00	60,61
Rade Sud Cote	0,00	0,00	30,30	0,00	0,00	151,52	151,52	30,30	0,00	181,82
Rade Sud Large	585,86	10,10	111,1 1	0,00	0,00	1060,61	1767,6 8	0,00	0,00	1767,6 8
Planier	40,40	40,40	60,61	20,2 0	0,00	393,94	494,95	0,00	60,61	555,56
Cortiou Cote	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cortiou Large	313,13	252,5 3	30,30	20,2 0	0,00	363,64	888,89	90,91	0,00	979,80

Tableau 57 : Nombre de MPs trouvés dans les filets fait dans la Rade de Marseille au cours de mission du 21 mars 2021

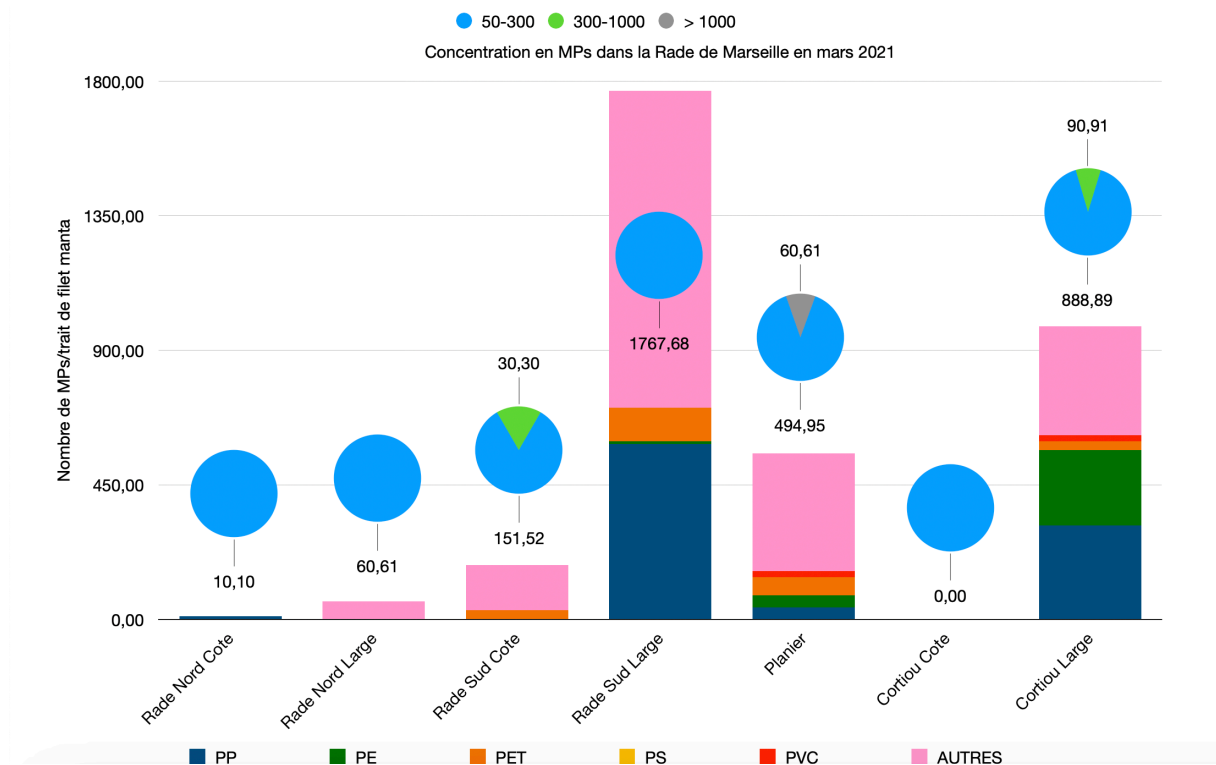


Figure 60 : Contamination en MPs dans la Rade de Marseille en mars 2021

Les résultats présentés ici ne concerne qu'une mission sur les 5 reliées. En raison de pannes successives et de rendement d'analyse de l'appareil, 28 échantillons d'eau de mer sont encore en cours d'analyse via le LDIR. La totalité des résultats sont attendus pour la fin du mois de novembre 2024.

4.6. Résultats des microplastiques dans les tubes digestifs des poissons de Cortiou Cote

Le pool est constitué de 9 spécimens benthiques en cours d'analyse. Les données de microplastiques dans les poissons permettront d'affiner l'étude et de mesurer l'impact des contaminations en additifs et en microplastiques sur la faune locale sur le point de prélèvement le plus anthropisé de la zone d'étude. - Résultats prévus pour le 1er semestre 2025.

