

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI – CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre:74/D3C/2019

Série :11/Ch/2019

THESE

PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE

DOCTORAT EN 3^{ème} CYCLE EN CHIMIE

OPTION : CHIMIE ANALYTIQUE ET ENVIRONNEMENT

PAR

BOUHROUM Rafika, épouse FILALI

**EXTRACTION ET ANALYSE DE CONTAMINANTS
ORGANIQUES HYDROPHOBES (HAP ET PCB) RETENUS
PAR LES DECHETS PLASTIQUES EN MILIEU MARIN**

Devant Le Jury :

Président	: H. ALI-KHODJA	Professeur	Université Frères Mentouri Constantine 1
Directeur de thèse	: A. BOULKAMH	Professeur	Université Frères Mentouri Constantine 1
Co-directeur de thèse	: P. WONG-WAH-CHUNG	Professeur	Université Aix-Marseille France
Examineur	: O. BRAHMIA	Professeur	Université Frères Mentouri Constantine 1
Examineur	: A. NAIT MERZOUG	MCA	Université Souk Ahras

Soutenance prévue : 09Juillet 2019

A MES PARENTS QUI M'ONT SOUTENU TOUT AU LONG DE MA VIE DANS LES MOMENTS DIFFICILES, DANS MES ETUDES, ET DANS CE MOMENT PARTICULIER DE LA THESE.

A MON MARI HICHEM QUI M'A SUPPORTEE TOUS LES JOURS PENDANT CETTE THESE

À MON PETIT ANGE M^{ED} SIRADJ-EDDINE

À MES FRERE ET SŒURS SOFIANE, FARES, KAOUTHER ET Wafa

À MES BELLE-SŒURS AMINA ET MOUFIDA

À MON BEAU-FRERE NADJIB

À MES NIECES ET MES NEVEUX ADORES ROKIA, ZEINEB, WAEL ET MOUAYED

À MA BELLE-FAMILLE

À TOUS QUI SONT CHERS

Remerciements

Cette thèse s'inscrit dans le cadre des bourses du Programme National Exceptionnel (PNE) du Ministère Algérien de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique (MESRS). Le travail expérimental a été réalisé au sein du Laboratoire de Chimie de l'Environnement (LCE), équipe Micropolluants Organiques (MPO) de l'Université Aix-Marseille, France, et Laboratoire des techniques Innovantes de Préservation de l'Environnement de l'Université Constantine 1. Sous la direction de Monsieur Abdelaziz BOULKAMH, Professeur à l'Université des Frères Mentouri (Constantine 1) et la codirection de Monsieur Pascal WONG-WAH-CHUNG, Professeur à l'Université d'Aix-Marseille.

Tout d'abord, je tiens à remercier le MESRS de m'avoir accordé le financement qui m'a permis d'achever ma thèse de doctorat.

Il m'est particulièrement agréable, d'exprimer mon reconnaissance à Monsieur A. BOULKAMH. Je lui dire quelle a été mon joie de préparer cette thèse sous sa direction. Qu'il soit assuré de mon profonde gratitude, pour sa disponibilité tout au long de ce travail, ses critiques judicieuses, son attention inlassable, sa grande gentillesse et son soutien moral.

J'adresse également mes plus vifs remerciements à Monsieur Pr. P.WONG WAH CHUNG, pour la confiance qu'il m'a accordée en m'accueillant dans son laboratoire, pour la qualité de son encadrement scientifique et le partage de ses connaissances. Je souhaite aussi le remercier pour sa grande disponibilité, ses conseils et sa grande gentillesse.

Je souhaite exprimer, ma gratitude à Monsieur Hocine ALI-KHODJA, Professeur à l'université des Frères Mentouri Constantine 1, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent également à Mme Ouarda BRAHMIA, Professeur à l'université des Frères Mentouri Constantine 1, et Mme Assia NAIT-MERZOUG, Maître de

Conférences à l'université de Souk-Ahras, pour avoir accepté d'être examinateur de cette thèse

Je remercie également le Pr. Pierre DOUMENQ, responsable de l'équipe Micropolluants Organiques du Laboratoire Chimie de l'Environnement (LCE) de m'avoir accueilli dans son établissement et d'avoir réuni les meilleures conditions pour le déroulement de mon stage.

Un grand merci aux membres de l'équipe Micro-Polluants Organiques (MPO) : Madame Anne PIRAM, Laure MALLERET et Madame Stéphanie ROSSIGNOL pour leurs explications, leurs conseils et leur sourire, et plus particulièrement Madame Laurence ASIA et Stéphanie LEBARILLIER qui m'ont guidé et prodigué des conseils avisés durant tout ce travail.

Je souhaiterai exprimer toute ma sympathie à l'ensemble des membres du laboratoire LCE : Jean-François BARBION (ASI), Max BRESSION (TECH) et Cécile LANGLOIS.

Je suis très reconnaissante envers les nombreux stagiaires, doctorants et post-doctorants du laboratoire, pour leur aide précieuse et leur bonne humeur : Arnaud, Kévin, Camille, Fanny, Laurène, Clémentine, Mathilde, Nuning, El-Mountassir et Omar.

Merci aussi à toutes les personnes que j'ai eu l'occasion de côtoyer tout au long de mon séjour à Aix, et avec qui j'ai partagé d'agréables moments, en particulier, Rania, Rayane, et Imen.

Enfin, je ne peux terminer mes propos sans remercier ma très chère famille de m'avoir soutenu tout au long de mon parcours d'études, ma belle-famille, mon mari et petit ange.

Liste des abréviations et des symboles

GOAN	North Atlantic Gyre
POP	Polluant Organique Persistant
HAP	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
PCB	Polychlorobiphényle
PE	Polyéthylène
PP	polypropylène
PS	polystyrène
PVC	Polychlorure de vinyle
PET	Polytéréphtalate d'éthylène
N	Naphtalène
Ace	Acénaphène
F	Fluorène
P	Phénanthrène
Ant	Anthracène
Fl	Fluoranthène
Pyr	Pyrène
BaAnt	Benzo(a)Anthracène
Chr	Chrysène
BbFl	Benzo(b)Fluoranthène
BkFl	Benzo(k)Fluoranthène
BaPyr	Benzo(a)Pyrène
DbahAnt	diBenzo(ah)Anthracène
BghiPer	Benzo(ghi)Pérylène
Ipyr	Indeno(1,2,3-cd)Pyrène
GC-MS	Chromatographie Gazeuse couplé à la Spectrométrie de Mass
UPLC	Chromatographie Liquide à Ultra Performance
FTIR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
CI	Indice Carbonyle
PEBD	Polyéthylène à basse densité
LDI	Limite de détection Instrumentale
LQ	Limite de Quantification

Liste des Figures

Figure I.1 :	Structure de polyéthylène	6
Figure I.2 :	Unité monomère du polypropylène	6
Figure I.3 :	Structure du polystyrène	7
Figure I.4 :	Structure de PVC	8
Figure I.5 :	Structure de PET	9
Figure I.6 :	Structure des seize HAP étudiés dans le travail.	25
Figure I.7 :	Structure chimique générale d'un PCB	31
Figure I-8 :	Solubilité des congénères PCB dans l'eau en fonction de leur degré de chloration	33
Figure II-1 :	Zones d'échantillonnage des différents débris plastiques	58
Figure II-2 :	Géolocalisation des sites d'échantillonnage de Cilacap	60
Figure II.3 :	Spectrophotomètre d'absorption Infrarouge: Photographie de l'instrument	61
Figure II.4 :	Diagramme illustratif du développement de la méthode d'extraction des HAP	65
Figure II.5 :	Chromatogrammes des HAP, en fonction du canal de fluorescence	70
Figure II.6 :	Courbe d'étalonnage pour le phénanthrène, l'anthracène et le naphthalène déterminés par LC-Fluorimétrie	73
Figure II.7 :	Concentration des HAP dans le PE de référence (en ng/g)	75
Figure II.8 :	Concentration des PCB dans le PE de référence (en ng/g),	75
Figure. II.9 :	Appareil de Soxhlet (Soxtherm® C.Gerhardt)	77
Figure II.10 :	Teneurs en HAP des granulés de PE de référence avant nettoyage (PE), après la première extraction (1 ^{ère} soxtherm) et après la seconde extraction (2 ^{ème} soxtherm).	79

Figure II.11 :	Teneurs en PCB des granulés de PE de référence avant nettoyage (PE), après la première extraction (1 ^{ère} Soxtherm) et après la seconde extraction (2 ^{ème} Soxtherm).	79
Figure II.12 :	Lyophilisateur marque Christ, modèle Alpha 1-4 distribuée par Bioblock Scientific	80
Figure II.13 :	Microscope confocal inversé, Zeiss LSM 780	82
Figure III.1 :	Spectre de masse de PCB77 obtenu par impact électronique	87
Figure III.2 :	Droites d'étalonnage de PCB81 (gauche) et PCB118 (droite)	92
Figure III.3 :	Concentrations des HAP extraits par la méthode A	99
Figure III.4 :	Concentrations des HAP dans le PE, extraits par la méthode B	102
Figure III.5 :	Concentrations des HAP extraits par la méthode C	103
Figure III.6 :	Comparaison des trois Méthodes d'Extraction	104
Figure III.7 :	Concentration cumulée de PCB118 (en µg/L) déterminé par GC-MS dans les granulés de PE commerciaux après les étapes d'extraction	106
Figure III.8 :	Concentration cumulée d'acénaphthylène (Ace), de fluorène (F), de phénanthrène (Phe), de fluoranthène (Fl) et de pyrène (Pyr) dans l'échantillon en PE (en ng/g) déterminé par HPLC-Fluorescence après les deux étapes d'extraction	107
Figure III.19 :	Images de débris plastiques indonésiens échantillonnés (taille réelle ≈ 2-3 Taille sur image) À gauche : colorés ; à droite : blanc	108
Figure III.10 :	Répartition des tailles des débris (Pourcentage en nombre)	110
Figure III.11 :	Spectres IR des microplastiques et attribution des bandes de vibration : PP (bas) et de PE (haut)	111
Figure III.12 :	Distribution par type de polymères % en nombre	112
Figure III.13 :	Indice carbonyle des échantillons de polyoléfines indonésiennes	113

Figure III.14 :	Chromatogramme d'une solution de 16 PAHs à 5 ng/mL par fluorescence	118
Figure III.15 :	Concentrations individuelles des HAP dans les débris de polyoléfines (PE/PP) des eaux côtières de Cilacap	119
Figure III.16 :	Distribution entre HAP lourds (en rouge) et HAP légers (en bleu) dans les polyoléfines des eaux côtières de Cilacap	120
Figure III.17 :	Distribution (exprimée en pourcentage en masse) d'homologues de PCB dans les débris côtiers de PE / PP des eaux côtières de Cilacap.	122
Figure III.18 :	Les cinq gyres océaniques	124
Figure III.19 :	Concentrations individuelles des HAP dans les débris de polyoléfines (PE/PET) de GOAN	127
Figure III.20 :	Concentration moyenne des HAP (ng/g) dans les débris de plastique du GOAN : PET (Rouge) et PE (Bleu)	132
Figure III.21 :	Distribution (Pourcentage massique) des HAP dans les déchets plastiques du GOAN : HAP légers (bleu), HAP lourds (rouge)	133
Figure III.22 :	Distribution des homologues de PCB (en pourcentage massique) dans les débris du GOAN	136
Figure III.23 :	Zones et points de prélèvement des déchets plastiques en Mer Méditerranée	137
Figure III.24 :	Distribution (Pourcentage massique) des HAP dans les déchets plastiques de la zone 1 : HAP légers (bleu), HAP lourds (rouge)	141
Figure III.25 :	Distribution (Pourcentage massique) des HAP dans les déchets plastiques de la zone 2 : HAP légers (bleu), HAP lourds (rouge)	143
Figure III.26 :	Distribution (Pourcentage massique) des HAP dans les déchets plastiques de la zone 2 : HAP légers (bleu), HAP lourds (rouge)	145
Figure III.27 :	Distribution (Pourcentage massique) des HAP dans les déchets plastiques de la zone 2 : HAP légers (bleu), HAP lourds (rouge)	147
Figure III.28 :	Distribution des homologues de PCB (en pourcentage massique) dans les débris de la Mer Méditerranée	152

- Figure III.29 :** Image de microscopie confocale : émission entre 405-450 nm (A), 155
450-520 nm (B), 520-600 nm (C), 600-654 nm (D). $\lambda_{exc} = 405$ nm,
[HAP] = 0,1 ng/mL, profondeur de 30 μ m
- Figure III.30 :** Image de microscopie confocale en 3D : émission entre 405-450 nm 156
(A) et 600-654 nm (B). $\lambda_{exc} = 405$ nm, [HAP] = 0,1 ng/mL.
- Figure III.31 :** Image de microscopie confocale (haut) à différentes profondeur 158
(émission entre 405-450 nm) et variations de l'intensité de
fluorescence des HAP en fonction de la profondeur de pénétration et
des longueurs d'ondes d'émission (bas) : entre 405-450 nm (bleu),
450-520 nm (rouge), 520-600 nm (vert), 600-654 nm (violet). $\lambda_{exc} =$
405 nm, [HAP] = 3 ng/mL,
- Figure III.32 :** Image de microscopie confocale de la surface d'un déchet GOAN 160
(gauche) et indonésien (droite). Emission entre 405-450 nm, $\lambda_{exc} =$
405 nm.
- Figure III.33 :** Variations de l'intensité de fluorescence en fonction de la profondeur 161
de pénétration et des longueurs d'ondes d'émission pour l'échantillon
du GOAN (gauche) et d'Indonésie (droite) : entre 405-450 nm (bleu),
450-520 nm (rouge), 520-600 nm (vert), 600-654 nm (violet), $\lambda_{exc} =$
405 nm.

Liste des Tableaux

Tableau I.1:	Additif utilisés dans les thermoplastiques	11
Tableau I.2 :	Concentration de POP dans différentes régions	19
Tableau I.3:	Caractéristiques physicochimiques des 16 HAP (Lide D. R., 1992, Thomas.A. et al, 1994, Barbé P., 1997) : masse molaire (M), solubilité dans l'eau à 25°C (s), constante de Henry à 25°C (KH)	26
Tableau II.1 :	Géolocalisation des cinq sites d'échantillonnage	59
Tableau II.2 :	Principales caractéristiques des trois méthodes d'extraction testées	63
Tableau II.3 :	Masse des granulés de PE imprégnés d'HAP	64
Tableau II.4 :	Conditions générales de la Chromatographie Liquide	67
Tableau II.5 :	Gradient de la phase mobile	68
Tableau II.6 :	Attribution, aux congénères, de : (a) canaux de fluorescence ; (b) : longueurs d'ondes	69
Tableau II.7 (a) :	Limites de Quantification dans le domaine des "hautes" concentrations en HAP	71
Tableau II.7 (b) :	Limites de Quantification dans le domaine des "basses" concentrations en HAP	72
Tableau II.8 :	Paramètres opératoire du chromatographe	74
Tableau II.9 :	Paramètres opératoire du spectromètre de masse	75
Tableau III.1 :	Nombre d'atomes de chlore (Nb Cl), masse molaire monoisotopique ^{35}Cl (MM), température d'ébullition (Téb) et temps de rétention (trét) des 12 PCB ciblés.	89
Tableau III.2 :	Méthodes en mode Single Ion Monitoring (SIM), temps de rétention (trét), masse des ions quantifiant (MM Quant) et qualifiants (MM Qual 1 et 2) et leur abondance relative en % et entre parenthèse des 12 PCB prioritaires et du Mirex (étalon interne)	90
Tableau III.3 :	Pente (p), ordonnée à l'origine (b) et coefficients de corrélation des droites d'étalonnage (R ²), LDI et LQ de la méthode GC-MS 12 PCB	93

Tableau III.4 :	Données expérimentales (aire du pic quantifiant) et aire moyenne (A) en unité arbitraire (u.a.), coefficient de variation (CV) et coefficient de répétabilité (CR) des 12 PCB par la méthode GC-MS 12 PCB	95
Tableau III.5 :	Nombre de débris, masse totale, masse moyenne et concentration des débris indonésiens recueillis par site	109
Tableau III.6 :	Masses volumiques des polymères	112
Tableau III.7 :	Concentrations individuelles, totales et moyennes des HAP dans les débris de polyoléfines (PE/PP) des eaux côtières de Cilacap	116
Tableau III.8 :	Concentrations individuelles, totales et moyennes des PCB dans les débris de polyoléfines (PE/PP) des eaux côtières de Cilacap	121
Tableau III.9 :	Caractéristiques des objets plastiques collectés dans le GOAN	125
Tableau III.10 :	Concentrations individuelles (c) et moyennes (\bar{c}) des HAP (en ng/g) dans les débris de plastique du GOAN	129
Tableau III.11 :	Concentration des PCB (en ng/g) dans les débris de plastique du GOAN	134
Tableau III.12 :	Caractéristiques des échantillons sélectionnés pour l'analyse de leur contenu chimique	138
Tableau III.13 :	Concentrations individuelles, totales et moyennes (en ng/g) des HAP dans les débris MM en PE et PP de la zone 1	140
Tableau III.14 :	Concentrations individuelles, totales et moyennes (en ng/g) des HAP dans les débris MM en PE et PP de la zone 2.	142
Tableau III.15 :	Concentrations individuelles, totales et moyennes (en ng/g) des HAP dans les débris MM en PE et PP de la zone 3.	144
Tableau III.16 :	Concentrations individuelles, totales et moyennes (en ng/g) des HAP dans les débris MM en PE et PP de la zone 4.	146
Tableau III.17 :	Concentrations individuelles, totales et moyennes (en ng/g) des PCB dans les débris MM en PE et PP de la zone 1.	148
Tableau III.18 :	Concentrations individuelles, totales et moyennes (en ng/g) des PCB dans les débris MM en PE et PP de la zone 2.	149
Tableau III.19 :	Concentrations individuelles, totales et moyennes (en ng/g) des PCB dans les débris MM en PE et PP de la zone 3.	150
Tableau III.20 :	Concentrations individuelles, totales et moyennes (en ng/g) des PCB dans les débris MM en PE et PP de la zone 4.	151

SOMMAIRE

Introduction Générale	1
 <u>Chapitre 1</u> :Synthèse Bibliographique	
I. Les matières plastiques	4
I.1. Définition	4
I.2 Classification	4
I.2-1 Polyéthylène	5
I.2-2 Polypropylène	6
I.2-3 Polystyrène	7
I.2-4 Polychlorure de vinyle	8
I.2-5 Polytéraphthalate d'éthylène	9
I.3 Composition	10
I.3-1 Matrice polymère	11
I.3-2 Modifiants	11
I.4 Débris Plastique	12
I.5 Production et l'utilisation du plastique dans le monde	13
I.6 Débris plastiques marins dans le monde	13
I.6.1 À la surface des plages	13
I.6.2 Flottant	14
I.6.3 Dans les océans	14

I.6.4 Dans les différents compartiments du milieu marin	15
I.7 Mécanismes de transport des débris plastique	16
I.8 Sources des débris marins	17
I.9 Ingestion de débris marins	17
I. 10 Débris plastiques et polluants adhérents (POP)	19
I.10-1 Nature, origines et propriétés	20
I.10-2 Règlementation	21
I. 11 Processus d'adsorption des contaminants	22
I.11-1 Adsorption	22
I.11-2 Diffusion	22
I.11-3 Désorption	23
I.11-4 Migration	23
II. Présentation des HAP	24
II.1 Caractéristiques générales	24
II.2 Propriétés physicochimiques	25
II.3 Source et Origine des HAP	27
II.4 Toxicité des HAP	28
II.5 Présence des HAP dans les effluents aqueux	29
II.6 Devenir des HAP dans le milieu marin	29
II.7 Règlementation	30
III. Présentation des PCB	31
III.1 Définition et Caractéristiques Chimiques	31
III.2 Propriétés chimiques et physiques des PCB	32
III.3 Utilisation des PCB	34

III.4 Les PCB dans l'environnement	34
III.5 Toxicité des PCB	35
III.6 Règlements	35
IV. Références Bibliographiques	37

Chapitre 2 : Matériel et méthodes

I- Réactifs et Solvants	56
I.1- Solvants	56
I.2- Polyéthylène de référence	56
I.3- Étalons externes et Étalon interne	56
II- Zones d'étude et échantillonnage de débris plastiques	57
II.1- Les zones d'études	57
II.2- Échantillonnage des débris plastiques	58
III- Traitement des échantillons	60
III.1- Pesée et séchage des échantillons	60
III.2- Caractérisation des plastiques recueillis	61
III.2.1- Analyse par FTIR	61
III.2.2- Indice carbonyle (CI)	61
IV- Développement de la méthode d'extraction des HAP	62
IV.1- Dopage du PEBD linéaire de référence par les HAP étalon	62
IV.2- Solvants et activateurs testés	63
IV.3- Préparation des échantillons	63

IV.4- Mise en œuvre des extractions	64
IV.5- Méthode d'extraction des HAP des échantillons marins de plastiques	65
IV.6- Méthode d'extraction des PCB des échantillons marins des plastiques	66
V- Traitement préliminaire des extraits	66
V.1- Extraits destinés à l'analyse des PCB par GC-MS	66
V.2- Extraits destinés à l'analyse des HAP par LC-Fluorimétrie	66
VI- Analyse des HAP par HPLC-Fluorimétrie	67
VI.1- Appareil HPLC et Mise en œuvre de la chromatographie	67
VI.2- Détecteur de fluorescence	68
VI.3- Traitement des données	70
VI.4- Étalonnage	70
VII- Analyse des PCB par GC-MS	73
VII.1- Appareillage GC-MS	73
VII.2- Mise en œuvre de la chromatographie	74
VIII- Nettoyage de PE de référence par l'extracteur de Soxhlet	76
VIII.1- Niveau de contamination de PE de référence	76
VIII.2- Extracteur de Soxhlet	77
VIII.3- Procédure de nettoyage de PE de référence par l'extracteur de Soxhlet	78
VIII.4- Résultat du nettoyage de PE de référence	78
VIII.5- Séchage du PE par lyophilisation	80
IX- Microscopie confocale inversée	81
IV. Référence Bibliographiques	83

Chapitre 3 : Résultats et discussion

I- DEVELOPPEMENT D'UNE METHODE D'ANALYSE PAR GC-MS POUR LES PCB : Cas des 12 PCBS de la directive Cadre sur l'Eau	84
I.1- Choix de la méthode d'analyse et des PCB ciblés	84
I.2- Critères de validation de la méthode d'analyse par GC-MS	84
I.3- Identification des 12 PCB	84
I.3.1- Temps de rétention des 12 PCB	85
I.3.2- Spectres de masse des 12 PCB	86
I.3.3- Température d'ébullition des isomères	87
I.3.4- Attribution des pics chromatographiques	87
I.3.5- Identification et quantification des PCB dans un échantillon	88
I.3.6- Validation des étalonnages	89
I.2.7- Limite de Détection Instrumentale et Limite de Quantification	92
I.2.8- Répétabilité et reproductibilité des mesures	93
I.4- Conclusion	95
II- DEVELOPPEMENT DE LA METHODE D'EXTRACTION DES HAP ET DES PCB	96
II.1- Objectif	96
II.2- Méthodes d'extraction examinées	96
II.3- Résultats	97
II.3.1- Observation commune aux trois méthodes : Efficacité cumulée des deux premières extractions égale à 100 %	97

II.3.2- Méthode A : Heptane/DCM avec agitation mécanique	98
II.3.2- Méthode B : Heptane/DCM avec Ultrasons	101
II.3.3- Méthode C : Acétone/Heptane avec Ultrasons	102
II.3.4- Comparaison des méthodes d'extraction	103
II.4- Validation de la méthode d'extraction par agitation orbitale	104
II.5- Conclusion	106
III- ANALYSE DU CONTENU DES DEBRIS PLASTIQUES DES EAUX COTIERES DE CILACAP (INDONESIE, OCEAN INDIEN)	107
III.1- Sites de prélèvement, Structure et Distribution des débris plastiques	
III.1.1- Échantillonnage de débris plastiques en mer	107
III.1.2- Caractérisation chimique et physique des débris plastiques	107
III.2- Conditions du dosage des HAP et PCB	113
III.3- Détermination des HAP	113
III.3.1- Teneurs individuelles, moyennes et totales des HAP	113
III.3.2- Observations sur les concentrations des HAP dans les polyoléfines de Cilacap	115
III.3.3- Empreinte des HAP (Distribution entre HAP lourds et HAP légers)	117
III.4- Détermination des PCB	119
III.4.1- Teneurs individuelles et totales des PCB	119
III.4.2- Observations sur les concentrations des PCB dans les polyoléfines de Cilacap	119
III.4.3- Empreintes des PCB (Distribution entre fortement et faiblement chlorés)	121
IV- ANALYSE DU CONTENU DES DECHETS PLASTIQUES COLLECTES DANS LE GYRE DE L'OCEAN ATLANTIQUE NORD (GOAN)	123
IV.1- Localisation et caractéristiques des échantillons	123

IV.2- Détermination des HAP	125
IV.2.1- Teneurs individuelles et totales des HAP : mode de calcul et résultats	125
IV.2.2- Observations sur les concentrations des HAP dans le polyéthylène (PE) du GOAN	126
IV.2.3- Observations sur les concentrations des HAP dans les échantillons en PET du GOAN	129
IV.2.4- Comparaison des concentrations des HAP-totaux dans PE et PET du GOAN	130
IV.2.5- Comparaison des concentrations individuelles des HAP dans PE et PET	130
IV.2.6- Distribution entre HAP lourds et HAP légers	132
IV.3- Détermination des PCB	133
IV.3.1- Teneurs individuelles et totales des PCB	133
IV.3.2- Observations sur les concentrations des PCB dans les débris plastiques du GOAN	134
IV.3.3- Distribution des PCB entre fortement et faiblement chlorés	135
V- ANALYSE DU CONTENU DES DECHETS PLASTIQUES COLLECTES EN MER MEDITERRANEE	136
V.1- Localisation et caractéristiques des échantillons de la Méditerranée	136
V.2- Détermination des HAP dans les échantillons de la Méditerranée	138
V.2.1- Détermination de la teneur en HAP dans les échantillons de la zone 1	138
V.2.2- Distribution entre HAP lourds et HAP légers dans les échantillons de la zone 1	139
V.2.3- Détermination de la teneur en HAP dans les échantillons de la zone 2	140
V.2.4- Distribution entre HAP lourds et HAP légers dans les échantillons de la zone 2	141
V.2.5- Détermination de la teneur en HAP dans les échantillons de la zone 3	142

V.2.6- Distribution entre HAP lourds et HAP légers dans les échantillons de la zone 3	143
V.2.7- Détermination de la teneur en HAP dans les échantillons de la zone 4	144
V.2.8- Distribution entre HAP lourds et HAP légers dans les échantillons de la zone 4	145
V.2.9- Comparaison des teneurs en HAP dans les échantillons méditerranéens	146
V.3- Détermination des PCB	147
V.3.1- Teneurs individuelles et totales des PCB dans la zone 1	147
V.3.2- Teneurs individuelles et totales des PCB dans la zone 2	148
V.3.3- Teneurs individuelles et totales des PCB dans la zone 3	149
V.3.4- Teneurs individuelles et totales des PCB dans la zone 4	150
V.3.5- Distribution des PCB entre fortement et faiblement chlorés	150
V.3.6- Observations sur les concentrations des PCB dans les débris plastiques de la Mer Méditerranée	152
VI- ETUDE PRELIMINAIRE SUR LA DISTRIBUTION DES HAP DANS UNE MATRICE POLYMERIQUE	153
VI.1- Objectif	153
VI.2- Mise en œuvre des essais sur des granulés de PE	153
VI.3. Image tridimensionnelle des granulés de PE dopés en HAP	154
VI.4- Evolution de l'intensité de fluorescence dans les granulés en PE	156
VI.5- Analyse de déchets plastiques du GOAN et d'Indonésie	159
VI.6- Conclusion	161
VII- DISCUSSION GENERALE	162
VII.1- Observation globale	162
VII.2- Comparaison des teneurs des HAP et PCB des eaux du gyre avec les eaux côtières	162

VII.2.1- Teneurs, reflet du degré de contamination des eaux	163
VII.2.2- Temps de résidence, influence indéterminée sur les échanges et la dégradation	162
VII.2.3- Taille des plastiques et capacité de rétention des plastiques	164
VII.3- Comparaison des distributions des PCB	164
VII.3.1- Absence de liens physiques entre plastiques des côtes indonésiennes et plastiques du GOAN	164
VII.3.2- Conversion possible des HC-PCB en LC-PCB	164
VII.4 - Comparaison des empreintes des HAP	165
VII.4.1- Au large, l'apport en HAP pyrolytiques prédominant ?	165
VII.4.2- Fixation des H-HAP sur PE favorisée par une meilleure affinité ?	166
VII.4.3- Influence indéterminée de la phototransformation	166
VII.5- Comparaison des échantillons de même origine et de même type	167
VII.5.1- Cas des échantillons côtiers indonésiens	167
VII.5.2- Cas des échantillons côtiers méditerranéens	167
VII.6- Comparaison des échantillons de même origine (GOAN), de types différents (PE vs PET)	168
VII.6.1- Comparaison des teneurs	168
VII.6.2- Comparaison des empreintes	169
VIII- CONCLUSION	169
IX- PERSPECTIVES	170
X- Référence Bibliographiques	172
Conclusion Générale	
Résumé	
Annexe	

Introduction Générale

Les plastiques sont des polymères organiques synthétiques, produits par la polymérisation de monomères extraits de pétrole ou de gaz. Les avantages du plastique sont très nombreux. Il est léger, chimiquement inerte, résistant à la biodégradation et peu coûteux. Ses qualités en font un produit recherché et utilisé abondamment dans de nombreuses applications.

Le plastique représente une proportion importante des déchets générés dans le monde, en raison principalement de l'utilisation abondante du plastique jetable, notamment les matériaux d'emballage. Certes, certains déchets en plastique sont recyclés, mais la majorité finit dans les décharges publiques où la décomposition d'un matériau aussi résistant à la dégradation peut prendre des siècles. De ce fait, le plastique usagé rejoint, en proportion importante et par diverse voies, les mers et les océans, où il peut s'accumuler.

Les débris plastiques flottant dans le milieu marin présentent, en premier lieu, un problème d'esthétique. Ensuite, ils constituent un danger pour de nombreuses industries marines, tel le transport maritime, la pêche, la production d'énergie et l'aquaculture, car ils peuvent s'accrocher dans des engrenages, ou autres pièces en mouvement, et endommager les équipements. Finalement, ils peuvent causer des blessures ou la mort des oiseaux marins, mammifères, poissons et reptiles résultant de l'enchevêtrement ou l'ingestion de plastique.

Au cours des dernières années, les plastiques de grandes tailles (appelés macroplastiques) ou de très petites tailles (appelés microplastiques) suscitent de plus en plus de préoccupations environnementales. Les macroplastiques et microplastiques résultent principalement de la décomposition de plastiques en petits fragments. Ils sont à la fois abondants et répandus dans le milieu marin. Leurs concentrations les plus élevées se retrouvent le long des côtes et dans les gyres des océans. Ils ont tendance à libérer les plastifiants emprisonnés dans la matrice polymérique, lesquels plastifiants sont considérés comme toxiques. Tout aussi inquiétants, le rapport "surface/volume" relativement important leur permet d'adsorber de nombreux polluants dissous, en particulier les polluants organiques persistants (POP), également appelés contaminants organiques hydrophobes (HOC).

Les POP, qui comprennent les polychlorobiphényles (PCBs), les hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) et les pesticides organochlorés (par exemple le DDT), sont des substances lipophiles stables. De nombreux POP sont considérés comme toxiques, induisant une perturbation endocrinienne, une mutagenèse et/ou une carcinogenèse. Les POP se trouvent généralement à leurs concentrations les plus élevées dans la microcouche de surface de la mer, où les microplastiques de faible densité sont également les plus abondants.

Ils migrent alors sur la surface hydrophobe du plastique, avec lequel ils ont une bien meilleure affinité, et s'y accumulent jusqu'à atteindre des concentrations dépassant le $\mu\text{g/g}$.

L'ingestion de microplastiques est un processus par lequel les POP de l'environnement marin sont transférés aux poissons et aux oiseaux marins. Les POP ont la capacité de s'accumuler dans ces organismes marins (la base de la chaîne alimentaire), puis être transmis aux organismes trophiques supérieurs où ils sont bio-amplifiés.

Par ailleurs, les débris microplastiques enrobés de POP peuvent être transportés sur de très longues distances à travers les océans, contaminant ainsi des écosystèmes encore purs.

Dans ce travail, nous avons examiné des échantillons de microplastiques et de macoplastiques recueillis dans les eaux de l'île de Java (Océan Indien), de la zone franco-italienne en Mer Méditerranée et du Gyre de l'Océan Atlantique Nord, respectivement. Les concentrations individuelles d'HAP et de PCB présélectionnés présents dans chaque échantillon ont été déterminées. Les trois régions, jamais étudiées auparavant, sont géographiquement très éloignées l'une de l'autre et se distinguent fondamentalement par les distances qui les séparent des côtes, deux entre elles étant proche-côtières et la troisième se situant au large. La différence de distribution des congénères nous a livré de précieux renseignements sur la variabilité spatiale des HAP et PCB dans les océans, ainsi que sur les processus pouvant potentiellement agir sur le devenir de ces contaminants en milieu marin.

En plus de la présente introduction, le présent mémoire comporte trois chapitres, une conclusion générale et un résumé dans les trois langues d'usage national.

- Le chapitre 1 est une synthèse bibliographique dans laquelle nous rapportons les résultats majeurs de la littérature scientifique en lien avec notre propre travail. Quand il nous apparaît judicieux, ces résultats sont comparés et parfois confrontés. Nous avons essayé d'en dégager les liens logiques, les concordances et les désaccords.
- Le chapitre 2 est consacré à une description minutieuse du matériel et des méthodes utilisés, devant permettre leur reproduction dans de futurs travaux.
- Le chapitre 3 rapporte les résultats obtenus et leur discussion. Nous y développons, pour chaque échantillon, la distribution précise des HAP et PCB qu'il renferme. Les différences de contenus sont interprétées sur la base des données géographiques (emplacement du site d'échantillonnage) et des spécificités du plastique (structure, taille, âge), d'abord au sein de la même région puis entre les trois régions. Une étude portant sur la distribution des HAP et des

PCB au sein de la matrice polymérique, effectuée par la microscopie confocale, apporte des indications complémentaires utiles. L'impact de cette pollution sur les organismes marins, et plus largement sur le réseau trophique, est souligné.

Chapitre 1

Synthèse Bibliographique

I. Les matières plastiques

I.1. Définition

Les matières plastiques, plus communément appelées matériaux polymères ou plastiques, sont des polymères organiques synthétiques dérivés de la polymérisation de monomères extraits de pétrole ou de gaz naturel. Selon l'UPAC, un polymère est un matériau organique défini comme une macromolécule essentiellement composée d'une succession d'entités moléculaires de grande taille. Celles-ci sont générées par l'assemblage covalent d'un grand nombre d'unités répétitives plus communément appelées monomères, eux-mêmes constitués d'un certain nombre d'atomes (IUPAC, 1997).

Le XX^{ème} siècle est marqué de grandes avancées scientifiques qui ont mené à la création des polymères synthétiques et au début de leur industrialisation. En 1907, le chimiste américain d'origine belge L.H. Baekeland découvrit le premier polymère synthétique thermodurcissable, la bakélite (polymère formo-phénolique), et mit en place le premier procédé industriel de production d'un polymère synthétique. En 1919, H. Staudinger (Prix Nobel 1953) a introduit la notion de macromolécule et est à l'origine de la polymérisation de nombreux polymères couramment utilisés de nos jours. Les nombreuses découvertes qui suivirent furent récompensées par l'attribution de plusieurs Prix Nobel (Fontanille et Gnanou, 2014). Cette période est marquée par le début de la production en masse de polymères synthétiques, dominants au sein des plastiques (Fontanille and Gnanou, 2014).

Depuis le développement du premier plastique moderne, un certain nombre de techniques de fabrication peu coûteuses ont été optimisées, ce qui a permis la production en série d'un excédent de plastiques légers, durables, inertes et résistants à la corrosion.

I.2 Classification

Les polymères sont classés en trois catégories : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères qui se distinguent par des comportements macroscopiques différents dus à leur structure et aux liaisons intermoléculaires (Aucher et al., 2009).

Les polymères thermoplastiques sont les plus fréquents, ils représentent 90% des applications de matière plastique (Plastics Europe, 2016). Ce sont des matériaux dont la forme est réversible, ils redeviennent malléables au-delà d'une certaine température, et retrouvent leur solidité en-dessous de celle-ci, tout cela grâce à la structure de la matrice où les molécules sont séparées les unes des autres et peuvent donc être déplacées à haute température (Frère, 2017). Les principaux représentants de cette catégorie sont les polymères oléfiniques (polyéthylène et polypropylène), vinyliques (polychlorure de vinyle, polyacétate de vinyle), styréniques (polystyrène réticulé et expansé, acrylonitrile-butadiène-styrène), polyamides et polyesters saturés (polyéthylène téréphtalate).

Les polymères thermodurcissables correspondent à des matériaux dont la forme est obtenue sous l'action de la chaleur et est irréversible (Frère, 2017). Contrairement aux thermoplastiques, les molécules de la matrice sont liées entre-elles via des liaisons additionnelles ce qui crée un réseau interconnecté. Ces polymères ne peuvent donc être remodelés à haute température ce qui engendrerait leur dégradation. Cette catégorie de polymères est majoritairement représentée par le polyuréthane, les polyesters insaturés, et les résines époxy.

Les élastomères sont des polymères présentant des propriétés élastiques qui supportent de grandes déformations et peuvent retrouver leur forme après étirement. Les principaux élastomères sont le caoutchouc et le néoprène.

Les thermoplastiques sont les matériaux les plus utilisés, et les types de thermoplastiques les plus courants : le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polystyrène (PS), Polychlorure de vinyle (PVC) et le Polytéréphtalate d'éthylène (PET).

I.2-1 Polyéthylène

Le polyéthylène est le polymère thermoplastique de grande diffusion le plus utilisé au monde (115 Mt de production annuelle en 2015 (Geyer et al. 2017)). En effet, il est très bon marché et, bien que de structure chimique simple (Figure I.1), son extrême variété de structure moléculaire et de morphologie cristalline permet l'obtention d'une gamme de matériaux aux propriétés différentes et par conséquent aux usages divers (Luu et al., 1980). Il en existe de nombreux types mais ceux-ci sont généralement classés dans deux grandes familles qui se définissent en fonction de leur masse volumique (Douminge, 2010):

- polyéthylènes basse densité ou PE-BD : $0,92 \text{ g/cm}^3 < \rho < 0,94 \text{ g/cm}^3$
- polyéthylènes haute densité ou PE-HD : $0,95 \text{ g/cm}^3 < \rho < 0,97 \text{ g/cm}^3$

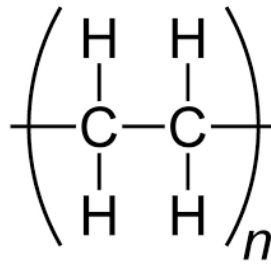


Figure I.1 : Structure de polyéthylène

Le polyéthylène est un important polymère, il appartient de la famille polyoléfines. Le PE est un matériau translucide, chimiquement inerte, facile à manier, et résistant au froid.

Le polyéthylène est utilisé dans la moitié des emballages plastiques et dans les domaines les plus divers. Les PE-BD sont utilisés dans les produits souples : sacs, films, sachets, bidons, récipients et bouteilles souples (sauces, shampoing, crèmes ...), par contre, les PE-HD dans les objets rigides (bouteilles, flacons, bacs poubelles, tuyaux, jouets, ustensiles ménagers, boîtes de conservation, sacs plastiques).

I.2-2 Polypropylène

Le PP est la deuxième matière plastique la plus utilisée (110 Mt de production annuelle en 2015 (Geyer et al., 2017)) avec une structure chimique présentée sur le Figure I.2. Elle est essentiellement utilisée dans l'emballage, mais également dans des pièces automobiles et des accessoires de la vie de tous les jours (Duval, 2004).

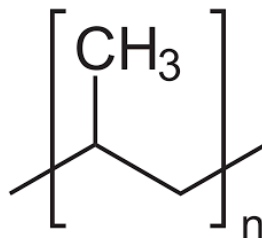


Figure I.2 : Unité monomère du polypropylène

Classé dans la catégorie des polymères utilisés dans presque tous les secteurs, le PP représente plus du cinquième des plastiques produits dans le monde (Duval, 2004). Ses propriétés sont déterminées en fonction de : son poids moléculaire, du procédé de production et des copolymères impliqués.

On le retrouve dans les secteurs tels que : l'emballage, l'industrie automobile, l'électroménager, le sanitaire et le textile (Thakur, 2014).

L'intérêt du PP (vierge ou en mélange) est dû à ses propriétés d'usage : faible coût, usinage facile, ténacité, flexibilité à basse température, absence d'odeur et de toxicité.

Tout comme les autres thermoplastiques, le PP se dégrade difficilement dans la nature. Il serait alors nécessaire pour nous d'examiner les différentes conditions et mécanismes de photo-vieillessement de ce dernier.

I.2-3 Polystyrène

Le Polystyrène (PS), présenté sur le Figure I.3, fit son apparition sur le marché international en 1940. Il est l'un des polymères les plus répandus au monde à cause de ses propriétés intéressantes et son faible coût. Il s'emploie dans la fabrication de nombreux objets et s'utilise pour l'emballage, les applications électriques et la construction (Rajaeifa et al., 2017).

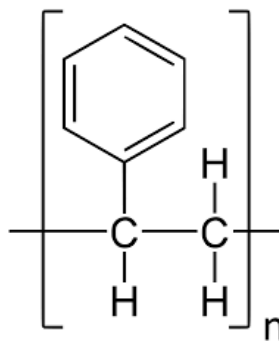


Figure I.3 : Structure du polystyrène

Les propriétés du matériau sont déterminées par les attractions à courte portée de Van der Waals entre les chaînes de polymère. Puisque les molécules sont de longues chaînes hydrocarbonées qui se composent de milliers d'atomes, la force d'attraction totale entre les molécules est grande. Lorsqu'elles sont chauffées (ou déformées à un rythme rapide, en raison

d'une combinaison de propriétés viscoélastiques et d'isolation thermique), les chaînes peuvent prendre un degré plus élevé de conformation et glisser l'une par-dessus l'autre. Cette faiblesse intermoléculaire (par rapport à la force intramoléculaire élevée due au squelette hydrocarboné) confère flexibilité et élasticité. La capacité du système à être facilement déformé au-dessus de sa transition vitreuse permet d'adoucir et de mouler facilement le PS (et les polymères thermoplastiques en général) lors du chauffage (Koumba, 2018).

Les principales formes du PS ont beaucoup de propriétés et servent à différentes utilisations. Les principales utilisations du PS dans la vie courante sont :

- les boîtiers de CD
- les couverts et verres en Plastique
- les emballages alimentaires (comme les pots de yaourt)
- les emballages des appareils fragiles en PSE
- Isolation thermique des bâtiments sous forme expansée ou extrudée.

I.2-4 Polychlorure de vinyle

Le PVC est un matériau plastique qu'on appelle polychlorure de vinyle ou chlorure de polyvinyle. Il a été découvert en 1835 et sa structure chimique est donnée sur la Figure I.4.

Le chlorure de vinyle est un produit chimique industriel important principalement produire par polymérisation radicalaire. Communément abrégé en PVC, il représente l'un des matériaux plastiques les plus produits. Il est utilisé dans la construction en raison de sa durabilité, de son faible coût et de ses caractéristiques de travail. En raison de ses excellentes propriétés mécaniques, le PVC est la troisième résine thermoplastique la plus utilisée, après le polyéthylène et le polypropylène. La production de PVC devrait dépasser 40 millions de tonnes d'ici 2016 (Akovali, 2012).

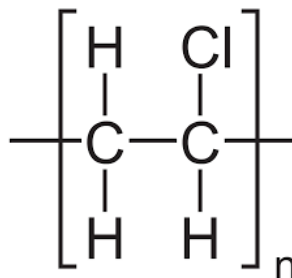


Figure I.4 : Structure de PVC

Le PVC présente une structure essentiellement amorphe en raison de la présence d'atomes de chlore, comparativement aux autres oléfines comme le PE ou le PP. Cette particularité lui confère un grand nombre de propriétés qui en font un matériau de choix pour de nombreuses applications. Ses qualités sont nombreuses : résistance mécanique et au feu, tenue dans le temps, résistance à l'oxydation, stabilité chimique vis-à-vis des acides et des bases, des huiles, des alcools. C'est également un bon isolant électrique et thermique.

Les principales caractéristiques du PVC plastifié nécessaires pour les dispositifs médicaux sont :

- sa transparence : qui apporte une clarté lors d'un monitoring de débits de médicaments ou fluides biologiques par exemple
- sa flexibilité, durabilité et fiabilité : il entre dans la fabrication de poches à sang et autres containers légers non cassables, largement utilisés dans la pratique médicale actuelle.
- sa résistance mécanique et chimique : qui permet de résister aux sollicitations manuelles et mécaniques lors de l'utilisation d'un perfuseur pour pompe ou d'un drain thoracique par exemple et aux agressions de solvants forts ou du processus de stérilisation (l'ajout d'un plastifiant abaisse la température de transition vitreuse ce qui rend le PVC résistant à une stérilisation à la vapeur d'eau à 121°C).
- son coût : de nombreux dispositifs médicaux sont à usage unique et utilisés chaque jour massivement par les établissements de santé.

I.2-5 Polytéréphtalate d'éthylène

Le polytéréphtalate d'éthylène (PET), présenté sur la Figure I.5, est également connu sous de nombreux autres noms. Il appartient aussi à la famille bien connue des polyesters! Le PET fait également partie de la sous famille des copolymères semi-aromatiques.

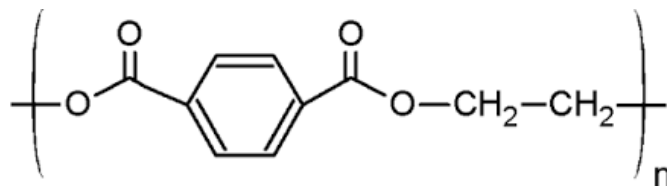


Figure I.5 : Structure de PET

Le PET est un thermoplastique polyester. C'est un matériau dur, rigide, solide, avec une bonne stabilité dimensionnelle et un faible taux d'absorption d'eau. Il présente de bonnes propriétés de protection contre les gaz et une bonne résistance chimique globale. Il peut être très transparent et incolore, mais les parties épaisses sont le plus souvent opaques et blanchâtres.

Sa cristallinité varie selon la méthode de refroidissement utilisée. Lorsqu'il est refroidi brutalement, le PET est amorphe et transparent. Refroidi lentement ou avec ajout de germes de cristallisation (du talc par exemple) le PET peut devenir translucide, cependant, le taux de cristallinité ne dépasse jamais 30 % alors que d'autres plastiques comme le polytéréphtalate de butylène (PBT) peuvent atteindre les 60 %.

Les applications du PET sont très nombreuses mais l'application principale (60%) reste la production de fibres synthétiques pour la réalisation de tissus en association avec d'autres types de fibres comme du coton ou de la laine et en mélange avec de nombreux additifs pour modifier les propriétés des fibres et notamment leur couleur.

Le second domaine le plus important est la réalisation de bouteilles en plastique et d'autres emballages alimentaires avec près de 30% de la production mondiale de PET. On distingue également quelques autres applications dans différents domaines comme:

Bon nombre de cartes de format « carte de crédit » type carte de membre, fidélité, réduction, client, etc.

Plastie ligamentaire et chirurgie reconstructrice

Prothèses cardio-vasculaires

La voile des deltaplanes très performants

I.3 Composition

Un matériau plastique est constitué d'une matrice polymère qui est responsable des principales propriétés du matériau (mécaniques, thermiques, barrière, etc.) dans lequel peuvent être ajoutés différents additifs ou adjuvants pour ajuster les propriétés. Un plastique est donc souvent composé d'un « cocktail » d'additifs variés dont la nature et la proportion sont rarement connues (Kedzierski. 2017)

I.3-1 Matrice polymère

Dans les plastiques, la matrice est réalisée par polymérisation des produits intermédiaires issus principalement de l'industrie pétrochimique (Kedzierski, 2017).

I.3-2 Modifiants

Les modifiants sont des composés chimiques qui sont ajoutés pour renforcer les propriétés des matériaux polymères. Le tableau I.1 résume les fonctions de plusieurs additifs fréquemment utilisés dans les thermoplastiques et les thermodurcissables.

Tableau I.1 : Additif utilisés dans les thermoplastiques

Additifs	Fonction
Agent antiblocage	Empêche les films de plastiques de se coller ensemble
Agent de gonflement	Substances ajoutées au polymère afin de générer des gaz, qui auront pour effet de dilater ou de faire mousser le polymère.
Antioxydant	Substance qui protège le polymère contre l'oxydation, que ce soit en cours de fabrication ou en conditions d'usage.
Biocide	Additif qui protège le plastique contre les attaques par les bactéries, champignons, algues, etc ...
Lubrifiant	Possède deux principales fonctions : Empêcher le polymère de coller au moule ou à la machine, en réduisant la viscosité à l'état fondu, et réduire la friction entre les particules de polymère avant qu'elles ne fondent.
Pigments	Particules utilisées pour créer une couleur
Plastifiants	Utilisés pour espacer les molécules de polymère, facilitant leur mouvement et ainsi augmenter la flexibilité et l'élasticité.
Stabilisant de la lumière	Substance chimique ajouté pour réduire ou éliminer les réactions causées par les rayonnements visibles et ultra-violets, qui peuvent induire la dégradation de polymère, dans une

	utilisation en extérieur.
Stabilisant thermique	Ces additifs empêchent le polymère de se dégrader à température élevée, même en absence d'oxygène, en court de fabrication

I.4 Débris Plastique

Le plastique est présent dans l'environnement naturel sous forme de débris de différentes tailles, cette différence de taille s'explique par le phénomène de fragmentation sous l'action combinée des UV (Ultra-violets), de la chaleur et de phénomènes d'abrasion mécanique (mouvement des vagues ou autres). On obtient alors des déchets de petites dimensions de la taille caractéristique du plancton et plus communément appelé par les scientifiques plancton plastique, formant ainsi les débris plastiques (Ryan et al, 2009). Une classification des déchets par la taille a été proposée (Ryan et al., 2009; Thompson et al., 2009)

- Micro-déchets : dimensions < 5 mm
- Méso-déchets : 5 mm < dimensions < 20 mm
- Macro-déchets : 20 mm < dimensions < 100 mm

Les microplastiques se sont vu attribuer de nombreuses gammes de tailles, variant d'une étude à l'autre, avec des diamètres < 10 mm (Graham et Thompson, 2009), < 5 mm (Barnes et al., 2009; Betts, 2008), 2–6 mm (Derraik, 2002), < 2 mm (Ryan et al., 2009) et < 1 mm (Browne et al., 2007; Claessens et al., 2011). Cette incohérence est particulièrement problématique lors de la comparaison de données relatives aux microplastiques, ce qui rend de plus en plus important de créer une norme scientifique (Claessens et al., 2011). Récemment, Andrady (2011) a suggéré d'ajouter le terme « mésoplastique » à la nomenclature scientifique, afin de différencier les petites matières plastiques visibles à l'œil humain de celles qui ne sont discernables qu'avec la microscopie.

Les microplastiques sont des débris résultant de fragmentation des débris macroplastiques qui ont tendance à devenir fragiles, à se décomposer en petits morceaux et à se dégrader lorsqu'ils sont exposés aux rayons UV, soit directement au soleil, soit à l'eau de mer.

I.5 Production et l'utilisation du plastique dans le monde

Le plastique est connu pour être un matériau polyvalent, léger, solide, transparent, idéal pour une variété d'applications, il a remplacé beaucoup d'autres matériaux comme le vert, le bois...etc. Les applications des plastiques sont nombreuses et variées.

En Europe, environ 38 % des plastiques sont utilisés pour les emballages jetables (Barnes et al., 2009). La production mondiale de la matière plastique a augmenté de façon constante au cours des dernières années. Cette production est actuellement d'environ 245 millions de tonnes par an et près de 25% de la production mondiale est européenne (Plastic Europe, 2010).

L'utilisation de matières plastiques a atteint environ 100 kg par an et par habitant en Amérique du Nord et en Europe occidentale en 2005 et devrait augmenter à 140 kg d'ici 2015 (UNEP, 2011). Dans les pays asiatiques, l'utilisation actuelle est d'environ 20 kg de plastique par an et par personne, et est estimé à 36 kg d'ici 2015 (UNEP, 2011). Cependant après cinq décennies de croissance continue, une baisse de la production est enregistrée en 2008 en raison du ralentissement économique.

I.6 Débris plastiques marins dans le monde

Des débris plastiques ont été détectés dans tous les compartiments aquatiques environnementaux aussi bien dans les eaux continentales tels que les rivières et les lacs que dans les eaux océaniques (littoraux, eaux côtières, mers, océans, gyres...). Les parties traitent spécifiquement des compartiments marins dans lesquels se déversent entre 4 et 12 Mt de débris plastiques en 2010 (Geyer et al., 2017).

I.6.1 Débris plastiques à la surface des plages

80% des déchets plastique se trouvent sur la surface des plages (Andrady, 2011). Les études réalisées sur la plage de Bird Island Géorgie du Sud (Walker et al., 1997) et sur une plage en Afrique du Sud (Ryan et Moloney, 1990), montrent une tendance à l'augmentation des concentrations des déchets plastiques à la surface des plages. Les zones densément peuplées ou industrialisées sont les principales sources en raison de la litière, de l'utilisation de sacs en plastique et de l'élimination des déchets solides (Derraik, 2002), le reste provenant

de sources marines telles que la pêche, l'aquaculture et les transports maritimes (Koutsodendris et al., 2008; Galgani, 2013; Pasquini et al., 2016).

la dispersion des macro et microplastiques dans les environnements marin et d'eau douce avec une estimation de 5,25 milliards de particules de plastique pesant environ 269 000 tonnes actuellement en mer (Eriksen et al., 2014). Cependant, ce nombre sera probablement beaucoup plus élevé, avec une étude récente de Van Sebille et al. (2015) ont estimé que l'abondance des microplastiques allait de 15 à 51 trillions de particules et pesait entre 93 et 236 000 tonnes métriques.

I.6.2 Les débris plastiques flottants

La quantité totale de déchets solides municipaux rejetés dans la mer est supérieure à (208–760 kg / an par personne) (UNEP, 2009), avec 62 millions de pièces ont flotté sur la mer (Suaria, 2014), comprenant entre 1000 et 3000 tonnes de débris de plastique (c'est-à-dire un article par 4 m²) (Cozar et al., 2015). Les études réalisées sur les marins montrent des tendances différentes en fonction des zones d'étude. En Grèce, dans le golfe de Patras, les concentrations en déchets plastiques ont augmenté passant de 240 déchets/km² en 1997-1998 (Stefatos et al., 1999) à 641 déchets/km² en 2013 (Ioakeimidis et al., 2014). Autre études antérieures ont signalé la présence de déchets plastiques sur le plateau continental belge (van Cauwenberghe et al., 2013); dans la baie de Himmerfjärden, en Suède (Gorokhova, 2015); et le long de la côte portugaise (Neves et al., 2015). Par contre en Indonésie, 2313 débris de plastiques ont collectés sur la plage de Cilacap. Au cours de trois ans entre 2013 et 2015, une augmentation importante de l'abondance relative et la densité des débris plastiques a été observée, de 38.9- 39.9% de sacs en polyéthylène, 21.1–23.2% de fragment de bouteille, 18.1–22.1% de nylon provenant d'engins de pêche (Syakti, 2017).

I.6.3 Dans les océans

La présence de débris plastiques est observée dans tous les océans, même les zones polaires (Obbard et al., 2014). Sur les 141 échantillons d'eau marine prélevés en surface dans plusieurs océans, 88 % contiennent des débris plastique, avec des concentrations variant largement (4 ordres de grandeur ; Cozar et al., 2014).

Le temps de dégradation de la plupart des plastiques dans les océans étant de plus de 100 ans, des zones d'accumulation se créent, appelées gyres océaniques (Moore et al., 2001 ; Eriksen et al., 2013).

L'accumulation des microplastiques se fait principalement dans cinq grands gyres, le plus important étant celui de l'océan Pacifique Nord «7ème continent ».

Les mers semi-fermées comme la Méditerranée, avec un taux de renouvellement des eaux de 90 ans, sont aussi touchées par la pollution plastique, il est estimé que la concentration de microplastiques en Méditerranée augmentera de 8% dans les 30 prochaines années (Lebreton et al., 2012).

Les stocks à la surface des océans sont estimés à 300 000 tonnes alors que des modèles statistiques à l'échelle mondiale prédisent des flux entrant de l'ordre de 1-10 millions de tonnes/an (Eriksen et al., 2014; Jambeck et al., 2015). Les fonds océaniques pourraient quant à eux constituer la destination finale des plastiques (Galgani et al., 2000).

I.6.4 Dans les différents compartiments du milieu marin

Alors que les premiers rapports faisant état de microplastiques dans les eaux de surface et dans le biote datent du début des années 1970 (Buchanan, 1971 ; Carpenter et al., 1972), les premiers enregistrements de pastilles de résines plastiques sur les plages sont faits en 1978 (Gregory, 1978), il faut attendre une trentaine d'années pour que soit mise en évidence la présence de microplastiques dans les sédiments (Thompson et al., 2004), et une dizaine d'années supplémentaires pour mettre en évidence que les microplastiques sont présents jusque dans les sédiments d'eau profonde : 1100 à 5000 m (Van Cauwenberghe et al., 2013b).

Les microplastiques sont présents partout, ils ont été détectés dans la colonne d'eau (Dris et al., 2015). Chaque année entre 1 et 2,5 millions de tonnes de déchets plastiques sont rejetés dans les mers par le biais des fleuves (Lebreton et al., 2017). En Europe, des études ont estimé que le Danube déversait chaque jour 4,2 tonnes de plastique dans la mer Noire, et le Rhin coulait chaque année dans la mer du Nord entre 20 et 31 tonnes (Lechner et al., 2014).

Les débris de plastique non flottants finiront par se déposer et s'accumuler dans les sédiments marins (Derraik, 2002). Dans la rive nord du lac de Garde, ils ont trouvé 483 ± 236 particules macroplastiques / m² et $1\,108 \pm 983$ particules microplastiques / m², par contre, sur

la côte sud, les extrapolations ont révélé respectivement 8,3 particules macroplastiques / m² et 108 ± 55 particules microplastiques / m², la forte concentration de particules sur la côte nord pourrait résulter de la force du vent «Ora» qui souffle du sud au nord (Imhof et al., 2013).

Les particules plastiques de faible densité ont tendance à flotter à la surface de la mer ou dans la colonne d'eau alors que les microplastiques ayant une densité qui dépasse celle de l'eau de mer (supérieure à 1,02 g/cm³) vont sombrer et s'accumuler dans les sédiments. Cependant, avec la modification de densité due au biofouling, même les plastiques de faible densité peuvent atteindre les fonds marins. Des microplastiques de types similaires ont été retrouvés dans la colonne d'eau et dans les sédiments (Andrady, 2011; Zettler et al., 2013 ; Thompson et al., 2004).

L'agrégation des microplastiques avec la matière organique est considérée comme la principale voie de transport des microplastiques vers les sédiments d'eau profonde. Les sédiments constitueraient ainsi un réservoir majeur pour les microplastiques (Law et al., 2010 ; Moret-Ferguson et al., 2010 ; Van Cauwenberghe et al., 2013 ; Cozar et al., 2014).

I.7 Mécanismes de transport des débris plastique

Les déchets sont transportés grâce à trois facteurs principaux : les cours d'eau, le vent et les courants marins.

. Les cours d'eaux, constituent des vecteurs d'apport importants de déchets sur les plages proximales. En effet, les objets abandonnés sur les berges ou jetés dans les cours d'eau sont véhiculés jusqu'à l'embouchure par l'écoulement régulier (André, 2000).

. Les courants, avec le transport générale parallèle à la coté et avec la dérive littorale, le déferlement des vagues transportent les déchets sur les plages (Obbard et al, 2006).

. Les vents, est aussi un agent de transport. Les trajectoires des déchets flottants en mer sont essentiellement influencées par les vents (plus que par les courants et l'agitation) (André, 2000). Il peut repousser les déchets vers le large ou le long du littoral, mais il peut aussi favoriser l'atterrissement sur la plage, puis vers les terres. Sur terre le vent emporte les déchets des décharges sauvages de poubelles éventrées vers les cours d'eaux, la mer ou la plage (Henry, 2010).

I.8 Sources des débris marins

On estime qu'environ 80% des débris marins sont d'origine terrestre. Les 20% restant sont d'origine marine. On peut classer ces sources en quatre grands groupes :

- les déchets provenant du tourisme sur les côtes : détritiques abandonnés par les usagers des plages, comme les restes de pique-niques, les emballages de boissons, mégots, paquets de cigarettes et jeux de plages en plastique.
- rejets d'eaux usées : eaux provenant des déversoirs d'orage et des trop-pleins d'égouts combinés rejetant les eaux usées directement dans la mer ou les rivières en période de forte pluie. Ces eaux usées entraînent avec elles des déchets tels que les ordures abandonnées dans les rues, des préservatifs et des seringues.
- débris liés à la pêche : cordages et filets de pêche, nasses et élastiques des boîtes à appâts perdus accidentellement par les bateaux de pêche ou volontairement jetés à l'eau.
- les déchets des navires et des bateaux : ordures déversées par mégarde ou délibérément par-dessus bord.

I.9 Ingestion de débris plastiques marins

L'ingestion de débris plastiques marins touche particulièrement les tortues marines et les oiseaux de mer, mais elle n'épargne pas les autres mammifères marins et poissons (Derraik, 2002; Ryan et al., 2009; Cole et al., 2011). Les macroplastiques et les microplastiques sont des dangers physiques pour les organismes s'ils sont ingérés (Fendall et Sewell, 2009). Certains animaux marins confondent le plastique avec leurs proies puisque son aspect évoque, par exemple, celui des méduses ou des particules organiques (Moore, 2008). Les organismes planctoniques attirent le plus souvent vers des fragments de plastique blancs et légèrement colorés (Shaw et Day, 1994). Différents types de détritiques sont avalés par les animaux marins, dont les sacs plastiques, granules de plastique et morceaux de plastique arrachés d'objets plus importants. L'ingestion de ces corps étrangers peut provoquer l'obstruction du tube digestif ou donner à l'animal la sensation qu'il est rassasié, avec pour conséquence la malnutrition, la faim, suivie de la mort par inanition.

Les oiseaux de mer sont peut-être l'une des espèces les plus vulnérables à l'ingestion de plastique car les oiseaux de mer régurgitent rarement les matériaux durs non digérés, y

compris les plastiques. L'accumulation de plastique dans le tractus gastro-intestinal conduit un blocage du gastro-intestinal ou à des problèmes de stimulation alimentaire et d'activité (Derraik, 2002). De nombreuses études ont montré que les oiseaux juvéniles ingéraient des quantités beaucoup plus élevées de débris macroplastiques et microplastiques par rapport aux oiseaux adultes (Codina-Garcia et al., 2013; Provencher et al., 2015; Acampora et al., 2014). Ceci pourrait s'expliquer par la transmission de la nourriture régurgitée par leurs parents (Carey, 2011). L'un des troubles causés par l'ingestion de plastique chez les oiseaux est la perte de poids. En effet, ils n'emmagasinent pas assez de graisse pour migrer et se reproduire.

Le problème de l'ingestion de plastique ne se limite pas aux oiseaux de mer, des études ont démontré que de nombreuses espèces de tortues marines ont consommé des déchets marins. Schuyler et al. ont estimé que l'ingestion de plastique par les tortues vertes avait augmenté de près de 20% entre 1985 et 2012. Cela peut avoir un impact négatif sur les populations de tortues marines. Plusieurs études ont montré que les particules de plastique ingérées étaient blanches ou transparentes (Bugoni et al., 2001; Da Silva Mendes et al., 2015); il est donc possible que les tortues confondent le plastique blanc avec des méduses (Da Silva Mendes et al., 2015). On suppose que la plupart de ces débris ont été ingérés lors d'activités de prédation (Schuyler et al., 2014). Chez les jeunes tortues marines, le problème majeur est la dilution alimentaire, où le déchet occupe une partie de l'intestin, les empêchant de se nourrir suffisamment.

Outre les tortues de mer, il a été signalé qu'au moins 91 espèces méditerranéennes de cétacés, telles que les baleines et les dauphins, avaient ingéré du plastique (Fossi, 2018). De nombreuses réglementations limitent désormais la chasse aux baleines et aux dauphins, pour protéger les espèces en voie de disparition, mais les débris de plastique est un danger nouveau et important pour eux. La mort d'un lamantin des Indes occidentales en danger de disparition en Floride en 1985 a été attribuée à l'ingestion de débris plastiques, qu'il été causée par un blocage du tube digestif provoqué par un gros morceau de plastique (Laist, 1987). Les débris plastique ont aussi causé la rupture gastrique des cachalots en mer Méditerranée (de Stephanis et al., 2013

Nous rassemblons ici les meilleures estimations annuelles disponibles de la population pour tous les mammifères marins (n = 33) et les tortues de mer (n = 29) inscrites à la liste de la SEC de l'ESA en tant qu'espèce.

I.10 Les débris plastiques et les polluants organiques persistants (POP)

Outre les impacts physiques discutés dans les sections précédentes, l'ingestion de débris de plastique peut également avoir des effets chimiques. Des études multiples ont montré que les débris de plastique marins peuvent être un vecteur pour l'absorption ou le transport de polluants chimiques en suspension dans l'eau des invertébrés aux niveaux trophiques supérieurs (Gregory, 1996; Teuten et al., 2007). Les débris de plastique marins dont le rapport surface / volume est élevé, sont susceptibles d'être contaminés par un certain nombre de polluants y compris les métaux aqueux (Betts, 2008; Ashton et al., 2010), les substances chimiques perturbant le système endocrinien (Ng et Obbard, 2006) et les polluants organiques persistants (POP), également appelés contaminants organiques hydrophobes (HOC) (Rios et al., 2007).

Ces produits chimiques se trouvent généralement à leurs plus fortes concentrations dans la monocouche de surface de la mer, où les débris plastiques de faible densité sont également les plus abondants (Ng et Obbard, 2006; Rios et al., 2007; Teuten et al., 2009). Les POP, qui comprennent les biphényles polychlorés (PCB), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les pesticides organochlorés (DDT), sont des produits chimiques lipophiles stables qui adhèrent et se concentrent sur la surface hydrophobe des plastiques, avec des concentrations dans l'environnement enregistrées entre ng/g – µg/g ((Teuten et al., 2007, 2009; Barnes et al., 2009). Les concentrations de POP (PCB, HAP et DDT) en ng / g en fonction des lieux de prélèvement sont présentées dans le tableau I.2 ci-dessous :

Tableau I.2 : Concentration de POP dans différentes régions

Région	PCB (ng/g)	HAP (ng/g)	DDT (ng/g)	Référence
Gyre de l'Atlantique nord	12,2	58	-	Rafika et al., 2019
Gyre Pacifique Central	50	868	-	Hirai et al., 2011
Mer Japonaise	39– 1200	-	5600	Teuten et al., 2007
Cilacap (Océan Indien)	1,4 ×10 ⁴	552	-	Rafika et al., 2019
Marbella Beach (Costa Rica)	3	147	98	Hirai et al., 2011
Mission Bay (California)	2,5	93	17	Van et al., 2011

La toxicité affichée par ces POP est corrélée à la quantité de plastique ingérée, car les débris de plastique pollués peuvent être une source majeure de ces toxines (Mato et al., 2001). Une relation positive a été établie entre la quantité de plastique ingérée et la concentration de PCB dans les tissus adipeux des gros puffins (Ryan, 1988). Une étude similaire réalisée par Yamashita et al. (2011) ont également signalé qu'il existait une corrélation positive entre la concentration de PCB dans les oiseaux de mer pélagiques du Pacifique Nord et la quantité de débris de plastique ingérés. Une fois que les organismes ont ingéré des particules de plastique, la présence de surfactants digestifs améliore la biodisponibilité des contaminants contenus dans les plastiques et augmente de manière significative le taux de désorption des contaminants absorbés par les plastiques.

I.10-1 Nature, origines et propriétés des polluants organiques persistants

Les polluants organiques persistants (POP) ont été majoritairement produits après la seconde guerre mondiale par synthèse chimique et introduits dans le commerce pour des applications dans l'industrie, l'agriculture, la lutte contre les espèces invasives et le contrôle de maladies

Les POP sont des molécules complexes définies par quatre propriétés : (i) leur toxicité, un ou plusieurs impacts sur la santé humaine et les animaux; (ii) leur persistance dans l'environnement par rapport aux dégradations biologiques naturelles ; (iii) leur bioaccumulation le long de la chaîne alimentaire et (iv) leur transport sur de longues distances (Zarfl et Matthies, 2010).

En raison de leurs propriétés, ce sont des composés ubiquistes c'est-à-dire qu'ils sont retrouvés dans tous les milieux de l'environnement. Leur présence a été rapportée dans les milieux aquatiques (Lohmann et al., 2006; Shahpoury et al., 2014), l'air (Pozo et al., 2006), les sols (Motelay-Massei et al., 2004, Ribes et al., 2003), la végétation (Thomas et al., 1985), les organismes vivants (García-Alvarez et al., 2014; Letcher et al., 2010) et même dans les régions reculées loin des sources majeures d'émission (Hung et al., 2016).

Une combinaison de propriétés physiques et chimiques confère à ces molécules plusieurs caractéristiques communes une fois qu'elles sont présentes dans l'environnement. Sont notamment répertoriées : une stabilité dans les milieux pendant plusieurs années, une propension à migrer vers des milieux éloignés (en particulier par voie atmosphérique), une

accumulation dans les tissus gras des organismes vivants, une bioaccumulation le long de la chaîne trophique et une toxicité.

Ci-dessous sont citées quelques propriétés physico-chimiques importantes :

- **Solubilité** : les POPs sont faiblement hydrosoluble (fortement liposolubles) et peu biodégradables (très stables)
- **Le coefficient de partage carbone organique-eau (K_{OC})** : Certaines molécules, peuvent avoir différentes valeurs de K_{OC} selon la taille et la nature des particules.
- **Le coefficient de partage Octanol/eau (Log K_{ow})** : l'utilisation de ce paramètre est un meilleur moyen, de façon indirecte, pour évaluer le potentiel d'un polluant organique à se bioaccumuler dans les tissus graisseux des organismes vivants.
- **Le facteur de bioconcentration** : ce facteur est également très utilisés pour prédire le danger potentiel d'un produit. Il renseigne sur l'accumulation préférentielle des POP dans les organismes vivants via différent sources d'exposition (USEPA, 2000).
- **Le temps de demi-vie (t_{1/2})** : ce paramètre exprime la résistance d'une molécule à la dégradation biologique. Il désigne le temps nécessaire pour que la moitié de la concentration initiale d'une substance organique soit dégradé tout en dépendant du milieu considéré (Rodan, 2002).

I.10-2 Règlementation des polluants organiques persistants

Certains POP sont interdits d'usage et de mise sur le marché (Protocole d'Aarhus, 1998 ; Convention de Stockholm, 2001) mais sont susceptibles d'être présents (ou à l'état de traces) non intentionnellement dans des substances, des préparations ou des articles. Aussi la législation européenne a-t-elle émis des valeurs seuils à ne pas dépasser concernant la présence involontaire de certains POP dans les matières premières et aliments destinés à l'alimentation des animaux (Directive 2000/60/CE modifiée par la Directive 2006/13/CE de la Commission du 3 février 2006 et Directive 2006/77/CE de la Commission du 29 septembre 2006) et dans les denrées alimentaires (Règlement CE 1881/2006).

I. 11 Processus d'adsorption des contaminants

Lors de la mise en contact des POP et de la matrice solide, différents mécanismes se mettent en place. D'une manière générale, ces mécanismes induisent le passage de POP d'une forme disponible aux microorganismes à une forme non disponible. Cependant, dans des conditions particulières, les mêmes mécanismes en sens inverse peuvent rendre les POP disponibles. Quatre étapes de mécanisme de transport des POP sur la matière solide : Adsorption, diffusion, migration et désorption.

I.11-1 Adsorption

L'adsorption des HAP est un processus physique qui lie les molécules à la surface des composantes solides du sol. Cette liaison met en jeu de faibles liaisons de type forces de Van der Waals. L'adsorption est le principal processus qui induit le passage de POP tels que les HAP disponibles en une forme non disponible (Richnow et al., 1995 ; Bosma et al., 1997 ; Semple et al., 2003 ; Johnsen et al., 2005). En effet, il est souvent considéré que les microorganismes ne peuvent absorber des HAP que s'ils sont présents dans la phase aqueuse du sol (Johnsen et al., 2005). Mais cet aspect est controversé ; des micro-organismes sont capables de dégrader les HAP présents dans le sol sous une forme adsorbée (Tang et al., 1998 ; Feng et al., 2000).

les HAP sont principalement adsorbés sur la surface du polyéthylène, après avoir quitté le milieu liquide, avec une migration ultérieure dans le polymère. Le transport des HAP à travers la masse peut être décrit de manière satisfaisante par les lois de Fick (Simko et al., 1999).

I.11-2 Diffusion

La non superposition des isothermes d'adsorption et de désorption met en évidence l'intervention d'autres mécanismes dans le sol que la simple adsorption de surface des HAP sur les composantes solides du sol. La séquestration, mécanisme à cinétique plus longue que l'adsorption (Kottler et Alexander, 2001), se définit comme étant la diffusion des HAP dans les microporosités du sol (Bogan et Sullivan, 2003). La diffusion de solutés a toujours lieu entre un compartiment concentré en ce composé à un compartiment moins concentré. La loi

de Fick définit le flux de diffusion d'un soluté comme la quantité de substance traversant une surface donnée, pendant un temps donné. La diffusion est le deuxième mécanisme important, elle est d'autant plus intense que le temps de contact entre la matrice solide et les HAP est long (Rochman et al., 2013a).

I.11-3 Désorption

La désorption est le mécanisme inverse qui induit le passage de HAP adsorbés. Dans le contexte d'un sol de friche industrielle, l'adsorption des HAP sur la matrice solide a probablement eu lieu lors d'une contamination lointaine pouvant atteindre plusieurs dizaines d'années. L'adsorption n'est donc pas un phénomène totalement réversible (Ressler et al., 1999). Cette non réversibilité est probablement la cause de la mise en place d'autres mécanismes que la simple adsorption durant le temps de contact entre le HAP la matrice solide.

La désorption moyenne (%) des HAP depuis des polymères plastiques vers l'eau de mer (24h) dans des échantillons espagnols est de $(24,5 \pm 17.1)$, (30.1 ± 25.6) , (8.6 ± 4.3) , (100.0) et (45.5) depuis le PE, PP, PS, PVC et PET respectivement. Par contre, on n'a pas détecté les PCB dans l'eau de mer (en dessous de la limite de détection), ils présentaient les taux de désorption moyens les plus faibles en raison de leur caractère hydrophobe élevé ($\log k_{ow} > 5$), qui favorisent leur adsorption sur la matrice polymérique.

La désorption des contaminants organiques à partir de l'eau de mer est influencé par le type de polymère et le caractère hydrophobe des contaminants (León et al., 2019).

I.11-4 Migration

Après l'adsorption des molécules de solutés à la surface des adsorbants, ces molécules vont pénétrer à l'intérieur des adsorbants et se fixer dans les pores. Ce phénomène est la migration des solutés au sein de molécules structurées.

Dans la littérature, des chercheurs présentent les deux processus de migration et de diffusion comme étant (Mercer et al., 1990). En revanche Kondyli et al., (1992) ont constaté que l'étape déterminante du processus de migration des plastifiants du PVC dans la viande hachée était la diffusion du volume du remplissage de PVC à sa surface.

II. Présentation des HAP

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à deux grandes familles de polluants organiques persistants : les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les polychlorobiphényles (PCB).

16 molécules d'HAP, celles classés comme des substances prioritaires selon l'Agence de protection de l'Environnement des Etats-Unis (US-EPA : United states Environmental protection Agency), et 61 congénères de PCB ont été étudiés.

Les deux principales familles de polluants sont décrites en détail dans les paragraphes ci-dessous.

II.1 Caractéristiques générales

Les HAP sont des molécules formées d'une association d'atomes de carbone et d'hydrogène ayant une formule générale (C_x, H_y), sont des molécules possèdent de 2 à 7 cycles benzéniques. Les HAP sont des molécules composées d'au moins deux noyaux aromatiques accolés. Ils diffèrent par le nombre de noyaux accolés ainsi que par leur agencement. A ce jour, environ 130 HAPs sont identifiés mais seulement 16 sont généralement recherchés dans les études environnementales (figure I.) (Chalghmi, 2017). Ce sont les composés définis comme polluants prioritaires par l'agence environnementale américaine (US-EPA), ce qui signifie qu'ils sont considérés comme les plus toxiques de cette famille (Keith et al., 1979).

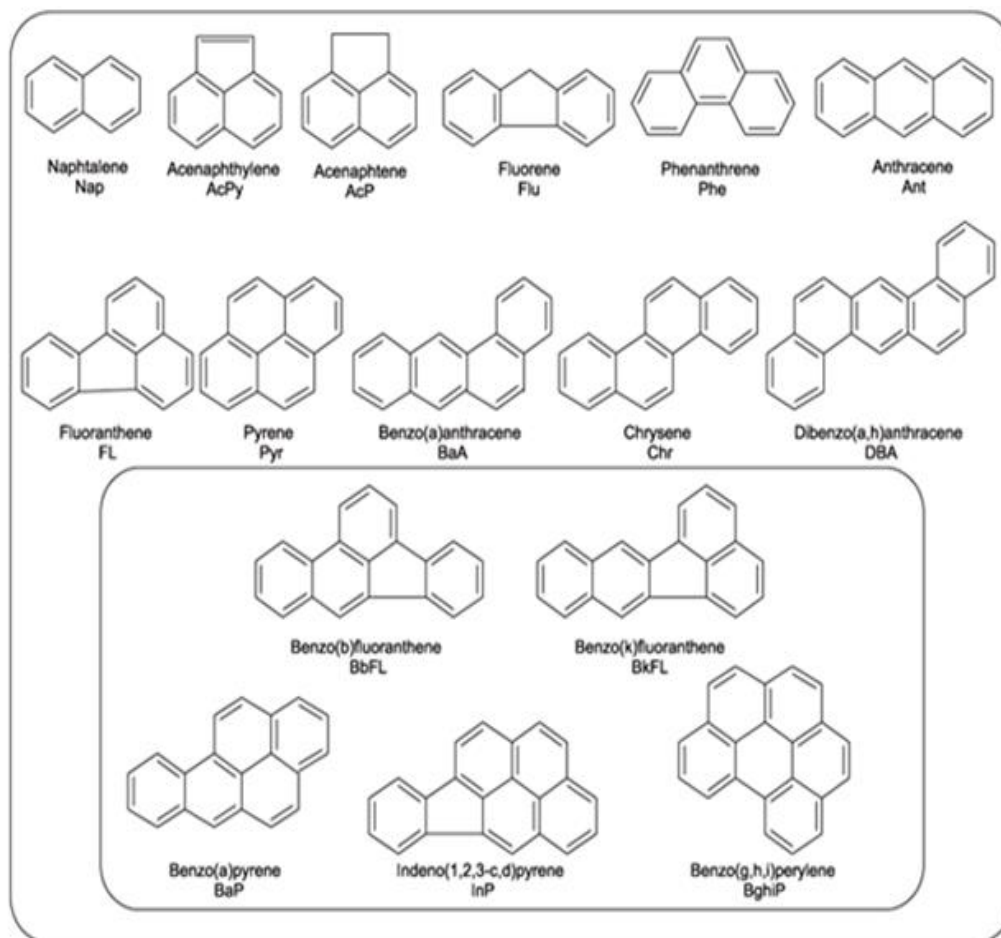


Figure I.6 : Structure des seize HAP étudiés dans le travail.

Ils sont dits légers ou de faibles poids moléculaires lorsque le nombre de cycle aromatique existant est ≤ 3 tandis que ceux avec un nombre de cycles aromatiques ≥ 4 sont appelés HAP lourds (ou de haut poids moléculaires) (Rabondonirna, 2015).

II.2 Propriétés physicochimiques des HAP

Les HAP sont très stables, peu volatils et hydrophobes, leur stabilité chimique et leur hydrophobicité augmente avec le nombre de cycles et la masse moléculaire (Kim et al., 2013). À température ambiante, les HAP purs sont généralement des solides cristallins colorés (Masih, 2010).

Les HAP légers possèdent une masse moléculaire comprise entre 120 et 180 g mol⁻¹ alors que la masse moléculaire des HAP lourds est supérieure à 180 g mol⁻¹. D'une manière générale, Les HAP sont caractérisés par une forte hydrophobie, c'est-à-dire qu'ils possèdent une forte affinité pour les phases lipophiles, alors qu'ils se solubilisent très peu dans l'eau. Les HAP adsorbés subissent une photo-oxydation, une réaction qui joue un rôle important dans leur élimination de l'atmosphère, cette photo-oxydation est plus importante lorsque qu'ils sont adsorbés qu'ils sont en solution. Leur hydrophobie augmente lorsque le nombre de cycles benzéniques et donc la masse moléculaire augmente.

Comme le montre le tableau suivant, les caractéristiques physicochimiques des HAP varient avec leur masse moléculaire. Les HAP ont un point d'ébullition élevé (supérieur à 217 °C), Vu leur faible tension de vapeur (de 10⁻² à 10⁻³ Pa à 25°C) et leur faible solubilité dans l'eau (inférieure à 31,7 mg/l)

Tableau I.3 : Caractéristiques physicochimiques des 16 HAP (Lide D. R., 1992, Thomas.A. et al, 1994, Barbé P., 1997) : masse molaire (M), solubilité dans l'eau à 25°C (s), constante de Henry à 25°C (K_H)

HAP	M (g.mol ⁻¹)	s (mg.l ⁻¹)	P°L à 25 °C (Pa)	T _{eb} (°C)	K _H (Pa m ³ mol ⁻¹)	Log K _{ow}
Naphtalène	128	31,7	33	218	48,9	3,37
Acénaphtylène	152	3,93	33	280	11,5	3,7
Acénaphène	154	3,42	4,14	279	14,7	4
Fluorène	166	1,68	4,5.10 ⁻¹	298	9,2	4,2
Phénanthrène	178	0,1	5,7.10 ⁻²	338	3,98	4,46
Anthracène	178	0,045	5,2.10 ⁻²	340	5,04	4,45
Fluoranthène	202	0,206	5,6.10 ⁻³	384	1,5	4,9
Pyrène	202	0,132	4,1.10 ⁻³	396	1,25	4,88

Benzo[a]anthracène	228	0,0094	$2,3 \cdot 10^{-4}$	438	0,76	5,6
Chrysène	228	0,0018	$4,8 \cdot 10^{-5}$	441	0,26	5,61
Benzo[b]fluoranthène	252	0,0015	–	487	0,051	6,06
Benzo[k]fluoranthène	252	0,0080	$4,1 \cdot 10^{-6}$	481	0,069	6,06
Benzo[a]pyrène	252	0,0016	$3,2 \cdot 10^{-6}$	496	0,04	6,06
Dibenzo[ah]anthracène	278	0,0050	$8,1 \cdot 10^{-8}$	498	0,0048	6,8
Benzo[ghi]pérylène	276	0,0007	$1,1 \cdot 10^{-12}$	500	0,014	6,51
Indéno[123cd]pyrène	276	0,0002	–	505	0,029	6,5

Les HAP sont des molécules stables, leur stabilité chimique est due à la présence de systèmes d'électrons π -conjugués, et leur persistance temporelle augmente avec le nombre de cycles dans la molécule.

II.3 Source et Origine des HAP

Certains HAP sont présents naturellement dans certaines substances fossiles, notamment les dérivés du pétrole, du charbon, les cendres des feux de forêts et des éruptions volcaniques (Lima, 2012).

Les principales sources de pollution des matrices air, eau, sol par les HAP sont anthropiques, imputables aux activités humaines: combustion des matières fossiles (charbon, fuel, pétrole) et des ordures ménagères à haute température dans des conditions de déficit en oxygène, transport routier et fluvial, fuites de produits pétroliers, fumée de cigarette, fumage de produits alimentaires (poissons, viande) (Masqué, 1998). Les HAP sont également utilisés comme biocides dans le goudron, la créosote et d'autres produits similaires utilisés pour protéger et préserver des matériaux.

Les sources anthropiques (stationnaires et mobiles) représentent 90% des HAP émis dans l'atmosphère (ORM, 2012).

Les HAP ont trois grandes origines : pyrolytique (combustion de matériel organique par les industries, transports, incinérateurs, incendies, volcans...), pétrogénique (bruts

pétroliers et dérivés), mais la majorité des HAP aujourd'hui retrouvés dans l'environnement provient d'activités humaines.

Les HAP d'origine pétrogénique sont introduits dans l'environnement à partir des produits pétroliers, sans combustion. Ils sont émis accidentellement par des fuites notamment à partir de véhicules, et dans certaines activités industrielles (pétrochimie) où des HAP de faible poids moléculaire interviennent comme intermédiaires de nombreuses fabrications. Le pétrole en effet contient des HAP, avant même sa combustion. Ils peuvent ainsi être présents dans des produits issus de la pétrochimie, comme les pneus, et être émis dans l'environnement au cours de leur usure normale.

Les HAP d'origine pyrolytique sont formés et émis lors de la combustion incomplète de n'importe quelle matière organique dont le bois et les matières fossiles (essence, fuel, charbon) (Costes et Druelle, 1997). Ils sont émis principalement au niveau des zones urbaines.

II.4 Toxicité des HAP

La propriété cancérogène des HAP est associée à la complexité de la molécule et augment avec l'augmentation du nombre de noyaux benzénique.

Les HAP peuvent pénétrer dans le corps humain par inhalation, contact cutané ou ingestion. Une fois dans l'organisme, les HAP sont métabolisés au niveau du foie. En effet, cet organe contient des mono-oxygénases à cytochrome qui transforment les HAP par des réactions d'oxydation, de réduction et d'hydroxylation.

En particulier, des études menées sur des souris exposées à 308 ppm de HAP (en particulier le benzo (a) pyrène) dans les aliments pendant 10 jours (exposition à court terme) ont montré des malformations congénitales. Les souris exposées à 923 ppm de benzo[a]pyrène dans les denrées alimentaires pendant des mois ont montré des problèmes au niveau du foie et du sang (ORM, 2012).

Le benzo(a) pyrène est considéré comme le principal indicateur de tous les HAP cancérogènes, et le fluoranthène comme indicateur complémentaire.

II.5- Présence des HAP dans les effluents aqueux

Les émissions des HAP proviennent donc d'une grande diversité de sources, et les HAP sont présents dans l'eau, l'air et le sol. Dans ce travail, nous nous sommes essentiellement intéressés à la pollution des effluents aqueux par les HAP, nous n'aborderons donc pas leur présence dans les sols et dans l'air. La présence de HAP dans les eaux de surface provient notamment du dépôt de particules en suspension dans l'atmosphère, des rejets de lixiviation des aires de stockage de charbon, des effluents des usines de traitement du bois et autres industries, de l'utilisation de composts et de fertilisants. La variation saisonnière des HAP particuliers totaux apparaît avec des concentrations variant de 12 µg/g en hiver à 3,2 µg/g en été. Nous avons estimé que la contribution en HAP particuliers de la rivière Saguenay vers le fjord était d'environ 606 kg par année (Pelletier, 2009).

Les sources principales de présence de HAP dans l'eau proviennent :

- des eaux de ruissellement en milieu urbain (par temps de pluie, une cause majeure de pollution des eaux de surface est notamment le ruissellement sur les voiries, contaminées par la circulation automobile). Des concentrations en HAP, liées à la circulation automobile, dans des eaux de ruissellement urbaines ont pu être mesurées pour des concentrations de l'ordre de 2 à 3 mg/l. Des estimations en teneur en HAP dans les eaux d'assainissement urbaines, pour la France, donnent des valeurs de l'ordre de 0,05 à 0,44 µg/l pour les influents et de 0,02 à 0,09 µg/l pour les effluents.
- les effluents urbains accumulés par temps sec ;
- les huiles usagées (pollution diffuse, due à des rejets ou à des fuites dans la nature, d'environ 40 % des huiles de vidange, soit 50 000 t/an) ;
- les dépôts atmosphériques (en 2003 l'EMEP, European Monitoring and Evaluation Programme, estimait que le dépôt de benzo(a)pyrène en France s'était élevé à 8450 kg en 2001, dont 6 500 kg (77 %) en provenance de la France) ;
- les marées noires et les dégazages.

II.6 Devenir des HAP dans le milieu marin

Une fois les HAP déversés en mer, différents processus vont entraîner des modifications sur leur aspect général et leur caractéristique physico-chimique. L'évolution des HAP est différente selon les lieux, les saisons et les espèces animales présentes (León et al, 2013;

Cailleaud et al., 2007). Ces processus sont soumis au contrôle de facteurs abiotiques et biologiques parmi les :

- Agitation de la mer et les vents favorisent fortement l'évaporation des HAP (Harrison et al.;1975).
- La photodégradation des HAP aboutit à des dérivés polaires généralement solubles dans les eaux (Marchand et Kantin ; 1997).
- Emulsion – mélange de deux fractions non miscibles « eau-pétrole »-peuvent être facilement dispersées par les courants et les mouvements de turbulence que l'on trouve échouées sur les côtes (Bertrand et Mille ; 1989).
- La solubilité des HAP des faibles masses moléculaires dans les eaux marin (eaux salés) est importante et sa polarité est élevé (Marchand et Kantin ; 1997).
- Les HAP lourds sont plus facilement adsorbés par les matières organiques donc incorporés plus rapidement dans les sédiments (Bertrand et Mille ; 1989).
- Selon le type d'HAP présent, la biodégradation par les bactéries et les champignons dépend de la chaleur, l'oxygène dissous et les éléments nutritifs (Sauer et al ; 1993).
- Les HAP incorporent des cellules des organismes planctoniques, ce qui constitue une voie de pénétration de ces composés dans la chaîne alimentaire (Lacaze ; 1980).

II.7 Règlementation

Nous avons vu précédemment que ces molécules sont émises à grande échelle sur notre planète. L'encadrement des rejets de ces HAP représente un point capital pour la protection environnementale. L'Agence de Protection de l'Environnement Américaine (US-EPA) n'est pas la seule à avoir déclaré ces molécules dangereuses. La DCE aussi indique des teneurs maximales de HAP dans les eaux de consommation ne pouvant dépasser 0,1µg/L. Dans les aliments, le benzo(a)pyrène est un traceur pour tous les HAP. La décision 2455/2001/EC désigne 5 HAP (benzo(a)pyrène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, indeno(1,2,3-c,d)pyrène et benzo(ghi)perylène) qui nécessitent une surveillance attentive des états membres de l'UE concernant les eaux de surfaces, les eaux souterraines aussi que les eaux côtiers (Rabodonirina et al., 2015).

III. Présentation des PCB

III.1 Définition et Caractéristiques Chimiques

Les polychlorobiphényles (PCB) sont des composés aromatiques organochlorés dérivés du biphényle, synthétisés sous forme de mélanges, de formule chimique $C_{12}H_{(10-n)}Cl_n$ (avec $1 \leq n \leq 10$) comme présenté sur la Figure I.7. Ils forment une famille de composés ayant la même structure chimique, chaque noyau phényle pouvant comporter jusqu'à 5 atomes de chlore en substitution des atomes d'hydrogène. Il existe donc, 10 degrés de chloration allant du monochloro au décachloro-biphényle (Dargnat et Fisson, 2010).

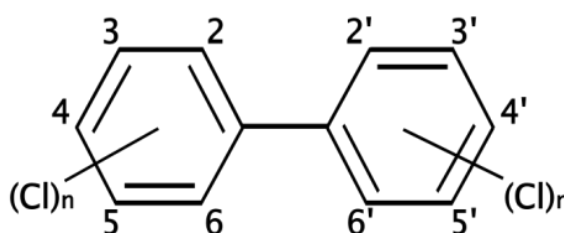


Figure I.7 : Structure chimique générale d'un PCB

Ils sont fabriqués par chloration progressif du radical diphényle en présence d'un catalyseur (limaille de Fer ou chlorure ferrique). La chloration du diphényle peut conduire à la substitution des atomes d'hydrogène par 1 à 10 atomes des chlores. Il existe ainsi un grand nombre de combinaisons différentes avec un nombre d'atome de chlore variable et des positions différentes : en théorie, on dénombre 209 congénères avec des niveaux différents de toxicité.

A des fins de classification, la nomenclature adoptée par l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée) attribue à chaque PCB un chiffre de 1 à 209 en fonction du degré croissant de substitution par les atomes de chlore et de la numérotation des atomes de carbone substitués. Par exemple, le congénère qui présente des atomes de chlore sur les carbones 2, 3, 4 et 3' est identifié comme le PCB 233'4 et porte le numéro 55. En réalité, les contraintes thermodynamiques, le processus chimique de la réaction de chloration du radical biphényle et les contraintes de configurations spatiales, permettent la synthèse d'environ 150 congénères différents (Mills et al., 2007).

Les PCB n'existent pas à l'état naturel. Ils ont été synthétisés par l'Homme pour la première fois en 1929. Ils ont été largement utilisés pendant des décennies pour leurs qualités d'isolation électrique et de lubrification. On les retrouvait comme isolants dans les transformateurs électriques et les condensateurs, comme lubrifiants dans les turbines et les pompes ou comme composés entrant dans la formulation d'huiles, de soudures, d'adhésifs, de peintures et de papiers autocopiants.