5. DEPART ET ARRIVEE DE PERSONNEL CONTRACTUEL

En 2020, le post-doctorant Vincent FAUVELLE embauché sur le projet a quitté son contrat suite à son recrutement sur un poste permanent au MIO (en janvier). Mélanie Ourgaud a par la suite été recrutée en tant que post-doctorante en février 2021. Décembre 2022, Mélanie Ourgaud a démissionné elle aussi de son contrat suite à son recrutement sur un poste permanent au CNRS. Suite à ce départ nous avons recruté un ingénieur de recherche contractuel à partir de janvier 2023 et pour une durée de 1 an et 6 mois. **Mélanie Ourgaud reste toujours fortement impliquée dans le projet PALSTIF-SED au niveau scientifique (encadrement, mission, analyses et rédaction) et continuera à collaborer avec le groupe pour effectuer les caractérisations de microplastiques par LDIR et le tuilage avec le nouvel ingénieur.**

6. BILAN FINANCIER (Septembre 2024)

Le montant global du projet s'élève à 669 009 €, et une demande de soutien a été demandée à l'AERMC à hauteur de 49% (*i.e.*, 325 204 €). A ce jour la totalité du budget a été dépensée en salaire, frais de mission, analyses hors PT PACEM, consommables pour les analyses et les appareils.

7. RÉFÉRENCES

Allan, I., Vrana, B., Greenwood, R., Mills, G., Knutsson, J., Holmberg, a, et al. (2006). Strategic monitoring for the European Water Framework Directive. *TrAC*

- Trends Anal. Chem.* 25, 704–715. doi:10.1016/j.trac.2006.05.009.
- Auta, H. S., Emenike, C. U., and Fauziah, S. H. (2017). Distribution and importance of microplastics in the marine environment: A review of the sources, fate, effects, and potential solutions. *Environ. Int.* 102, 165–176. doi:https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.02.013.
- Carr, S. A., Liu, J., and Tesoro, A. G. (2016). Transport and fate of microplastic particles in wastewater treatment plants. *Water Res.* 91, 174–182. doi:10.1016/j.watres.2016.01.002.
- Chau, H. T. C., Kadokami, K., Duong, H. T., Kong, L., Nguyen, T. T., Nguyen, T. Q., et al. (2015). Occurrence of 1153 organic micropollutants in the aquatic environment of Vietnam. *Environ. Sci. Pollut. Res.* doi:10.1007/s11356-015-5060-z.
- Derraik, J. G. B. (2002). The pollution of the marine environment by plastic debris: a review. *Mar Pollut Bull* 44, 842–852. doi:https://doi.org/10.1016/S0025-326X(02)00220-5.
- Dyachenko, A., Mitchell, J., and Arsem, N. (2017). Extraction and identification of microplastic particles from secondary wastewater treatment plant (WWTP) effluent. *Anal. Methods* 9, 1412–1418. doi:10.1039/c6ay02397e.
- Eriksen, M., Lebreton, L. C. M., Carson, H. S., Thiel, M., Moore, C. J., Borerro, J. C., et al. (2014). Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea. *PLoS One* 9, 0–15. doi:10.1371/journal.pone.0111913.
- Fauvelle, V., Castro-Jiménez, J., Schmidt, N., Carlez, B., Panagiotopoulos, C., and Sempéré, R. (2018). One-Single Extraction Procedure for the Simultaneous Determination of a Wide Range of Polar and Nonpolar Organic Contaminants in Seawater. *Front. Mar. Sci.* 5, 1–10. doi:10.3389/fmars.2018.00295.
- Galgani, F., Souplet, A., and Cadiou, Y. (1996). Accumulation of debris on the deep sea floor off the French Mediterranean coast. *Mar. Ecol. Ser.* 142, 225–234. doi:10.3354/meps142225.
- Geyer, R., Jambeck, J. R., and Law, K. L. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci. Adv.* 3, e1700782. doi:10.1126/sciadv.1700782.
- Hahladakis, J. N., Velis, C. A., Weber, R., Iacovidou, E., and Purnell, P. (2018). An

- overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. *J. Hazard. Mater.* 344, 179–199. doi:10.1016/j.jhazmat.2017.10.014.
- Hermabessiere, L., Dehaut, A., Paul-Pont, I., Lacroix, C., Jezequel, R., Soudant, P., et al. (2017). Occurrence and effects of plastic additives on marine environments and organisms: A review. *Chemosphere* 182, 781–793. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.05.096.
- Jambeck, J. R., Geyer, R., Wilcox, C., Siegler, T. R., Perryman, M., Andrady, A., et al. (2015). Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science (80-.)*. 347, 768–771. doi:10.1017/CBO9781107415386.010.
- Kim-Tiam, S., Fauvelle, V., Morin, S., and Mazzella, N. (2016). Improving toxicity assessment of pesticide mixtures: The use of polar passive sampling devices extracts in microalgae toxicity tests. *Front. Microbiol.* 7. doi:10.3389/fmicb.2016.01388.
- Lohmann, R. (2017). Microplastics are not important for the cycling and bioaccumulation of organic pollutants in the oceans—but should microplastics be considered POPs themselves? *Integr. Environ. Assess. Manag.* 13, 460–465. doi:10.1002/ieam.1914.
- Messerlian, C., Martinez, R. M., Hauser, R., and Baccarelli, A. A. (2017). “Omics” and endocrine-disrupting chemicals — new paths forward. *Nat. Rev. Endocrinol.*, 1–9. doi:10.1038/nrendo.2017.81.
- Murphy, F., Ewins, C., Carbonnier, F., and Quinn, B. (2016). Wastewater Treatment Works (WwTW) as a Source of Microplastics in the Aquatic Environment. *Environ. Sci. Technol.* doi:10.1021/acs.est.5b05416.
- Paluselli, A., Aminot, Y., Galgani, F., Net, S., and Sempéré, R. (2018). Occurrence of phthalate acid esters (PAEs) in the northwestern Mediterranean Sea and the Rhone River. *Prog. Oceanogr.* doi:10.1016/j.pocean.2017.06.002.
- Paluselli, A., Fauvelle, V., Schmidt, N., Galgani, F., Net, S., and Sempéré, R. (2018). Distribution of phthalates in Marseille Bay (NW Mediterranean Sea). *Sci. Total Environ.* 621, 578–587. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.11.306.
- Paluselli, A., Fauvelle, V., Galgani, F., Sempéré, R. Phthalates release and biodegradation from plastic fragments in seawater. *Env. Sci. Technol.*,

- DOI: 10.1021/acs.est.8b05083. In Press.
- Prata, J. C. (2018). Microplastics in wastewater: State of the knowledge on sources, fate and solutions. *Mar. Pollut. Bull.* 129, 262–265.
doi:10.1016/j.marpolbul.2018.02.046.
- Schmidt, N., Thibault, D., Galgani, F., Paluselli, A., and Sempéré, R. (2018). Occurrence of microplastics in surface waters of the Gulf of Lion (NW Mediterranean Sea). *Prog. Oceanogr.* 163, 214–220.
doi:10.1016/j.pocean.2017.11.010.
- Schwarzenbach, R. P., Egli, T., Hofstetter, T. B., von Gunten, U., and Wehrli, B. (2010). Global Water Pollution and Human Health. *Annu. Rev. Environ. Resour.* 35, 109–136. doi:10.1146/annurev-environ-100809-125342.
- Schwarzenbach, R. P., Escher, B. I., Fenner, K., Hofstetter, T. B., Johnson, A., Gunten, U. Von, et al. (2014). The challenge of micropollutants in aquatic systems. *Science (80-.)*. 313, 1072–1077.
- Sebille, E. Van, Wilcox, C., Lebreton, L., Maximenko, N., Hardesty, B. D., Franeker, J. A. Van, et al. (2015). A global inventory of small floating plastic debris. *Environ. Res. Lett.* 10, 124006. doi:10.1088/1748-9326/10/12/124006.
- Sousa, J. C. G., Ribeiro, A. R., Barbosa, M. O., Pereira, M. F. R., and Silva, A. M. T. (2017). A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines. *J. Hazard. Mater.* 344, 146–162.
doi:10.1016/j.jhazmat.2017.09.058.
- Suaris, G., Avio, C. G., Mineo, A., Lattin, G. L., Magaldi, M. G., Belmonte, G., et al. (2016). The Mediterranean Plastic Soup: Synthetic polymers in Mediterranean surface waters. *Sci. Rep.* 6, 1–10. doi:10.1038/srep37551.
- ter Halle, A., Ladirat, L., Martignac, M., Mingotaud, A. F., Boyron, O., and Perez, E. (2017). To what extent are microplastics from the open ocean weathered? *Environ. Pollut.* 227, 167–174. doi:10.1016/j.envpol.2017.04.051.
- Yu, X., Ladewig, S., Bao, S., Toline, C. A., Whitmire, S., and Chow, A. T. (2018). Occurrence and distribution of microplastics at selected coastal sites along the southeastern United States. *Sci. Total Environ.* 613–614, 298–305.
doi:10.1016/j.scitotenv.2017.09.100.