Les PCB sont très peu solubles dans l'eau et sont, de manière générale, fortement adsorbés sur les sédiments et sur les particules en suspension dans l'eau. Leur présence dans l'environnement est principalement due à des contaminations «accidentelles» (déversements de quantités importantes par suite de fuites, d'explosions, d'incendies ou de rejets fortuits) et à des procédures inadéquates d'élimination qui ont eu cours dans le passé (décharges non contrôlées ou inappropriées, épandage des boues d'épuration).

III.2 Propriétés chimiques et physiques des PCB

Les propriétés physico-chimiques de ces composés varient en fonction de leur degré de substitution par le chlore mais aussi du positionnement sur le diphenyle.

Les congénères purs contenant des PCB sont principalement des composés cristallins incolores ou légèrement jaunâtres, souvent inodores. Les produits commerciaux sont toutefois des mélanges liquides visqueux de ces composés, dont la viscosité augmente avec le degré de chloration et dont la couleur varie parallèlement du jaune clair au foncé. (Pellet et al., 1993)

Ces produits ne cristallisent pas à basse température mais se transforment en résines solides. Une propriété importante des PCB est leur inertie générale; ils résistent aux acides, aux alcalis et aux oxydants et résistent au feu en raison de leurs points éclair élevés. (IPCS, 2003)

Les propriétés physiques des PCB sont importantes pour comprendre leurs propriétés analytiques, physiologiques et environnementales. Cependant, les interactions des différentes propriétés physiques peuvent être extrêmement complexes.

La solubilité des PCB dans l'eau est extrêmement faible, allant d'une moyenne de (0,007 à 5,9 mg/L) pour les congénères de chlorobiphényle qui sont fréquents (INRS, 2007). La solubilité élevée des congénères ortho-chlorés peut être due à une liaison hydrogène associée au caractère plus polaire de ces molécules. La solubilité diminue rapidement chez les congénères ortho-vacants, en particulier lorsque les positions para sont remplies, ce qui peut entraîner une

électronégativité périphérique plus grande et plus uniforme et des interférences avec les liaisons hydrogène. Par contre, cette solubilité augmente cependant avec la température et le nombre d'atome de chlore en position ortho (Huang et Hong, 2002). Les PCB sont librement solubles dans les solvants organiques non polaires, les huiles et les lipides biologiques, et le passage de l'eau à la liposolubilité est liée au degré de chloration (Shiu et Mackay, 1986; ATSDR, 2000; IPCS, 2003).

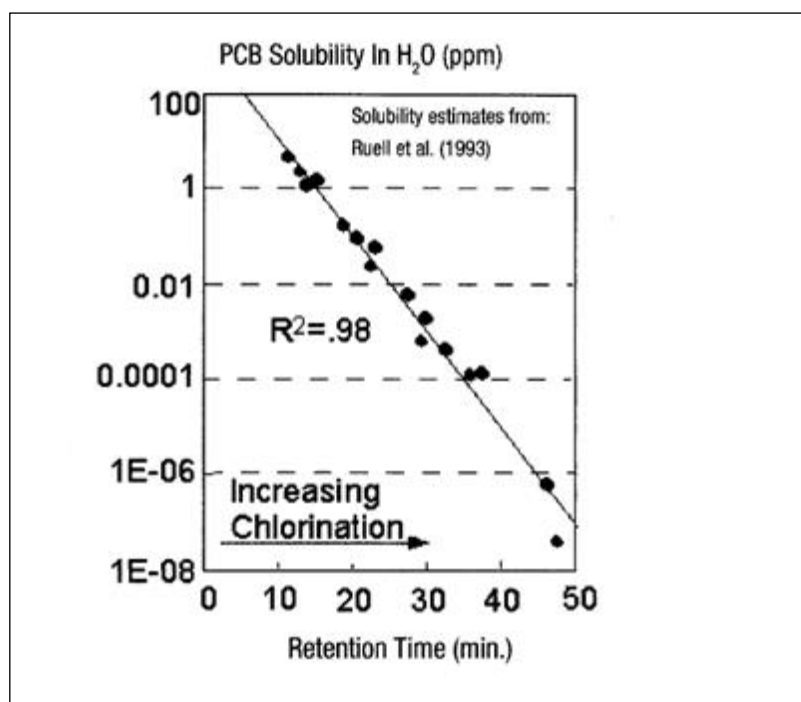


Figure I-8 : Solubilité des congénères PCB dans l'eau en fonction de leur degré de chloration (Ruell et al., 1993)

La solubilité et le coefficient de partage octanol/eau, permettent de révéler l'affinité des différents congénères pour les phases polaires ou apolaires, donc exprimer leur faculté à s'accumuler dans les plastiques, le Log K_{ow} compris entre 4 et 8 (Schwarzenbach et al., 2003) Ainsi, la pression de vapeur saturante qui varie entre 4,9 Pa (Biphényle) et $1,4 \times 10^{-6}$ Pa (Octabiphényle) et la constante d'Henry (valeur moyenne 48 Pa m³/mol), permettent d'exprimer la capacité des congénères à se volatiliser, à passer sous forme gazeuse (Shiu et Mackay, 1986).

À des températures élevées, les PCB sont combustibles et les produits de combustion comprennent les polychlorodibenzofuranes (PCDF) et le chlorure d'hydrogène, ainsi que les polychlorodibenzodioxines (PCDD) (IPCS, 1993; ATSDR, 2000).

III.3 Utilisation des PCB

En raison des propriétés physiques et chimiques des PCB, telles que leur ininflammabilité, leur stabilité chimique, leur point d'ébullition élevé et leurs constantes diélectriques élevées, les PCB ont été largement utilisés dans plusieurs applications industrielles et commerciales ouvertes et fermées. Les PCB ont également été utilisés dans les applications militaires. En raison du processus de production, les PCB n'ont jamais été utilisés en tant que congénères individuels, mais en tant que produits techniques composés de plusieurs congénères. Les produits commerciaux contenant des PCB étaient généralement utilisés tels quels, mais des mélanges avec d'autres composés étaient également produits pour obtenir des propriétés spécifiques.

III.4 Les PCB dans l'environnement

La présence des PCB dans l'environnement est uniquement d'origine anthropique. Les sources de contamination peuvent être classées en deux grandes catégories : Les sources historiques dues à la production de PCB de 1930 à 1987 et les sources actuelles de contamination qui permettent aujourd'hui encore la libération des PCB dans l'environnement. La quantité totale de PCB non détruite est inconnue, mais il en existe des stocks importants et un volume très significatif a déjà diffusé dans l'environnement (CHAHAL, 2013).

Les PCB sont répandus dans la nature, on peut les trouver dans l'air, les sols, l'eau et les sédiments. Cette dispersion des PCB dans l'environnement est un résultat de leurs caractères persistants et ubiquistes (Brunet, 2007). La persistance des PCB dans l'environnement (durée de demi vie allant de 94 jours à 2700 ans suivant les molécules) rend possible leur transport sur de longues distances si bien qu'ils peuvent être détectés à des centaines de kilomètres de leurs lieux de production ou d'utilisation. (CHAHAL, 2013).

Une autre source de PCB dans les cours d'eau concerne les rejets de station d'épuration par rejets directs ou par épandage et qui contribuent à la dispersion de ces composés dans l'environnement (CHAHAL, 2013).

D'après Hirai et al., (2011), des PCB ont été détectés dans des fragments de plastique avec une large plage de concentrations allant de 1 à 436 ng / g. Ceci est compatible avec des études ont montré que les PCB sont absorbés par les plastiques. Par exemple, la sorption des PCB dans les plastiques a été démontrée par des expériences d'adsorption en laboratoire (Adams et al., 2007) et in situ (Mato et al., 2001).

III.5 Toxicité des PCB

Pour de telles molécules hydrophobes, la bioconcentration et bio-magnification sont des dangers potentiels des POP. Une fois que la concentration, atteint un niveau où cela des effets néfastes sur les biotes, le milieu est considéré comme pollué (Burton et al., 2002)

Il apparaît important de préciser ici que les propriétés toxiques des différents congénères dépendent de leurs propriétés physico-chimiques, et en particulier du nombre de substitution par des atomes de chlore et de leur position sur le biphenyle.

Pour les PCB, l'exposition peut survenir par inhalation, absorption ou ingestion via les chaînes alimentaires. Des organismes sont inévitablement exposés à des traces de PCB dans l'environnement. En effet, d'un côté, certains organismes peuvent accumuler ou produire des résidus chimiques sans être eux-mêmes menacés, mais leurs prédateurs souffrent de ces effets toxiques. D'un autre côté, à un certain stade de la vie d'un organisme, celui-ci peut tolérer et adsorber une certaine quantité de polluants qui pourraient lui être toxique seulement à long terme. Diverses investigations ont été menées pour comprendre le mode de bioaccumulation des POP dans les organismes aquatiques (Couderc et al., 2015).

Parmi les PCB les plus toxiques, on distingue le groupe des dioxin-like (PCB 28, 52, 101, 138, 153 et 180), qui, comme leur nom l'indique, vont avoir une structure et des effets proches de ceux de la dioxine (Metcalfé et Metcalfé, 1997)

III.6 Règlementation

A partir des années 70, leur toxicité environnementale a été reconnue par le « Toxic Substances Control Act » (TSCA, 1976), et le dosage puis le devenir des PCB dans l'environnement ont commencé à être suivis (Helle et al., 1976; Letz, 1983; Jaouen-Madoulet et al., 2000). Parmi les 209 congénères théoriques, McFarland et Clarke (1989) en ont retenus 36 potentiellement toxiques. En effet, la toxicité peut considérablement varier d'un congénère à l'autre en fonction du nombre et de la position des substitutions.

À cause de leur composition et de leur grande rémanence dans l'environnement, ils ont été classés parmi les polluants organiques persistants (POP). Certains travaux ont permis d'établir des seuils de concentration quant aux normes industrielles (Brown et al., 1994; Chovancová et al., 2011) ou à la consommation de produits issus de la pêche (Pompa et al., 2003; Turyk et al., 2006; Weintraub et Birnbaum, 2008; Harris et Jones, 2008; Gewurtz et al., 2011) voire en aquaculture (Berntssen et al., 2005; Pinto et al., 2008).

Au niveau européen, les textes qui ont mené à l'interdiction des PCB sont :

- la convention de Genève 1979 sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance, ratifiée entre 34 états membres, mais ne prenant pas encore en compte ce type de pollution ;
- la convention d'Århus de 1998 (UNECE, adopted 25 June 1998), durant laquelle un protocole à la convention de Genève de 1979 a été ratifié entre les 39 états membres ; ce texte interdit la production et l'utilisation de 16 types de POP (dont les PCB) mais n'est entré en vigueur qu'en 2003 ;
- Directive-Cadre Européenne sur l'Eau de 2013 (DCE (2013/39/EC) ont classé les 12 PCB (PCB 77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169 et 189) comme substances prioritaires.

IV- Références Bibliographiques

Acampora H., Schuyler Q.A., Townsend K.A., Hardesty B.D., Comparing plastic ingestion in juvenile and adult stranded short-tailed shearwaters (*Puffinus tenuirostris*) in eastern Australia, *Mar. Pollut. Bull.* 78 (1-2), (2014), 63–68.

Adams R. G., Lohmann R., Fernandez L. A., MacFarlane J. K., Gschwend P. M., Polyethylene devices: passive samplers for measuring dissolved hydrophobic organic compounds in aquatic environments, *Environ. Sci. Technol.*, 41, (2007), 1317–1323.

Akovali G., 2 -Plastic materials: polyvinyl chloride (PVC), *Toxicity of Building Materials, Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering*, (2012), 23-53

Andrady A. L., Microplastics in the marine environment, *Marine pollution bulletin*, 62(8), (2011), 1596-1605.

Andre S., Etude des stratégies de réponse au problème des macro-déchets rejetés sur le littoral, Rapport final. *Secrétariat Général de la Mer*, (2000), 46p.

Ashton K., Holmes L., Turner A., Association of metals with plastic production pellets in the marine environment, *Mar.Pollut.Bull.*, 60, (2010), 2050–2055.

ATSDR, 2000, Toxicological profile for arsenic. US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 428.

Aucher J., Etude comparative du comportement composite à matrice thermoplastique ou thermodurcissable, Thèse de doctorat, Rouen, (2009), France.

Barbé P., Etude du comportement des HAP sur d'anciens sites d'activité de la pyrolyse du charbon et analyse des modèles de transport de polluants organiques, *Rapport CNRSSP/97/04*, 100 p, (1997), Septembre.

Barnes D. K. A., Galgani F., Thompson R. C., Barlaz M., Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364, (2009), 1985–1998.

Berntssen M. H. G., Lundebye A. K., Torstensen B. E., Reducing the levels of dioxins and dioxin-like PCBs in farmed Atlantic salmon by substitution of fish oil with vegetable oil in the feed, *Aquaculture Nutrition*, 11(3), (2005), 219–231.

Bertrand J. C., Caumette P., Mille G., Gilewicz M., Denis M., Anaerobic biodegradation of hydrocarbons, *Science Progress*, 73(1989), 333-350.

Betts K., Why small plastic particles may pose a big problem in the oceans. *Environmental Science & Technology*, 42, (2008), 8995.

Bogan B. W., Sullivan W. R., Physicochemical soil parameters affecting sequestration and mycobacterial biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil, *Chemosphere*, 52(10), (2003), 1717-1726.

Bosma T. N. P., Middeldorp P. J. M., Schraa G., Zehnder A. J. B., Mass transfer limitation of biotransformation: Quantifying bioavailability, *Environmental Science and Technology*, 31(1), (1997), 248-252.

Bouhroum R., Boulkamh A., Asia L., Lebarillier S., Ter Halle A., Syakti A. D., Doumenq P., Malleret L., Wong-Wah-Chung P., Concentrations and fingerprints of PAHs and PCBs adsorbed onto marine plastic debris from the Indonesian Cilacap coast and the North Atlantic gyre, *Regional Studies in Marine Science*, 29, (2019), 100611.

Brown J., Lawton R., Morgan C., PCB metabolism, persistence, and health effects after occupational exposure: Implications for risk assessment, *Chemosphere*, 29(9-11), (1994), 2287–2294.

Browne M. A., Galloway T., Thompson, R., Microplastic-an emerging contaminant of potential concern? *Integrated Environmental Assessment and Management*, 3(4), (2007), 559–561.

Brunet J. F., Etat des lieux sur la pollution des fleuves par les PCB dans le monde. Actions des pouvoirs publics. *Exemples de décontamination*. BRGM/RP-55835-FR, (2007), 167 p

Buchanan J. B., Pollution by synthetic fibres. *Mar. Pollut. Bull.* 2, (1971), 23.

Bugoni L., Krause L., Virginia P.M., Marine Debris and Human Impacts on Sea Turtles in Southern Brazil. *Mar Pollut Bull*, 42 (12), (2001), 1330–1334.

Burton J. E., Dorociak I. R., Schwedler T. E., Rice, C. D., Circulating lysozyme and hepatic cypl1 activities during a chronic dietary exposure to tributyltin (tbt) and 3,3',4,4',5-pentachlorobiphenyl (pcb-126) mixtures in channel catfish, *ictalurus punctatus*. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, Part A, 65(8), (2002), 589–602.

Cailleaud K., Forget-Leray J., Souissi S., Lardy S., Augagneur S., Budzinski, H., Seasonal variation of hydrophobic organic contaminant concentrations in the water-column of the Seine Estuary and their transfer to a planktonic species *Eurytemora affinis* (Calanoid, copepod). Part 2: Alkylphenol-polyethoxylates. *Chemosphere*, 70(2), (2007), 281–287.

Carey M. J., Intergenerational transfer of plastic debris by short-tailed shearwaters (*Ardenna tenuirostris*). *Emu*, 111, (2011), 229–234.

Carpenter E. J., Smith K. L., Plastics on the Sargasso sea surface. *Science (New York, N.Y.)*, 175, (1972), 1240-1241.

Chahal H., Etude du comportement hydromécanique des sédiments pollués par les PCB en interaction avec les géomatériaux pour un stockage hors site, *thèse de doctorat*, INSA de Lyon, (2013), France

Chalghmi H., Etude de la pollution marine par les hydrocarbures et caractérisation de leurs effets biochimiques et moléculaires sur la palourde de *Ruditapes sp*, Université de Bordeaux, (2015), France

Chovancová J., Conka K., Kocan A. et Sejáková Z. S., PCDD, PCDF, PCB and PBDE concentrations in breast milk of mothers residing in selected areas of Slovakia. *Chemosphere*, 83, (2011), 1383–1390.

Claessens M., Meester S. D., Landuyt L. V., Clerck K. D., Janssen, C. R., Occurrence and distribution of microplastics in marine sediments along the Belgian coast. *Mar Pollut Bull*, 62(10), (2011), 2199–2204.

Codina-Garcia M., Militão T., Moreno J., Gonzalez-Solis J., Plastic debris in Mediterranean seabirds. *Mar Pollut Bull*. 77, (2013), 220–226.

Cole M., Lindeque P., Halsband C., Galloway T.S., Microplastics as contaminants in the marine environment: a review. *Mar Pollut Bull*. 62, (2011), 2588–2597.

Costes J.M., Druelle V., Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques Dans L'environnement : La Réhabilitation Des Anciens Sites Industriels, *Institut Français Du Pétrole*, 52(4), (1997), 427-440

Couderc M., Poirier L., Zalouk-Vergnoux A., Kamari A., Blanchet-Letrouvé I., Marchand P., Vénisseau A., Veyrand B., Mouneyrac C., Le Bizec B., Occurrence of POPs and other persistent organic contaminants in the European eel (*Anguilla anguilla*) from the Loire estuary, France. *Science of The Total Environment*, 505, (2015), 199–215.

Cozar A., Echevarria F., Gonzalez-Gordillo J. I., Irigoien X., Ubeda B., Hernandez-Leon S., Palma Á. T., Navarro S., García-de-Lomas J., Ruiz A., Fernández-dePuelles M. L., Duarte, C. M., Plastic debris in the open ocean. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(28), (2014), 10239–10244.

Cózar-Cabañas A., San-Martin, M., Marti E., González-Gordillo J.I., Úbeda B., Galvez J.A., Irigoien X., Duarte, C.M., Plastic accumulation in the Mediterranean Sea, *PLoS One*, 10(4), (2015).

Da Silva Mendes, S., De Carvalho R.H., de Faria A.F., De Sousa B.M., Marine debris ingestion by *Chelonia mydas* (Testudines: Cheloniidae) on the Brazilian coast, *Mar. Pollut. Bull.*, 92 (1–2), (2015), 8–10.

Dargnat C., Fisson C., Les PolyChloroBiphényles (PCB) dans le bassin de la Seine et son estuaire. *Groupement d'Interêt Public Seine aval.* (2010).

De Stephanis R., Giménez J., Carpinelli E., Gutierrez-Exposito C., Cañadas A., As main meal for sperm whales: plastics debris. *Mar. Pollut. Bull.* 69, (2013), 206–214.

Derraik J. G. B., The pollution of the marine environment by plastic debris: a review. *Mar. Pollut. Bull.* 44, (2002), 842–852.

DCE (2000/60/CE), DIRECTIVE 2000/60/CE, Journal officiel des Communautés européennes 22.12.2000 du parlement européen et du conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau.

DCE (2013/39/CE), DIRECTIVE 2013/39/CE, Journal officiel de l'Union européenne, établissant les critères permettant de déterminer à quel moment certains types de débris métalliques cessent d'être des déchets au sens de la directive 2008/98/CE du Parlement européen et du Conseil, RÈGLEMENT (UE) N o 333/2011 DU CONSEIL, 31 mars 2011.

Douminge L., Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence, *Thèse de doctorat*, Université de La Rochelle, (2010), France.

Dris R., Imhof H., Sanchez W., Gasperi J., Galgani F., Tassin B., Laforsch C., Beyond the ocean: contamination of freshwater ecosystems with (micro-)plastic particles. *Environ. Chem.*, 12, (2015), 539.

Duval C., Polypropylènes (PP). Techniques de l'ingénieur. Matériaux plastiques et composites (2004).

Eriksen M., Mason S., Wilson S., Box C., Zeller A., Edwards W., Farley H. Amato S., Microplastic pollution in the surface waters of the Laurentian Great Lakes. *Mar. Pollut. Bull.* 77, (2013), 177-182.

Eriksen M., Lebreton L. C. M., Carson H. S., Thiel M., Moore C. J., Borerro J. C., Galgani F., Ryan P. G., Reisser J., Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea, *PLoS ONE*, 9(12), (2014), e111913.

Fendall L. S., Sewell M. A., Contributing to marine pollution by washing your face: microplastics in facial cleansers. *Mar. Pollut. Bull.* 58, (2009), 1225–1228.

Feng Y., Park J. H., Voice T. C., Boyd S. A., Bioavailability of soil-sorbed biphenyl to bacteria, *Environmental Science and Technology*, 34 (10), (2000), 1977-1984.

Fontanille M., Yves G., Chimie et physico-chimie des polymères, (2014).

Fossi, M. C., Pedà, C., Compa, M., Tsangaris, C., Alomar, C., Claro, F., Ioakeimidis C, Galgani F., Hema T., Deudero S., Romeo T., Battaglia P, Andaloro F., Caliani I., Casini S., Panti C., Baini M., Bioindicators for monitoring marine litter ingestion and its impacts on Mediterranean biodiversity, *Environmental Pollution*, 237, (2018), 1023-1040.

Frère L., Les microplastiques : une menace en rade de Brest ? *Thèse de doctorat*, Sciences de la Terre. Université de Bretagne occidentale - Brest, (2017), France.

Galgani F., Leaute J. ., Moguedet P., Souplet A., Verin Y., Carpentier A., Goraguer H., LATROUITE D., ANDRAL B., CADIOU Y., MAHE J. C., POULARD J. C., NERISSON P., Litter on the Sea Floor Along European Coasts, *Mar. Pollut. Bull.*, 40(6), (2000), 516–527.

Galgani F., Hanke G., Werner S., De Vrees L., Marine litter within the European Marine Strategy Framework Directive, *ICES Journal of Marine Science*, 70(6), (2013), 1055–1064.

García-Alvarez N., Martín V., Fernández A., Almunia J., Xuriach A., Arbelo M., Tejedor M., Boada L. D., Zumbado M., Luzardo, O. P., Levels and profiles of POPs (organochlorine pesticides, PCBs, and PAHs) in free-ranging common bottlenose dolphins of the Canary Islands, Spain. *Sci. Total Environ.* 493, (2014), 22–31.

Gewurtz S. B., Bhavsar S. P., Fletcher R., Influence of fish size and sex on mercury/PCB concentration: Importance for fish consumption advisories. *Environment International*, 37(2), (2011), 425–434.

Geyer R., Jambeck J. R., Law K. L., Production, use, and fate of all plastics ever made, *Sci. Adv.*, 3, (2017).

Graham E. R., Thompson J. T., Deposit- and suspension-feeding sea cucumbers (Echinodermata) ingest plastic fragments. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 368(1), (2009), 22–29.

Gregory M. R., Plastic “scrubbers” in hand cleansers: a further (and minor) source for marine pollution identified. *Mar. Pollut. Bull.* 32, (1996), 867–871.

Gregory M. R., Accumulation and distribution of virgin plastic granules on New Zealand beaches. *N. Z. J. Mar. Freshwat. Res.* 12, (1978), 399-414.

Harris S. A., Jones J. L., Fish consumption and PCB-associated health risks in recreational fishermen on the James River, Virginia. *Environmental Research*, 107(2) (2008), 254–263.

Harrison W., Winnik M. A., Kwong P. T. Y., Mackay D., Crude oil spills. Disappearance of aromatic and aliphatic components from small sea-surface slicks, *Environ. Sci. Technol.* 9, (1975), 231-234.

Helle E., Olsson M., Jensen S., PCB levels correlated with pathological changes in seal uteri. *Ambio*, 5(5/6), (1976), 261–262.

Henry M., Pollution du milieu marin par les déchets solides : Etat des connaissances Perspectives d'implication de l'Ifremer en réponse au défi de la Directive Cadre Stratégie Marine et du Grenelle de la Mer. *Rapport final* (2010), 64p.

Huang Q., Hong C. S., Aqueous solubilities of non-ortho and mono-ortho PCBs at four temperatures. *Water Research*, 36(14), (2002), 3543–3552.

Hung H., Katsoyiannis A. A., Brorström-Lundén E., Olafsdottir K., Aas, W., Breivik, K., Bohlin-Nizzetto P., Sigurdsson A., Hakola H., Bossi R., Skov H., Sverko E., Barresi E., Fellin P., Wilson, S., Temporal trends of Persistent Organic Pollutants (POPs) in arctic air: 20 years of monitoring under the Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), *Environmental Pollution*, 217, (2016), 52–61

Imhof H. K., Schmid J., Niessner R., Ivleva N. P., Laforsch C., A novel, highly efficient method for the separation and quantification of plastic particles in sediments of aquatic environments, *Limnology and Oceanography: Methods*, 10(7), (2012), 524–537.

INRS, 2007, Utilisation des produits phytosanitaires en agriculture tropicale. Institut National de Recherche et de Sécurité, Paris. 24 p.

Ioakimidis V., Santos C. C., Herrero I. M., Reconceptualizing social work in times of crisis: An examination of the cases of Greece, Spain and Portugal. *International Social Work*, 57(4), (2014), 285–300.

IPCS, International programme on chemical safety, World Health Organization - Environmental health criteria, (2003).

Ivar do Sul J. A., Costa M. F., The present and future of microplastic pollution in the marine environment. *Environ. Pollut*, 185, (2014), 352–364.

Jambeck J. R., Geyer R., Wilcox C., Siegler T. R., Perryman M., Andrady A., Narayan R., Law K. L., Plastic waste inputs from land into the ocean, *Science*, 347, (2015), 768–771.

Jaouen-Madoulet A., Abarnou A., Le Guellec A. M., Loizeau V., Leboulenger F., Validation of an analytical procedure for Polychlorinated Biphenyls, coplanar Polychlorinated Biphenyls and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in environmental samples, *Journal of Chromatography A*, 886(12), (2000), 153–173.

Johnsen A. R., Wick L. Y., Harms H., Principles of microbial PAH-degradation in soil, *Environmental Pollution*, 133 (1), (2005), 71-84.

Keith L. H., Telliard W. A., Priority pollutants: I - A perspective view, *Environmental Science et Technology*, 13, (1979), 416-423.

Kedzierski M., Le Tilly V., César G., Sire O., Bruzard S., Efficient microplastics extraction from sand. A cost effective methodology based on sodium iodide recycling, *Marine Pollution Bulletin*, 115, (2017), 120-129

Kim K.H., Jahan S.A., Kabir E., Brown R.J.C., A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects, *Environment international*, 60, (2013), 71-80.

Kottler B.D., Alexander M., Relationship of properties of polycyclic aromatic hydrocarbons to sequestration in soil, *Environmental Pollution*, 113 (3), (2001), 293-298.

Koumba G.B., Fragmentations chimique et physique de plastiques et microplastiques en eau douce sous irradiation UV-visible, *thèse de doctorat*, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, (2018), France

Koutsodendris A., Papatheodorou G., Kougiourouki O., & Georgiadis, M., Benthic marine litter in four Gulfs in Greece, Eastern Mediterranean; abundance, composition and source identification. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 77(3) (2008), 501–512

Lacaze J.C., La pollution pétrolière en milieu marin, Masson, Paris, (1980), p. 118

Laist D. W., Overview of the biological effects of lost and discarded plastic debris in the

marine environment. *Mar. Pollut. Bull.* 18, (1987), 319–326.

Law K. L., Morét-Ferguson S., Maximenko N. A., Proskurowski G., Peacock E. E., Hafner J., Reddy, C. M., Plastic Accumulation in the North Atlantic Subtropical Gyre. *Science* 329, (2010), 1185-1188.

Lebreton L. C. M., Greer S. D., Borrero J. C., Numerical modelling of floating debris in the world's oceans, *Mar Pollut Bull*, 64(3), (2012), 653–661.

Lebreton L. C. M., van der Zwet, J., Damsteeg J. W., Slat, B., Andrady, A., Reisser, J., River plastic emissions to the world's oceans, *Nature Communications*, 8, (2017), 15611.

Lechner A., Keckeis H., Lumesberger-Loisl F., Zens B., Krusch, R., Tritthart M., Glas M., Schludermann E., The Danube so colourful: A potpourri of plastic litter outnumbered fish larvae in Europe's second largest river. *Environmental Pollution*, 188, (2014), 177–181.

León V. M., Moreno-González R., González E., Martínez F., García V., Campillo J. A., Interspecific comparison of polycyclic aromatic hydrocarbons and persistent organochlorines bioaccumulation in bivalves from a Mediterranean coastal lagoon. *Science of The Total Environment*, 463-464, (2013), 975–987.

Letcher R. J., Bustnes J. O., Dietz R., Jenssen, B. M., Jørgensen E. H., Sonne C., Verreault J., Vijayan M. M., Gabrielsen G. W., Exposure and effects assessment of persistent organohalogen contaminants in arctic wildlife and fish. *Levels Trends Eff. Leg. New Persistent Org. Pollut. Arct. AMAP Assess.* 408, (2010), 2995–3043.

Letz G., The toxicology of PCB's – An overview for clinicians. *The Western Journal of Medicine*, 138(4), (1983), 534–540.

León V. M., García-Agüera I., Moltó V, Fernández-González V., Llorca-Pérez L., Andrade J. M., Muniategui-Lorenzo S., Campillo J. A., PAHs, pesticides, personal care products and plastic additives in plastic debris from Spanish Mediterranean beaches, *Science*

of the Total Environment, 670, (2019), 672–684.

Lide D. R., Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, (1992), 2300 p.

Lima A.T., Kleingeld P. J., Heister K., Loch J. P. G., In situ electro-osmotic cleanup of tar contaminated soil-Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Electrochimica Acta*, 86, (2012), 142-147.

Lohmann R., Jurado E., Pilson M. E., Dachs, J., Oceanic deep water formation as a sink of persistent organic pollutants. *Geophys. Res. Lett.* (2006), 33.

Luu D. V., Cambon L., Lapeyre C., Caractérisation des Phases dans le Polyéthylène par Effet Raman. *Journal of Raman Spectroscopy*, 9, (1980), 172–175.

Maes T., Van der Meulen M. D., Devriese L. I., Leslie H. A., Huvet A., Frère L., Robbens J., Vethaak A. D., Microplastics Baseline Surveys at the Water Surface and in Sediments of the North-East Atlantic. *Frontiers in Marine Science*, 4, (2017), 135.

Marchand M., Kantin R., Chemical contamination in aquatic environments, part 1. General aspects: nature, origin, effects and analysis of chemical pollution agents, *Oceanographic Literature Review*, 44, (1997), 517.

Masih J., Masih A., Kulshrestha A., Singhvi R., Taneja A., Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor atmosphere in the North central part of India. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1-3), (2010), 190–198.

Masqué N., Marcé R., Borrull F., New polymeric and other types of sorbents for solid-phase extraction of polar organic micropollutants from environmental water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 17(6), (1998), 384–394.

Mato Y., Isobe T., Takada H., Kanehiro H., Ohtake C., Kaminuma T., Plastic resin pellets as a transport medium for toxic chemicals in the marine environment. *Environ. Sci. Technol.* 35, (2001), 318–324.

McFarland V., Clarke J., Environmental occurrence, abundance, and potential toxicity of polychlorinated biphenyl congeners: Considerations for a congener-specific analysis. *Environmental Health Perspectives*, 81, (1989), 225–239.

Mercer A., Castle L., Comyn J., Gilbert J., Evaluation of a predictive mathematical model of di-(2-ethylhexyl) adipate plasticizer migration from PVC film into foods. *Food Additives and Contaminants*, 7, (1990), 497–507.

Metcalfe T. L., Metcalfe C. D., The trophodynamics of PCBs, including mono- and non-ortho congeners, in the food web of North-Central Lake Ontario. *Science of The Total Environment*, 201, (1997), 245–272.

Mills A.S., Thal I. D., Barney J., A summary of the 209 PCB congener nomenclature, *Chemosphere*, 68(9), (2007), 1603-1612

Moore C. J., Moore S. L., Lecaster M. K., Weisberg S. B., A comparison of plastic and plankton in the North Pacific central gyre. *Mar. Pollut. Bull.* 42, (2001), 1297-1300.

Moore C. J., Synthetic polymers in the marine environment: a rapidly increasing, long-term threat. *Environmental Research* 108, (2008), 131–139.

Morét-Ferguson S., Law K. L., Proskurowski G., Murphy E. K., Peacock E. E., Reddy C. M., The size, mass, and composition of plastic debris in the western North Atlantic Ocean. *Marine Pollution Bulletin*, 60(10), (2010), 1873–1878.

Motelay-Massei A., Ollivon D., Garban B., Teil M. J., Blanchard M., Chevreuil M., Distribution and spatial trends of PAHs and PCBs in soils in the Seine River basin, France. *Chemosphere* 55, (2004), 555–565.

Neves D., Sobral P., Ferreira J. L., Pereira T., Ingestion of microplastics by commercial fish off the Portuguese coast, *Mar. Pollut. Bull.*, 101(1), (2015), 119–126.

Ng K.L., Obbard J.P., Prevalence of microplastics in Singapore's coastal marine environment. *Marine Pollution Bulletin* 52, (2006), 761–767.

Obbard R. W., Sadri S., Wong Y. Q., Khitun A. A., Baker I., Thompson R. C., Global warming releases microplastic legacy frozen in Arctic Sea ice. *Earth's Future*, 2(6), (2014), 315–320.

ORM. N. B., Nano-matériaux hybrides pour l'élimination de micro-polluants organiques (HAP) dans les effluents aqueux, *Thèse de doctorat*, Université Claude Bernard Lyon 1, (2012), France

Pasquini G., Ronchi F., Strafella P., Scarcella G., Fortibuoni T., Seabed litter composition, distribution and sources in the Northern and Central Adriatic Sea (Mediterranean), *Waste Management*, 58, (2016), 41-51

Pellet M., Baranger P., Mouvet C., Contamination du milieu naturel par des polychlorobiphényles (PCB): connaissance du polluant et techniques de dépollution - *Rapport BRGM R37798*, (1993)

Pinto B., Garritano S., Cristofani R., Ortaggi G., Giuliano A., Amodio-Cocchieri R., Cirillo T., De Giusti M., Boccia A., Reali D., Monitoring of polychlorinated biphenyl contamination and estrogenic activity in water, commercial feed and farmed seafood. *Environmental Monitoring and Assessment*, 144, (2008), 445–453.

PlasticsEurope 2016, *Plastics - the Facts 2016*. An analysis of European plastics production, demand and waste data.

Pompa G., Caloni F., Fracchiolla M., Dioxin and PCB contamination of fish and shellfish: Assessment of human exposure. Review of the international situation. *Veterinary Research Communications*, 27, (2003), 159–167.

Pozo K., Harner T., Wania F., Muir D. C. G., Jones, K. C., Barrie, L. A., Toward a Global Network for Persistent Organic Pollutants in Air: Results from the GAPS Study. *Environ. Sci. Technol.* 40, (2006), 4867–4873.

Provencher J. F., Bond A. L., Mallory M. L., Marine birds and plastic debris in Canada: a national synthesis, and a way forward, *Environ. Rev.*, 23, (2015), 1–13.

Rabodonirina S., Net S., Ouddane B., Merhaby D., Dumoulin D., Popescu T., Ravelonandro P., Distribution of persistent organic pollutants (PAHs, Me-PAHs, PCBs) in dissolved, particulate and sedimentary phases in freshwater systems. *Environmental Pollution*, 206, (2015), 38–48.

Rajaeifar M. A., Abdi R., Tabatabaei M., Expanded polystyrene waste application for improving biodiesel environmental performance parameters from life cycle assessment point of view. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 74, (2017), 278–298.

Ressler B. P., Kneifel H., Winter J., Bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons and formation of humic acid-like residues during bacterial PAH degradation, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 53, (1999), 85-91.

Richnow H. H., Seifert R., Kastner M., Mahro B., Horsfield B., Tiedgen U., Bohm S., Michaelis W., Rapid screening of PAH-residues in bioremediated soils, *Chemosphere*, 31 (1995), 3991-3999.

Ribes A., Grimalt J. O., Torres Garcíab C. J., Cuevas E., Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Mountain Soils of the Subtropical Atlantic, *J. Environ. Qual*, 32, (2003), 977-987

Rios L. M., Moore C., Jones P. R., Persistent organic pollutants carried by synthetic polymers in the ocean environment, *Mar Pollut Bull*, 54, (2007), 1230–1237.

Rochman C. M., Manzano C., Hentschel B.T., Simonich S. L. M., Hoh E., Polystyrene Plastic: A Source and Sink for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Marine Environment, *Environ. Sci. Technol.*, 47, (2013a), 13976–13984.

Rodan B. D., The Foundation for global action on persistent organic pollutants: A United States perspective, US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, (2002).

Ruelle P., Buchmann M., Tran Ho N., Kesselring U. W., Application of the mobile order theory to the prediction of aqueous solubility of chlorinated benzenes and biphenyls, *Environ. Sci. Technol.*, 27, (1993), 266-270

Ryan P. G., Effects of ingested plastic on seabird feeding: evidence from chickens, *Mar. Pollut. Bull.*, 19, (1988), 125–128.

Ryan P. G. Moloney C. L., Plastic and other artefacts on South African beaches: temporal trends in abundance and composition, *S. Afr. J. Sci.*, 86, (1990), 450-452.

Ryan, P. G., Moore, C. J., van Franeker, J. A., & Moloney, C. L. Monitoring the abundance of plastic debris in the marine environment, *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364, (2009), 1999–2012

Sauer T. C., Michel J., Hayes M. O., Aurand D. V., Hydrocarbon characterization and weathering of oiled intertidal sediments along the Saudi Arabian Coast two years after the Gulf War oil spill, *Environment International*, 24(1-2), (1998), 43–60.

Schuyler Q., Hatderty B. D., Wilcox C., Townsend K., Global Analysis of Anthropogenic Debris Ingestion by Sea Turtles, *Conserv. Biol.*, 28 (2014), 129.

Schwarzenbach R. P., Gschwend P. M., Imoboden D. M., Environmental Organic Chemistry, *Jhon wiley & Sons, Inc*, 2^d, (2003), p1313.

Semple K.T., Morriss A. W. J., Paton G. I., Bioavailability of hydrophobic organic contaminants in soils: Fundamental concepts and techniques for analysis, *European Journal of Soil Science*, 54, (2003), 809-818.

Shahpoury P., Hageman K. J., Matthaie C. D., Alumbaugh R. E., Cook M. E., Increased Concentrations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Alpine Streams during Annual Snowmelt: Investigating Effects of Sampling Method, Site Characteristics, and Meteorology, *Environ. Sci. Technol.*, 48, (2014), 11294-11301.

Shaw D. G., Day R. H., Colour- and form-dependent loss of plastic micro-debris from the North Pacific Ocean, *Marine Pollution Bulletin*, 28, (1994), 39–43.

Shiu W. Y., Mackay D., A Critical Review of Aqueous Solubilities, Vapor Pressures, Henry's Law Constants, and Octanol–Water Partition Coefficients of the Polychlorinated Biphenyls. *Physical and Chemical Reference Data*, 15, (1986.), 911–929.

Simko P., Simon P., Khunova V., Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from water by migration into polyethylene, *Food Chemistry*, 64, (1999), 157-161

Stefatos A., Charalampakis M., Papatheodorou G. Ferentinos G., Marine Debris on the Seafloor of the Mediterranean Sea: Examples from Two Enclosed Gulfs in Western Greece. *Mar. Pollut. Bull.* 38, (1999), 389-393.

Suaria G., Aliani S., 2014. Floating debris in the Mediterranean Sea, *Mar. Pollut. Bull.*, 86, (2014), 494-504.

Syakti A. D., Bouhroum R., Hidayati N. V., Koenawan C. J., Boulkamh A., Sulisty I., Lebarilliere S., Akhlusf S., Doumenqe P., Wong-Wah-Chung P., Beach macro-litter monitoring and floating microplastic in a coastal area of Indonesia, *Mar Pollut Bull*, 122(1-2), (2017), 217–225.

Tang J., Carroquino M.J., Robertson B.K., Alexander M., Combined effect of sequestration and bioremediation in reducing the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil, *Environmental Science and Technology*, 32 (1998), 3586-3590.

Teuten E. L., Rowland S. J., Galloway T. S., Thompson R. C., Potential for plastics to transport hydrophobic contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 41, (2007), 7759–7764.

Teuten E. L., Saquing J. M., Knappe D. R. U., Barlaz M. A., Jonsson S., Björn A., Rowland S. J., Thompson R. C., Galloway T. S., Yamashita R., Ochi D., Watanuki Y., Moore C., Viet P.H., Tana T.S., Prudente M., Boonyatumanond R., Zakaria M.P., Akkhavong K., Ogata Y., Hirai H., Iwasa S., Mizukawa K., Hagino Y., Imamura A., Saha M., Takada H., Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife. *Phil. Trans. R. Soc. B*, 364, (2009), 2027–2045.

Thakur V. K., Vennerberg D., Kessler M. R., Green Aqueous Surface Modification of Polypropylene for Novel Polymer Nanocomposites, *ACS*, 6, (2014), 9349–9356.

Thomas A. O., Lester J. N., The reclamation of disused gasworks sites: new solutions to an old problem, *The Science of the Total Environment*, 152, (1994), 239-260.

Thomas W., Simon H., Rühling A., Classification of plant species by their organic (PAH, PCB, BHC) and inorganic (heavy metals) trace pollutant concentrations. *Sci. Total Environ.* 46, (1985), 83–94.

Thompson R. C., Olsen Y., Mitchell R. P., Davis A., Rowland S. J., John A. W. G., McGonigle D., Russell A. E., Lost at sea: where is all the plastic? *Science* 304, (2004), 838-838.

Thompson R. C., Moore C. J., Vom Saal F. S., Swan S. H., Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364, (2009), 2153-2166.

Turyk M., Anderson H. A., Hanrahan L. P., Falk C., Steenport D. N., Needham L. L., Patterson Jr D. G., Freels S., Persky V., Relationship of serum levels of individual PCB, dioxin, and furan congeners and DDE with Great Lakes sport-caught fish consumption. *Environmental Research*, 100, (2006.), 173–183.

TSCA ,1976, Toxic substances control act.

UNEP, 2009. Marine litter: A global challenge. Technical Report. United Nations Environment Program

UNEP, 2011, UNEP Year Book 2011: Emerging Issues in our Global Environment. United Nations Environment Programme, Nairobi, 79 pp.

Van A., Rochman C. M., Flores E. M., Hill K. L., Vargas E., Vargas S. A., Hoh E., Persistent organic pollutants in plastic marine debris found on beaches in San Diego, California, *Chemosphere*, 86, (2012), 258–263.

Van Cauwenberghe L., Vanreusel A., Mees J., Janssen C. R., Microplastic pollution in deep-sea sediments. *Environ. Pollut.* 182, (2013b), 495-499.

Walker T. R., Reid K., Arnould J. P. Y, Croxall J. P., Marine debris surveys at Bird Island, South Georgia 1990–1995. *Mar. Pollut. Bull.* 34, (1997), 61-65.

Weintraub M., Birnbaum L. S., Catfish consumption as a contributor to elevated PCB levels in a non-Hispanic black subpopulation. *Environmental Research*, 107, (2008), 412–417.

Yamashita R., Takada H., Fukuwaka M. A., Watanuki Y., Physical and chemical effects of ingested plastic debris on short-tailed shearwaters, *Puffinus tenuirostris*, in the North Pacific Ocean. *Mar. Pollut. Bull.* 62, (2011), 2845–2849.

Zarfl C., Matthies M., Are marine plastic particles transport vectors for organic pollutants

to the Arctic? *Mar. Pollut. Bull.* 60, (2010), 1810–1814.

Zettler E. R., Mincer T. J., Amaral-Zettler L. A., Life in the "plastisphere": Microbial communities on plastic marine debris. *Environmental Science and Technology* 47, (2013), 7137-7146.

Chapitre 2

Matériel et méthodes

I- Réactifs et Solvants

Les différents réactifs et solvants utilisés au cours de ce travail, ainsi que leur provenance et leur grade, sont présentés ci-après.

I.1- Solvants :

L'eau et l'acétonitrile (CH₃CN) utilisés pour l'analyse par Chromatographie Liquide étaient de qualité Optima® LC-MS, fournis par Fisher Chemical SAS. L'hexane et l'heptane (de qualité HPLC) ont été synthétisés par VWR, le dichlorométhane (de qualité GC) par Merck et la solution de diméthylformamide pour analyse par EMPARTA® (qualité analytique, pureté de 99,0 à 99,5%, conformité complète aux exigences de l'ACS).

I.2- Polyéthylène de référence

Le PE de référence utilisé pour la validation des méthodes d'extraction des HAP et PCB est le SABIC® LLDPE 324CE. Selon les spécifications du producteur, c'est une résine de polyéthylène basse densité (PEBD) linéaire, généralement utilisée pour les applications de fils et câbles. Les granulés contiennent un faible taux d'antioxydants et ne contiennent aucun antiadhérent, agent de glissement, inhibiteur de Cu, noir de carbone ou stabilisateur UV. Le produit n'est pas destiné à des applications pharmaceutiques ou médicales. Sa teneur en COV (%) est négligeable, ainsi que le taux d'évaporation. Il est insoluble dans l'eau et sa densité égale à 0,91-0,94 g/cm³.

Les essais préliminaires sur les granulés de PE de référence ont révélé la présence de traces de HAP et de PCB dans ces derniers, ce qui est très curieux, car ils étaient supposés purs et surtout exempts de tout additif susceptible de les contaminer par des HAP, en particulier le noir de carbone. Une opération de nettoyage des granulés de PE a donc été réalisée par extraction Soxhlet. Cette procédure est détaillée au § VIII, à la fin de ce chapitre. La pureté des granulés de PE nettoyé a été contrôlée par HPLC muni d'un détecteur de fluorescence pour mettre en évidence toutes traces de HAP et par GC-MS pour les PCB.

I.3- Étalons externes et Étalon interne

Une solution renfermant un mélange de 16 HAP pour étalonnage (PAH Calibration Mix), dissous dans CH₃CN, à raison de 10 µg/mL pour chaque composant, a été acquise

auprès de Supelco (Sigma Aldrich). Le mélange contient la série suivante de HAP : naphthalène (N), acénaphthylène (Acy), acénaphène (Ace), fluorène (F), phénanthrène (P), anthracène (Ant), fluoranthène (Fl), pyrène (Pyr), benzo(a)anthracène (BaAnt), chrysène (Chr), benzo(b)fluoranthène (BbFl), benzo(k)fluoranthène (BkFl), benzo(a)pyrène (BaPyr), dibenzo(a,h)anthracène (DBahAnt), benzo(g,h,i)pérylène (BghiPer) et indéno(1,2,3-cd)pyrène (Ipyr).

Des solutions étalon, renfermant chacune un seul PCB, à 10 µg/mL dans le CH₃CN, ainsi que différents mélanges de PCB dissous dans le CH₃CN, à 10 µg/mL pour chaque composant du mélange, ont été achetés chez Dr Ehrenstorfer et Accustandard. Les solutions individuelles de PCB sont les suivantes : 10, 14, 18, 29, 30, 78, 104, 105, 145, 149, 155, 156, 169, 204 et 209. Les mélanges de PCB sont : le Mix 20 qui contient les PCB28, 31, 52, 77, 101, 105, 118, 126, 128, 138, 153, 156, 169, 170 et 180 et le Mix 1 qui contient les PCB1, 2, 3, 4, 6, 8, 9, 16, 18, 19, 22, 25, 28, 44, 52, 56, 66, 67, 71, 74, 82, 87, 99, 110, 138, 146, 147, 153, 173, 174, 177, 179, 180, 187, 194, 195, 199, 203 et 206.

Le Mirex fournit par Dr. Ehrenstorfer (de pureté 99% et à une concentration de 10 ng.µL⁻¹) a été utilisé comme étalon interne pour l'analyse par GC-MS.

II- Zones d'étude et échantillonnage de débris plastiques

II.1- Les zones d'études

Trois zones d'étude très différentes ont été retenues au cours de ce travail. D'une part, le Gyre subtropical de l'Océan Atlantique Nord (GOAN : North Atlantic Gyre), la côte de Cilacap située sur la côte Sud de Java (Indonésie, Océan Indien) et la zone franco-italienne de la mer liguro-provençale en Mer Méditerranée, comme cela est présenté sur la figure suivante :

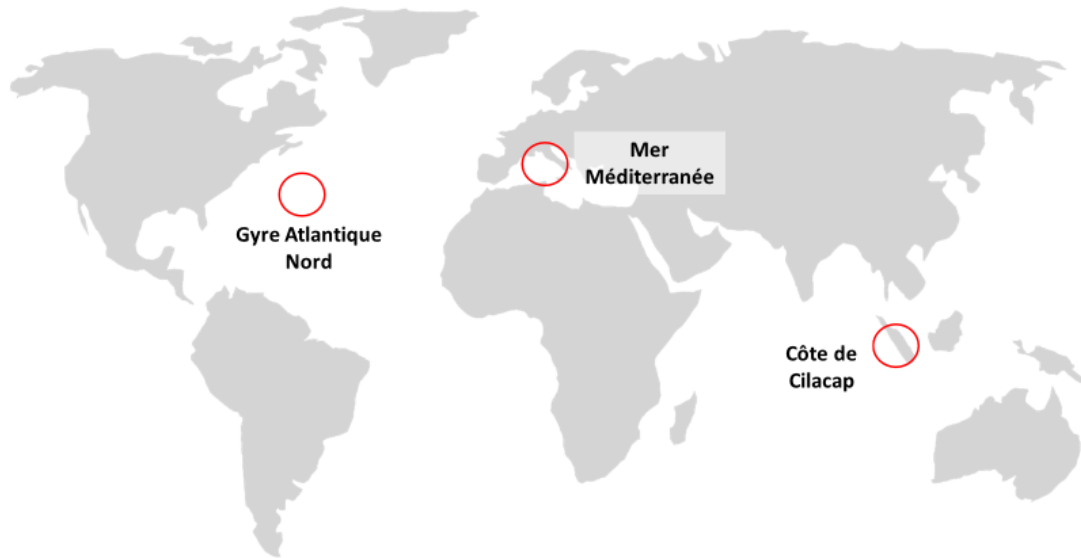


Figure II-1 : Zones d'échantillonnage des différents débris plastiques

Les débris de plastique flottants dans le (GOAN) ont été recueillis par l'expédition française "Expédition 7^{ème} Continent", lors de sa campagne maritime de juin 2015, ceux de la côte de Cilacap, par le centre d'études des biosciences maritimes indonésiens en 2015, et enfin ceux de la Mer Méditerranée par l'Expédition Méditerranée en Danger (MED) lors de sa campagne menée du 27 Juin au 21 Août 2015.

II.2- Echantillonnage des débris plastiques

Les déchets plastiques ont été recueillis dans les différentes zones, depuis le bateau, à l'aide d'un mât télescopique (Law et al., 2010) pour les déchets les plus larges ou à l'aide d'un filet Manta de 75 cm × 20 cm, présentant un maillage de 300 µm. Quinze déchets plastiques de taille relativement grande, notamment des bouteilles vides ayant contenu diverses boissons, ont été ainsi recueillis. Les caractéristiques physico-chimiques de certains d'entre eux sont présentées au chapitre 3. L'emplacement géographique du gyre est également indiqué au chapitre 3.

Filet Manta a été utilisé pour échantillonner des débris de plastique flottant à la surface de la côte de Cilacap. La région de Cilacap se situe sur la côte Sud de Java (Indonésie, océan indien) et est entourée d'une zone de bourbiers, d'affluents, de mangroves (écosystèmes de marais maritimes) et de terres intertidales transformées en rizières. Le filet Manta, remorqué par un petit bateau se déplaçant à une vitesse de 2 nœuds marins (3,7 km/h) a été trainé sur

une distance de 1,8 km, le long d'une ligne imaginaire avec un cap indiqué dans le tableau II.1. Le volume d'eau filtrée est estimé à environ 270 m³.

Tableau II.1 : Géolocalisation des cinq sites d'échantillonnage

Site	Latitude (S)	Longitude (E)	Cap (°)	Particularité des sites
MT-1	7° 42' 18,25"	109° 08' 23,93"	123	<ul style="list-style-type: none"> ➤ À proximité de l'embouchure de la rivière Serayu (longue de 181 km, avec un débit d'eau de 2.78 m³/s) ➤ À proximité d'une centrale électrique
MT-2	7° 44' 32,41"	109° 5' 50,55"	205	Au large de l'Océan Indien
MT-3	7° 44' 57,03"	109° 1' 57,03"	69	À proximité d'une côte touristique
MT-4	7° 42' 22,39"	109° 4' 51,94"	254	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Sortie ouest de la lagune de Segara Anakan. ➤ A proximité de transport par bateau dans l'île intérieure, et d'activités de pêche
MT-5	7° 44' 54,63"	108° 59' 48,28"	296	Ce site se situe l'intérieur du lagon. Le plastique peut y être apporté à partir des quartiers résidentiels et de complexes industriels (Raffinerie, Cimenterie et Port)

Cinq sites distants les uns des autres (MT-1 à MT-5, Figure II-2) ont été délimités pour l'échantillonnage. Les coordonnées des différents sites d'échantillonnage sont présentées dans le tableau II.1 et la figure II.2 suivants.

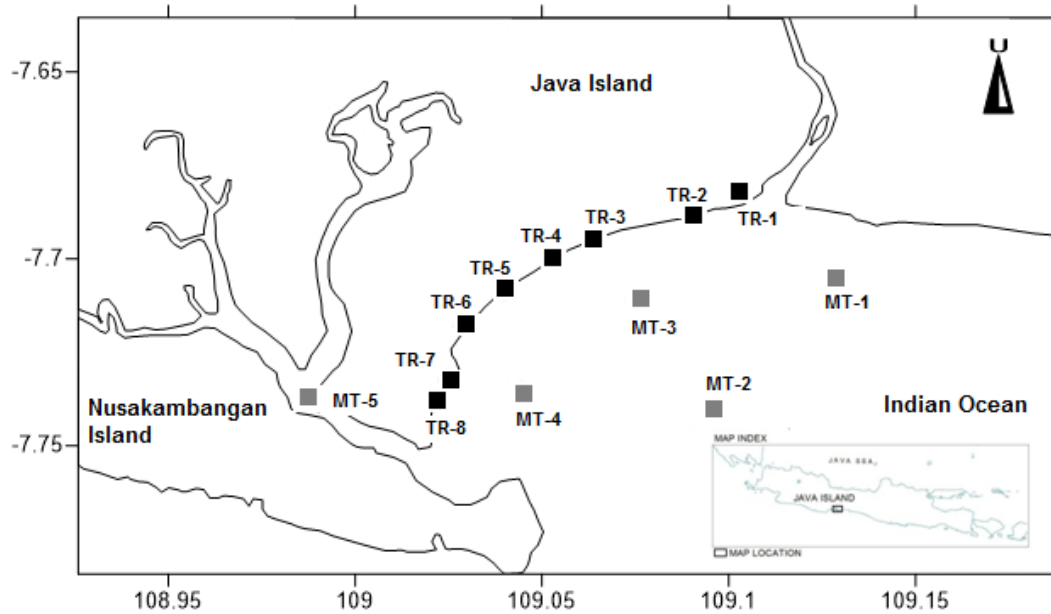


Figure II-2 : Géolocalisation des sites d'échantillonnage de Cilacap

La taille des nombreux débris variait considérablement, comprenant aussi bien des microplastiques ($t < 5 \text{ mm}$) que des méso- et macro- plastiques ($20 \text{ mm} > t > 5 \text{ mm}$) et ($t > 20 \text{ mm}$).

L'ensemble des échantillons ont été conservés à température ambiante ou à -10 °C dans des flacons en verre pour éviter toute contamination, jusqu'à leur analyse.

III- Traitement des échantillons

III.1- Pesée et séchage des échantillons

Après déstockage et décongélation, la masse des échantillons de plastique recueillis des trois régions (GOAN, Cilacap et de la mer Méditerranée) a été déterminée à l'aide d'une balance Mettler AE 240 ($\pm 0,01 \text{ mg}$). Du fait de l'humidité apparente de certains échantillons, une étape préalable de séchage a été effectuée en plaçant ces échantillons dans un dessiccateur pendant 24 à 48 heures.

III.2- Caractérisation des plastiques recueillis

III.2.1- Analyse par FTIR

Les débris de plastique collectés ont été identifiés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) (figure 3), sur un spectrophotomètre Thermo Electron Nexus équipé d'un accessoire Smart Orbit TM en cristal de diamant, d'un détecteur DTGS (monocristal de sulfate de triglycine deutériée) et du logiciel OMNIC. Les spectres ont été enregistrés en mode de réflexion totale atténuée (ATR) et corrigés par une correction ATR. Les spectres ont été acquis dans la gamme $4000-450\text{ cm}^{-1}$, avec 64 balayages et une résolution de 4 cm^{-1} . Après identification par une base de données de spectres avec une certitude supérieure à 90%, ils ont été classés par type de polymère : polyéthylène (PE), polypropylène (PP), polyéthylène téréphtalate (PET), chlorure de polyvinyle PVC et polystyrène (PS) (Voire l'Annexe VI).



Figure II.3 : Spectrophotomètre d'absorption Infrarouge :
Photographie de l'instrument

III.2.2- Indice carbonyle (CI)

L'indice carbonyle (CI) a également été déterminé sur les débris de plastique en PE et PP à partir de leur spectre IR respectif. Cet indice renseigne sur le degré d'oxydation des polyoléfines, à partir duquel on peut estimer le vieillissement de PE et PP. CI se calcule à

partir du rapport des intensités entre les bandes caractérisant CO, situées dans la région [1700-1800 cm^{-1}] et celles caractérisant CH_2 ou CH situées à 2870 et à 2924 cm^{-1} , respectivement.

$$CI_{PP} = \frac{A_{1775} \text{ (ou } A_{1715})}{A_{2870}} \quad CI_{PE} = \frac{A_{1710}}{A_{2924}} \quad (\text{Barbes et al., 2014}).$$

IV- Développement de la méthode d'extraction des HAP

Dans le but d'assurer l'extraction quantitative de tous les HAP, avec un volume de solvant et un temps de contact minimaux, trois méthodes d'extraction (appelées A, B et C respectivement) ont été étudiées.

La procédure de validation de la méthode d'extraction commence par l'opération de dopage du PE de référence par les 16 HAP ciblés.

IV.1- Dopage du PEBD linéaire de référence par les HAP étalon

0,25 mL de la solution étalon mère, renfermant les 16 HAP ciblés, de concentration unitaire égale à 10 $\mu\text{g/mL}$, dissous dans l'acétonitrile, sont transférés dans une bouteille d'environ 1 L de capacité, enveloppée par du papier aluminium pour protéger les HAP de la lumière.

La bouteille ouverte à l'atmosphère a été ensuite placée sous la hotte (à la température ambiante, entre 20 à 25 °C) et maintenue à l'obscurité, jusqu'à l'évaporation totale du solvant. 500 mL d'eau ultra-pure sont alors ajoutés au résidu sec, immédiatement suivis de 45 granulés de PEBD linéaire de référence préalablement purifié.

La bouteille renfermant l'ensemble "eau, HAP et PE" a été mise sous agitation sur une table mécanique pendant 19 jours, avec une vitesse d'agitation de 50 tpm, pour permettre l'établissement de l'équilibre ou, au moins, la capture d'une quantité d'HAP mesurable et de même ordre de grandeur que les concentrations attendues dans le milieu marin.

Les granulés, qui flottaient à la surface de la solution, ont été ensuite retirés de la bouteille un à un, à l'aide d'une pince, séchés avec du papier absorbant et enfin pesés séparément pour en déterminer les masses individuelles. La masse d'un granulé imprégné d'HAP variait entre 20 et 35 mg.

Ces granulés, ainsi dopés aux HAP, ont servi à tester la capacité des systèmes étudiés à ré-extraire les HAP.

Trois bouteilles ont été préparées à l'identique, chacune ayant servi à tester l'une des trois méthodes d'extraction envisagées.

IV.2- Solvants et activateurs testés

Deux combinaisons de solvants binaires [mélange Heptane/Dichlorométhane (affectés aux méthodes A et B) et mélange Heptane/Acétone (affecté à la méthode C)] et deux procédés physiques d'activation [agitation mécanique pour la Méthode A] et [irradiation aux ultrasons pour les Méthodes B et C], ont été examinés.

Les principales caractéristiques de ces méthodes sont rassemblées dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Principales caractéristiques des trois méthodes d'extraction testées

Désignation de la méthode	Solvant binaire et volume	Activateur	Temps de contact
A	Heptane/Dichlorométhane (5 mL / 5 mL)	Agitation mécanique	24 h
B	Heptane/Dichlorométhane (5 mL / 5 mL)	Ultrasons	30 mn
C	Heptane/Acétone (5 mL / 5 mL)	Ultrasons	30 mn

IV.3- Préparation des échantillons

Sept bouteilles ont été préparées simultanément. Quatre d'entre elles, numérotées de 1 à 4, renfermaient le blanc et les références : H₂O (bouteille 1) ; PE+ H₂O (bouteille 2) et HAP + H₂O (bouteilles 3 et 4), respectivement.

Trois bouteilles, libellées A, B et C, en référence aux méthodes respectives auxquelles elles sont destinées, renfermaient, chacune, 45 granulés de polyéthylène de référence dopés aux 16 HAP. Ces trois bouteilles étaient qualitativement semblables, ne se distinguant les unes des autres que par les masses totales de leurs granulés, celles-ci variant de seulement quelques pourcents d'une bouteille à l'autre, et éventuellement par les masses d'HAP sorbés. Après

dopage par les HAP, comme décrit ci-dessus, les 45 granulés contenus dans chacune de ces trois bouteilles ont été répartis en trois lots de 15 granulés chacun.

Les masses des lots de 15 granulés imprégnés d'HAP variaient de 393 à 478 mg, comme il est indiqué dans le tableau II.3 suivant.

Tableau II.3 : Masse des granulés de PE imprégnés d'HAP

Méthode testée	Lot de 15 granulés	Masse (mg)
A	I	437,90
	II	436,85
	III	432,71
B	I	468,00
	II	474,78
	III	392,97
C	I	455,39
	II	475,93
	III	477,98

IV.4- Mise en œuvre des extractions

Trois extractions consécutives ont été effectuées à l'identique sur chaque lot de 15 granulés. Chaque extrait a été analysé séparément afin d'évaluer l'efficacité de chaque étape d'extraction. Ainsi, pour chacune des trois méthodes, 9 extractions au total ont été effectuées (3 lots × 3 extractions/lot). L'analyse des trois lots dédiés à chaque méthode doit servir à estimer la répétabilité de chaque étape d'extraction.

La figure II.4 suivante résume les séquences mises en œuvre pour le développement de la méthode d'extraction des HAP, illustrée par la bouteille 1, les deux autres bouteilles ayant subi la même procédure.

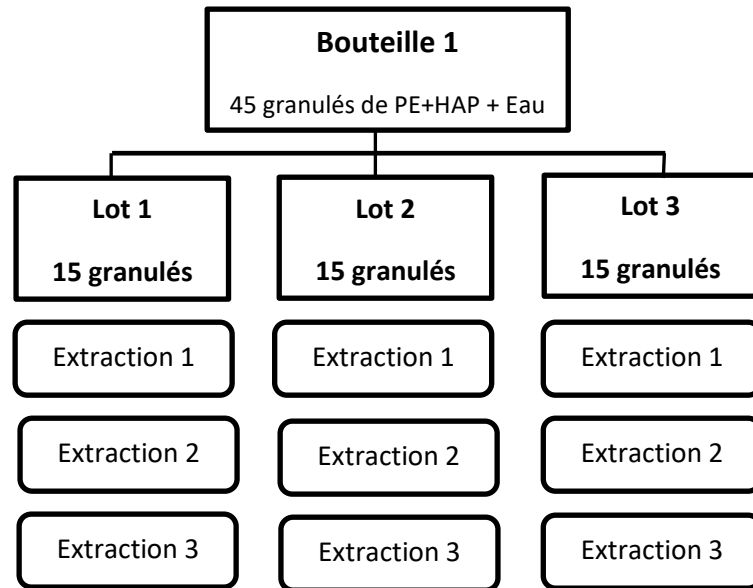


Figure II.4 : Diagramme illustratif du développement de la méthode d'extraction des HAP

Il est utile de préciser les détails expérimentaux suivants :

- Les granulés de PE ne se sont pas dissous dans le mélange extractif acétone/heptane, comme on pouvait le craindre.
- L'Acénaphthylène (Acy) n'étant pas fluorescent, il sera indétectable par la méthode d'analyse utilisée. De ce fait, nous avons considéré que le mélange se compose de seulement 15 HAP, raison pour laquelle parfois nous nous référerons à la méthode par le terme "méthode des 15 HAP".

IV.5- Méthode d'extraction des HAP des échantillons marins de plastiques

Après étude des trois méthodes d'extraction impliquant deux solvants binaires et deux activateurs physiques, la méthode adoptée est décrite ci-après :

L'extraction des HAP à partir des débris plastiques recueillis en mer a été réalisée par une portion de 10 mL du mélange "heptane/dichlorométhane" dans une proportion volumique de

1/1. La suspension a été maintenue sous agitation mécanique pendant 24 heures, à une vitesse de 50 tours par minute avant de retirer le solvant. Cette procédure a été répétée de la même manière avec 10 mL du solvant binaire renouvelé. Une troisième extraction a été réalisée pour contrôler l'absence de résidus de HAP dans les débris.

Par ailleurs, il faut noter que ces procédures d'extraction ont été réalisées séparément pour les débris plastiques recueillis dans le GOAN. Dans le cas de Cilacap, les débris ont été regroupés par site et traités collectivement.

IV.6- Méthode d'extraction des PCB des échantillons marins des plastiques

La méthode adoptée pour l'extraction des HAP a été testée avec succès sur les PCB, en collaboration avec des coéquipiers du LCE qui développaient une étude sur un thème proche. Par conséquent, la même méthode a servi pour l'extraction des deux familles de composés.

V- Traitement préliminaire des extraits

À l'issue de chaque étape d'extraction des PCB et HAP emprisonnés dans les débris plastiques, le solvant d'extraction a été évaporé totalement ou en grande partie afin de concentrer les micropolluants avant de les analyser. Deux méthodes d'évaporation ont été utilisées, l'une pour l'analyse des PCB par GC-MS et l'autre pour l'analyse des HAP par LC-Fluorimétrie :

V.1- Extraits destinés à l'analyse des PCB par GC-MS.

Les solvants ont été lentement évaporés dans un turbovap à siccité sous un courant d'air comprimé doux à température ambiante (25°C). Le résidu solide a été redissous dans 250 µL d'hexane contenant l'étalon interne (Mirex) avant l'analyse par GC-MS.

V.2- Extraits destinés à l'analyse des HAP par LC-Fluorimétrie.

Pour les analyses par chromatographie liquide, l'évaporation a été interrompue lorsqu'il subsistait environ 0,5 mL du solvant d'extraction. 50 µL de diméthylformamide ont été alors ajoutés au milieu et l'évaporation reprise jusqu'à réduction du volume à environ 50 µL. Finalement, 150 µL d'acétonitrile ont été ajoutés au résidu et la solution résultante a été

filtrée sur un filtre en PTFE de 0,2 µL (Chromacol 4-SF-02 (T), Thermo Scientific) avant analyse par HPLC.

Les extraits ont été soumis aux analyses, immédiatement après leur obtention, par les procédures générales décrites dans les paragraphes suivants.

VI- Analyse des HAP par HPLC-Fluorimétrie

VI.1- Appareil HPLC et Mise en œuvre de la chromatographie

L'identification et la quantification des 15 HAP ciblés a été effectuée par Chromatographie Liquide Ultra-Performance (UPLC) sur un appareil Perkin Elmer équipé d'un détecteur de fluorescence Altus 30 et d'une colonne Agilent Zorbax Eclipse PAH (renfermant de la silice greffée en C-18 ; 1,8 µm ; 150 × 2,1 mm ; d.i.). La colonne a été maintenue constante à 40 °C durant toute l'analyse. Le volume injecté était de 2 µl et le débit était égal à 0,35 mL/min.

Le tableau II.4 regroupe les conditions générales de la chromatographie liquide.

Tableau II.4 : Conditions générales de la Chromatographie Liquide

Colonne	Agilent Zorbax Eclipse HAP 1,8 µm × 150 × 2.1 mm
Débit	0.35 mL min ⁻¹
Eluant A	ACN
Eluant B	H ₂ O
Température du four	40 °C
Volume d'injection	2 µL
Longueurs d'ondes d'excitation et d'émission de Fluorescence	200 à 890 nm (Excitation) -210 à 900 nm (Émission)
Temps d'analyse	28 min

La méthode UPLC-Fluorimétrie employant un gradient rapide, selon la norme NFT 90-210 (version 05/2009 (5.2)), a été mise en place par l'équipe MPO (MicroPolluants Organiques, à l'université Aix-Marseille), selon la note d'application de Perkin Elmer en Avril 2017.

La composition de la phase mobile obéissait au gradient suivant : initialement, la phase mobile renfermait 40% de CH₃CN (solvant A) et 60% de H₂O (solvant B). Après 1 mn, la proportion de A augmenté progressivement selon un profil linéaire, jusqu'à atteindre 100 % après 15 mn de chromatographie. Ce taux de 100% de A est maintenu pendant 7 mn, jusqu'à

la 22^{ème} mn, temps à partir duquel le taux de A redescend à sa valeur initiale en 1 mn (23^{ème} mn) et est maintenu en l'état jusqu'à la fin de l'analyse (28^{ème} mn). Le gradient imposé à la phase mobile est résumé dans le tableau II.5 suivant :

Tableau II.5 : Gradient de la phase mobile

Temps (min)	% CH ₃ CN	% H ₂ O
initial	40	60
1	40	60
15	100	0
22	100	0
23	40	60
28	40	60

VI.2- Détecteur de fluorescence

La détection a été effectuée avec le détecteur de fluorescence FL Altus-A30. Une méthode à quatre canaux (A, B, C et D, chacun pouvant contrôler un couple de longueurs d'ondes d'excitation et d'émission, λ_{em} et λ_{ex} respectivement), a été développée pour détecter et quantifier les 15 HAP présents éventuellement, dans la solution injectée. Le 16^{ème} congénère, l'acénaphthylène (Acy), étant dépourvu de fluorescence, ne sera pas détecté. La limite de Quantification (LQ) descend jusqu'à 1 à 6,5 ng/g, selon le congénère.

Le tableau II.6 ci-dessous montre l'attribution des canaux de fluorescence aux différents congénères, ainsi que λ_{em} et λ_{ex} .

Tableau II.6 : Attribution, aux congénères, de : (a) canaux de fluorescence ;

HAP	Canal de fluorescence			
	A	B	C	D
Naphtalene		X		
Acenaphtene		X		
Fluorene		X		
Phenanthrene	X			
Anthracene	X			
Fluoranthene				X
Pyrene			X	
Benzo(a)Anthracene			X	
Chrysene			X	
Benzo(b)Fluoranthene		X		
Benzo(k)Fluoranthene		X		
Benzo(a)Pyrene				X
diBenzo(ah)Anthracene		X		
Benzo(ghi)Perylene		X		
Indeno(1,2,3-cd)Pyrene	X			

(b) : longueurs d'ondes

Temps (min)	λ (nm)	Canal A	Canal B	Canal C	Canal D
Initial	λ_{ex}	248	270	270	280
	λ_{em}	375	324	385	462
10	λ_{ex}	Inchangé	290	Inchangé	
	λ_{em}		430		
14	λ_{ex}	300	Inchangé		
	λ_{em}	466			
28	λ_{ex}	Inchangé			
	λ_{em}				

La figure II.5 suivante présente les chromatogrammes des HAP détectés, en fonction du canal considéré

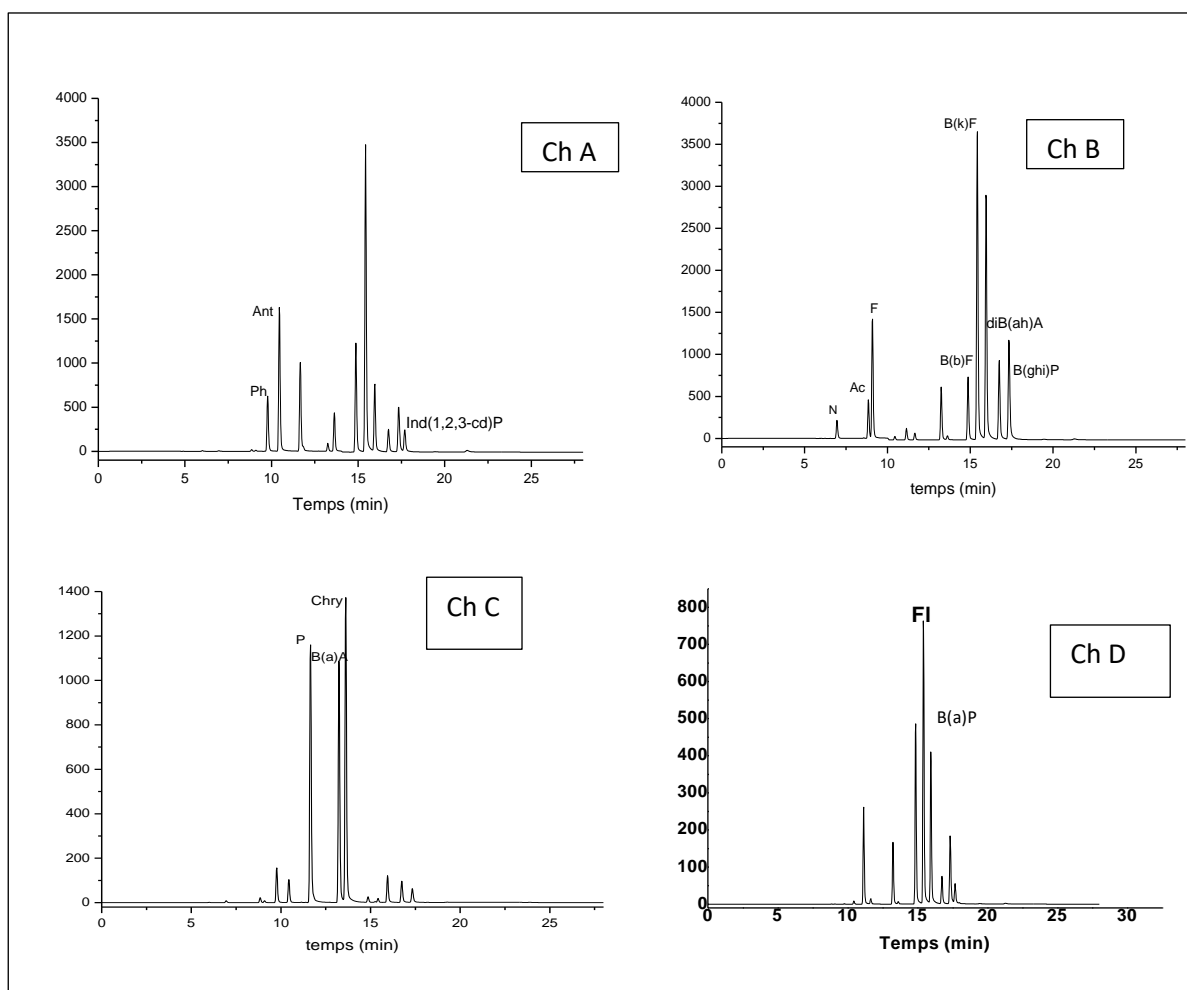


Figure II.5 : Chromatogrammes des HAP, en fonction du canal de fluorescence

VI.3- Traitement des données

Le contrôle, l'analyse et le traitement des données ont été réalisés à l'aide du logiciel Waters® Empower® 3 CDS.

VI.4- Étalonnage :

À la suite de la validation de la méthode par un partenaire de l'équipe TRAME (Transfert, Réactivité et Analyse des Micropolluants dans l'Environnement) du LCE, l'étalonnage de la LC-Fluorimétrie a été effectué par l'intermédiaire du mélange standard commercial de HAP Supelco (décrit plus haut) selon la norme NF T 90-120. Les limites de quantification des congénères atteintes par cette méthode, évaluées dans des conditions de répétabilité, sont

présentées dans le tableau II.7, ainsi que le domaine de linéarité. La linéarité des variations de [HAP] avec l'aire du pic a été démontrée dans deux domaines de concentrations des HAP :

- La méthode dite "haute" cible les échantillons dont la concentration en HAP varie de 50 à 1000 ng/mL
- La méthode dite "basse" concernant les échantillons dont la concentration en HAP varie de 1 à 250 ng/mL.

Les coefficients de détermination (R^2) et la limite de quantification (LQ), obtenus en considérant l'ajustement linéaire ($y = ax + b$: x étant l'aire de pic et y la concentration en HAP), pour les deux droites, respectivement, sont indiqués dans le tableau II.7 (a) et II.7 (b).

Tableau II.7 (a) : Limites de Quantification dans le domaine des "hautes" concentrations en HAP

	a	b	R²	LQ (ng/mL)	Domaine des concentrations (ng/mL)
Naphtalene	9,8971E-05	8,4902E-01	0,99997	100 (ou 50)	50 à 1000
Acenaphtene	5,1943E-05	-1,6157E+00	0,99980	50	25 à 1000
Fluorene	1,6989E-05	1,1672E+00	0,99994	100 (ou 50)	50 à 1000
Phenanthrene	3,2882E-05	3,5542E-01	0,99995	100 (ou 50)	50 à 1000
Anthracene	1,2710E-05	-2,4241E-01	0,99997	50	50 à 1000
Fluoranthene	8,9063E-05	8,9232E-01	0,99996	100 (ou 50)	50 à 1000
Pyrene	1,9051E-05	1,2435E+00	0,99985	100 (ou 50)	50 à 1000
Benzo(a)Anthracene	2,1495E-05	9,9331E-01	0,99995	100	50 à 1000
Chrysene	1,5906E-05	-2,3176E-01	0,99999	50	50 à 1000
Benzo(b)Fluoranthene	2,8014E-05	1,9108E+00	0,99979	100	50 à 1000
Benzo(k)Fluoranthene	5,5491E-06	1,6586E+00	0,99983	100	50 à 1000
Benzo(a)Pyrene	3,4209E-06	4,7591E+01	0,99970	100	100 à 1000
diBenzo(ah)Anthracene	2,1370E-05	-1,6184E+00	0,99989	100	50 à 1000
Benzo(ghi)Perylene	1,6899E-05	2,0764E+00	0,99970	100	50 à 1000
Indeno(1,2,3-cd)Pyrene	7,9026E-05	-2,1842E+00	0,99991	100 (ou 50)	50 à 1000

Tableau II.7 (b) : Limites de Quantification dans le domaine des "basses" concentrations en HAP

	A	b	R²	LQ (ng/mL)	Domaine des concentrations (ng/mL)
Naphtalene	1,0033E-04	-5,9766E-02	0,99998	5	1 à 100
Acenaphtene	5,2932E-05	-4,5732E-02	0,99999	5	1 à 100
Fluorene	1,7288E-05	-2,9321E-02	0,99999	1	1 à 100
Phenanthrene	3,2643E-05	-5,0810E-02	0,99998	2,5	1 à 100
Anthracene	1,2614E-05	-2,1533E-01	0,99997	10	1 à 250
Fluoranthene	8,9863E-05	-5,3193E-02	0,99999	2,5	1 à 100
Pyrene	1,9206E-05	-2,8477E-02	0,99999	2,5	1 à 100
Benzo(a)Anthracene	2,1921E-05	-8,0727E-02	0,99999	10	1 à 250
Chrysene	1,5727E-05	-5,4422E-02	0,99999	2,5 (ou 1)	1 à 100
Benzo(b)Fluoranthene	2,8860E-05	1,3101E-01	0,99996	10 (ou 5)	1 à 250
Benzo(k)Fluoranthene	5,6747E-06	1,5843E-01	0,99996	10 (ou 5)	1 à 250
Benzo(a)Pyrene	3,4058E-06	-4,2247E-02	0,99994	2,5	1 à 50
diBenzo(ah)Anthracene	2,1846E-05	3,5294E-01	0,99996	10(ou 5)	1 à 250
Benzo(ghi)Perylene	1,7262E-05	2,5345E-01	0,99987	5	1 à 100
Indeno(1,2,3-cd)Pyrene	7,4025E-05	-1,3218E-01	0,99989	5	1 à 100

Un exemple de courbes d'étalonnage est présenté sur la figure II.6 suivante.

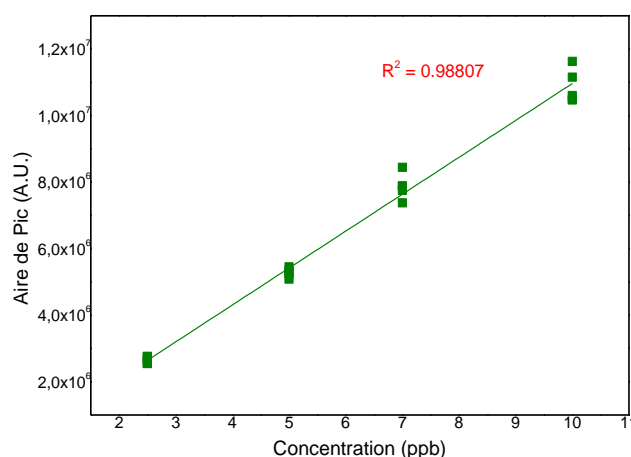


Figure II.6 : Courbe d'étalonnage pour le naphthalène déterminé par LC-Fluorimétrie

VII- Analyse des PCB par GC-MS

VII.1- Appareillage GC-MS

L'analyse des PCB a été effectuée par un chromatographe en phase gazeuse (AutoSystem XL) couplée au spectromètre de masse quadripolaire (GC-MS, Perkin Elmer, Clarus 600/600C). Ce dernier est équipé du logiciel de traitement des données Turbomass version 4.2 et d'une bibliothèque d'identification de spectres de masse (INIST).

La partie chromatographique du système utilisé est constituée des éléments suivants :

- Un passeur automatique,
- Un injecteur split/splitless programmable en température (PTV, Programmable Temperature Vaporizing),
- Un four programmable de 50 à 250 °C,
- Une colonne chromatographique Perkin Elmer, modèle Elite-5MS (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm), constituée de 5 % de diphenyle et 95 % de diméthylpolysiloxane.

VII.2- Mise en œuvre de la chromatographie

Les paramètres du chromatographe en phase gazeuse, monté de la colonne Elite-5MS et couplé à un spectromètre de masse, ont été fixés comme suit :

- L'injecteur PTV a été programmé à une vitesse de 200 °C.min⁻¹.

- Le volume injecté était de 1 μL en mode splitless (injection sans division de flux).
- Un programme de température spécifique de la colonne, passant de 60 à 280 $^{\circ}\text{C}$ a été développé pour séparer tous les PCB à l'exception de PCB28 et 31 qui ont été co-élus : maintien de la température à 60 $^{\circ}\text{C}$ pendant 1 min, chauffage jusqu'à 150 $^{\circ}\text{C}$ à raison de 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, puis jusqu'à 280 $^{\circ}\text{C}$ à raison de 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et maintien à 280 $^{\circ}\text{C}$ pendant 3 min.

Les paramètres du spectromètre de masse ont été fixés comme suit :

- La température de la source d'ionisation a été fixée à 250 $^{\circ}\text{C}$.
- L'ionisation des composés a été réalisée par impact électronique ($E = 70 \text{ eV}$).

Les paramètres des deux appareils sont résumés dans les tableaux II.8 et II.9 suivants :

Tableau II.8 : Paramètres opératoire du chromatographe

<i>Volume injecté</i>	1 μL
<i>Mode d'injection</i>	Splitless (30 %, 3 min)
<i>Programme de température de l'injecteur</i>	50 $^{\circ}\text{C}$, rampe de 200 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ jusqu'à 250 $^{\circ}\text{C}$ iso 10 min
<i>Colonne capillaire</i>	Elite-5MS 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm
<i>Programme de température du four</i>	60 $^{\circ}\text{C}$ (1 min), rampe de 40 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ jusqu'à 150 $^{\circ}\text{C}$ Rampe de 6 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ jusqu'à 280 $^{\circ}\text{C}$ isotherme 3,08 min
<i>Débit gaz vecteur Hélium</i>	1 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$
<i>Temps total d'acquisition</i>	28 min

Tableau II.9 : Paramètres opératoire du spectromètre de masse

<i>Énergie d'ionisation en impact électronique</i>	70 eV
<i>Balayage d'ions (m/z)</i>	50 → 600
<i>Durée de l'acquisition</i>	9,0 → 28 min
<i>Temps de scan</i>	0,3 s
<i>Intern-scan delay</i>	0,02 s
<i>Dwell Time</i>	0,05 s

◆ **Modes d'acquisition des données spectro-chromatographiques :**

Le spectromètre de masse quadripolaire a été fixé en mode SIFI (Selected Ion Full Ion) pour l'acquisition des données spectro-chromatographiques, permettant la détection simultanée des congénères de PCB et le recueil de spectres de masse d'ions sélectionnés. En définitive, ce mode permet d'identifier et de quantifier tous les PCB à de faibles niveaux de concentration.

Rappelons que le mode SIFI est une association de deux modes :

- Le mode FULL SCAN ou TIC : il permet de balayer l'ensemble des masses moléculaires définies par l'opérateur lors de la création de la méthode d'analyse et l'ensemble des ions sont collectés et quantifiés en fonction du temps d'analyse.
- Le mode SIM (ou SIR) : il permet de sélectionner un ou plusieurs ions. Seuls les ions sélectionnés seront collectés et quantifiés par le spectromètre de masse au cours du temps. Ce mode de travail permet d'avoir une meilleure sensibilité et une étude quantitative des échantillons plus précise et sélective.

◆ La limite de Quantification (LQ) s'établissait à des valeurs de 0,08 à 4,3 (ng/g. polymère), selon le congénère.

◆ Deux méthodes GC-MS ont été développées avec un programme de détection SIFI spécifique, le premier pour analyser 39 PCB (en utilisant le Mix 1 comme référence) et le second pour analyser les 22 autres (en utilisant le Mix 20 et des PCB individuels comme référence).

VIII- Nettoyage de PE de référence par l'extracteur de Soxhlet

VIII.1- Niveau de contamination de PE de référence

Les granulés de PE de référence destinés à la validation des méthodes d'extraction des HAP et PCB se sont révélés lourdement contaminés par des HAP et de PCB, comme le montre les figures II.7 et II.8 suivantes.

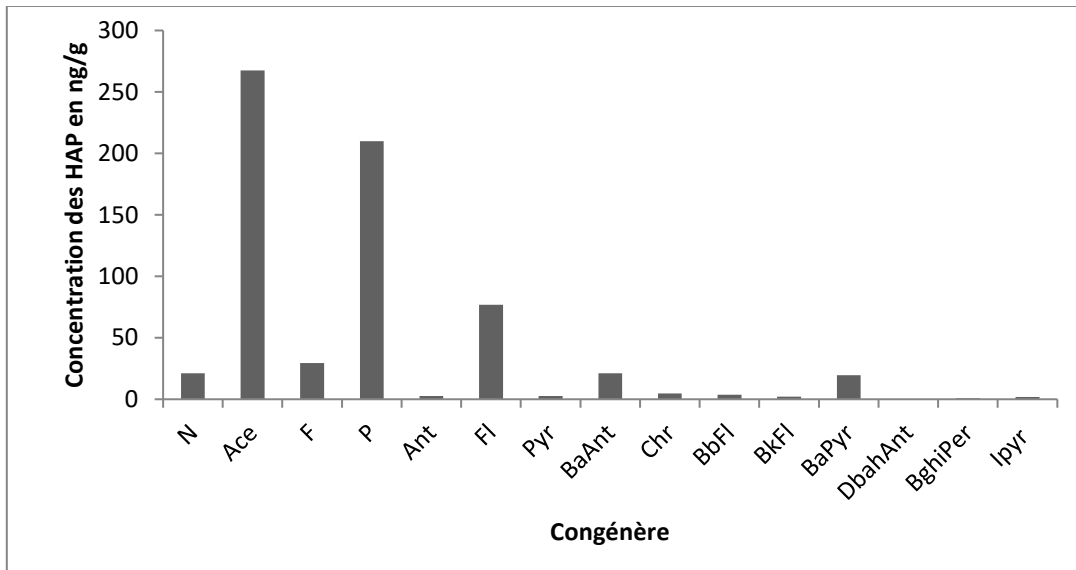


Figure II.7 : Concentration des HAP dans le PE de référence (en ng/g)

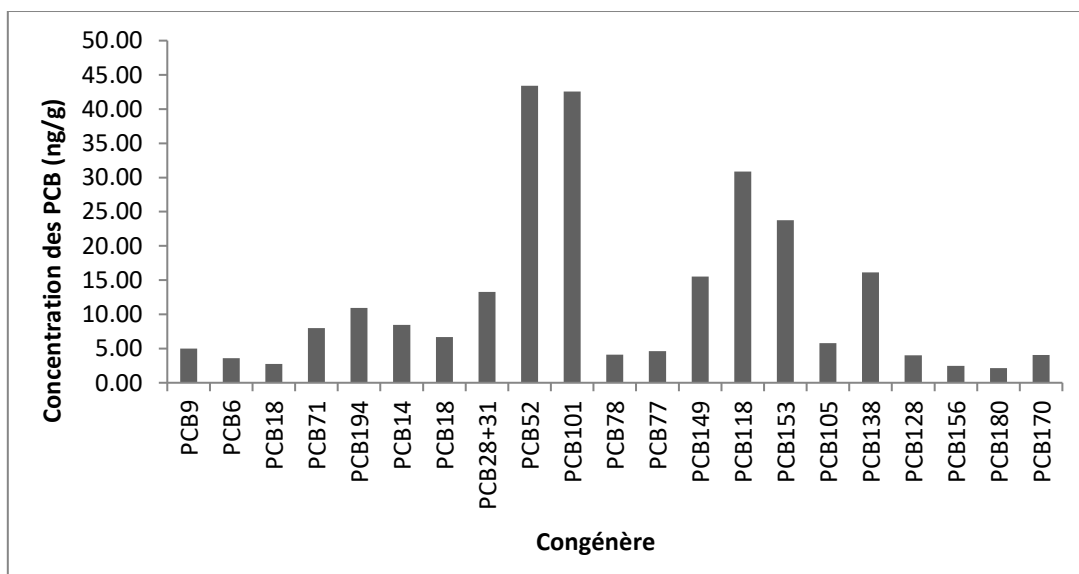


Figure II.8 : Concentration des PCB dans le PE de référence (en ng/g),

Ces figures montrent la présence de tous les HAP ciblés, à l'exception de diBenzo(ah)Anthracene. L'Acénaphthène est l'HAP le plus abondant, avec une teneur de 267 ng/g, tandis que Benzo(ghi)Perylene et Indeno(1,2,3-cd)Pyrene sont présents avec des quantités beaucoup plus faibles, 0,86 et 1,75 ng/g, respectivement.

21 PCB ont été détectés dans des granulés de référence, leurs teneurs s'étalant dans l'intervalle [2,13 – 43,39] ng/g. Les congénères 52 et 101 étaient le PCB les plus abondants. On note la présence des PCB 77, 105, 118 et 156, qui sont classés parmi les substances prioritaires par la Directive Cadre sur l'Eau, avec des concentrations respectives de 4,6 ; 577 ; 31 et 2,5 ng/g.

Ces résultats démontrent la forte contamination, tant par les HAP que par les PCB, d'un PE supposé pur. L'origine de la contamination demeurant énigmatique, cette observation mérite une investigation plus poussée, cette dernière étant programmée dans nos futurs travaux.

VIII.2- Extracteur de Soxhlet

L'opération de nettoyage des granulés de PE de référence, rendue donc indispensable par cette contamination, a été effectuée par la technique d'extraction solide-liquide, en mode continu, à l'aide d'un extracteur de Soxhlet. La fig. II.9 montre le modèle Soxtherm® C.Gerhardt utilisé.



Fig. II.9 : Appareil de Soxhlet (Soxtherm® C.Gerhardt)

Le SOX THERM® est un système d'extraction rapide, se compose des équipements d'extraction automatiques et entièrement programmables pour la détermination des graisses

dans les denrées alimentaires, dont les produits laitiers, les céréales, les fruits, la viande et le chocolat. Par ailleurs, ces systèmes peuvent être utilisés comme processus d'extraction pour la détermination des polluants dans les échantillons prélevés, comme les pesticides, le diphényle polychloré (PCB), les phénols, les dioxines et les additifs du plastique.

VIII.3- Procédure de nettoyage de PE de référence par l'extracteur de Soxhlet

L'extraction a été répétée deux fois, par renouvellement de la cartouche. Le solvant extractif utilisé était l'hexane pour les PCB et le mélange dichlorométhane : Heptane (en proportions volumiques 1 : 1) pour les HAP. À la suite de chaque extraction, la pureté des granulés de PE traité a été contrôlée par HPLC-Fluorescence (pour son contenu en HAP) et GC-MS (pour son contenu en PCB).

Une quantité de 2 g de PE a été mise dans des cartouches, on ajoutant 150 mL de solvant adéquat. L'opération fait pendant 2 heures à la température 90 °C.

VIII.4- Résultat du nettoyage de PE de référence

Les figures II.10 et II.11 montrent les concentrations des HAP et PCB mesurées dans les extraits et ramenées au PE (en ng/g) avant extraction (PE), après la première extraction (1^{ère} soxtherm) et après la seconde extraction (2^{ème} soxtherm).

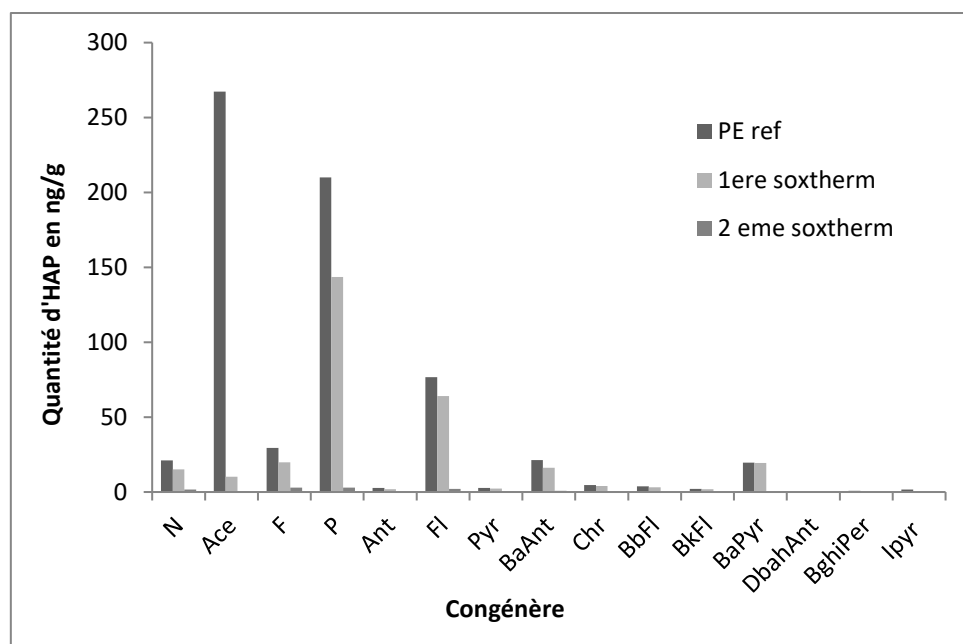


Figure II.10 : Teneurs en HAP des granulés de PE de référence avant nettoyage (PE), après la première extraction (1^{ère} soxtherm) et après la seconde extraction (2^{ème} soxtherm).

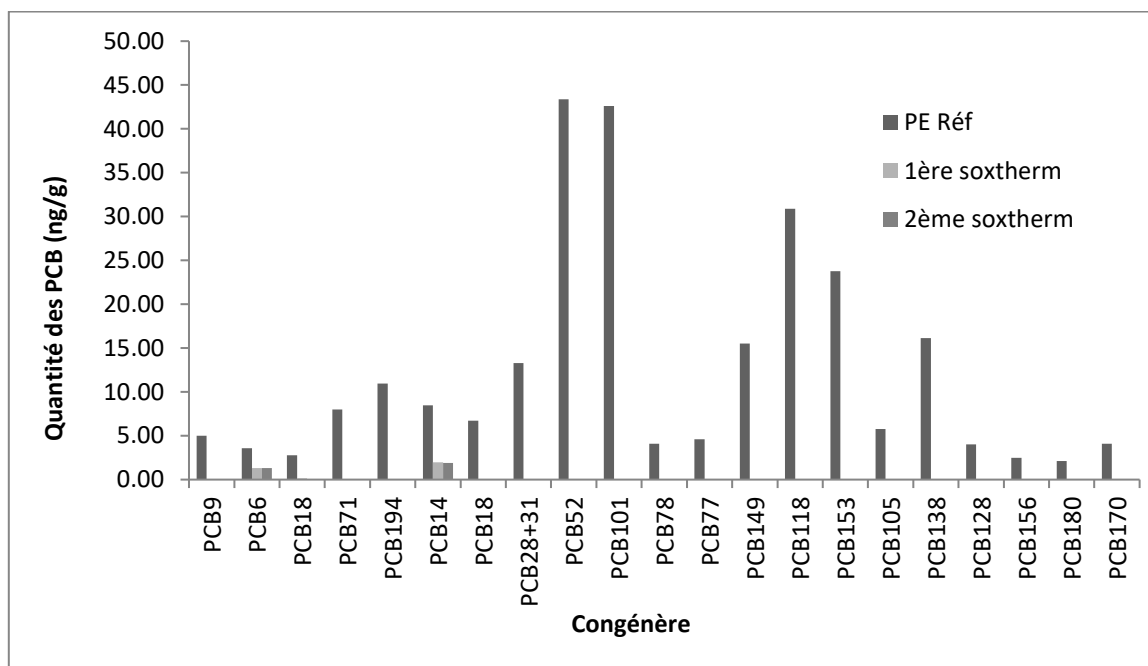


Figure II.11 : Teneurs en PCB des granulés de PE de référence avant nettoyage (PE), après la première extraction (SOX 1) et après la seconde extraction (SOX 2).

À l'exception des PCB 6 et 14 et de traces de quelques HAP (concentrations de l'ordre de quelque ng/g, les granulés de PE ont été totalement débarrassés de leur charge initiale en HAP

et PCB. Ceci démontre l'efficacité du procédé et le choix judicieux des solvants extractifs. Une troisième extraction a été effectuée pour épurer en totalité les granulés.

VIII.5- Séchage du PE par lyophilisation

Les analyses de spectroscopie infra-rouge effectuées à l'issue de l'opération de purification des granulés de PE par l'extracteur de Soxhlet montrent que deux des trois solvants extractifs, en l'occurrence l'hexane et le dichlorométhane, se sont fixés sur ces granulés. Par conséquent, une opération de séchage des granulés par lyophilisation a donc été entreprise.

La lyophilisation consiste en la congélation des granulés de PE, suivie de la sublimation à basse pression et basse température des solvants. À cette fin, nous avons utilisé un lyophilisateur marque Christ, modèle Alpha 1-4 distribuée par Bioblock Scientific (fig II.12).



Figure II.12 : Lyophilisateur marque Christ, modèle Alpha 1-4 distribuée par Bioblock Scientific

On met les granulés de polyéthylène des ballons rodés, on a les attachés dans ces places. La durée de la lyophilisation est 30 minutes à la température $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ et à la pression $0,310\text{ mbar}$; Après lyophilisation, l'absence des bandes de vibration caractéristiques de l'hexane et du dichlorométhane sur les spectres Infra-rouge des granulés du PE de référence nous a permis de supposer l'extraction efficace des traces de solvant résiduel.

Ainsi, à l'issue de cette opération, les granulés de PE étaient purs, les contaminants originels et les solvants avec lesquels ils ont été en contact ayant été extraits en quasi-totalité.

IX- Microscopie confocale inversée

La microscopie confocale à balayage laser (MCBL) a connu sa phase exploratoire en 1953 grâce aux travaux réalisés par Mervin Minsky (1957), ce n'est que dans les années 1960 que la microscopie confocale à balayage laser a été réellement mise en œuvre dans la pratique. Aujourd'hui, elle est utilisée de préférence dans la recherche biologique, l'analyse chimique et le contrôle des matériaux, il est utilisé pour l'observation des microorganismes et particules fluorescentes.

Le modèle de microscope confocal inversé utilisé était Zeiss LSM 780 (figure II. Cet appareil, totalement motorisé, est piloté par le Logiciel Zen®, pour l'épi fluorescence et la transmission.

Les appareils utilisés sont équipés des sources lasers suivantes:

- Un laser Hélium-Néon avec une raie d'excitation à 633 nm
- Un laser Argon équipé de quatre raies d'excitation à 458, 476, 488 et 514 nm

Acquisition multi-dimensionnelle (X,Y,Z, spectrale et temps), F-techniques, incubation.

Source d'illumination observation champ plein :

- Lampe à arc à halogénures métallique, fibrée pour l'épiscopie.
- Source tungstène 100 W pour diascopie

Motorisation :

Tube binoculaire, platine X, Y et Z, révoluer cubes de filtres fluorescence, miroir transmission, tourelle d'objectifs.

Détecteurs :

Photomultiplicateur (PM) est un dispositif permettant la détection de photons. Il se présente sous la forme d'un tube électronique contenant une photocathode, plusieurs dynodes et une anode. Sous l'action de la lumière, des électrons sont arrachés d'un métal par effet photoélectrique à une photocathode.



Figure II.13 : Microscope confocal inversé, Zeiss LSM 780

X- Références Bibliographiques

Barbes L., Radulescu C., Stihl C., ATR-FTIR spectrometry characterization of polymeric materials, *Romanian Report in Physic.* 66 (2014), 765–777.

Law K. L., Morét-Ferguson S., Maximenko N. A., Proskurowski G., Peacock E. E., Hafner J., Reddy, C. M., Plastic Accumulation in the North Atlantic Subtropical Gyre. *Science* 329, (2010), 1185-1188.

Wong-Wah-Chung P., Lebarillier S., Analysis of PAHs in marine plastics debris from North Atlantic gyre by UPLC and Fluorescence Detection, Application note Perkin Elmer (2017).

Chapitre 3

Résultats et discussion

I- DEVELOPPEMENT D'UNE METHODE D'ANALYSE PAR GC-MS POUR LES PCB : Cas des 12 PCBS de la directive Cadre sur l'Eau

I.1- Choix de la méthode d'analyse et des PCB ciblés

Avant d'entamer les analyses des PCB dans les échantillons de plastiques collectés dans les milieux marins, il est nécessaire de développer une méthode d'analyse qui soit performante tant sur le plan qualitatif que quantitatif. Eu égard (i) à la stabilité thermique exceptionnelle des PCB, (ii) à une volatilité qui croît rapidement avec l'élévation de la température et (iii) au nombre élevé de congénères de PCB ciblés et susceptibles d'être présents dans les débris plastiques marins à de faibles niveaux de concentration, la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) nous est apparue comme la méthode la plus indiquée. Deux méthodes d'analyse de mélanges renfermant respectivement 39 PCB et 26 PCB ont été ainsi développées précédemment au LCE et une troisième par nos soins, cette dernière s'adresse aux 12 PCB (PCB 77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169 et 189) classés comme substances prioritaires par la Directive-Cadre Européenne sur l'Eau de 2013, DCE (2013/39/EC), révisant la DCE (2000/60/EC). En conséquence, nous l'appellerons Méthode 12-PCB.

I.2- Critères de validation de la méthode d'analyse par GC-MS

La validation de la méthode a été assurée grâce à l'analyse réussie d'une solution-étalon commerciale renfermant les 12 PCB prioritaires en concentration unitaire égale à 500 pg/L, appelée « Mix-12 ». L'étude de validation a intégré plusieurs paramètres, certains étant, dans une certaine mesure, liés entre eux :

- (i) La résolution chromatographique,
- (ii) La validation de l'identité des 12 composés, la reconnaissance des pics chromatographiques basée sur leur temps de rétention et leur spectre de masse (ions, ions fragments et leur abondance, et massif isotopique),
- (iii) La validation de la méthode d'étalonnage,
- (iv) La détermination des limites d'analyse (limites de détection et de quantification),
- (v) La détermination de la répétabilité.

I.3- Identification des 12 PCB

Afin d'examiner la résolution chromatographique et de confirmer l'identité des composés, nous avons injecté en GC-MS, en mode full scan, la solution-étalon commerciale

du mélange des 12 PCB, en reconduisant les paramètres chromatographiques et spectrométriques optimisés précédemment au LCE, fruit de longues années d'étude des PCB (en particulier, l'analyse des 7 PCB indicateurs). Le chromatogramme obtenu, présenté sur la Figure III.1 ci-dessous, affiche douze pics proches mais bien résolus, indiquant que les conditions chromatographiques sont bien optimisées.

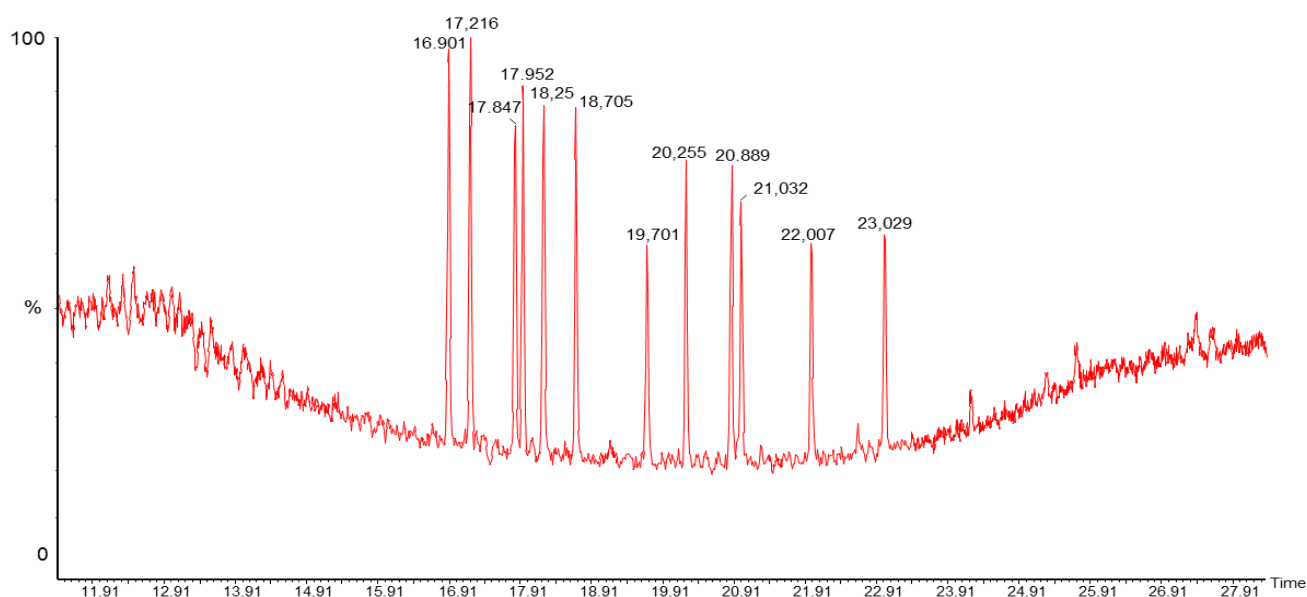


Figure III.1 : Chromatogramme GC-MS de la solution-étalon des 12 PCB prioritaires

L'attribution de chaque pic à un PCB s'est effectuée sur la base de trois critères : le spectre de masse, le temps de rétention, la température d'ébullition, et des données de la littérature.

I.2.1- Temps de rétention des 12 PCB

Il est établi que l'ordre d'élution des PCB en GC est fonction de leur température d'ébullition. Ces dernières dépendent, en premier lieu, du nombre d'atomes Cl portés par le composé. Cette propriété permet une première hiérarchisation de l'ordre d'élution des 12 PCB du mélange étalon : les deux isomères tétrachlorés apparaissent en premier ($t_{\text{rét}}$ compris entre 16,90 et 17,21 min), suivis des cinq isomères pentachlorés ($t_{\text{rét}}$ compris entre 17,84 et 19,7 min), puis des quatre isomères hexachlorés ($t_{\text{rét}}$ compris entre 20,25 et 22,01 min) et enfin de l'unique composé heptachloré ($t_{\text{rét}} = 23,03$ min). Néanmoins, cette attribution est insuffisante pour

distinguer entre les groupes homologues (les isomères) et à ce titre, d'autres paramètres ont été pris en compte.

I.2.2- Spectres de masse des 12 PCB

Afin de valider la première approximation, les spectres de masse des différents PCB ont été examinés, en particulier, la configuration du massif isotopique, caractéristique du nombre d'atomes de chlore portés par la molécule. En effet, sur le spectre de masse, l'ion moléculaire sera porteur d'atomes ^{35}Cl exclusivement, avec un rapport m/z qui correspond à la masse molaire monoisotopique, et figurera parmi les ions les plus abondants. Néanmoins, il est possible de détecter des ions moléculaires portant un ou plusieurs atomes ^{37}Cl , qui constituent le massif isotopique. Il est à noter que les ions portant plusieurs atomes de ^{37}Cl ont une abondance plus faible, en accord avec l'abondance naturelle de l'atome de chlore.

À titre illustratif, la figure III.2 représente le spectre de masse de PCB77 (composé tétrachloré).

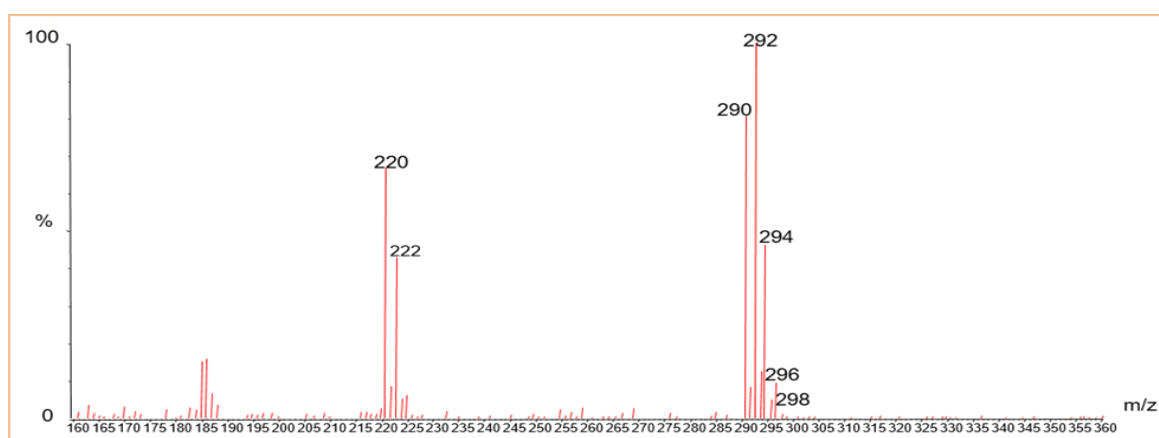


Figure III.2 : Spectre de masse de PCB77 obtenu par impact électronique

Il est possible de noter la présence d'un massif isotopique situé entre 290 et 296 uma. Le pic intense, de masse égale à 292 uma, correspond à l'ion monoisotopique, et les autres ions à 290, 220 et 296 uma, en abondance décroissante, correspondent respectivement au PCB77 contenant 1, 2 et 3 atomes de ^{37}Cl . Par ailleurs, d'autres ions et massifs isotopiques apparaissent sur le spectre de PCB77, notamment le massif autour de 220 uma qui correspond à la fragmentation du composé de départ avec la perte de deux atomes de chlore par l'ion monoisotopique lors de l'ionisation. Au-delà de cette interprétation, l'attribution des PCB a

aussi été confirmé en s'appuyant sur les bibliothèques de spectres de masse (base de données National Institute of Standards Technology).

I.2.3- Température d'ébullition des isomères

Comme les PCB possédant le même nombre d'atomes de chlore présentent les mêmes spectres de masse (même ions fragments), ces PCB peuvent être distingués les uns des autres grâce à leur température d'ébullition (T_{eb}). Or, la littérature scientifique reconnue procure uniquement des intervalles de T_{eb} relatifs aux composés chlorés. Il nous a donc été nécessaire de nous appuyer sur une étude développée par la société Restek, spécialisée dans la conception, le développement et la fabrication des produits consommables pour la chromatographie. Cette note d'application fournit l'ordre d'élution de l'ensemble des 209 congénères de PCB sur une colonne contenant une phase greffée comparable à celle utilisée. De cette façon, il a été possible d'identifier de manière absolue les composés.

I.2.4- Attribution des pics chromatographiques

L'identification des 12 PCB de la solution-étalon commerciale a donc pu être complétée grâce aux caractéristiques chromatographiques (t_{ret}), spectrale (massif isotopique) et physique (T_{eb}), tel que nous l'avons décrit dans les paragraphes précédents. Les résultats sont présentés dans le tableau III.1 suivant. Dans la troisième colonne, nous présentons uniquement la masse moléculaire monoisotopique ($Cl = ^{35}Cl$), les autres pics d'importance étant présentés dans le tableau III.2.

Tableau III.1 : Nombre d'atomes de chlore (Nb Cl), masse molaire monoisotopique ^{35}Cl (M_M), température d'ébullition ($T_{\text{éb}}$) et temps de rétention ($t_{\text{rét}}$) des 12 PCB ciblés.

PCB	Nb Cl	M_M (g/mol)	$T_{\text{éb}}$ (°C)	$t_{\text{rét}}$ (min)
77	4	290	360	17,22
81				16,90
105	5	324	381	18,70
114				18,25
118				17,85
123				17,95
126				19,70
156	6	360	400	20,89
157				21,03
167				20,25
169				22,01
189	7	394	417	23,03

I.2.5- Identification et quantification des PCB dans un échantillon

La présence d'un PCB donné dans un échantillon de déchet plastique marin est validée si la détection des trois ions (deux ions qualifiants et un ion quantifiant) issus de son spectre de masse est validée. La détermination de la teneur du PCB ciblé dans ledit échantillon repose sur l'ion quantifiant qui est l'ion majoritaire (avec la plus grande abondance) sur son spectre de masse. Les deux ions qualifiants, en abondance suffisante, permettent de confirmer la présence d'un PCB alors que l'ion quantifiant permet de le doser.

Par exemple, si nous examinons le spectre de masse de PCB77 (Fig. III.3), nous remarquons que l'ion quantifiant est l'ion de rapport $m/z = 292$ (le plus abondant) et que les ions qualifiants complémentaires sont les ions de m/z 290 et 220.

Les temps de rétention et les ions qualifiants et quantifiant de chaque PCB, ainsi que ceux de l'étalon interne (le Mirex), ont ainsi été déterminés et sont recensés dans le tableau III.2 suivant.

Tableau III.2 : Méthodes en mode Single Ion Monitoring (SIM), temps de rétention ($t_{\text{rét}}$), masse des ions quantifiant (M_M Quant) et qualifiants (M_M Qual 1 et 2) et leur abondance relative en % et entre parenthèse des 12 PCB prioritaires et du Mirex (étalon interne)

PCB	SIM	$t_{\text{rét}}$ (min)	M_M Quant (uma)	M_M Qual 1 (uma)	M_M Qual 2 (uma)
81	SIM 2	16,51	292	290 (75 %)	220 (45 %)
77		16,82	292	290 (80 %)	220 (55 %)
123		17,45	326	254 (65 %)	328 (63 %)
118		17,56	326	324 (70 %)	328 (65 %)
114		17,85	326	254 (68 %)	328 (62 %)
105		18,3	326	324 (68 %)	328 (60 %)
126	SIM 3	19,3	326	328 (65 %)	324 (64 %)
167		19,85	360	362 (85 %)	290 (80 %)
156		20,49	360	362 (80 %)	290 (72 %)
157		20,63	360	362 (87 %)	290 (60 %)
169	SIM 4	21,6	360	362 (88 %)	290 (55 %)
Mirex		22,15	272	274 (76 %)	270 (60 %)
189		22,63	394	396 (95 %)	324 (65 %)

Les méthodes SIM répertoriés dans le tableau III.2 permettent la détection des PCB détectés sur la plage de temps de rétention concernée en se basant sur la mesure sélective de l'abondance des ions qualifiants et quantifiant de ces mêmes PCB. Il est à souligner que dans le mode de détection SIM (SIM 2 à SIM 4), les ions programmés seront détectés pendant une durée de temps de 0,05 s (Dwell Time). Ce temps d'acquisition est presque 100 fois plus important que le temps d'acquisition programmé en mode TIC, avec un balayage en ions compris entre $m/z = 50$ et $m/z = 600$ durant 0,3 s. De ce fait, le mode SIM améliore considérablement la sensibilité.

I.2.6- Validation des étalonnages

Choix de l'étalon interne. Comme pratiquement toutes les méthodes instrumentales, la méthode GC-MS est une méthode comparative. Elle nécessite donc le recours à un étalonnage pour quantifier quelque analyte que ce soit. Dans le cas de la chromatographie en phase

gazeuse, il est reconnu que la méthode de l'étalonnage interne est celle qui assure la meilleure exactitude possible en termes de répétabilité et de reproductibilité.

Néanmoins, pour que la méthode de l'étalonnage interne améliore réellement la justesse et la fidélité des mesures, il faut que le choix de l'étalon interne soit adéquat.

Les critères du choix d'un étalon interne imposent que celui-ci ait une structure proche de celles des PCB (dans le sens où il doit posséder les mêmes groupements fonctionnels que les molécules ciblées) et qu'il ne soit pas présent dans l'échantillon analysé. Il doit également avoir un temps de rétention en chromatographie proche de ceux des PCB, et être inerte vis-à-vis des composés et de la matrice. Le Mirex est un composé dodécachloré, dérivé du cyclopentadiène, qui répond bien à ces critères. Il a donc été utilisé comme étalon interne dans la méthode de quantification des 12 PCB prioritaires par GC-MS que nous avons mise en place.

Obtention des droites d'étalonnage. Les étapes pratiques suivantes ont été mises en œuvre pour tester la méthode d'étalonnage interne.

Une solution-étalon mère, renfermant 1000 pg/μL de chacun des 12 PCB, a été préparée par dilution de la solution-étalon commerciale (concentration égale à 10000 pg/μL) dans l'hexane.

Sept solutions-étalon filles, de concentrations respectivement égales à 5 ; 10 ; 25 ; 50 ; 100 ; 250 et 500 pg/μL ont été ensuite préparées à partir de la solution-étalon mère.

25 μL de la solution-étalon de Mirex à 250 pg/μL ont été systématiquement ajoutés dans 1mL de chacune des solutions-étalon filles.

Après l'injection d'une solution-étalon fille en GC-MS, nous avons relevé l'aire du pic chromatographique obtenu en mode SIM de l'ion quantifiant du PCB considéré, ainsi que celle du Mirex ($m/z = 272$). L'opération a été répétée de manière identique pour les sept solutions-étalons filles. La droite d'étalonnage a été établie pour chaque PCB considéré en traçant les variations du rapport de l'aire du pic de l'ion quantifiant du PCB sur l'aire du pic de l'ion quantifiant du Mirex en fonction de la concentration du PCB considéré : [(Aire PCB)/(Aire Mirex)] vs [PCB].

Deux exemples de courbe d'étalonnage, ceux des PCB81 et 118, choisis au hasard, sont présentés sur la figure III.3 suivante.

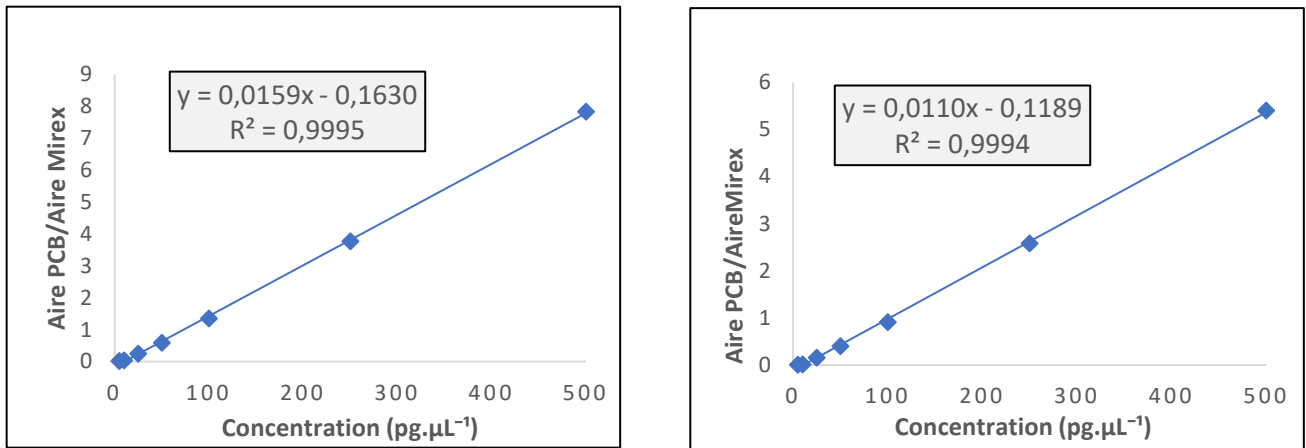


Figure III.3 : Droites d'étalonnage de PCB81 (gauche) et PCB118 (droite)

Les principales caractéristiques des droites obtenues (pente, intersection et coefficient de corrélation) sont rassemblées dans le tableau III.3.

Nous notons que les coefficients de corrélation de tous les PCB se situent entre 0,9988 et 0,9995. Ces valeurs sont toutes très proches de 1, établissant avec un haut degré de certitude que la fonction est linéaire sur un très large intervalle de concentrations des PCB (de 5 à 500 pg/µL). On en déduit que la méthode d'analyse par GC-MS avec l'utilisation d'un étalon interne, est une technique de mesure capable d'assurer une quantification adéquate d'un mélange complexe de PCB.

Tableau III.3 : Pente (p), ordonnée à l'origine (b) et coefficients de corrélation des droites d'étalonnage (R^2), LDI et LQ de la méthode GC-MS 12 PCB

PCB	p ($\times 10^{-3}$)	b ($\times 10^{-2}$)	R^2	LD (pg/ μ L)	LQ (pg/ μ L)
81	15,9	-16,3	0,9995	0,06	0,19
77	16,2	17,1	0,9994	0,06	0,21
123	9,5	10,4	0,9992	0,16	0,54
118	11,0	11,9	0,9994	0,18	0,58
114	10,3	11,4	0,9993	0,18	0,59
105	11,0	12,5	0,9992	0,15	0,49
126	7,9	9,7	0,9988	0,16	0,55
167	6,6	7,5	0,9993	0,19	0,63
156	6,3	7,5	0,9992	0,29	0,96
157	6,4	7,8	0,9988	0,24	0,81
169	6,6	8,3	0,9989	0,26	0,86
189	4,5	5,4	0,9991	0,78	2,59

I.2.7- Limite de Détection Instrumentale et Limite de Quantification

Afin de définir le plus complètement possible la méthode GC-MS mise point, nous avons réalisé une série d'essais permettant de déterminer la limite de détection instrumentale (LDI) et la limite de quantification (LQ).

La LDI correspond à la plus petite concentration pouvant être détectée par l'appareil. Il convient de rappeler ici qu'il existe de nombreuses définitions de la LDI, et il en a été recensé plus d'une cinquantaine (Currie, 2004).chacune présentant ses avantages et ses inconvénients, sans qu'aucune d'elles ne s'impose universellement. Nous avons retenu la définition la plus simple à mettre en œuvre (Currie, 2014).

La LDI est la concentration d'analyte requise pour produire un signal (S) égal à trois fois celui du bruit de fond (N dérivant du terme anglais "Noise") ou encore appelé blanc électrique. La relation mathématique matérialisant cette définition est la suivante :

$$LDI = 3 \times \frac{\text{Signal (Intensité) de l'analyte}}{\text{Bruit de fond (Intensité du blanc électrique)}} = 3 \times \frac{S}{N}$$

La limite de quantification (LQ) correspond, quant à elle, à la plus petite concentration pouvant être mesurée sans ambiguïté. La définition, empirique et largement convenue, est la concentration pour laquelle le rapport S/N est égal à 10 : $LQ = 10 \times \frac{S}{N}$.

Pour déterminer les deux paramètres S et N, une méthode graphique a été adoptée. Pour chaque PCB, on mesure, à partir du chromatogramme obtenu en mode SIM, la hauteur du pic de l'analyte (correspondant à S) en partant de la ligne de base. Le bruit de fond (correspondant à N) a été déterminé automatiquement grâce au système intégré d'acquisition de données. Il correspond à la hauteur moyenne du bruit de fond, de part et d'autre du pic de l'analyte.

Les LDI et LQ pour chaque PCB avec la méthode 12 PCB sont rassemblés dans le tableau III.3. On notera que la LDI varie entre 0,06 et 0,29 pg/μL et la LQ entre 0,19 et 0,96 pg/μL. PCB189 constitue une exception notable, avec une LDI et une LQ respectivement de 0,78 et 2,59 pg/μL. Par ailleurs, on remarque que ces valeurs augmentent avec le temps de rétention des PCB notamment du fait d'un bruit de fond plus important à haute température.

I.2.8- Répétabilité et reproductibilité des mesures

La répétabilité des mesures en GC-MS a été la dernière grandeur à être quantifiée, complétant ainsi l'étude des caractéristiques de cet instrument. L'analyse consiste en l'injection d'une solution-étalon renfermant les 12 PCB, en concentration individuelle de 500 pg/μL. L'opération est répétée cinq fois, dans la même journée, de manière successive. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III.4.

La dernière colonne du tableau a été consacrée au coefficient de répétabilité (CR), au niveau de confiance de 95 %. Nous devons préciser que ce paramètre statistique, utile mais assez peu utilisé, évalue le risque qu'un résultat s'écarte de $\pm 5\%$ de la valeur authentique. Il se calcule à partir de l'écart-type relatif ($s_r = CV/100$), par la relation : $CR = 2.8 \times s_r$. Le coefficient 2,8 représente le paramètre t de Student pour 4 degrés de liberté ($n = 5$) et un risque d'erreur bilatéral $\alpha = 0,05$.

Tableau III.4 : Données expérimentales (aire du pic quantifiant) et aire moyenne (A) en unité arbitraire (u.a.), coefficient de variation (CV) et coefficient de répétabilité (CR) des 12 PCB par la méthode GC-MS 12 PCB

PCB	Aire du pic chromatographique (u.a.) $\times 10^5$					A (u.a.) $\times 10^5$	CV (%)	CR (%)
	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5			
81	1,09	1,07	1,11	1,15	1,13	1,11	2,6	7,4
77	1,09	1,12	1,15	1,17	1,17	1,14	2,9	8,1
123	0,71	0,70	0,72	0,73	0,73	0,72	1,8	5,1
118	0,83	0,84	0,86	0,88	0,86	0,85	2,2	6,3
114	0,75	0,76	0,80	0,81	0,80	0,79	3,2	9,1
105	0,81	0,81	0,85	0,87	0,85	0,84	3,4	9,5
126	0,57	0,57	0,60	0,60	0,60	0,59	2,9	8,2
167	0,55	0,56	0,59	0,58	0,59	0,57	3,0	8,3
156	0,52	0,54	0,56	0,56	0,56	0,55	3,1	8,7
157	0,56	0,59	0,61	0,61	0,60	0,59	3,2	9,1
169	0,54	0,55	0,60	0,57	0,59	0,57	3,8	10,7
189	0,38	0,40	0,41	0,39	0,42	0,40	3,4	9,5

De ce tableau, on relève que les coefficients de variation obtenus se situent dans l'intervalle [1 ; 3,25] %, tandis que les coefficients de répétabilité sont tous inférieurs à 0,1. Par conséquent, on peut affirmer que les mesures livrent un résultat ne dépassant pas 10 % d'incertitude, pour un niveau de confiance de 95 %. En termes plus simples, on peut affirmer que l'incertitude de mesure étant contenue à un niveau bas, est très satisfaisant pour les faibles concentrations mises en jeu, et que les mesures en GC-MS sont répétables.

I.4- Conclusion

La technique d'analyse par GC-MS avec étalonnage interne des 12 PCB (classés comme étant des substances prioritaires par la Directive-Cadre Européenne sur l'Eau de 2013 (2013/39/CE)) se caractérise par de bonnes performances avec : (i) une résolution chromatographique accomplie ; (ii) une linéarité remarquable sur un large intervalle de concentrations ; (iii) une limite de détection instrumentale et une limite de quantification basses ; (iv) ; une répétabilité acceptable, compte tenu des niveaux de concentration.

On peut donc considérer que cette méthode est parfaitement adaptée à l'analyse (Détection et Quantification) des 12 PCB prioritaires, après leur extraction des échantillons plastiques marins dans lesquels ils peuvent être présents.

II- DEVELOPPEMENT DE LA METHODE D'EXTRACTION DES HAP ET DES PCB

II.1- Objectif

Les HAP et PCB sont des substances hydrophobes montrant une bonne affinité pour les matières plastiques usuelles (PE, PP...), ce qui explique qu'en milieu marin, ils ont tendance à se fixer sur les déchets plastiques flottants. Cette même affinité peut rendre difficile leur extraction quantitative, préalable indispensable à un dosage exact. Il se pose alors une question d'importance, celle de développer une méthode d'extraction d'efficacité prouvée.

De manière plus concrète, *le problème consiste à trouver un mélange de solvants, assisté ou activé par un procédé physique, pouvant assurer l'extraction quantitative de tous les HAP et PCB, avec un volume de solvant et un temps de contact minimaux.*

Pour ce faire, une double démarche basée sur l'utilisation de différentes matrices polymères a été mise en œuvre. D'une part, des PE de référence avec des concentrations en HAP et PCB fixes et d'autre part du PE sous forme de granulés commerciaux dopé avec 16 HAP, comme décrit au § VI.1 de chapitre 2, ont été soumis aux différentes méthodes d'extraction.

II.2- Méthodes d'extraction examinées

Compte tenu de nos expériences précédentes (faisant partie d'études antérieures) et des compétences développées dans ce domaine par le laboratoire, seulement trois méthodes d'extraction (dénommées A, B et C) ont été mises à l'épreuve. Deux combinaisons de mélanges de solvants binaires et deux activateurs ont été examinés. Les deux activateurs testés consistent respectivement en (i) une agitation mécanique sur table, avec mouvements orbitaux, ou (ii) une exposition aux ondes ultrasonores (abrégé en ultrasons). Les principales caractéristiques de ces méthodes ont été présentées dans le chapitre 2 (tableau II.2) et sont rappelées ici :

Méthode	Solvant binaire	Activateur	Temps de contact
A	Heptane/Dichlorométhane	Agitation mécanique	24 h
B	Heptane/Dichlorométhane	Ultrasons	30 mn
C	Heptane/Acétone	Ultrasons	30 mn

Il nous semble utile de noter que :

1- Les méthodes A et B mettent en œuvre le même solvant (Heptane/DCM) et se distinguent par leurs procédés d'activation (Ultrasons vs Agitation mécanique), l'objectif étant de comparer l'efficacité des deux activateurs.

2- À l'inverse, les méthodes B et C mettent en œuvre le même procédé d'activation (Ultrasons), mais différents solvants (Heptane/DCM vs Heptane/Acétone). Le but, dans ce cas, est de comparer l'efficacité des deux solvants binaires.

3- Pour chacune des trois méthodes, trois extractions consécutives ont été effectuées sur chacun des trois lots de 15 granules de PE de référence dopés aux HAP, (soit $3 \times 3 = 9$ extractions pour chaque méthode), selon le protocole décrit au chapitre 2, § IV.3. Chaque extrait a été analysé séparément afin d'évaluer l'efficacité de chaque étape d'extraction.

II.3- Résultats

II.3.1- Observation commune aux trois méthodes : Efficacité cumulée des deux premières extractions égale à 100 %

Pour les trois méthodes considérées, aucun HAP n'a été détecté dans le troisième extrait. Les concentrations des HAP sont donc toutes nulles (ou en-dessous des limites de détection, donc considérées comme nulles).

Nous établissons ainsi que les HAP ont été extraits en totalité à l'issue de la deuxième extraction. Par conséquent, dans ce qui suit, nous ferons abstraction de la troisième extraction pour nous focaliser sur les deux premières.

II.3.2- Méthode A : Heptane/DCM avec agitation mécanique

L'histogramme de la figure III.4 suivante rapporte les concentrations des HAP dans les extraits 1 et 2, respectivement, obtenus par la méthode A (mélange équi-volumique heptane/DCM avec agitation mécanique)

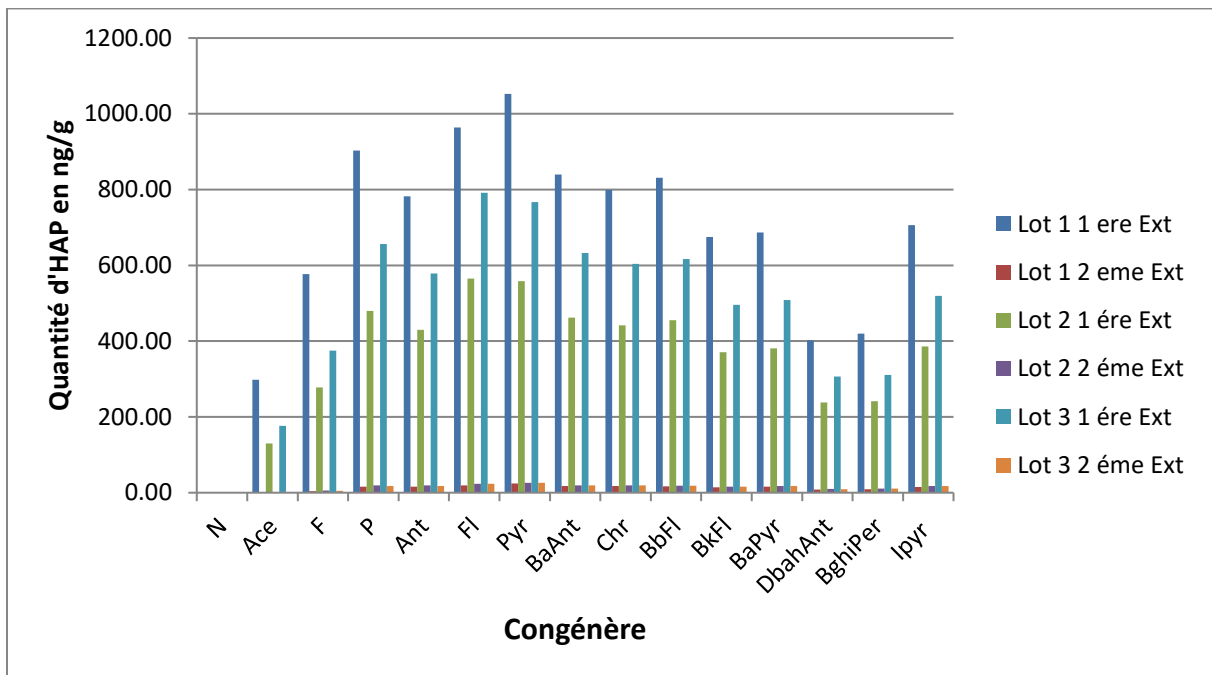


Figure III.4 : Concentrations des HAP extraits par la méthode A

Sur cet histogramme, on voit clairement que :

1- Quel que soit le congénère, la 1^{ère} extraction est très efficace. Selon le congénère, son rendement varie entre 95,5 et 99,8 % de la quantité totale qui s'est fixée sur le PE. Les quantités extraites dans la 2^{ème} extraction sont certes bien plus faibles, mais restent, dans le cas de certains congénères, non- négligeables.

Par cette méthode, il est donc nécessaire d'effectuer deux extractions successives pour assurer la récupération totale des HAP des futurs échantillons marins.

2- Pour un même congénère, les rendements d'extraction sont remarquablement proches, leurs différences ne représentant que quelques pourcents. Ainsi, pour l'acénaphène, les rendements de la première extraction sont 99,8 ; 98,7 et 99,2 %, pour les lots 1 ; 2 et 3, respectivement.

Avec un écart-type relatif de 0,55%, *ce résultat est un indicateur d'une excellente répétabilité de la méthode.*

3- À l'inverse, les concentrations cumulées d'un même HAP dans le PE diffèrent considérablement d'un lot à l'autre. En prenant encore l'exemple de l'acénaphène, les concentrations varient du simple au double. Elles sont de 298,4 ; 129,8 et 176,8 ng/g pour le premier, deuxième et troisième lot, respectivement. Cette inégalité de teneurs entre les différents lots est observée systématiquement pour tous les HAP.

Pourtant, il était attendu que ces lots présentent des concentrations proches car ils étaient considérés, à priori, comme étant quasi-identiques, puisqu'ils proviennent de la même bouteille (renfermant donc la même solution d'HAP, le même PE de référence et ayant subi exactement le même traitement). Ce résultat ne peut donc pas être expliqué par une différence de conditions opératoires, qu'elles soient intrinsèques (concentrations) ou extrinsèques (vitesse d'agitation et temps de contact).

Pour expliquer cette forte variabilité des teneurs, nous avançons l'hypothèse d'une quasi-irréversibilité de la sorption des HAP dans le PE, alliée à un comportement aléatoire.

En effet, on peut aisément imaginer qu'une fois capturées, les molécules d'HAP migreront en profondeur dans le PE, avec lequel ils ont une bonne affinité. Au sein de ce dernier, ils seraient "solidement" retenus et ne pourraient pas facilement réintégrer la phase aqueuse, du moins dans les conditions de l'expérience, en particulier dans le laps de temps alloué. Si l'on admet cette l'hypothèse, la fixation des HAP par le PE serait quasi-irréversible et n'obéirait pas aux lois sur les équilibres (qui auraient conduit à une distribution plus uniforme entre les grains de PE).

Par ailleurs, la sorption d'une molécule d'HAP serait soumise au seul hasard de sa rencontre avec un grain de PE et à une certaine probabilité de sa capture. La rencontre et la capture étant toutes les deux fortuites, elles seront donc irrégulières et imprédictibles. La fixation devrait plutôt obéir aux lois sur les phénomènes aléatoires qui prévoient, d'un grain de PE à un autre, une distribution non-uniforme des teneurs en HAP.

Nous résumerons notre hypothèse comme suit :

La grande diversité des teneurs en HAP des granulés du PE issus d'une même bouteille semble être due au caractère quasi-irréversible et aléatoire du phénomène de sorption.

Cette question, au demeurant intéressante, pourrait faire l'objet de travaux futurs (étude statistique sur un plus nombre d'échantillons).

4- En outre, on peut remarquer que pour l'acénaphène, le rapport des trois teneurs est de $(100/43,5/59,3)$ entre les lots 1, 2 et 3, respectivement. Cette hiérarchie, dans laquelle les teneurs sont les plus élevées dans le premier lot, suivi du troisième lot puis du deuxième lot, se manifeste de manière systématique pour les autres HAP, même si les rapports ne sont pas strictement identiques. Pour prendre deux autres exemples choisis au hasard, en l'occurrence le fluorène et le fluoranthène, les teneurs cumulées sont respectivement 576,6 ; 277,7 et 375,2, correspondant au rapport $(100/48,2/65,1)$ pour le premier et $(963,7 + 19,5 = 983,2)$ $(565,1 + 23,9 = 589)$ $(791,6 + 23,6 = 815,2)$, correspondant au rapport $(100/59,9/82,9)$ pour le second. Cette observation est de nature à supporter l'hypothèse précédente : des trois lots de PE considérés, **les granulés du premier lot sont entrés "en contact" avec le plus grand nombre de molécules de HAP, élevant leurs teneurs par rapport à tous les congénères au-dessus de celles des deux autres lots.** Les granulés du premier lot sont suivis par ceux du troisième et enfin du deuxième lot.

5- Si on compare les HAP entre eux, on constate qu'il y a, là-aussi, une forte disparité des teneurs, le pyrène étant le mieux fixé ($1052,9 + 24,3 = 1077,2$ ng/g, en deux concentrations consécutives, depuis le premier lot) et l'acénaphène le moins bien fixé (298,4 ng/g, dès la première extraction, depuis le même lot). Or, au départ, les concentrations des HAP étaient identiques pour tous le HAP (5 µg/L dans l'eau). Dans ce cas aussi, une explication exacte nécessiterait un support expérimental adéquat, des essais dédiés spécifiquement à la question. Nous nous limiterons donc à quelques hypothèses.

Ce résultat est attribuable, dans une certaine mesure, à la différence de distribution des congénères entre l'eau et le PE. Ainsi, il est attendu que le pyrène, qui a plus d'affinité pour PE que le phénanthrène ($\log K_{PE/Eau \text{ de mer}} : 5,57$ vs 4,44) intègre en plus grande quantité le PE que ce dernier. C'est précisément ce qui est observé (1053 ng/g vs 903 ng/g ; première extraction depuis le même lot) (Lee et al., 2013).

Le Benzo[*g,h,i*]perylene constitue un contre-exemple car, bien qu'il présente plus d'affinité pour le PE que le pyrène ($\log K_{PE/Eau \text{ de mer}} : 7,61$ vs 5,57), il intègre beaucoup moins bien cette phase (420 ng/g vs 1053 ng/g, première extraction depuis le même lot). Ceci montre que d'autres paramètres, inhérents aux HAP, tel que la taille de la molécule, la vitesse ou la facilité de migration au sein du PE, devraient fortement affecter la fixation des HAP dans le PE. La quantité fixée dépendra au final de la résultante de toutes ces influences.

6- Aucune trace de naphthalène n'a été détectée. L'absence du naphthalène de la collection des HAP recueillis est, en toute évidence, lié au fait que le naphthalène s'évapore en totalité durant la phase d'évaporation de l'acétonitrile, première étape du traitement de la solution étalon (avant addition de l'eau et du PE de référence). Cette défaillance dans la méthode d'extraction a été par la suite corrigée et le processus entièrement maîtrisé par simple ajout de DMF, préalablement à l'évaporation des extraits organiques.

II.3.2- Méthode B : Heptane/DCM avec Ultrasons

Pour la méthode B, nous avons appliqué le même solvant extractif que pour la méthode A, mais en association avec les ultrasons comme activateur, le temps de contact étant cette fois-ci limité à 30 min. Les résultats des deux premières extractions sont résumés dans la figure III.5 suivante.

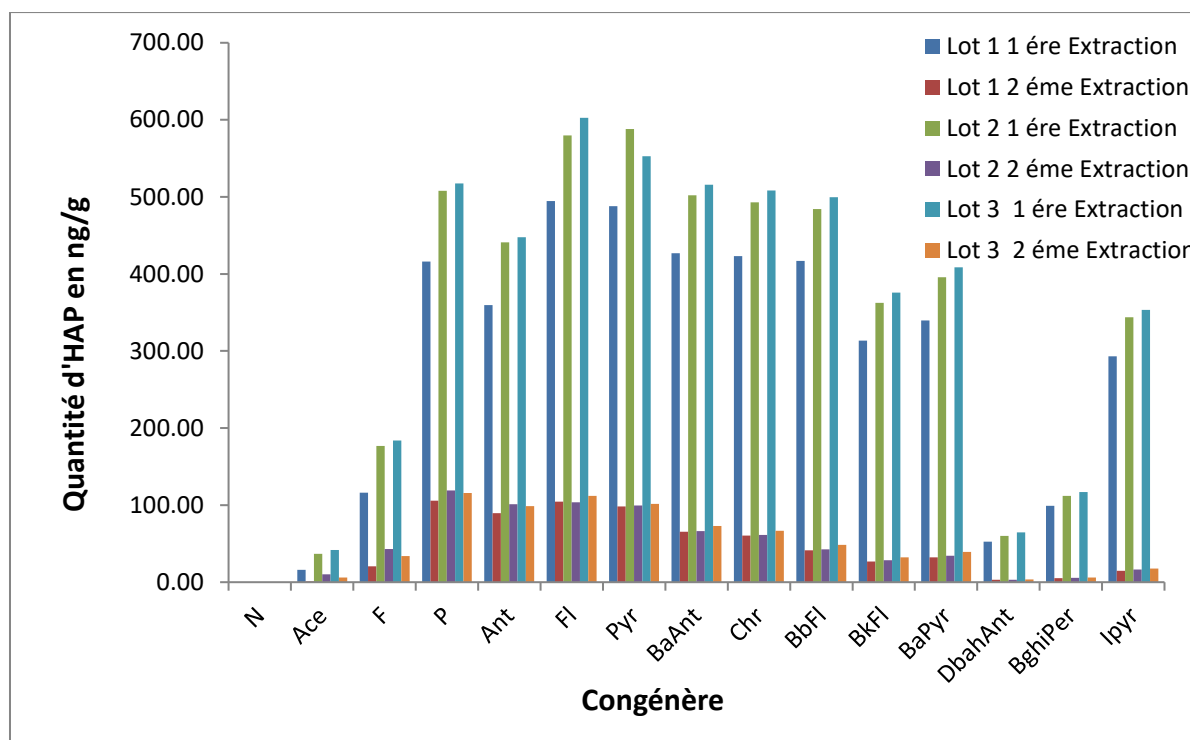


Figure III.5 : Concentrations des HAP dans le PE, extraits par la méthode B

On note principalement que :

1- Le rendement de la 1^{ère} extraction est élevée, s'établissant à 80 % pour le congénère le moins bien extrait (Fluoranthène, Fl) et à 95% pour le congénère le mieux extrait (l'Indeno(1,2,3-cd)Pyrene, Ipyr).

Cependant, *ces rendements sont, dans l'ensemble, largement inférieurs à ceux de A, avec une moyenne arithmétique de 88 % pour la méthode B contre 98 % pour la méthode A.*

2- Cet inconvénient est cependant surmonté par la récupération de la totalité des quantités résiduelles des HAP lors de la deuxième extraction, relevant l'efficacité de la méthode B au même niveau que celui de A.

3- La répétabilité est jugée excellente, avec des valeurs de première extraction quasi-identiques pour les trois lots, comme illustré par l'exemple de Ipyr, où le coefficient de variation est de seulement 0,1 % (95,3, 95,4 et 95,2 % du total).

4- L'absence de Naphtalène parmi les HAP détectés dans les trois lots confirme la présence d'une anomalie dans une étape primaire du processus, commune aux trois méthodes d'extraction testées.

II.3.3- Méthode C : Acétone/Heptane avec Ultrasons

La méthode C utilise le même procédé d'activation que la méthode B (ultrasons), mais un solvant binaire se distinguant par une polarité plus élevée (mélange équi-volumique d'acétone et d'heptane). Les résultats sont illustrés dans l'histogramme de la figure III.6 suivante :

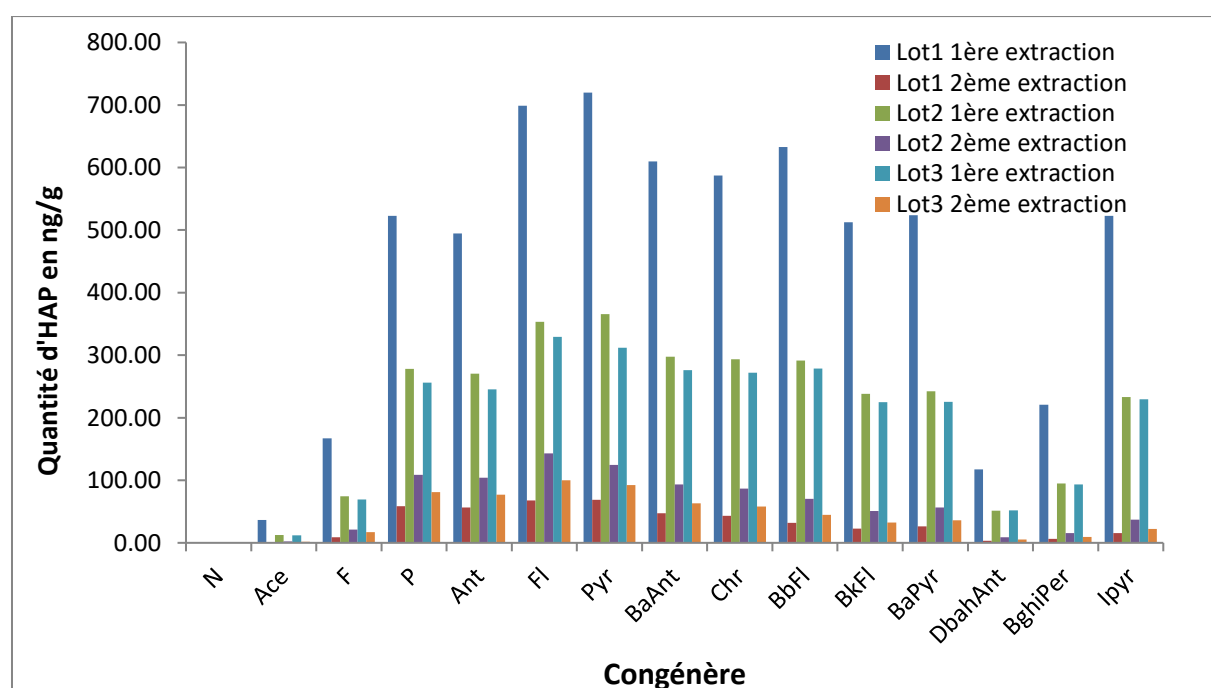


Figure III.6 : Concentrations des HAP extraits par la méthode C

On observe que la première extraction est efficace, mais moindre que celle de la méthode A et du même ordre que celle de la méthode B, récupérant entre 71,2 % et 98,8 % des HAP accumulés dans le PE. Comme pour les autres méthodes, la deuxième extraction permet de récupérer le résidu de la première extraction et élever l'efficacité à 100 %. On observe aussi une disparité semblable entre les lots d'une même bouteille, d'un côté, et les congénères issus d'un même lot, de l'autre côté, avec l'absence toujours aussi remarquable du Naphtalène.

II.3.4- Comparaison des méthodes d'extraction

L'histogramme de la figure III.7 suivante compare les quantités moyennes extraites par les trois méthodes.

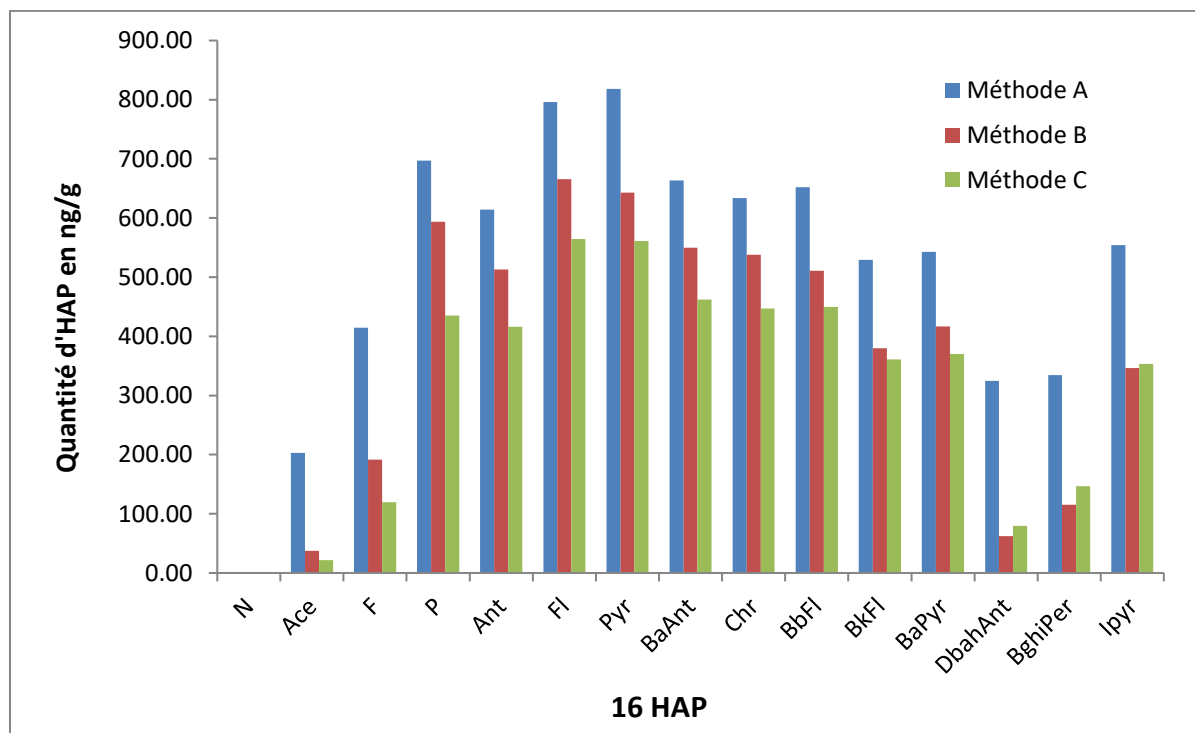


Figure III.7 : Comparaison des trois Méthodes d'Extraction

1- Il peut paraître insolite d'observer que l'efficacité cumulée des trois méthodes, en termes de pourcentage de récupération, soit la même (elle est maximale, dans la mesure où 100 % de tous les HAP captés par le PE sont extraits, et ce quelle que soit la méthode) et d'observer dans le même temps que les quantités extraites soient différentes, avec des écarts passant de quelques pourcents pour certains congénères à un facteur de 10 ($[Ace]_{\text{Méthode A}} \approx 10 \times [Ace]_{\text{Méthode C}}$). Cet apparent désaccord peut être expliqué simplement par une probable

inégalité entre les quantités d'HAP qui se fixent sur dans le PE d'une bouteille (consacrée à une méthode) à une autre bouteille (dédiée à une autre méthode). Cet écart devrait encore être davantage marqué que d'un lot à l'autre d'une même bouteille, notamment en raison de l'inévitable compétition avec l'adsorption sur les parois du verre. Cette dernière devrait dépendre, dans une mesure encore indéterminée, sur l'état physique des parois, en particulier sur la présence d'imperfections, de dimension micro- ou nano-scopique.

En résumé, nous pouvons affirmer que *la large différence de teneurs (cumulées au bout de deux extractions) ne réside pas dans la différence d'efficacité, elle se situe plutôt dans les quantités sorbées, un paramètre en apparence très aléatoire.*

2- Les méthodes B et C présentent l'avantage d'un temps d'activation (30 minutes) beaucoup plus court que le temps de contact (24 heures) accordé à la méthode A.

3- Malgré des efficacités comparables et l'avantage considérable que les méthodes B et C offrent, celui de temps d'activation plus courts, **les méthodes B et C ont été écartées au profit de la méthode A.** La raison est que l'irradiation aux ultrasons engendre un léger changement de coloration des granulés de PE (les granulés perdent un peu de leur blancheur pour devenir légèrement translucides). Ceci indique une certaine détérioration (ou un changement de phase) de PE mais, bien plus important, une possible dégradation sonochimique d'une partie des HAP. La sonolyse de polluants organiques, en particulier aux hautes fréquences, a en effet été rapportée dans maintes études.

II.4- Validation de la méthode d'extraction par agitation orbitale

Afin de valider la méthode d'extraction, nous avons mis en œuvre des expériences complémentaires afin de déterminer la répétabilité de cette méthode. Ainsi, plusieurs extractions de PCB ou de HAP ont été réalisées sur des échantillons de granulés de PE commerciaux non dopés (pour les PCB) et d'échantillons en PE contenant des quantités fixes de HAP.

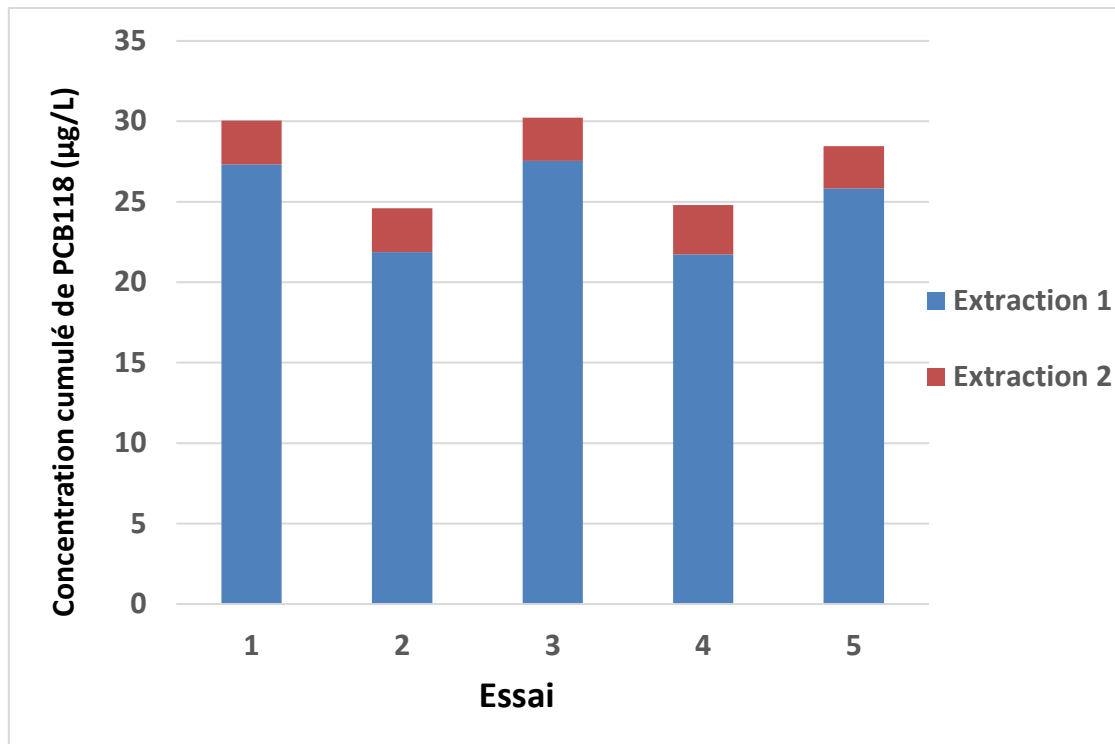


Figure III.8 : Concentration cumulée de PCB118 (en µg/L) déterminé par GC-MS dans les granulés de PE commerciaux après les étapes d'extraction

Sur la Figure III.8, sont présentées les concentrations de PCB118 mesurées dans les extraits après la première et la seconde extraction, la troisième extraction ne permettant pas d'extraire davantage de PCB. Les cinq expériences conduisent à des résultats similaires (valeur moyenne égale à 27,63 µg/L et écart-type égale à 2,76 µg/L) avec une première extraction très efficace et une seconde beaucoup moins. A partir de ces valeurs, il a été possible de calculer le coefficient de variation de la méthode d'extraction des PCB qui est égale à environ 10% (valeur réelle égale à 9,99%). Cette première série de résultats valident pleinement cette méthode pour l'extraction de PCB d'échantillons en PE.

Des expériences identiques ont été réalisées en triplicat sur un échantillon en PE contenant des quantités fixes de HAP. Les concentrations de plusieurs HAP ont été déterminées directement dans les extraits 1 et 2 réunis et elles sont présentées sur la figure III.9 suivante.

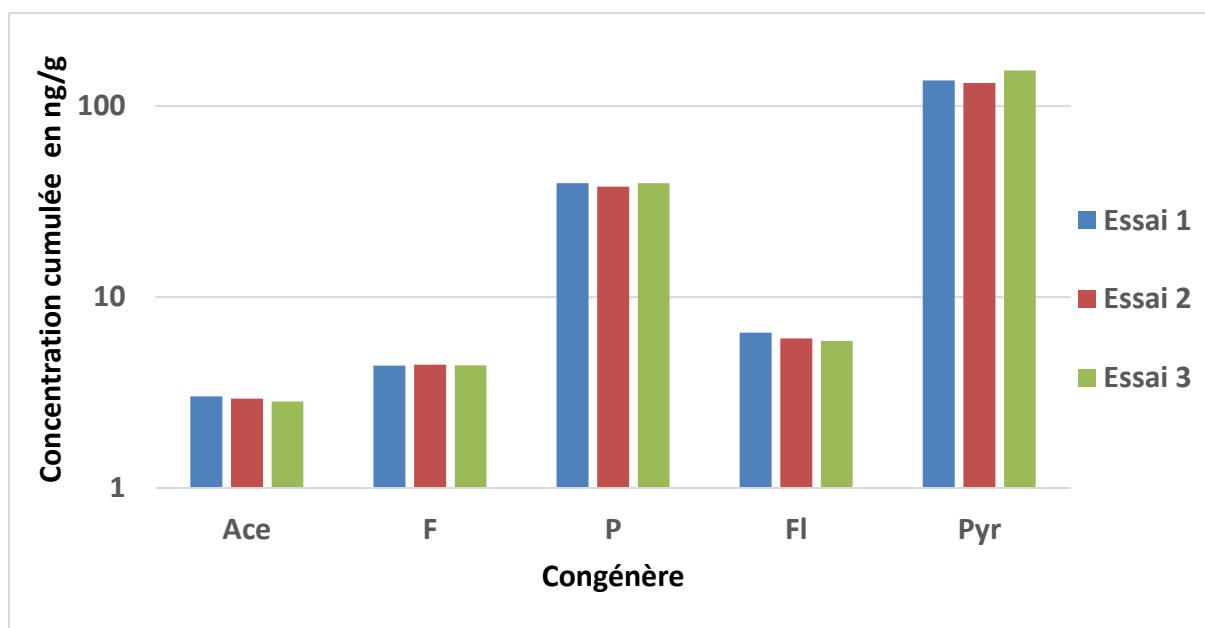


Figure III.9 : Concentration cumulée d'acénaphthylène (Ace), de fluorène (F), de phénanthrène (Phe), de fluoranthène (FI) et de pyrène (Pyr) dans l'échantillon en PE (en ng/g) déterminé par HPLC-Fluorescence après les deux étapes d'extraction

A partir de ces résultats des coefficients de variation ont été calculés pour l'ensemble des HAP détectés. Ces coefficients sont compris entre 0,59 et 8,09%, validant ainsi la répétabilité de la méthode d'extraction par solvant sous agitation orbitale.

Enfin, comme cela a été démontré par d'autres auteurs, nous avons considéré que la méthode d'extraction est quantitative car la troisième extraction était systématiquement exempte de toutes traces de HAP et PCB (Ogata et al., 2009 ; Choi et al, 2013).

II.5- Conclusion

L'extraction à l'aide du mélange (DCM/Heptane ; 5mL/5 mL) avec agitation mécanique sur table a été adoptée pour l'extraction des HAP et PCB des futurs échantillons marins de plastiques car elle présente l'avantage sur la méthode aux ultrasons de réaliser l'extraction quasi-totale de tous les HAP et PCB présents initialement dans le PE de référence dès les deux premières extractions, sans altération du PE et avec une bonne répétabilité.

III- ANALYSE DU CONTENU DES DEBRIS PLASTIQUES DES EAUX COTIERES DE CILACAP (INDONESIE, OCEAN INDIEN)

III.1- Sites de prélèvement, Structure et Distribution des débris plastiques

III.1.1- Échantillonnage de débris plastiques en mer

Des débris de plastique flottant à la surface de l'Océan Indien, le long de la côte de Cilacap (île de Java, Indonésie) ont été collectés au moyen d'un filet Manta. Cinq sites (MT1 à MT5) de la zone étudiée ont été sillonnées sur une distance de 1852 m chacun, par une petite embarcation. Le volume d'eau filtrée est estimé à 278 m³. La localisation spatiale des sites de prélèvements est indiquée au chapitre 2, dans le tableau II.1 et sur la figure II.2).

III.1.2- Caractérisation chimique et physique des débris plastiques

Aspect des débris plastiques. Deux images d'échantillons de microplastiques et macroplastiques indonésiens, typiques de ceux qui ont été étudiés au cours de ce travail, sont présentées sur la figure III.10 suivante. Ces échantillons ont des textures, dimensions et couleurs très variables, ce qui constitue une première indication sur la variété des plastiques et des sources de leur introduction dans l'environnement.



Figure III.10 : Images de débris plastiques indonésiens échantillonnés (taille réelle \approx 2-3 Taille sur image)
À gauche : colorés ; à droite : blanc

Distribution des débris plastiques recueillis, par masse et par nombre. Avant de trier les débris plastiques en fonction de leur nature chimique, nous avons tout d'abord exploité les résultats d'une façon plus générale, en essayant de faire ressortir les différences entre les sites de prélèvement.

Le tableau III.5 suivant regroupe le nombre et la masse des débris recueillis dans chacun des sites. On constate ainsi que MT-5 est le site qui comporte la plus grande masse de débris. Ceci est probablement dû à sa proximité des côtes, ces dernières étant caractérisées par diverses activités industrielles, notamment la raffinerie, la cimenterie et le port (Syakti et al., 2017), lesquelles constituent une source potentiellement importante de l'introduction en mer de divers contaminants.

Tableau III.5 : Nombre de débris, masse totale, masse moyenne et concentration des débris indonésiens recueillis par site

Site	Nombre de débris	Masse totale (mg)	Masse moyenne (mg/débris)	Concentration (mg/m ³)
MT-1	25	154,08	6,16	0,55
MT-2	35	109,26	3,12	0,39
MT-3	49	149,7	3,05	0,54
MT-4	28	226,49	8,08	0,81
MT-5	24	784,38	32,68	2,82

À l'inverse de MT5, les autres sites contiennent des débris, de masse plus faible et en nombre plus grand. Cette observation soutient l'hypothèse d'une contribution majeure des activités anthropiques dans la contamination car ces sites sont plus éloignés des côtes. En effet, l'éloignement progressif des côtes a pour effet une dispersion et une dilution tout aussi progressives des débris plastiques, auquel pourrait s'ajouter une fragmentation accrue, comme nous pouvons le constater dans le paragraphe suivant.

Distribution par taille. Par souci de simplification, nous avons scindé les débris des plastiques recueillis en deux catégories, en fonction de leur taille. La première est dite classe des microplastiques ($t < 5$ mm, selon la classification de la "National Oceanic and Atmospheric Administration" (NOAA) des États-Unis d'Amérique, où t représente la plus grande dimension du débris). La seconde regroupe les mésoplastiques (t compris entre 5 et 20 mm) et les macroplastiques (t compris entre 20 et 100 mm). Nous nous référerons à la première classe (microplastiques) par le terme MP et à la seconde (mésoplastiques) par le terme MMP. Les résultats sont représentés dans l'histogramme de la figure III.11

suivante, dans lequel les valeurs indiquées sur l'axe des ordonnées représentent des pourcentages en nombre.

Ces résultats montrent que les débris plastiques échantillonnés en Indonésie sont constitués à la fois de MP et de MMP dans des proportions qui varient avec le site d'échantillonnage. Ainsi, les MMP sont majoritaires dans les sites MT2 et MT5, alors que les MP le sont dans les sites MT1 et MT3. Le site MT4 se distingue par la parité entre les deux classes. Les moyennes, pondérées en nombre, et donc représentatives de toute la région étudiée, sont proches : MP = 53 % et MMP = 47%.

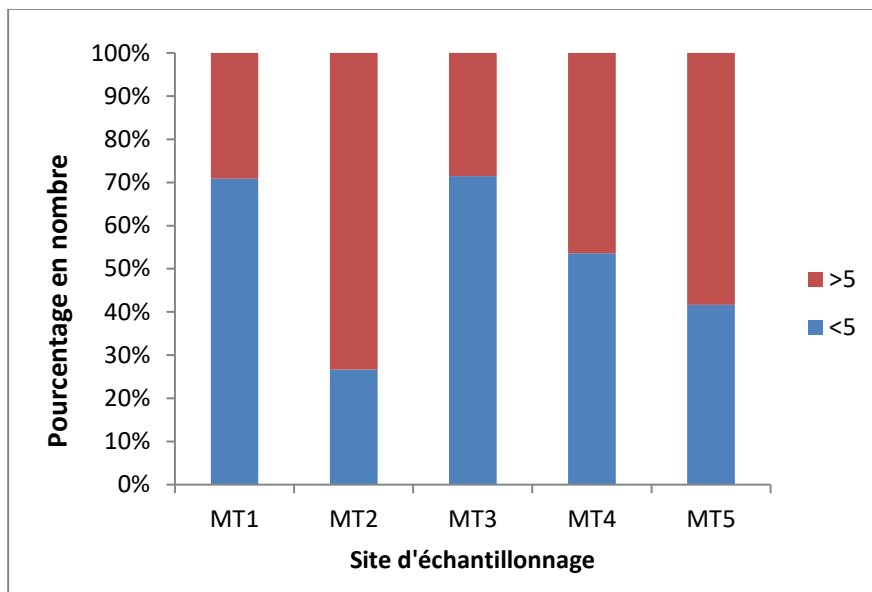


Figure III.11 : Répartition des tailles des débris (Pourcentage en nombre)

Afin de comparer le niveau de pollution par les débris plastiques de la côté Cilacap à ceux d'autres mers et océans, nous avons effectué un calcul estimatif de la concentration massique des débris plastiques. Ces résultats sont présentés sans le tableau III-1. Il apparaît que la concentration des débris plastiques est comprise entre 0,39 et 2,8 mg de plastique/m³ d'eau, avec une moyenne pondérée de 1,02 mg/m³, ce qui représente un niveau de pollution cinq fois supérieur à celui observé dans les eaux des côtes Nord de la mer Méditerranée, qui présente une concentration moyenne d'environ 0,2 mg/m³ (Pedrotti et al., 2014).

Détermination de la nature polymérique des microplastiques. Afin de déterminer la nature polymérique des débris plastiques, nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR, en mode ATR). Quelques exemples de spectres et l'interprétation de ces derniers sont donnés sur la figure III.12 suivante.

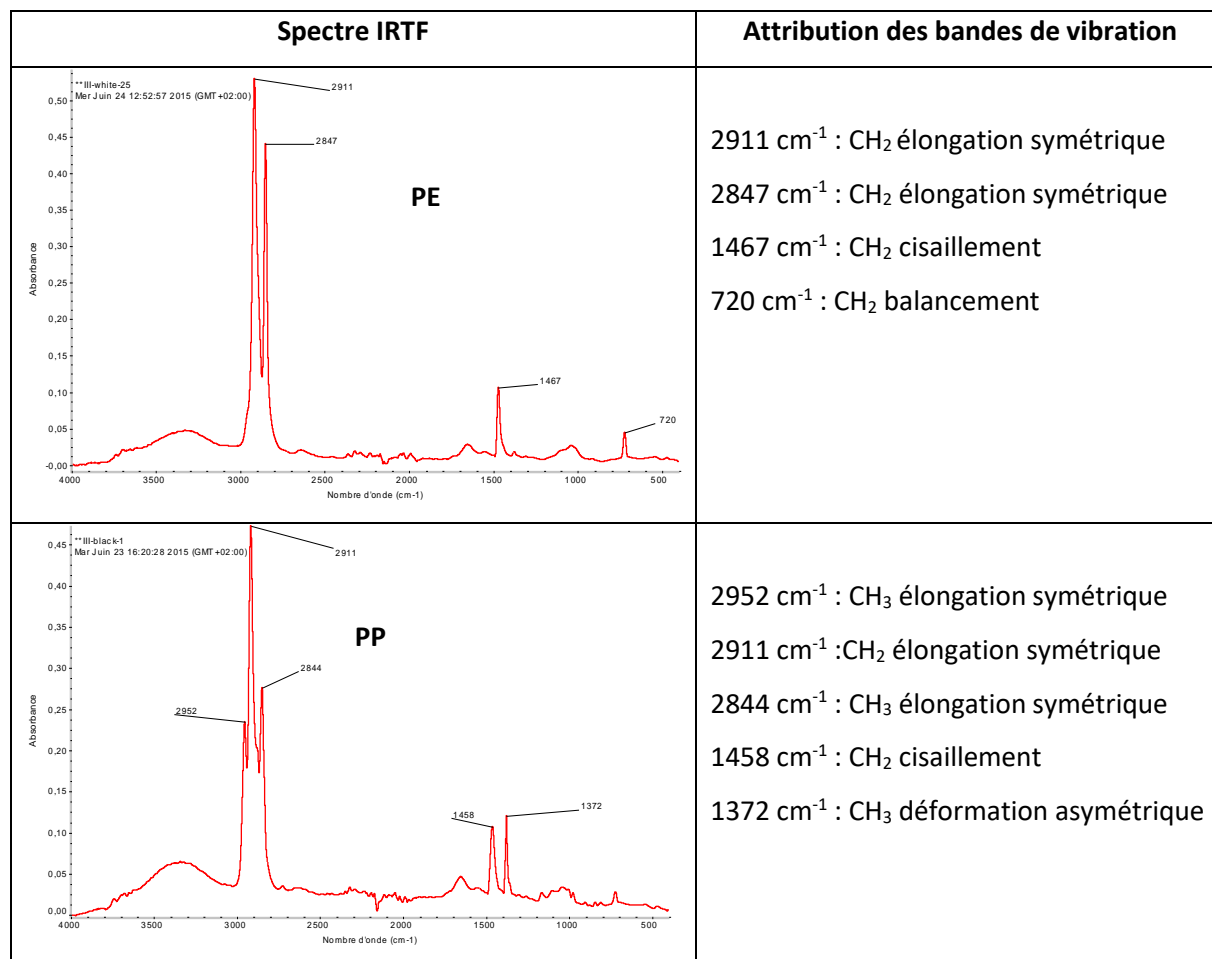


Figure III.12. Spectres IR des microplastiques et attribution des bandes de vibration : PP (bas) et de PE (haut)

Les résultats des analyses FTIR nous ont permis de déterminer la proportion de chaque classe de polymère en chaque point de prélèvement (figure III.13). Ainsi, nous avons observé que le polypropylène (PP) est largement majoritaire dans la région d'étude. Il est suivi du polyéthylène (PE), que l'on retrouve en fortes proportions. On note également une présence, mais plus rare, du polystyrène (PS) et divers autres polymères.

L'absence, de la surface de la mer, de certains types de polymères, pourtant courants, tel que le polychlorure de vinyle (PVC), a été notée, sans que cette absence n'étonne. En effet, il est attendu d'un matériau ayant une densité largement supérieure à celle de l'eau de mer de se

déposer au fond, la densité du PVC étant de 1,38. Le tableau III.6 ci-dessous présente les masses volumiques des polymères les plus connus

Tableau III.6 : masses volumiques des polymères

Type de polymère	Masse volumique (g/cm ³)
PE-LD	0,910 - 0,925
PE-HD	0,926 - 0,940
PP	0,85 - 0,945
PS	1,04 – 1,06
PET	1,34–1,39
PVC	1,38 – 1,41

Il faut néanmoins noter que même pour ces plastiques, il n'est pas exclu que les fragments les plus petits puissent rester en suspension dans les eaux plus ou moins profondes, et ceci grâce à l'agitation des eaux et/ou aux courants de convection. Il est également possible que les polymères les plus facilement enclins à la fragmentation sous la forme de débris nanoscopiques, par des processus biologiques, mécaniques et/ou physico-chimiques, passent à travers les mailles du filet Manta et ne soient pas collectés. Notons à ce sujet que la mesure de la pollution des mers et des océans par les nanoplastiques suscite un intérêt croissant (Ter Halle et al., 2017, Blair et al., 2017).

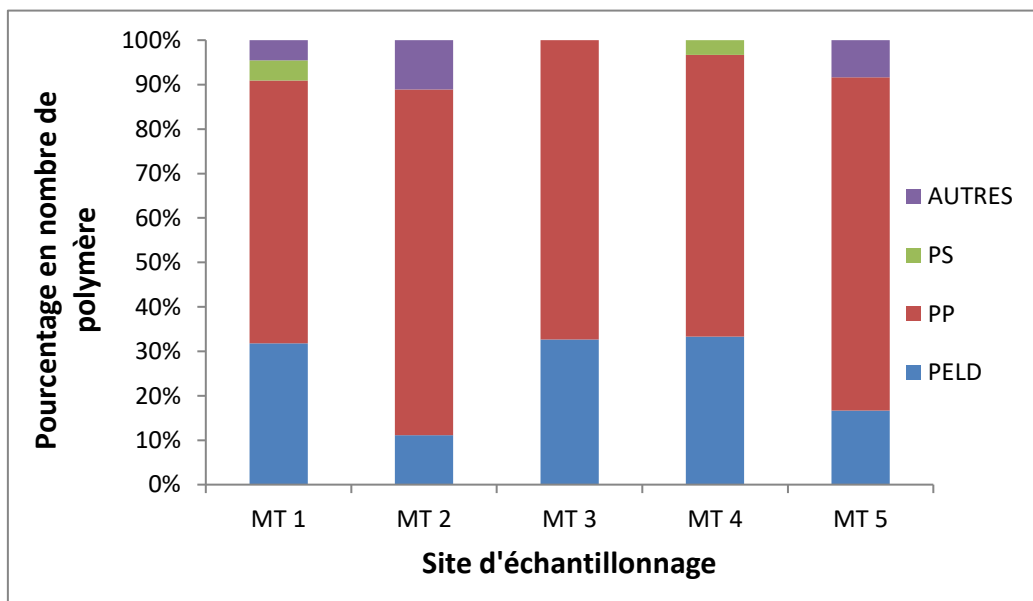


Figure III.13 : Distribution par type de polymères % en nombre

Évaluation de l'état de vieillissement des polymères. L'indice carbonyle (CI, Carbonyl Index) est un moyen simple d'évaluer l'âge ou l'état de vieillissement des polyoléfines, lequel se produit principalement par photo-oxydation. En effet, l'apparition de pics entre 1700-1800 cm^{-1} dans les spectres IR indique la présence de groupes fonctionnels oxydés et est donc exploitée pour déterminer l'état de conservation de la polyoléfine. Dans ce travail, CI a été calculée en utilisant l'équation suivante (Barbes et al., 2014),

$$CI_{PP} = \frac{A_{1775} \text{ (ou } A_{1715})}{A_{2870}} \quad CI_{PE} = \frac{A_{1710}}{A_{2924}}$$

Où $A_{(1775 \text{ cm}^{-1})}$ et $A_{(1715 \text{ cm}^{-1})}$ indiquent l'absorbance du groupe carbonyle (vibrations (C=O) dans PP et $A_{(2870 \text{ cm}^{-1})}$ celle du groupe méthylène (-CH₂-) (vibrations d'étirement symétrique). Pour CI de PE, $A_{(1710 \text{ cm}^{-1})}$ et $A_{(2924 \text{ cm}^{-1})}$ se réfèrent aux absorbances des vibrations d'élongation de (C = O) et de CH (dans le méthylène, seul groupement hydrocarboné présent), respectivement.

Des valeurs de CI d'environ 1 ou plus indiquent que le polymère a été considérablement transformé.

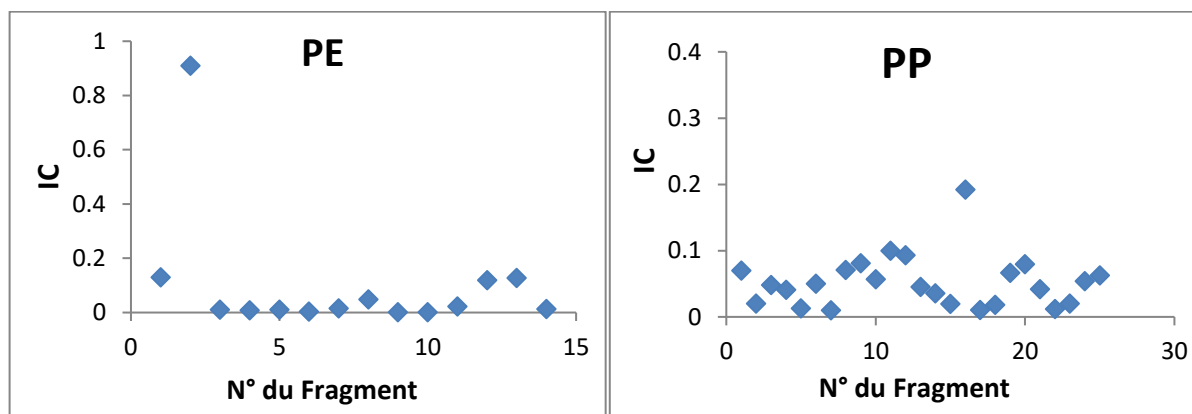


Figure III.14 : Indice carbonyle des échantillons de polyoléfines indonésiennes

À travers l'indice carbonyle, il apparaît que les échantillons d'Indonésie sont, dans leur quasi-totalité, faiblement dégradés. Nous en déduisons que le temps qu'ils ont passé dans l'océan n'est, relativement, pas très élevé. Ce résultat s'accorde bien avec deux observations visuelles : la plupart des débris ont préservé leurs colorations originelles (et donc leurs colorants) et leurs surfaces sont peu endommagées.

Notons enfin que parmi les 39 débris de PE et PP analysés, un seul possède un indice carbonyle proche de 1 (Rapport des absorbances à 1710 cm^{-1} et $2924\text{ cm}^{-1} = 0,91$; figure III.14, courbe PE), ce qui donne à penser que cet échantillon a subi une photo-oxydation plus avancée que celle des autres échantillons. Plusieurs raisons peuvent expliquer cette singularité, les plus probables étant un temps de résidence plus long et/ou un déficit originel (natif) d'antioxydant.

III.2- Conditions du dosage des HAP et PCB

Les plastiques recueillis dans chacun des cinq sites ont, dans un premier temps, été triés et classés en fonction de leur nature (type de polymère : PE, PP, PS, autres), d'abord, et de leurs couleurs, ensuite. Cependant, l'analyse des HAP et des PCB, que l'on souhaitait effectuer par type de polymère et par couleur, car elle aurait été plus édifiante, n'a pas été possible, en raison de la faible quantité de débris recueillis dans chaque classe.

Par conséquent, les débris de PE et PP provenant d'un même site ont été traités ensemble, sans distinction de nature ou de couleur, en appliquant la méthode préalablement validée pour l'extraction des POP [(Heptane/Dichlorométhane : $5\text{mL}/5\text{mL}$) $\times 2$; Agitation pendant 24H] et leur analyse (LC-Fluorimétrie pour les HAP et GC-MS pour les PCB). Il est utile de noter que l'analyse concerne uniquement les polyoléfines (PE et PP), les débris de PS ayant été écartés. Les concentrations, ainsi déterminées, représentent donc des valeurs moyennes par site.

III.3- Détermination des HAP

III.3.1- Teneurs individuelles, moyennes et totales des HAP

Les concentrations individuelles des HAP dans les débris de polyoléfines (PE/PP) recueillis dans l'Océan Indien, le long des côtes indonésiennes, sont présentées dans le tableau III.7. Le mode de calcul des concentrations totales et des concentrations moyennes est le suivant :

♦ La concentration totale des HAP dans chaque site ($\sum[HAP]$) est celle qui cumule les concentrations de tous les HAP dans un site donné. Elle est simplement égale à la somme des concentrations individuelles.

♦ Les concentrations moyennes des individus (colonne à l'extrême droite du tableau) ont été pondérées en masse. Elles ont donc été calculées par la relation suivante (illustrée par le naphtalène, N), qui tient compte des différences de masses des débris de chaque site :

$$[\bar{N}]_{PE+PP} = \frac{\text{masse totale de N dans (PE + PP) des 5 sites}}{\text{masse totale (PE + PP) dans les 5 sites}} = \frac{\sum_{MT1}^{MT5} [\text{masse N dans (PE + PP)}]}{\sum \text{masse (PE + PP)}}$$

$$[\bar{N}]_{PE+PP} = \frac{\sum_{MT1}^{MT5} \{ [N]_{MTi} \times \text{masse des débris de MTi} \times \text{Fraction(PE + PP) dans MTi} \}}{\sum [\text{masse des débris d'un site } i \times \text{Fraction de (PE + PP) dans le même site } i]}$$

♦ La Concentration Moyenne de *tous les HAP réunis* (dits "**HAP-totaux**" ; correspondant à la dernière ligne du tableau) est égale à la somme des concentrations moyennes individuelles de tous les congénères réunis. Elle est symbolisée par $\sum [\overline{HAP}]_{(PE+PP); Cilacap}$ et peut s'obtenir de deux manières :

- Soit en additionnant les concentrations moyennes individuelles obtenues dans les cinq sites ($[\bar{N}] + [\bar{Ace}] + [\bar{F}] + \dots$) :

- Soit à partir de la concentration des HAP-totaux dans chaque site (avant-dernière ligne du tableau), en appliquant le même principe de pondération que plus haut :

$$\sum [\overline{HAP}]_{(PE+PP); Cilacap} = \frac{\sum_{MT1}^{MT5} \{ [HAP]_{MT1} \times \text{masse des débris dans MT1} \times \text{Fraction(PE+PP) dans MT1} \}}{\sum \text{masse des débris dans un site} \times \text{Fraction de (PE+PP) dans le même site}} =$$

Tableau III.7 : Concentrations individuelles, totales et moyennes des HAP dans les débris de polyoléfinés (PE/PP) des eaux côtières de Cilacap

n.d : non-déecté

HAP	Concentration individuelle des HAP (ng/g)					
	MT1	MT2	MT3	MT4	MT5	Moyenne
Naphthalène	421	162	83,4	1,26×10 ³	72,6	315
Ace	nd	3,86	nd	nd	nd	0,26
F	43,6	3,75	2,23	23,2	4,07	11,2
P	45,4	32,3	10,6	147	27,4	47,6
Ant	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Fl	45,1	12,7	16,7	163	11,9	41,2
Pyr	62,6	11,2	17,6	148	10,9	40
BaAnt	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Chr	22,6	0,60	8,69	nd	nd	3,41
BbFl	nd	5,05	nd	nd	4,90	3,02
BkFl	20,7	4,64	3,31	17,9	2,48	7,21
BaPyr	52,8	12,5	9,25	50,2	3,86	17,9
DbahAnt	44,8	8,89	4,81	69,2	11,5	23,7
BghiPer	72,1	19,9	9,26	58,8	3,90	21,9
Ipyr	57,7	30,2	8,22	62,1	nd	19,4
ΣPAH	888	308	174	2×10³	153	552
$[HAP]_{PE+PP; Cilacap} = 552 \text{ ng/g}$						

III.3.2- Observations sur les concentrations des HAP dans les polyoléfinés de Cilacap

Des HAP ont été détectés dans les cinq échantillons, révélant la contamination systématique des polyoléfinés de la région de Cilacap par les HAP.

La concentration des HAP-totaux était de 154 ng/g dans MT5 (l'échantillon le moins chargé) et s'élève à $2,26 \times 10^3$ ng/g dans MT4 (l'échantillon le plus chargé). La moyenne pondérée en masse des cinq sites, représentative du degré de pollution de la baie de Cilacap par les HAP est de **552 ng/g**. Cette valeur est du même ordre de grandeur que les concentrations mesurées dans des débris de polyéthylène recueillis en mer, près des côtes japonaises (722 ng/g dans PE basse densité et 797 ng/g dans PE haute densité), et dans des eaux côtières urbaines (Rios et al., 2014, Hirai et al., 2011, Teuten et al., 2009). Ces fortes charges sont attribuées aux activités anthropiques de l'entourage (voir aussi le § III.3.2 suivant). Ceci est particulièrement vrai pour MT4 qui est proche du transport par bateau et de la pêche.

Pas moins de dix à treize HAP ont été identifiés et quantifiés dans chaque échantillon, dont neuf qui ont été systématiquement mis en évidence : naphtalène, acenaphtene, Fluorene, Phenanthrene, Anthracene, Fluoranthene, Pyrene, Benzo(a)Anthracene, Chrysene, Benzo(b)Fluoranthene, Benzo(k)Fluoranthene, Benzo(a)Pyrene, diBenzo(ah)Anthracene et Benzo(ghi)Perylene. Cependant, l'anthracène et le benzo(a)anthracène n'ont été détectés dans aucun échantillon. D'autre part, les concentrations individuelles des HAP ont montré une très grande disparité, passant de 0,6 ng/g pour la plus faible (chrysène dans MT2) à $1,26 \times 10^3$ ng/g pour la plus élevée (naphtalène dans MT4).

Il convient de noter que le naphtalène était le congénère le plus abondant, sa concentration moyenne (315 ng/g) comptant pour plus de la moitié de la concentration moyenne de tous les HAP (552 ng/g).

Les résultats du tableau précédent sont présentés sous forme d'histogramme (Figure III.15) pour permettre une comparaison visuelle commode des teneurs.

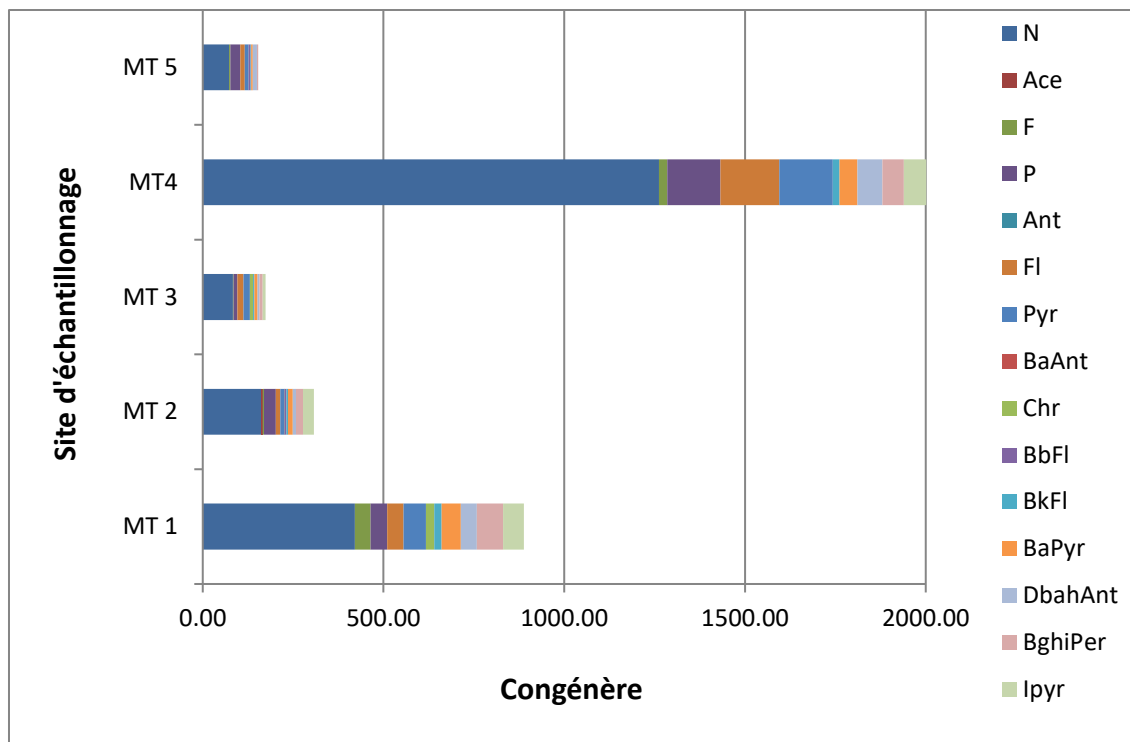


Figure III.15 : Concentrations individuelles des HAP dans les débris de polyoléfinés (PE/PP) des eaux côtières de Cilacap

III.3.3- Empreinte des HAP (Distribution entre HAP lourds et HAP légers)

Les HAP sont souvent subdivisés en deux classes : les HAP lourds (plus de quatre cycles aromatiques fusionnés, symbolisés par H-HAP) et les HAP légers (jusqu'à quatre cycles aromatiques condensés, symbolisés par L-HAP), H- et L- étant empruntés à l'anglais (Heavy et Light). Les H-HAP sont considérés, dans l'ensemble, comme étant plus stables et plus toxiques que les L-HAP. Le pourcentage des H-HAP est simplement égal au rapport de la concentration des H-HAP sur la concentration totale des HAP, multiplié par 100 : $\left(\% (H - HAP) = \frac{\sum [H-HAP]}{\sum [HAP]} \times 100 \right)$, celui des L-HAP étant égal au complément $[100 - \% (H - HAP)]$.

La figure III.16 suivante montre clairement que les L-HAP sont prédominants, leurs proportions massiques variant entre 57 % (MT1) et 72 % (MT4).

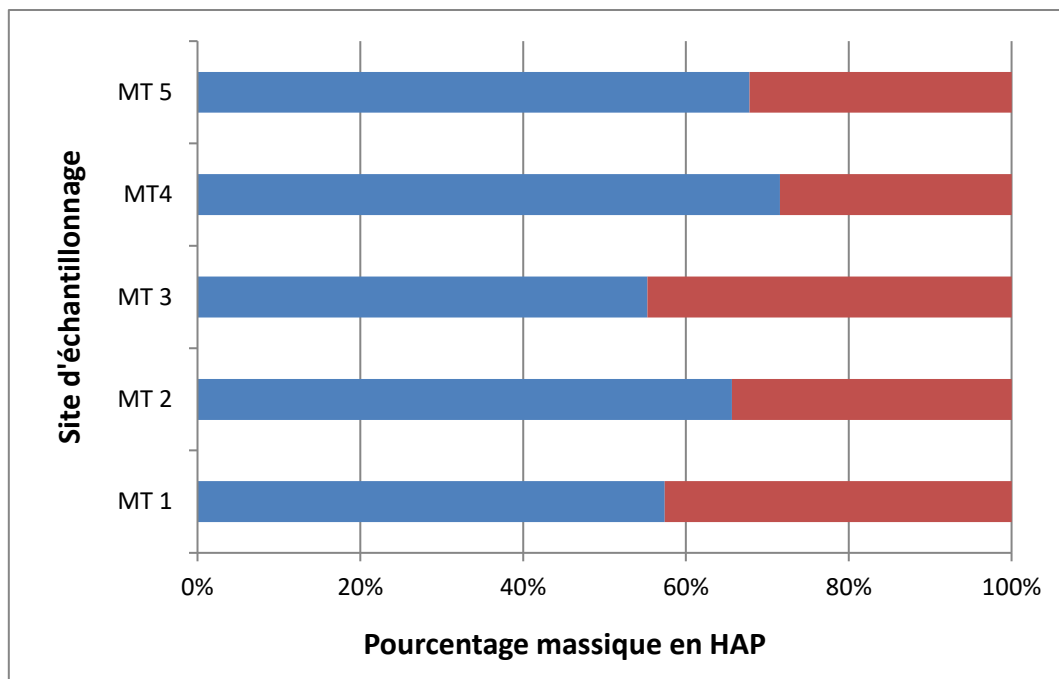


Figure III.16 : Distribution entre HAP lourds (en rouge) et HAP légers (en bleu) dans les polyoléfines des eaux côtières de Cilacap

Le rapport $\frac{\sum[L-HAP]}{\sum[H-HAP]}$ étant supérieur à l'unité, et ceci étant dans les 5 sites, cette distribution oriente vers une empreinte pétrogénique (HAP originaires du pétrole) dans toute la zone d'étude, en extrapolant la conclusion de Tobiszewski et al. aux débris plastiques (2012). On peut considérer qu'elle reflète, dans une large mesure, la composition des HAP de l'environnement proche et qu'elle caractérise une moyenne des apports de différentes sources. Celles-ci seraient donc majoritairement pétrolières, ce qui renforce l'hypothèse avancée au § précédent d'une attribution aux activités anthropiques proches. On pourrait citer, à titre d'exemple, le rejet direct d'essences, huiles et graisses, durant les opérations de vidange des réservoirs des embarcations (accompagné de fuites ou de débordements).

Il est à noter que la distribution des HAP dans les débris plastiques flottant en mer ne peut refléter de manière absolue la composition du milieu marin car elle peut être altérée par une sorption plus lente des H-HAP, comme rapporté par Rochman et al. (2013b), favorisant ainsi celle des L-HAP. Le faible temps de séjour de ces polymères dans l'eau, supporté par de très faibles valeurs de l'indice carbonyle ($CI_{moyen} \sim 0,08$, voir § III.1.2), pourrait être, à priori, interprété en faveur de cette hypothèse. Seulement, sur une échelle de temps qui se compte en mois, cet éventuel décalage par rapport à l'état d'équilibre ne peut être que très léger, voire insignifiant, et ne doit pas remettre en cause la conclusion d'une signature pétrogénique.

III.4- Détermination des PCB

III.4.1- Teneurs individuelles et totales des PCB

Les extraits des débris de polyoléfines (PE + PP) des eaux côtières de Cilacap, sur lesquels ont été effectués les analyses des HAP par LC-Fluorimétrie (résultats rapportés au § III.3 précédent), ont également servi à l'analyse des PCB par GC-MS. Sur les 209 congénères que compte la famille, notre recherche s'est focalisée sur 61 d'entre eux. Parmi ces derniers, 31 congénères ont été détectés en concentrations mesurables. Les résultats des analyses sont présentés dans le tableau III.8. Le mode de calcul des concentrations moyennes est identique à celui des HAP. En particulier, nous soulignons que les moyennes des concentrations ne sont pas arithmétiques, mais pondérées en masse.

III.4.2- Observations sur les concentrations des PCB dans les polyoléfines de Cilacap

Comme le montre le tableau III.8 ci-dessus, tous les échantillons de Cilacap, sans exception, contiennent des PCB. $1,27 \times 10^3$ ng/g de PCB ont été détectés dans le trait de manta le moins lourdement chargé (MT3), tandis que le plus lourdement chargé (MT1) en contenait 15 fois plus ($18,4 \times 10^3$ ng/g). La distribution des congénères de PCB dans les échantillons varie très fortement aussi bien en termes de nature de PCB qu'en termes de concentration.

Ainsi, il est possible de souligner que : (i) les concentrations individuelles des PCB se situaient entre 0,9 ng/g et $15,6 \times 10^3$ ng/g ;(ii) PCB101 ($3,08 \times 10^3$ ng/g) et PCB173 ($8,84 \times 10^3$ ng/g) étaient les plus abondants. Leurs concentrations moyennes dans les 5 échantillons comptaient pour environ 22 % et 63 %, respectivement, de la concentration moyenne globale ($14,0 \times 10^3$ ng/g) et (iii) les PCB 6, 18, 77 et 147 étaient les plus fréquemment détectés, étant présents dans 4 échantillons sur 5.

Tableau III.8 : Concentrations individuelles, totales et moyennes des PCB dans les débris de polyoléfines (PE/PP) des eaux côtières de Cilacap

PCB	Concentration individuelle des PCB (ng/g)					
	MT1	MT2	MT3	MT4	MT5	Moyenne
PCB1	-	-	42,0	208	2,18	40,6
PCB3	7,45	-	-	-	-	0,79
PCB4	-	-	-	1,87x10 ³	364	511
PCB6	10,6	-	55,2	261	214	168
PCB10	-	-	-	1,02x10 ³	-	171
PCB16	-	2,29	44,3	-	6,37	8,69
PCB18	-	48,6	0,94	72,3	74,9	56,4
PCB22	-	-	36,9	404	-	71,6
PCB25	-	-	58,5	-	-	6,67
PCB28+3	-	8,97	-	-	82,8	45,9
PCB29	1,61x10 ³	-	28,6	-	45,1	198
PCB44	-	1,83	-	-	-	0,12
PCB52	-	3,02x10 ³	-	-	-	201
PCB56	-	12,6	-	-	16,6	9,92
PCB66	-	16,0	-	37,4	-	7,30
PCB67	21,7	-	-	113	-	21,2
PCB74	-	2,79	-	167	-	28,1
PCB77	928	-	126	492	100	249
PCB82	256	-	-	-	-	27,0
PCB101	15,5x10 ³	131	508	2,59x10 ³	1,72x10 ³	3,08x10 ³
PCB104	256	-	-	-	-	27,1
PCB138	-	14,4	-	-	-	0,96
PCB146	2,13	-	-	-	-	0,22
PCB147	-	3,66	305	929	106	248
PCB149	-	-	19,3	-	-	2,20
PCB153	14,6	-	32,9	-	28,5	20,9
PCB173	42,2	56,9	-	1,57x10 ³	15,6x10 ³	8,84x10 ³
PCB177	19,7	-	-	-	-	2,08
PCB179	-	17,5	18,2	-	-	3,24
PCB180	-	38,6	-	-	-	2,57
∑PCB	18x10 ³	3,37x10 ³	1,27x10 ³	9,74x10 ³	18,4x10 ³	14,0x10 ³
Concentration moyenne Globale [\overline{PCB}]_{Cilacap} : 14,0x10³						

Finalement, nous avons noté qu'avec une concentration moyenne de **la totalité des PCB** (dits "**PCB-totaux**") de $14,0 \times 10^3$ ng/g, les débris de plastique des eaux côtières de Cilacap renfermaient une quantité de PCB environ cinq fois plus importante que les débris Gyre du Pacifique Nord de (2856 ng/g) et 32 fois plus que les débris collectés au Odaiba Japan (254 ng/g) (Rios *et al.*, 2014, Hirai *et al.* 2011).

III.4.3- Empreintes des PCB (Distribution entre fortement et faiblement chlorés)

Les PCB se distinguent les uns des autres par le nombre d'atomes Cl qu'ils portent (théoriquement, de 1 à 10) et, naturellement, par les positions relatives de ces derniers sur les cycles. On se réfère aux isomères qui portent le même nombre d'atomes Cl par le terme "homologues" (monochloro-biphényle, dichloro-biphényle...).

La figure III.17 montre la distribution des PCB détectés dans les débris de PE et PP des eaux côtières de Cilacap entre les différents homologues. Il apparaît clairement que les PCB penta-, hexa- et hepta- chlorés sont les plus abondants dans tous les sites, à l'exception de MT-2.

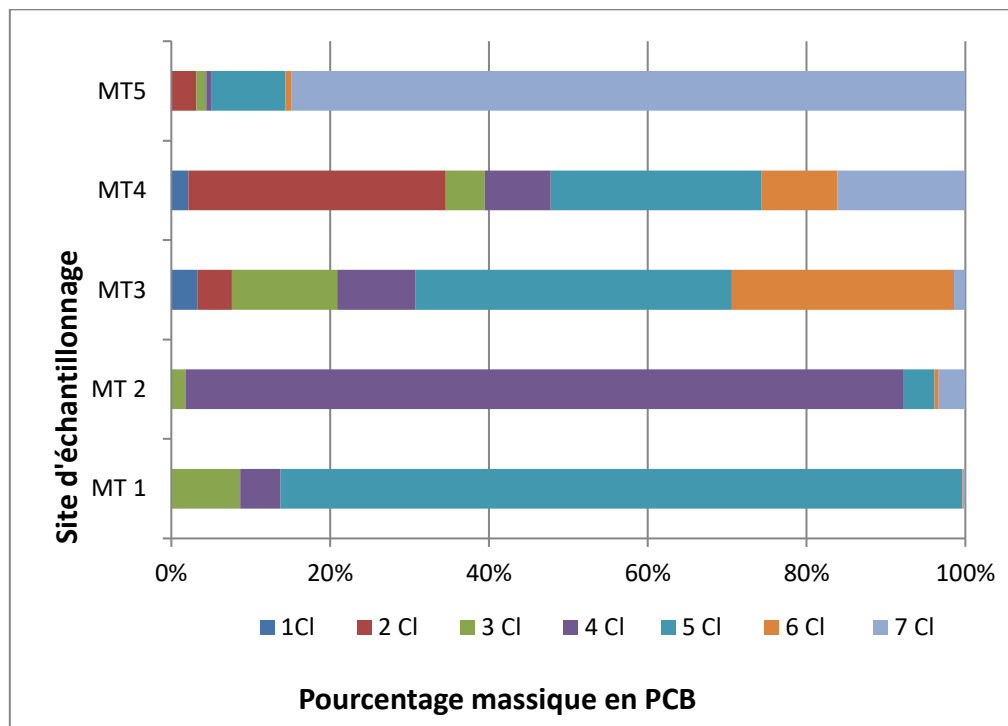


Figure III.17 : Distribution (exprimée en pourcentage en masse) d'homologues de PCB dans les débris côtiers de PE / PP des eaux côtières de Cilacap.

Parfois, on subdivise les PCB en deux classes (Rodriguez *et al.*, 2016) :

- La classe des PCB faiblement chlorés rassemble les homologues qui portent de 1 à 4 atomes Cl. Elle est dite LC-PCB (Low-Chlorinated PCB) et comporte les congénères PCB1 à PCB81.
- La classe des PCB fortement chlorés rassemble les homologues qui portent plus de 4 atomes Cl. Elle est dite HC-PCB (High-Chlorinated PCB) et comporte les congénères PCB82 à PCB209.

Ce classement peut fournir des indications utiles sur l'origine des PCB. Le nombre et les positions des atomes Cl a aussi une forte incidence sur le degré de toxicité des congénères.

La distribution entre LC- et HC- PCB a donc été considérée.

La présence prédominante des PCB fortement chlorés (HC-PCB) dans les débris plastiques indonésiens, avec des pourcentages de concentration allant de 52 % (MT4) à 95 % (MT5), s'accorde bien avec la constitution de "Arochlor 1254" et "Arochlor 1260", deux mélanges techniques de PCB qui ont été, dans le passé, longtemps et intensivement commercialisés par Monsanto (Frame *et al.*, 1996) .

IV- ANALYSE DU CONTENU DES DECHETS PLASTIQUES COLLECTES DANS LE GYRE DE L'OCEAN ATLANTIQUE NORD (GOAN)

IV.1- Localisation et caractéristiques des échantillons

Les déchets plastiques flottant à la surface des mers dérivent longtemps pour s'accumuler finalement dans des régions appelées gyres (ou vortex) océaniques. Ces derniers sont de gigantesques tourbillons d'eaux océaniques qui se créent sous l'effet des courants marins. En plus du Gyre de l'Océan Atlantique Nord (le site qui a fait l'objet de notre étude et que nous abrégons GOAN dans la suite du texte), il existe quatre autres gyres, situés, respectivement, dans l'Océan Atlantique Sud, l'Océan Pacifique Nord, l'Océan Pacifique Sud et l'Océan Indien (Figure III.18).

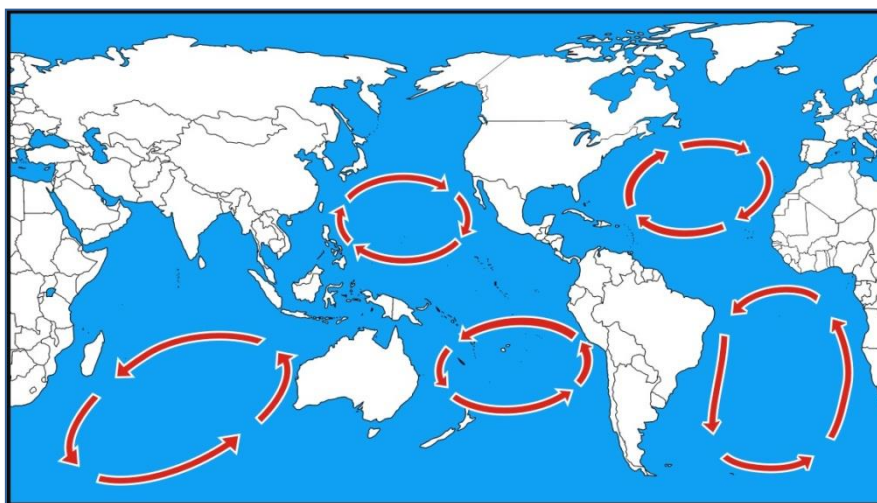


Figure III.18 : Les cinq gyres océaniques (Syakti, 2016)

Les gyres piègent donc les déchets plastiques, mettant fin à leurs parcours. Dès lors, ces derniers constituent d'énormes zones d'accumulation de déchets. L'immensité de leur taille leur a valu diverses dénominations telles que : "*7^{ème} continent*", "*8^{ème} continent*", "*soupe plastique*" ou "*vortex d'ordures*".

Douze objets flottant à la surface du GOAN, ont été "harponnés" à l'aide d'un mat télescopique par une équipe d'une organisation non gouvernementale : l'Association 7^{ème} Continent. Tous les échantillons recueillis sont des macroplastiques, principalement des contenants vides (bouteilles, flacons, bouchons, bidons, ...). Ces derniers ont été découpés en morceaux puis envoyés à différents laboratoires de recherche partenaires pour analyse. Certains objets avaient conservé leur intégrité (par exemple, la bouteille Nesquik était

entière), alors que d'autres étaient morcelés mais dont l'utilisation antérieure restait identifiable (donc, dans ce cas, seulement un fragment du contenant a été récupéré).

L'analyse par spectroscopie IRTF a révélé que neuf d'entre eux (dénommés NA1 à NA9) étaient des déchets plastiques en polyéthylène (PE) tandis que les trois autres (dénommés NA10 à NA12) étaient en polyéthylène téréphtalate (PET). Similairement, les déchets plastiques recueillis sont constitués majoritairement de polyéthylène (PE) –de 80 à 90%– et mineure de polypropylène (PP), polystyrène (PS) ou encore polychlorure de vinyle (PVC).

L'aspect physique des objets recueillis, leur nature polymérique, la masse du fragment et les coordonnées exactes du lieu de prélèvement sont rassemblés dans le tableau III.9 ci-après :

Tableau III.9 : Caractéristiques des objets plastiques collectés dans le GOAN

Identifiant	Aspect	Masse (g)	Polymère	IC	Lat(N)	Long(W)
NA-1	Morceau vert d'un fond de flacon de détergent	1	PE	0,4	26° 38' 12,70"	58° 22' 22,87"
NA-2	Flacon blanc	2,7	PE	0,1	26° 28' 46,78"	58° 30' 1,91"
NA-3	Morceau poubelle avec poisson dessous	3	PE	0,6	25° 21' 12,00"	59° 22' 37,28"
NA-4	Bouteille Nesquik	3,4	PE	0,7	26° 22' 58,91"	59° 12' 10,30"
NA-5	Bout de plastique accroché à la bouteille Nesquik	0,25	PE		26° 33' 30,95"	59° 00' 11,62"
NA-6	Flacon d'huile, carré, jaune	2	PE	1,4	27° 19' 5,52"	60° 30' 53,24"
NA-7	Bouteille transparente + bouchon bleu	0,25	PE	0,4		
NA-8	Bidon rose	3,9	PE	0,3	28° 00' 42,29"	61° 02' 42,62"
NA-9	Grand bidon blanc	3,3	PE	0,2	27° 59' 54,23"	61° 02' 25,98"
NA-10	Bouteille transparente avec bouchon jaune	1,2	PET		24° 30' 0,31"	58° 21' 9,75"
NA-11	Bouteille Coca	0,6	PET		26° 55' 85,96"	59° 00' 32,27"
NA-12	Bouteille transparente + bouchon bleu	0,6	PET		27° 31' 8,20"	60° 51' 4,79"

Il est à noter que les indices carbonyl (IC) des échantillons en PE, répertoriés dans le tableau III.xx ont été déterminés comme indiqué dans la partie expérimentale de ce rapport. Ces échantillons présentent des valeurs d'IC assez variables de 0,2 à 1,4. D'après les études décrites dans la littérature sur la photooxydation de PE, ces valeurs correspondraient à des niveaux d'oxydation avancées voire très avancées, avec de nombreuses coupures de chaînes et des pertes de propriétés mécaniques (Ojeda et al., 2011). Des valeurs de IC de l'ordre de 0,2 correspondent à des durées de vieillissements d'échantillons de PE additivés d'environ 161 jours en conditions naturelles (non immergés) et des valeurs de l'ordre 0,5-0,6 à plus de 280 jours (Ojeda et al., 2011).

Par ailleurs, compte-tenu du fait que l'indice carbonyle est relié à la présence de produit d'oxydation susceptible de migrer hors de la matrice polymérique lors de leur mise en contact avec l'eau (Malajati et al., 2011), les valeurs de IC mesurées sur ces échantillons sont probablement sous-estimées.

D'après ces données, il est censé de penser que les échantillons du GOAN ont subi des dégradations photochimiques comme cela a été confirmé par Ter Halle et al. (2017), ce qui valide leur long séjour (plus de 200 jours) dans l'environnement.

IV.2- Détermination des HAP

IV.2.1- Teneurs individuelles et totales des HAP : mode de calcul et résultats

Les concentrations individuelles des HAP dans chaque échantillon de plastique prélevé dans le GOAN sont présentées dans le tableau III.10 et la figure III.19. Notons que :

- ◆ La concentration des HAP-totaux dans chaque objet ($\sum[HAP]$) est égale à la somme des concentrations individuelles de HAP.
- ◆ La concentration moyenne (\bar{c}) d'un congénère (par exemple le naphthalène) dans les échantillons en PE (ou en PET) a été considérée comme étant égale à la somme des concentrations du naphthalène dans les échantillons de PE (ou de PET) divisé par le nombre de débris de PE (ou de PET), que ces derniers contiennent ou pas ce congénère, soit donc, $n = 9$ pour les échantillons en PE ($n = 3$ pour les échantillons en PET). À la différence des échantillons indonésiens, la moyenne est dans ce cas arithmétique, à cause de la taille macroscopique, en plus d'être inconnue, des objets.

♦ La concentration moyenne, dans les échantillons en PE (ou en PET), de tous les HAP réunis (HAP-totaux), est égale à la somme des concentrations moyennes individuelles et elle est aussi égale à la moyenne arithmétique des HAP-totaux dans les neuf objets en PE (ou dans les 3 objets en PET).

Finalement, il est entendu par "Concentration moyenne globale", $\Sigma[HAP]_{PE+PET;GOAN}$, la somme des concentrations des HAP-totaux dans les 12 échantillons (donc PE et PET confondus) divisé par 12.

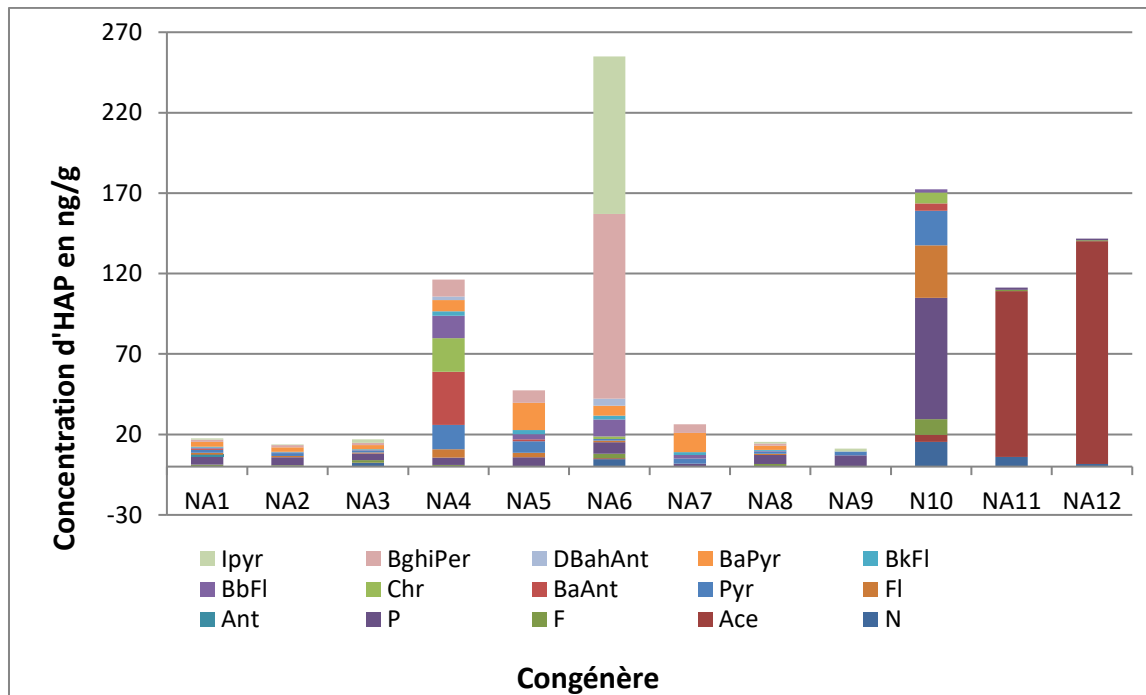


Figure III.19 : Concentrations individuelles des HAP dans les débris de polyoléfines (PE/PET) de GOAN

IV.2.2- Observations sur les concentrations des HAP dans le polyéthylène (PE) du GOAN

Les valeurs du tableau III.9 montre que tous les échantillons en PE recueillis dans le GOAN contiennent des HAP. Les concentrations des HAP totaux ($\Sigma[HAP]_{PE}$) varient de 11,2 (correspondant à NA9) à 255 ng/g (correspondant à NA6), avec une concentration moyenne de 57,7 ng/g. Ces niveaux de concentration sont comparables à ceux qui ont été relevés dans les débris de PE et PP collectés dans le gyre central de l'Océan Pacifique Nord (65 ng/g; Hirai et al., 2011).

De quatre à treize HAP ont été détectés dans ces échantillons, avec des concentrations individuelles comprises entre 0,2 et 114,7 ng/g. La présence de phénanthrène et de pyrène a

été constatée dans tous les échantillons tandis que IPyr et BghiPer ont été détectés dans les échantillons NA6 et NA8, respectivement.

Tableau III.10 : Concentrations individuelles (c) et moyennes (\bar{c}) des HAP (en ng/g) dans les débris de plastique du GOAN

HAP	CPE									\bar{c}	CPET			Concentration moyenne
	NA1	NA2	NA3	NA4	NA5	NA6	NA7	NA8	NA9		NA10	NA11	NA12	
N	-	-	2.19	-	-	4.73	-	-	-	0,77	15,45	5,98	1,70	7,71
Ace	0.33	0.21	0.32	-	-	0.44	-	0.25	0.2	0,19	4,30	103,13	138,46	81,96
F	0.89	0.63	1.57	1.09	-	2.84	-	1.41	-	0,94	9,78	0,67	0,61	3,69
P	4.87	5.02	4.12	4.61	5.9	7.15	1.86	5.53	6.8	5,10	75,48	1,48	0,92	25,96
Ant	1.37	-	-	-	-	-	-	-	-	0,15	-	-	-	0,00
Fl	1.17	0.76	0.54	5.17	2.62	0.93	-	0.78	-	1,33	32,61	-	-	10,87
Pyr	1.82	1.74	1.07	15.02	7.16	1.07	3.16	1.4	2.4	3,87	21,45	-	-	7,15
BaAnt	0.75	-	-	33.08	1.38	-	-	-	-	3,91	4,59	-	-	1,53
Chr	-	-	-	20.79	-	1,52	-	-	-	2,48	6,64	-	-	2,21
BbFl	0.63	0.49	0.49	14.0	3.15	10.67	2.17	0.52	-	3,57	1,96	-	-	0,65
BkFl	0.47	0.43	0.42	2.74	2.61	2.43	1.82	0.43	-	1,26	-	-	-	-
BaPyr	2.98	2.74	2.71	7.05	16.79	6.17	11.86	2.76	-	5,90	-	-	-	-
DBahAnt	-	-	-	2.11	-	4.34	-	-	-	0,72	-	-	-	-
BghiPer	1.4	1,27	1.26	10,61	7.82	114.69	5.45	1.28	-	15,98	-	-	-	-
Ipyr	0.86	0.48	2.19	-	-	98.04	-	0.94	1.8	11,59	-	-	-	-
Σ [HAP]	17.5	13.8	16.9	116.3	47.4	255.0	26.3	15.3	11.2	57,7	172,3	111,3	141,7	141,8
$[HAP]_{(PE+PET)} = 78,7 \text{ ng/g}$							$[HAP]_{PE} = 57,7 \text{ ng/g}$				$[HAP]_{PET} = 141,8 \text{ ng/g}$			

IV.2.3- Observations sur les concentrations des HAP dans les échantillons en PET du GOAN

1- Des HAP ont également été détectés dans les trois échantillons en PET. Les concentrations des HAP totaux dans ces débris étaient relativement homogènes. Elles s'élevaient à 111 ng/g dans NA-11 (correspondant à la concentration la plus faible) et à 172 ng/g dans NA-10 (concentration la plus élevée), avec une moyenne sur les trois échantillons de 142 ng/g.

Ce niveau de concentration est environ dix fois plus important que celui mesuré dans la PET de la baie de San Diego, 10 échantillons de diego harbor excursions dans la baie centrale et 10 autre échantillons de Shelter Island près de l'embouchure de la baie, ($[\overline{\text{HAP}}]_{\text{PET}} = 10 \text{ ng/g}$; Rochman et al., 2013b), lors d'expériences de longue durée de cinq périodes: 1, 3, 6, 9 et 12 mois. À la fin de la période de déploiement assignée de manière aléatoire, les échantillons ont été collectés et stockés à -20 ° C jusqu'à l'analyse.

Une différence de contamination très importante entre les deux PET des deux gyres est donc relevée. Cependant, il serait erroné d'affirmer que cette différence est représentative de la pollution des deux gyres. La différence peut simplement être due à la présence d'un biais, lié au faible nombre de d'échantillons analysés. Il nous parait assez évident que l'immensité des sites étudiés et la multiplication des paramètres d'influence capitale, le nombre "raisonnable" d'échantillons devrait compter, au minimum, plusieurs dizaines d'unités, plutôt que quelques unités.

Plus concrètement, les nombreux paramètres susceptibles d'impacter les teneurs des HAP dans les débris plastiques flottant à la surface des mers et des océans sont le temps de résidence des plastiques en mer, la taille des déchets et les HAP ciblés. Eu égard à l'état actuel des connaissances, très limitées, sur l'ampleur de leur influence, *il serait prématuré de conclure à une forte différence de "propreté"* (degré de contamination) entre les eaux océaniques des deux régions et encore moins à une divergence radicale entre les résultats des deux études.

À ce stade donc, la différence doit être considérée comme seulement ponctuelle, restreinte dans le temps et dans l'espace. De nombreuses autres études, de même qualité et de même envergure, doivent être menées pour rendre le résultat généralisable aux deux régions d'études. L'analyse physicochimique, des études de corrélation et un traitement statistique

d'un nombre très large d'échantillons, prélevés en différents endroits et à différents moments, sont donc nécessaires pour avancer des réponses fiables.

2- À propos des congénères, on a noté la présence systématique de N, Ace, F et P. En plus de ces quatre composés, NA10 renfermait Fl, Pyr, BaAnt, Chr et BbFl. Quant aux concentrations individuelles des HAP, elles s'étalaient sur un large intervalle, de 0,61 à 138,5 ng/g. La distribution est également très aléatoire, la concentration d'un congénère pouvant être relativement faible dans un échantillon et élevée dans un autre.

IV.2.4- Comparaison des concentrations des HAP-totaux dans PE et PET du GOAN

Le tableau III.9 fait également apparaître que la concentration moyenne des HAP-totaux dans les débris de PET (142 ng/g) du GOAN est approximativement 2,5 fois plus importante que celle qui a été observée dans PE (58 ng/g), alors même que les débris sont issus de la même région. Les paramètres évoqués au § précédent (temps de résidence des plastiques en mer, taille des déchets), auxquels on peut rajouter la différence d'affinité des HAP envers PE et PET, respectivement, peuvent de nouveau être suggérés pour expliquer la différence de distribution des HAP entre PE et PET du GOAN.

Par ailleurs, ce résultat aussi contraste avec celui de (Rochman et al., 2013b). Ces derniers rapportent que les fragments de PE immergés dans les eaux marines contiennent une concentration totale de 15 HAP, classés prioritaires par l'USEPA, 6 fois plus élevée que celle des fragments de PET provenant du même environnement. La divergence entre nos résultats et ceux de Rochman peut s'expliquer, dans ce cas-aussi, par les différences de temps de résidence des plastiques en mer, la taille des déchets, mais aussi par la nature des HAP ciblés.

IV.2.5- Comparaison des concentrations individuelles des HAP dans PE et PET

La Figure III.20 montre que les congénères sont inégalement répartis entre le polyéthylène et le polyéthylène téréphtalate du GOAN. Ainsi, les concentrations moyennes sont plus élevées dans PET que dans PE pour le naphthalène (7,7 vs 0,77), l'acénaphthène (82 vs 0,2), le fluorène (3,7 vs 0,94), le phénanthrène (26 vs 5,1), le fluoranthène (10,9 vs 1,33) et le pyrène (7,2 vs 3,9) ng/g. La tendance inverse est à souligner pour les autres HAP, mais à l'exception de BghiPer, IPyr et BaPyr, les écarts, dans ces cas, ne sont pas très élevés, allant de 0,15 (Ant) à 2,92 (BbFl) ng/g.

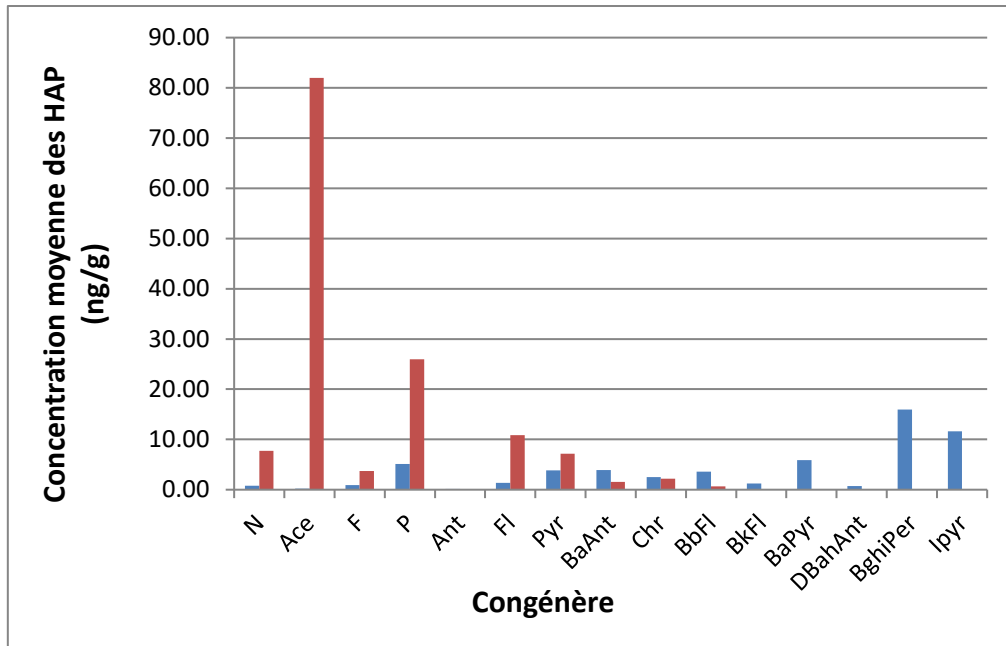


Figure III.20 : Concentration moyenne des HAP (ng/g) dans les débris de plastique du GOAN : PET (Rouge) et PE (Bleu)

Afin de montrer que les différences de concentrations en HAP dans les échantillons en PE et PET sont significatives, l'écart-type de la différence des concentrations individuelles entre PE et PET a été calculé par la relation ci-dessous :

$$s_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{15} (d_i - \bar{d})^2}{n - 1}}$$

Avec n est le nombre de congénères ($n = 15$), d_i est la différence de concentrations d'un congénère i entre PE et PET : $d_i = [HAP]_{PE} - [HAP]_{PET}$ et \bar{d} est la différence moyenne des concentrations entre PE et PET des quinze congénères considérés.

Cet écart-type est égale à 22,8 ng/g (pour une concentration moyenne de 78,7 ng/g) et il témoigne d'une forte disparité entre les concentrations mesurées dans les échantillons en PE et en PET. Ces différences sont attribuables, en partie, à la nature des polymères et en partie à des facteurs exogènes, principalement le temps de résidence, sans qu'il soit possible d'évaluer, avec ces seules données, les contributions relatives de l'un et de l'autre.

IV.2.6- Distribution entre HAP lourds et HAP légers

La figure III.21 illustre la distribution (% massique) entre HAP lourds (plus de quatre cycles aromatiques fusionnés) et HAP légers (jusqu'à quatre cycles aromatiques fusionnés) des débris plastiques du GOAN.

Ainsi, il apparaît que les échantillons de PE (N1 à N9) contiennent majoritairement des H-HAP [entre 37 % (NA9) et 95 % (NA4)] tandis que les débris PET (N10 à N12) sont principalement pollués par les L-PAH [de 81 % (NA10) à 100 % (NA11 et NA12)]. D'après le tableau III.9, on relève que BghiPer et Ipyr sont les plus grands contributeurs des H-HAP dans les débris de PE tandis que Ace et P sont les plus grands contributeurs des L-HAP dans les débris PET.

La différence de distribution des HAP entre PE et PET se rajoute donc au constat précédent, en l'occurrence une grande variabilité de teneurs et de compositions. Comme pour la précédente, cette question est développée plus loin, au § V.

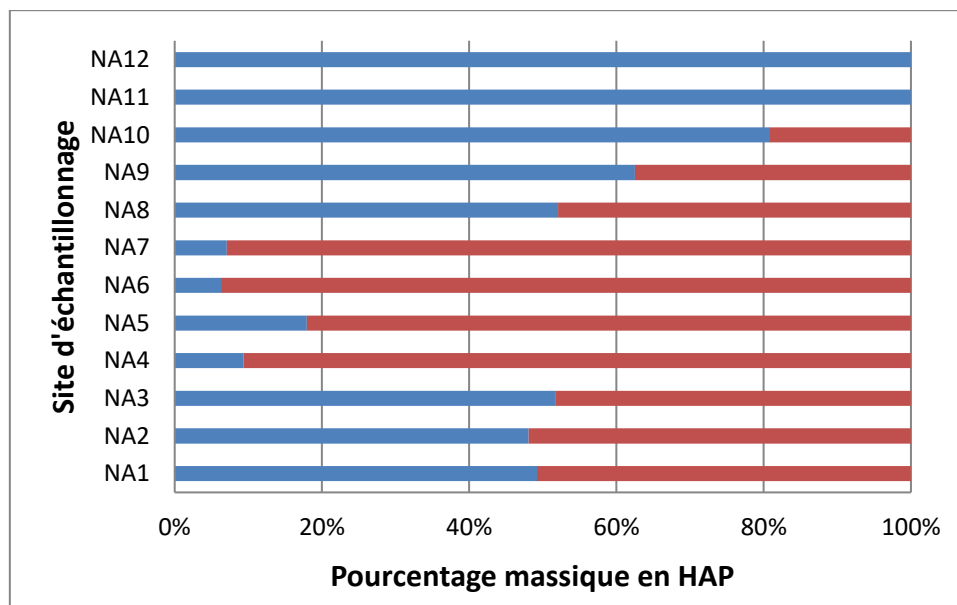


Figure III.21 : Distribution (Pourcentage massique) des HAP dans les déchets plastiques du GOAN : HAP légers (bleu), HAP lourds (rouge)

IV.3- Détermination des PCB

IV.3.1- Teneurs individuelles et totales des PCB

Dans les échantillons du gyre, comme dans les échantillons de la côte de Cilacap, la recherche s'est concentrée sur la détection de 61 PCB. Ainsi, la présence de 17 congénères a été mise en évidence dans ces échantillons.

Tableau III.11 : Concentration des PCB (en ng/g) dans les débris de plastique du GOAN

PCB	Concentration individuelle des PCB (ng/g)										
	PE							PET)			
	NA1	NA2	NA3	NA6	NA8	NA9	Moyenne	NA10	NA11	NA12	Moyenne
PCB1	-	-	-	-	-	14.9	1.66	-	-	-	-
PCB2	0.59	-	-	-	-	-	0.07	-	-	-	-
PCB22	-	-	-	-	-	8.5	0.94	-	1.38	-	0.46
PCB28	-	-	-	-	-	-	-	0.77	1.12	1.27	1.05
PCB28+31	-	-	-	-	-	-	-	0.54	0.94	1.08	0.85
PCB52	-	-	11.04	50.4	-	-	6.82	-	-	-	-
PCB87	-	-	-	-	-	12.9	1.34	1.44	2.42	-	1.29
PCB10	-	-	3.47	-	-	-	0.38	0.72	1.31	-	0.68
PCB18	-	-	-	-	-	-	-	-	0.13	-	0.04
PCB77	-	-	-	-	-	10.2	1.13	-	-	-	-
PCB174	-	4.68	-	-	-	-	0.52	-	-	-	-
PCB30	-	1.73	-	-	0.77	-	0.27	-	-	-	-
PCB105	-	-	1.24	1.43	-	7.9	1.17	-	-	-	-
PCB156	-	-	-	-	-	-	-	-	2.59	-	0.86
PCB204	-	-	-	-	-	-	-	-	15.07	-	5.02
PCB78	-	-	-	-	2.52	-	0.28	-	-	-	-
PCB19	-	-	-	-	-	4.3	0.47	-	-	-	-
$\Sigma[PCB]$	0.59	6.41	15.75	51.83	3.29	58.70	15.2	3.47	24,96	2.35	10.26
$[PCB]_{PE} = 15.2 \text{ ng/g}$							$[PCB]_{PET} = 10.3 \text{ ng/g}$				
$[PCB]_{(PE+PET)} = 14,0 \text{ ng/g}$											

La présence de PCB a été confirmée dans six des neuf échantillons de PE du gyre (c'est-à-dire les deux-tiers d'entre eux) et dans tous les échantillons de PET. Les trois échantillons de PE exempts de PCB (c'est-à-dire NA-4, NA-5 et NA-7) ne sont pas indiqués dans le tableau, mais ils ont été pris en compte dans le calcul des valeurs moyennes, en divisant la somme des concentrations de chaque PCB par le nombre total d'échantillons. Ainsi, les PCB présents en quantité mesurable sont indiqués dans le tableau III.10, ainsi que leur concentration moyenne par échantillon, par échantillons de même nature chimique ($[\overline{PCB}]_{PE}$ pour les échantillons en PE, $[\overline{PCB}]_{PET}$ pour les échantillons en PET) ou tous échantillons confondus ($[\overline{PCB}]_{(PE+PET)}$). Il est à noter que les PCB 28 et 31, malgré tous nos efforts, n'ont pu être séparés dans nos conditions expérimentales.

IV.3.2- Observations sur les concentrations des PCB dans les débris plastiques du GOAN

Dans les six échantillons en PE, 1 à 6 PCB ont été détectés, avec une moyenne de deux à trois congénères par échantillon. Présent dans trois échantillons, le PCB105 était le PCB le plus fréquemment détecté.

Les concentrations individuelles des PCB varient de 0,6 à 50 ng/g, tandis que les concentrations totales de PCB (ΣPCB) sont égales à 0,6 ng/g dans NA-1 (l'échantillon le moins pollué) et à 59 ng/g dans NA-9 (l'échantillon le plus pollué), avec une moyenne arithmétique située à 15,2 ng/g. Des concentrations similaires ont été déterminées dans des débris de polyoléfines collectés dans le gyre du centre-nord du Pacifique (Hirai et al., 2011), révélant une certaine uniformité de la teneur en PCB dans les polyoléfines dérivant dans les océans ouverts.

Des PCB ont également été détectés dans les débris de PET (NA10 à NA12) avec la présence systématique du PCB28 ou du PCB31. D'autres PCB ont été identifiés principalement dans NA11, à savoir PCB 10, 18, 22, 87, 156 et 204, ce qui distinguait clairement cet échantillon des deux autres. Dans les débris de PET, comme dans ceux de PE, les concentrations individuelles des PCB se situaient dans un intervalle très étroit allant de 0,59 à 50,8 ng/g, sauf pour deux valeurs, soient 0,13 à 15,07 ng/g, et les concentrations totales des PCB ($\Sigma[PCB]$) étaient du même ordre de grandeur (de 2,35 à 24,96, avec une moyenne de 10,3 ng/g) que dans les débris de PE.

IV.3.3- Distribution des PCB entre fortement et faiblement chlorés

La distribution des homologues des PCB des plastiques en provenance du GOAN est présentée sur la figure III.22. Tous les échantillons de PE contiennent très majoritairement, voire exclusivement, des LC-PCB [de 64 % dans NA9 à 100 % dans NA1, NA2 et NA8]. Plus précisément, ce sont les PCB tri- et tétra- chlorés qui dominent dans tous les échantillons, à l'exception de NA1 qui contient exclusivement des homologues monochlorés.

Pour les échantillons de PET, aucune tendance claire ne se dégage : dans NA10, il existe une parité quasi-parfaite entre les HC-PCB et les LC-PCB (53% vs 47%) ; dans NA11, les HC-PCB prédominent (84 %) ; alors que dans NA 12, seuls les LC-PCB sont présents (100 %).

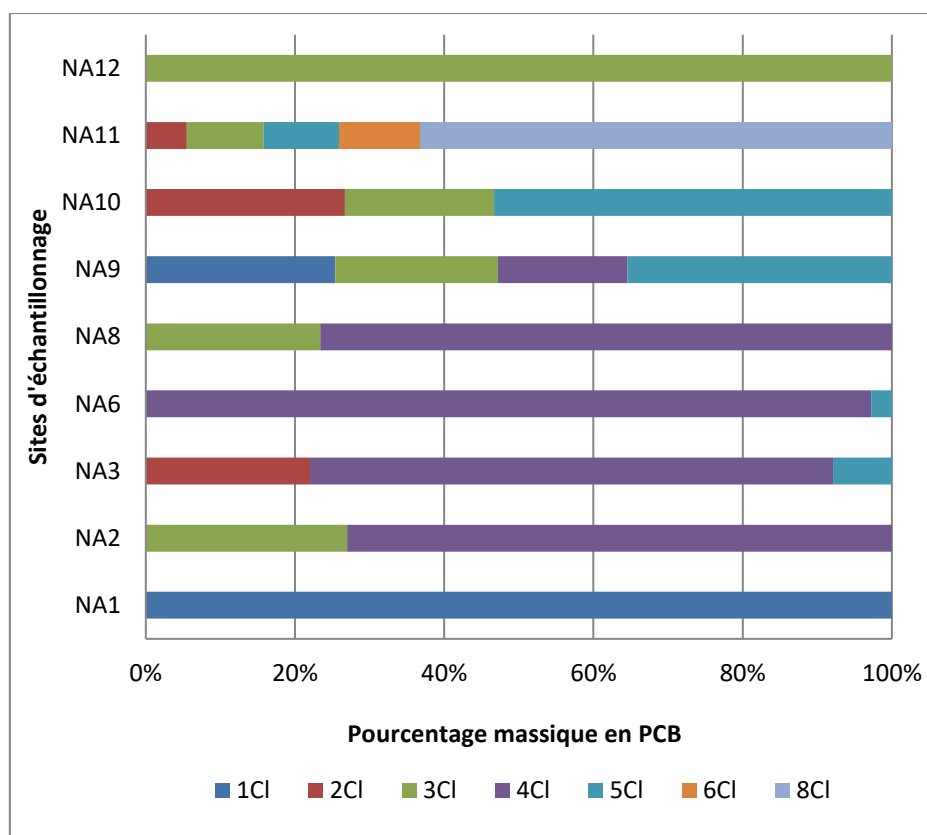


Figure III.22 : Distribution des homologues de PCB (en pourcentage massique) dans les débris du GOAN

V- ANALYSE DU CONTENU DES DECHETS PLASTIQUES COLLECTES EN MER MEDITERRANEE

V.1- Localisation et caractéristiques des échantillons de la Méditerranée

Les échantillons de déchets plastiques ont été collectés par l'Expédition Méditerranée en Danger (MED) lors de la campagne 2015 menée du 27 Juin au 21 Août, en zone franco-italienne de la mer liguro-Provençale en mer Méditerranée. Lors de cette expédition, 206 échantillons numérotés de 1 à 206 ont été prélevés et transmis pour l'étude et l'analyse, par le LCE, de micropolluants organiques (PCB et HAP) potentiellement présents.

A partir des coordonnées GPS des différents points de prélèvement, il a été possible de cartographier précisément les points de collecte des échantillons et de déterminer ainsi plusieurs zones d'étude. Il est ainsi apparu intéressant de sélectionner des échantillons d'une même zone géographique afin de comparer à la fois la teneur en micro polluants selon le type de polymère mais également selon la zone dans laquelle se trouve les échantillons (zones portuaires, côtières, au large etc). Quatre zones ont donc été établies (en rouge sur la Figure III.23) et seuls les échantillons en polyoléfines (PE et PP), caractérisés par spectroscopie IRTF, de masse supérieure à 0,1 g ont été retenus (masse minimale pour l'analyse de HAP et des PCB avec les méthodes d'extraction et d'analyse développées avec des limites de concentration connues).

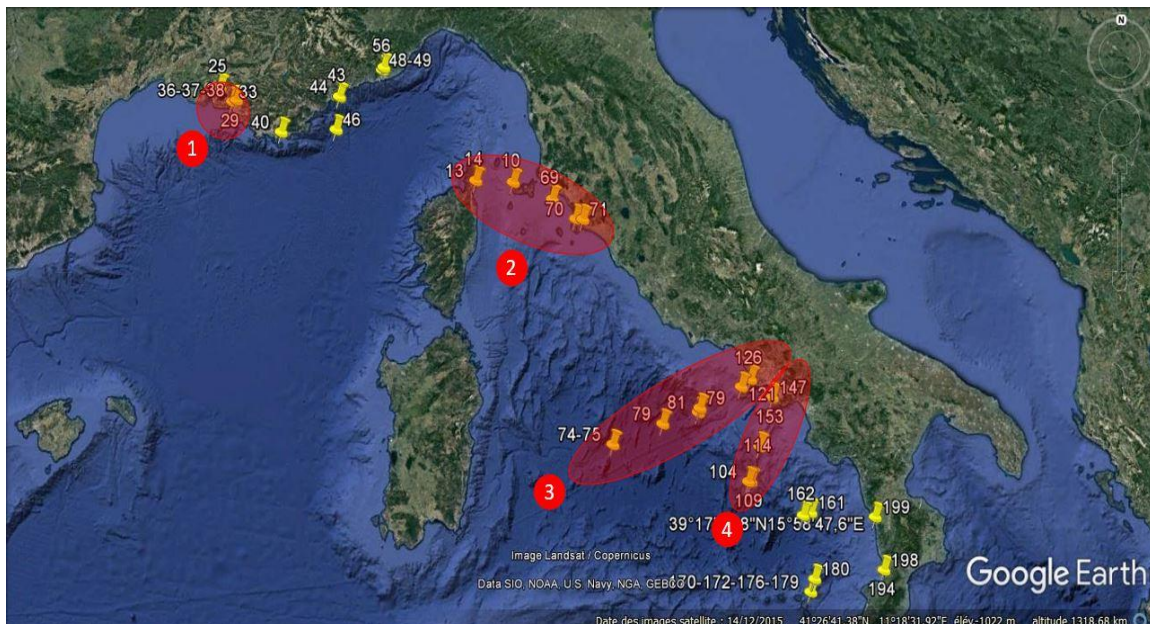


Figure III.23 : Zones et points de prélèvement des déchets plastiques en Mer Méditerranée

La zone 1 se situe à proximité du port de Marseille et jusqu'aux îles du Frioul, la zone 2 se situe dans l'archipel de la Toscane (entre la Corse du Nord (proximité du port de Bastia) et l'Italie (Ville d'Orbetello)), les zones 3 et 4 correspondent à des zones à proximité de la ville de Naples, de la côte vers la haute mer. Le tableau III.12 suivant rassemble les informations sur les échantillons sélectionnés dans les 4 zones définies.

Tableau III.12 : Caractéristiques des échantillons sélectionnés pour l'analyse de leur contenu chimique

Zone	Identifiant	Masse (mg)	Lat (N)	Long (E)	Type de polymère	Indice carbonyle
Zone 1	MM28	180,38	43°16'15,2"N	05°18'15"E	PE	0,035
	MM29	196,54	43°16'15,2"N	05°18'15"E	PE	0,071
	MM30	135,02	43°16'15,2"N	05°18'15"E	PE	0,018
	MM31	173,94	43°16'15,2"N	05°18'15"E	PE	0,079
	MM33	106,36	43°17'34,6"N	05°22'07,4"E	PE	0,258
	MM36	134,61	43°17'35,1"N	05°22'07,4"E	PE	0,019
	MM37	154,7	43°17'35,1"N	05°22'07,4"E	PE	0,402
	MM38	156,04	43°17'35,1"N	05°22'07,4"E	PE	0,094
Zone 2	MM10	438,68	42°43'24,9"N	09°47'19,7"E	PP	0,057
	MM13	294,26	42°41'45,6"N	09°27'05,4"E	PE	0,016
	MM14	185,02	42°41'45,6"N	09°27'05,4"E	PE	0,002
	MM69	492,55	42°33'32,4"N	10°42'31,4"E	PP	0,002
	MM70	133,41	42°21'58"N	11°05'58,7"E	PE	0,088
	MM71c	176,15	42°21'58"N	11°12'53"E	PE	0,099
Zone 3	MM74	244,64	40°00'42,6"N	11°50'47,9"E	PP	0,009
	MM75a	110,15	40°00'42,6"N	11°50'47,9"E	PP	0,025
	MM79	724,89	40°26'03,2"N	13°11'06,8"E	PE	0,069
	MM81	102,77	40°23'16,7"N	13°09'43,8"E	PP	0,006
	MM121	545,33	40°40'16,4"N	13°49'44,6"E	PP	0,029
	MM126	100,86	40°45'10,2"N	13°58'18"E	PP	0,076
Zone 4	MM104	83,36	39°40'01,5"N	13°58'40,2"E	PE	0,18
	MM109	97,84	39°40'05,9"N	14°00'54,6"E	PE	0,032
	MM114	277,22	40°02'32,6"N	14°08'29,3"E	PP	0,032
	MM147	98	40°33'59,7"N	14°19'14,6"E	PP	0,1

Le tableau III.12 fait apparaître des zones contenant des échantillons de déchets plastiques de nature chimique exclusive (PE pour la zone 1) et double (PE et PP pour les autres zones). Par ailleurs, les valeurs de l'indice carbonyle semblent indiquer que les degrés d'oxydation de l'ensemble des échantillons sont assez faibles avec 16 % d'échantillons dont l'IC est supérieur ou égal à 0,1 et 36% dont l'IC est compris entre 0,01 et 0,05. Des valeurs de IC inférieures à 0,1 correspondent à des durées de vieillissements d'échantillons de PE additivés d'environ 48 jours en conditions naturelles (non immergés) (Ojeda et al., 2011). Compte-tenu du lessivage potentiel des produits d'oxydation (Malajati et al., 2011), il est censé de penser que la majorité des échantillons ont un temps de séjour de quelques semaines (maximum de 7 semaines).

V.2- Détermination des HAP dans les échantillons de la Méditerranée

Nous avons fait le choix de présenter les résultats sur les concentrations de HAP dans les échantillons collectés en Mer Méditerranée par zone dans un premier temps, avant de comparer les résultats obtenus sur l'ensemble des échantillons.

V.2.1- Détermination de la teneur en HAP dans les échantillons de la zone 1

Les concentrations individuelles des HAP dans chaque échantillon de plastique prélevé dans la zone 1 sont présentées dans le tableau III.13.

Les valeurs du tableau III.13 montre que tous les échantillons recueillis dans la zone 1 contiennent des HAP. Les HAP détectés systématiquement sont F, P et Pyr, fréquemment Fl, Chr et Ipyr et rarement BaAnt, BbFl et BghiPer sont détectés rarement. Les concentrations individuelles moyennes des HAP sont comprises entre 3,5 et 19,9 ng/g, les moyennes étant

simplement arithmétiques : $\overline{[Congénère]} = \frac{\Sigma[Congénère]}{8}$.

Tableau III.13 : Concentrations individuelles, totales et moyennes (en ng/g) des HAP dans les débris MM en PE et PP de la zone 1

Echantillon									
PE									
HAP	MM28	MM29	MM30	MM31	MM33	MM36	MM37	MM38	Moyenne
N	-	-	-	-	-	-	-	-	0,00
Ace	-	-	-	-	-	-	-	-	0,00
F	2,21	2,89	3,82	2,49	13,1	9,69	13,6	7,35	6,13
P	12,4	13,3	15,8	11,8	81,6	39,9	50,4	23,7	27,7
Ant	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fl	7,93	8,53		7,19	56,1	14,87	11,7	18,4	13,9
Pyr	10,0	10,6	9,56	9,28	97,8	14,71	9,23	18,3	19,9
BaAnt	-	-	-	-	155	-	-	-	17,2
Chr	2,93	-	-	-	74,1	5,78	2,68	8,83	10,5
BbFl	-	-	-	-	74,4	-	-	-	8,27
BkFl	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BaPyr	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DbahAnt	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BghiPer	-	-	-	-	31,7	-	-	-	3,52
Ipyr	37,5	27,6	-	74,4	35,7	-	-	-	19,5
Σ [HAP]	73,0	62,9	29,2	105	619	84,9	87,6	76,6	126
$\overline{[HAP]} = 126\text{ng/g}$									

Les concentrations des HAP totaux ($\Sigma[HAP]$) varient de 29,2 à 619,5 ng/g avec une concentration moyenne de 126,5 ng/g. Néanmoins, il convient de noter que pour 6 sur 8 des échantillons, la concentration totale en HAP est inférieure à 100 ng/g. Il est à souligner que les échantillons collectés dans le port de Marseille contiennent des HAP quasi-identiques avec des niveaux de concentrations assez comparables.

V.2.2- Distribution entre HAP lourds et HAP légers dans les échantillons de la zone 1

La figure III.24 illustre la distribution (% massique) entre HAP lourds et légers dans les débris plastiques de la zone 1. Ainsi, il apparaît une grande disparité de distribution des HAP entre les échantillons : 3 d'entre eux contiennent en majorité des HAP légers et les cinq autres des HAP lourds d'une façon prépondérante.

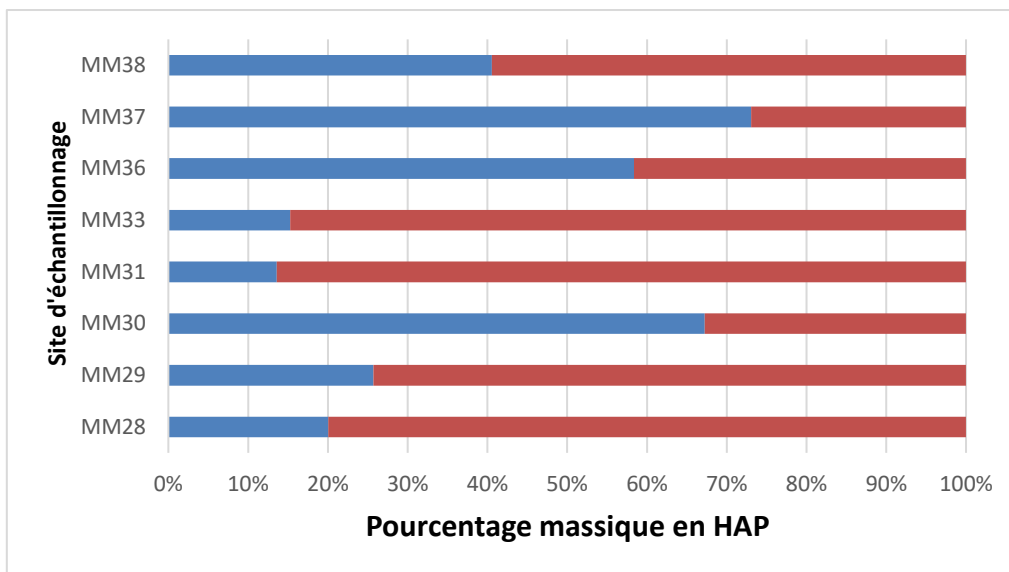


Figure III.24 : Distribution (Pourcentage massique) des HAP dans les déchets plastiques de la zone 1 : HAP légers (bleu), HAP lourds (rouge)

Les échantillons collectés à proximité de l'île du Frioul présentent quasiment tous une majorité de HAP lourds alors que ceux collectés dans le port de Marseille, une majorité de HAP légers. Cette différence peut s'expliquer par un temps de résidence dans l'eau de mer plus grand dans le cas des échantillons de l'île du Frioul ou encore d'une pollution d'origine différente.

V.2.3- Détermination de la teneur en HAP dans les échantillons de la zone 2

Les concentrations individuelles des HAP dans chaque échantillon de plastique prélevé dans la zone 2 sont présentées dans le tableau III.14.

Les valeurs du tableau III.13 montre à nouveau que tous les échantillons recueillis dans la zone 2 contiennent des HAP. Le HAP détecté systématiquement est P, ceux les plus fréquemment F, Fl, Pyr, BaAnt, lpyr et plus rarement N, Ant, Chr, BbFl, BkFl et BghiPer. Il est à noter que Ace, BaPyr et DBahAnt n'apparaissent dans aucun échantillon. Les concentrations individuelles moyennes des HAP sont compris entre 0,5 et 77,8 ng/g.

Les concentrations des HAP totaux ($\Sigma[HAP]$) varient de 10,86 à 2495,5 ng/g avec une concentration moyenne de 416,5 ng/g. Néanmoins, il convient de noter qu'un échantillon présente des niveaux de concentrations en HAP bien supérieur aux autres, l'échantillon MM10 collecté à proximité de l'île de Livourne, qui de plus se distingue des autres échantillons car en PP. Les échantillons MM13 et 14 ont des contenus chimiques assez

comparables avec néanmoins, plus de HAP et à plus fortes concentrations pour MM13. MM70 et MM71 sont de la même façon assez proche en termes de contenu en HAP.

Tableau III.14 : Concentrations individuelles, totales et moyennes (en ng/g) des HAP dans les débris MM en PE et PP de la zone 2.

HAP	Nature des échantillons						Moyenne
	PP		PE				
	MM10	MM69	MM13	MM14	MM70	MM71	
N	-	685	-	-	-	-	76,1
Ace	-	-	-	-	-	-	-
F	563	3,96	5,9	3,99	-	4,72	64,6
P	34,6	22,0	125	47,8	10,86	18,0	28,7
Ant	4,56	-	-	-	-	-	0,51
Fl	223	-	18,3	11,1	-	-	28,1
Pyr	560	2,85	51,8	34,2	-	-	72,1
BaAnt	23,5	-	97,9	79,0	-	-	22,3
Chr	12,3	1,29	-	-	-	-	1,51
BbFl	66,5	-	-	-	-	-	7,39
BkFl	18,9	-	-	-	-	-	2,10
BaPyr	-	-	-	-	-	-	-
DBahAnt	-	-	-	-	-	-	-
BghiPer	688	-	11,3	-	-	-	77,7
Ipyr	301	-	3,78	-	-	13,9	35,4
Σ[HAP]	2,49610³	715	314	176	10,9	36,7	416
	[HAP] = 416 ng/g'						

V.2.4- Distribution entre HAP lourds et HAP légers dans les échantillons de la zone 2

La figure III.25 illustre la distribution entre HAP lourds et légers dans les débris plastiques de la zone 2. De la même façon que pour la zone 1, il existe une grande disparité de distribution des HAP entre les échantillons : 3 échantillons contiennent une majorité de HAP légers et les autres une majorité de HAP lourds sans aucun lien particulier de localisation ou de nature de polymère sauf peut-être pour les échantillons MM13 et MM14.

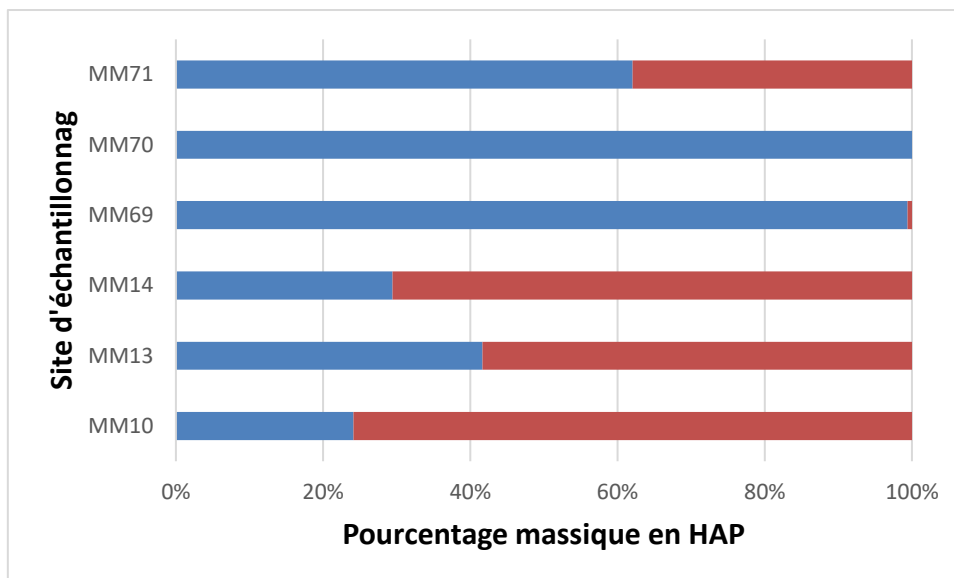


Figure III.25 : Distribution (Pourcentage massique) des HAP dans les déchets plastiques de la zone 2 : HAP légers (bleu), HAP lourds (rouge)

V.2.5- Détermination de la teneur en HAP dans les échantillons de la zone 3

Nous avons choisi de présenter les zones 3 et 4 séparément car les échantillons sélectionnés dans ces deux zones présentent des natures polymériques très différentes, la zone 3 est constituée d'une grande majorité d'échantillons en PP et la zone 4 d'un mélange d'échantillons en PE et PP.

Les valeurs du tableau III.15 montre que 4 échantillons sur les 6 recueillis dans la zone 3 contiennent des HAP. Le HAP détecté systématiquement est F et P et plus fréquemment N et , Fl, Pyr, BaAnt, Chr. Il est à noter que certains HAP n'ont jamais été détectés Ant, BbFl, BkFl, BaPyr, DBahAnt, BghiPer et Ipyr. Les concentrations individuelles moyennes des HAP sont compris entre environ 3,6 et 100,1 ng/g.

Les concentrations des HAP totaux ($\sum[HAP]$) varient de 0 à 1457,3 ng/g avec une concentration moyenne de 178,3 ng/g. Néanmoins, il convient de noter que le seul échantillon en PE présente des niveaux de concentrations en HAP bien inférieurs aux autres échantillons en PP. La localisation géographique des points de collecte montre que les concentrations en HAP diminue lorsque l'on s'éloigne des côtes italiennes, jusqu'à atteindre des valeurs de concentrations nulles pour les échantillons les plus éloignés MM74 et 75a.

Tableau III.15 : Concentrations individuelles, totales et moyennes (en ng/g) des HAP dans les débris MM en PE et PP de la zone 3.

HAP	Echantillon						Moyenne
	PP					PE	
	MM74	MM75a	MM81	MM121	MM126	MM79	
N	-	-	-	11,3	96,0	-	11,9
Ace	-	-	-	-	36,2	-	4,03
F	-	-	4,04	7,19	213	1,05	25,1
P	-	-	15,8	43,9	836	5,16	100
Ant	-	-	-	-	-	-	0,00
Fl	-	-	-	9,86	112	-	13,5
Pyr	-	-	-	13,3	98,0	1,69	12,5
BaAnt	-	-	-	23,6	45,1	-	7,63
Chr	-	-	-	10,9	21,1	-	3,56
BbFl	-	-	-	-	-	-	0,00
BkFl	-	-	-	-	-	-	0,00
BaPyr	-	-	-	-	-	-	0,00
DBahAnt	-	-	-	-	-	-	0,00
BghiPer	-	-	-	-	-	-	0,00
Ipyr	-	-	-	-	-	-	0,00
Σ [HAP]	0	0	19,9	120	1,46 $\times 10^3$	7,9	178
$[\overline{HAP}] = 178 \text{ ng/g}$							

V.2.6- Distribution entre HAP lourds et HAP légers dans les échantillons de la zone 3

D'après la figure III.26, les échantillons de la zone 3 contiennent majoritairement des HAP légers voire exclusivement pour l'échantillon MM81. Pour les échantillons en PP, on constate que la proportion de HAP lourds augmente puis diminue lorsque l'on s'éloigne des côtes italiennes, jusqu'à ne plus être détecté dans l'échantillon le plus éloigné MM81.

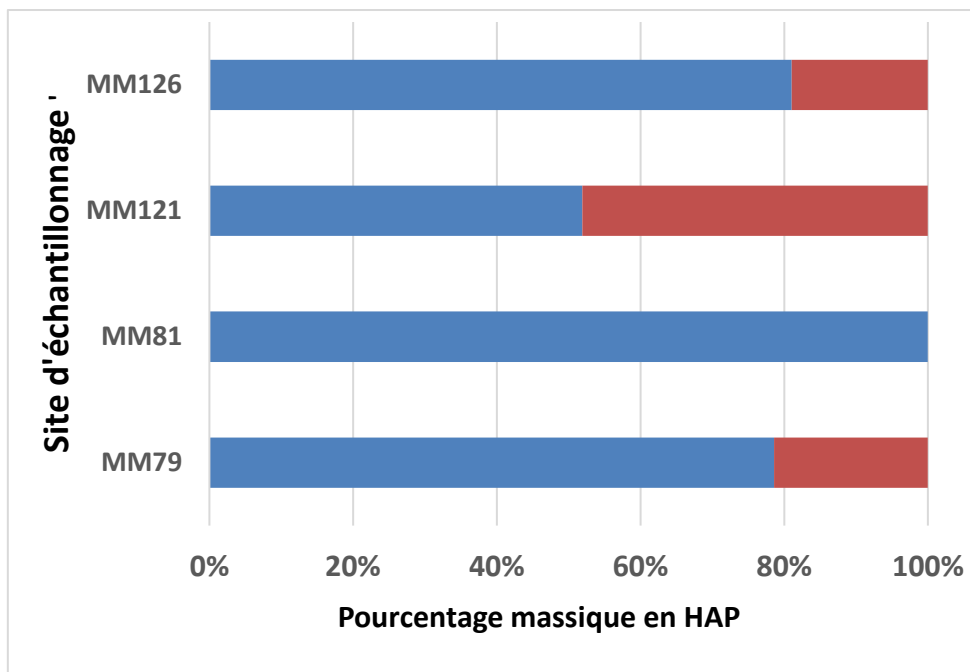


Figure III.26 : Distribution (Pourcentage massique) des HAP dans les déchets plastiques de la zone 3 : HAP légers (bleu), HAP lourds (rouge)

V.2.7- Détermination de la teneur en HAP dans les échantillons de la zone 4

Les valeurs du tableau III.16 montre que tous les échantillons recueillis dans la zone 4 contiennent des HAP. Le HAP détecté systématiquement est P et plus fréquemment N et F. Il est à noter que certains HAP n'ont jamais été détectés Ant, Fl, BbFl, BkFl, BaPyr, DBahAnt, et BghiPer. Les concentrations individuelles moyennes des HAP sont compris entre environ 0,46 et 8,7 ng/g.

Les concentrations des HAP totaux ($\sum[HAP]$) varient d'environ 1,5 à 51,1 ng/g avec une concentration moyenne de 14,5 ng/g. Néanmoins, il convient de noter que les échantillons en PE présentent des niveaux de concentrations en HAP bien inférieurs aux échantillons en PP. Comme pour les échantillons de la zone 4, on note que les concentrations en HAP diminue lorsque l'on s'éloigne des côtes italiennes, jusqu'à atteindre des valeurs de concentrations nulles pour les échantillons les plus éloignés MM109 et 104.

Tableau III.16 : Concentrations individuelles, totales et moyennes (en ng/g) des HAP dans les débris MM en PE et PP de la zone 4.

HAP	Echantillon					Moyenne
	PE			PP		
	MM104	MM109	MM153	MM114	MM147	
N	-	-	6,94	9,48	-	1,82
Ace	-	-	-	-	-	-
F	-	-	2,41	4,08	8,18	1,63
P	1,47	1,69	18,9	21,3	35,1	8,72
Ant	-	-	-	-	-	-
Fl	-	-	-	-	-	-
Pyr	-	-	-	4,1	-	0,46
BaAnt	-	-	-	-	-	-
Chr	-	-	-	-	7,86	0,87
BbFl	-	-	-	-	-	-
BkFl	-	-	-	-	-	-
BaPyr	-	-	-	-	-	-
DBahAnt	-	-	-	-	-	-
BghiPer	-	-	-	-	-	-
Ipyr	-	-	-	9,05	-	1,01
Σ [HAP]	1,47	1,69	28,3	48,0	51,1	14,5
$[HAP] = 14,5$						

V.2.8- Distribution entre HAP lourds et HAP légers dans les échantillons de la zone 4

D'après la figure III.27, les échantillons de la zone 4 contiennent majoritairement des HAP légers voire exclusivement pour l'échantillon MM104, 109 et 153. Pour les échantillons en PP, on constate que la proportion de HAP lourds augmente lorsque l'on s'éloigne des côtes italiennes.

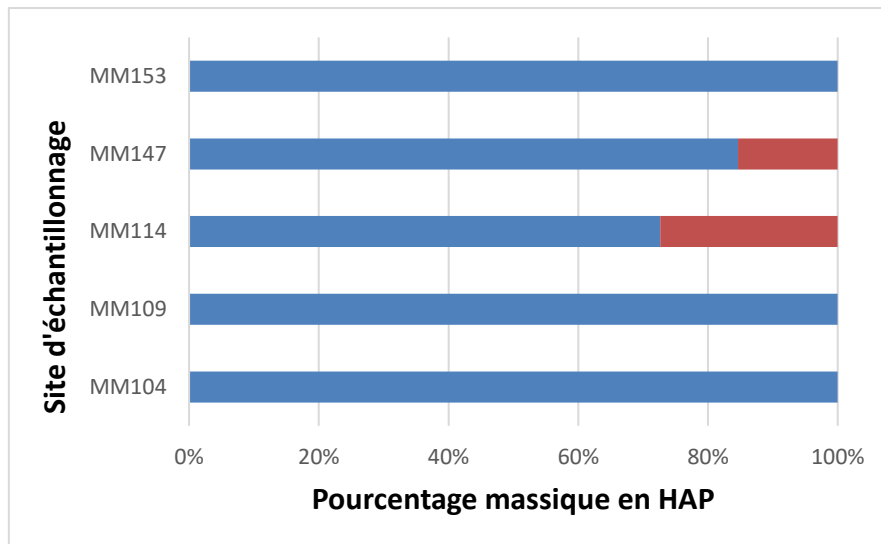


Figure III.27 : Distribution (Pourcentage massique) des HAP dans les déchets plastiques de la zone 4 : HAP légers (bleu), HAP lourds (rouge)

V.2.9- Comparaison des teneurs en HAP dans les échantillons méditerranéens

D'après les résultats obtenus sur les échantillons collectés dans les quatre zones de la Mer Méditerranée, les teneurs en HAP semblent fortement dépendre des zones de collecte avec des concentrations moyennes comprises entre 14,5 et 416,5 ng/g. Ces concentrations sont bien supérieures à celles déterminées dans des déchets plastique de gyre, mais inférieures voire du même ordre de grandeur à celles déterminées dans des déchets côtiers ou dans des baies (Hirai et al., 2011).

Il est à souligner que les concentrations en HAP décroissent dans l'ordre suivant en fonction des zones : Zone 2 > Zone 3 > Zone 1 > Zone 4, la zone 4 étant vraiment une zone faiblement polluée. De plus, il est possible de noter que la distribution des HAP (lourds vs légers) n'est pas homogène. Les échantillons des zones 1 et 2 contiennent davantage de HAP lourds et ceux des zones 3 et 4 plutôt des HAP légers.

Par ailleurs, certains HAP comme le phénanthrène et le fluorène ont été systématiquement mis en évidence dans les échantillons et le naphthalène, le fluoranthène, le pyrène, le benzo(a)anthracène et le chrysène sont souvent détectés.

De plus, Sur les zones 3 et 4, des gradients de concentration en HAP ont été observés le long des transects partant des côtes italiennes. Ce phénomène n'a jamais été décrit pour des déchets plastiques marins,

Enfin, d'une façon générale, les échantillons en PE et PP collectés en mer Méditerranée ne présentent pas le même niveau de concentration en HAP, avec des valeurs

moyennes respectivement égales à 110,1 et 524,0 ng/g et des valeurs minimales et maximales respectivement égales à environ 1,5 et 715,3 et 0 et 2495,5 ng/g.

V.3- Détermination des PCB

Dans ces échantillons, la recherche de PCB s'est concentrée sur la détection des 12 PCB répertoriés dans la directive Cadre sur l'Eau (DCE 2013). De la même façon que pour les HAP, les concentrations des 12 PCB ont été déterminées dans l'ensemble des échantillons mais la présentation se fera par zone.

V.3.1- Teneurs individuelles et totales des PCB dans la zone 1

Les valeurs du tableau III.17 montrent que tous les échantillons recueillis dans la zone 1 contiennent des PCB. Aucun PCB n'a été détecté systématiquement, mais certains d'entre eux l'ont été fréquemment (plus de 5 fois) : PCB77, 105, 118, 123 et 157. Il est à noter que certains PCB n'ont jamais été détectés ou une seule fois : PCB81, 114, 169 et 189. Les concentrations individuelles moyennes des PCB sont au maximum d'environ 41,9 ng/g.

Tableau III.17 : Concentrations individuelles, totales et moyennes (en ng/g) des PCB dans les débris MM en PE et PP de la zone 1.

PCB	Echantillon								Moyenne
	PE								
	MM28	MM29	MM30	MM31	MM33	MM36	MM37	MM38	
81	-	-	-	-	-	-	-	-	-
77	29,3	27,0	-	30,4	65,4	49,8	96,9	35,9	41,9
123	30,6	-	42,5	-	-	44,2	38,8	36,5	24,0
118	-	28,0	41,9	-	-	56,4	71,3	48,6	30,8
114	-	-	-	-	-	-	-	-	-
105	-	29,3	-	-	68,1	45,1	46,3	38,7	28,4
126	-	-	-	-	-	47,4	47,2	-	11,8
167	-	-	-	-	-	44,2	39,1	37,5	15,1
156	-	-	-	-	-	45,2	-	38,7	10,5
157	-	32,1	48,1	36,0	-	46,1	-	40,2	25,3
169	-	-	-	36,7	-	-	-	-	4,59
189	33,5	-	-	-	-	-	-	-	4,19
Σ[PCB]	93,5	116	132	103	133	378	339	276	197

[PCB] = 197 ng/g

Les concentrations des PCB totaux ($\Sigma[PCB]$) varient d'environ 93,5 à 378,5 ng/g avec une concentration moyenne de 196,7 ng/g. Les échantillons prélevés dans le Port de Marseille (MM36 à 38) semblent être les plus pollués en PCB, ce qui est accord avec l'origine anthropique de ces composés.

V.3.2- Teneurs individuelles et totales des PCB dans la zone 2

Les valeurs du tableau III.18 montrent que tous les échantillons recueillis dans la zone 2 contiennent aussi des PCB. Un unique PCB a été détecté systématiquement, le PCB 189 et certains d'entre eux l'ont été fréquemment (au moins 3 fois) : PCB105, 157 et 167. Il est à noter que certains PCB n'ont jamais été détectés ou une seule fois : PCB118 et 169. Les concentrations individuelles moyennes des PCB sont au maximum d'environ 26,5 ng/g.

Les concentrations des PCB totaux ($\Sigma[PCB]$) varient d'environ 64,3 à 215 ng/g avec une concentration moyenne de 112,1 ng/g Il est à noter que les échantillons les plus pollués sont ceux collectés des roches des côtes italiennes (MM70 et 71).

Tableau III.18 : Concentrations individuelles, totales et moyennes (en ng/g) des PCB dans les débris MM en PE et PP de la zone 2.

PCB	Echantillon						Moyenne
	PP		PE				
	MM 10	MM 69	MM 13	MM14	MM 70	MM 71c	
81	11,8	-	-	-	38,6	-	8,39
77	-	-	-	28,9	39,5	-	11,4
123	12,5	11,2	-	-	-	-	3,96
118	12,9	-	-	-	-	-	2,15
114	-	-	-	-	-	31,9	5,31
105	13,3	11,9	29,0	-	-	-	9,03
126	-	-	-	-	-	-	-
167	-	12,1	-	31,1	-	32,6	12,62
156	-	-	-	-	44,5	33,6	13,02
157	-	12,6	23,5	-	-	35,1	11,86
169	-	-	-	-	47,4	-	7,89
189	13,8	12,2	21,3	32,4	45,0	34,0	26,4
$\Sigma[PCB]$	64,3	60,0	73,7	92,4	215	167	112
$[PCB] = 112 \text{ ng/g}$							

V.3.3- Teneurs individuelles et totales des PCB dans la zone 3

Les valeurs du tableau III.19 montrent que les échantillons recueillis dans la zone 3 contiennent tous aussi des PCB. Aucun PCB n'a été détecté systématiquement, mais certains d'entre eux l'ont été fréquemment (plus de 5 fois) : PCB77 et 126. Les autres PCB ont été mis en évidence au moins dans deux échantillons. Les concentrations individuelles moyennes des PCB sont au maximum d'environ 28 ng/g.

Les concentrations des PCB totaux ($\Sigma[PCB]$) varient d'environ 55,3 à 416,4 ng/g avec une concentration moyenne de 190,4 ng/g

Tableau III.19 : Concentrations individuelles, totales et moyennes (en ng/g) des PCB dans les débris MM en PE et PP de la zone 3.

PCB	Echantillon						Moyenne
	PP					PE	
	MM 74	MM 75a	MM 81	MM 121	MM 126	MM 79	
81	21,1	46,7	-	9,63	-	-	12,9
77	22,3	48,2	51,3	11,7	-	7,24	23,5
123	-	-	70,2	-	54,7	7,57	22,1
118	-	49,2	-	14,0	-	7,46	11,8
114	-	50,8	-	-	54,6	-	17,6
105	-	-	-	11,8	55,5	-	11,2
126	25,2	55,7	-	11,3	67,4	8,46	28,0
167	23,4	52,0	-	-	-	7,88	13,9
156	24,2	-	-	-	60,9	8,15	15,5
157	-	56,2	-	-	-	8,52	10,8
169	-	57,4	-	11,7	-	-	11,5
189	-	-	58,5	11,0	-	-	11,6
$\Sigma[PCB]$	116	416	180	81,2	293	55,3	190
$[PCB]=190 \text{ ng/g}$							

Une évolution particulière de la concentration de PCB dans les échantillons en PE a été observé le long du transect avec une concentration plus importante de PCB lorsque l'on s'éloigne des côtes italiennes. De plus, il semble que l'échantillon en PE soit moins pollué que les échantillons en PP.

V.3.4- Teneurs individuelles et totales des PCB dans la zone 4

Les valeurs du tableau III.20 montrent que les échantillons recueillis dans la zone 4 contiennent tous aussi des PCB. Aucun PCB n'a été détecté systématiquement et un seul d'entre eux n'a pas été mis en évidence, le PCB126. Néanmoins, certains PCB ont été fréquemment détectés (plus de 3 fois) : PCB77, 118, 167, 156, 157, 169 et 189. Les concentrations individuelles moyennes des PCB sont au maximum d'environ 41,1 ng/g.

Tableau III.20 : Concentrations individuelles, totales et moyennes (en ng/g) des PCB dans les débris MM en PE et PP de la zone 4.

PCB	Echantillon					Moyenne
	PE			PP		
	MM 104	MM 109	MM 153	MM 114	MM 147	
81	-	52,6	14,4	-	-	13,4
77	63,2	53,7	14,7	-	54,5	37,2
123	-	56,5	-	-	-	11,3
118	65,2	-	15,1	-	55,3	27,1
114	-	-	15,6	-	57,2	14,6
105	-	-	16,1	24,4	-	8,08
126	-	-	-	-	-	-
167	69,7	58,9	-	20,7	-	29,9
156	71,2	60,5	-	21,5	-	30,6
157	74,3	63,3	-	22,5	-	32,0
169	75,9	64,7	-	-	64,8	41,1
189	71,8	61,9	-	23,0	-	31,3
Σ[PCB]	491	472	75,9	112	232	277
[PCB] = 277 ng/g						

Les concentrations des PCB totaux (Σ [PCB]) varient d'environ 75,9 à 491,4 ng/g avec une concentration moyenne de 276,6 ng/g. Il est possible de constater que les échantillons MM104 et MM109 collectés dans des zones très proches ont un contenu en PCB proche et des concentrations totales en PCB assez comparables.

Deux tendances opposées sont observables au niveau du transect. Pour les échantillons en PE, on note une augmentation de la concentration totale en PCB lorsque l'on s'éloigne des côtes, et pour ceux en PP, le phénomène inverse est observé.

V.3.5- Distribution des PCB entre fortement et faiblement chlorés

La distribution des homologues des PCB des plastiques en provenance de la mer Méditerranée est présentée sur la figure III.28 en utilisant les concentrations en PCB de tous les échantillons regroupés par zone.

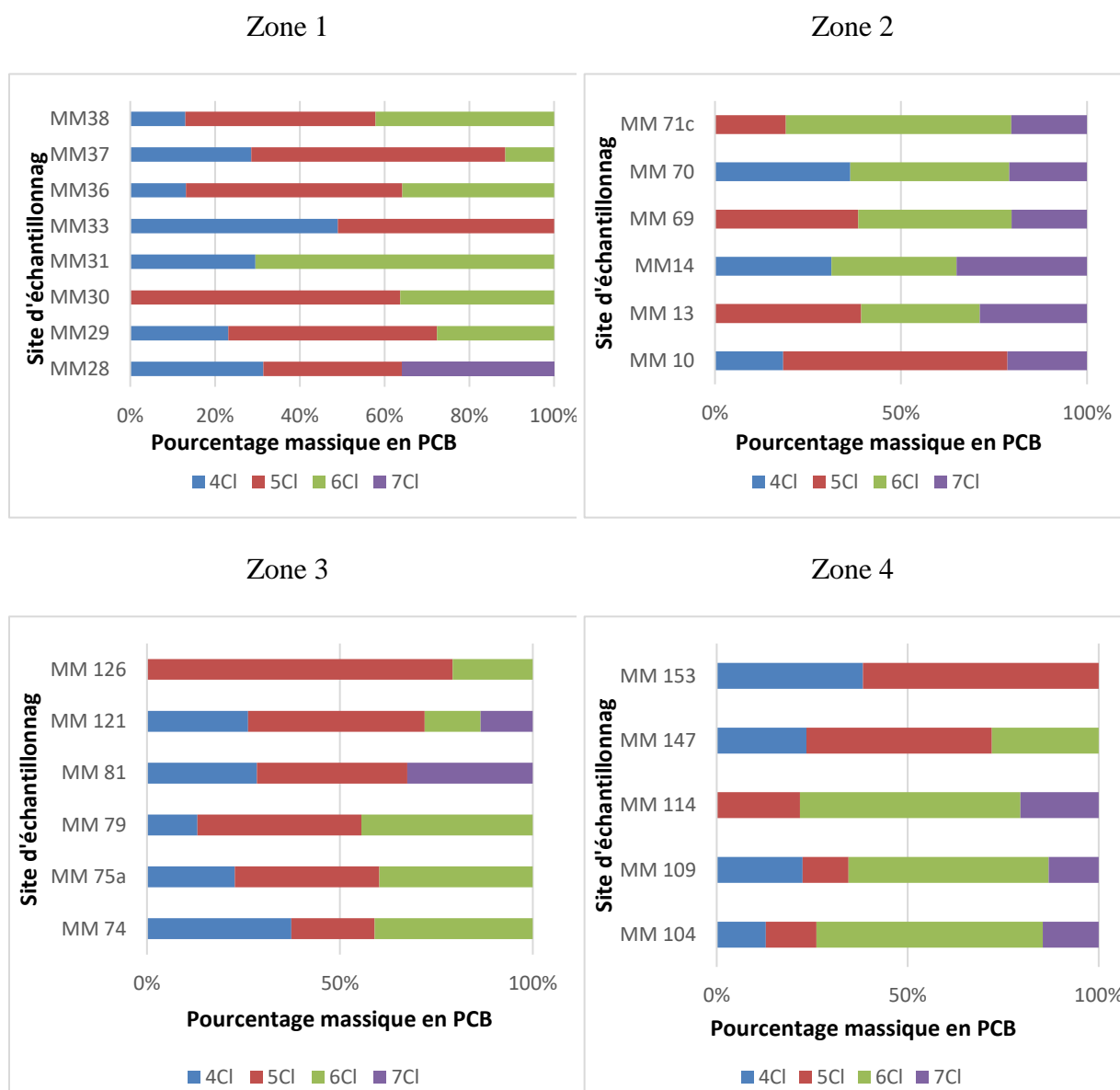


Figure III.28 : Distribution des homologues de PCB (en pourcentage massique) dans les débris de la Mer Méditerranée

Quels que soient la zone et l'échantillon considérés, le pourcentage de HC-PCB (nombre d'atomes de chlore supérieur ou égale à 5) semble être prédominant par rapport aux LC-PCB. On note, par ailleurs, la présence systématique de PCB hepta-chlorés dans les échantillons de la zone 2 alors que dans les autres zones cette observation n'est pas vérifiée.

Lorsque l'on s'intéresse au profil de distribution des PCB en fonction de la nature chimique du polymère, il semble que les échantillons en PE et en PP ne présentent pas les mêmes profils. Ceci est visible dans la zone 1, avec l'échantillon MM28 en PP dans lequel on note la présence unique de PCB hepta-chlorés ou encore dans la zone 2 où aucun PCB hexa-chlorés n'est détecté dans l'échantillon MM10 en PP.

Enfin, dans la zone 4, il est possible de voir que le long du transect et pour la même nature de polymère, que les échantillons proches de côtes contiennent moins de HC-PCB que ceux loin des côtes.

V.3.6- Observations sur les concentrations des PCB dans les débris plastiques de la Mer Méditerranée

Tous échantillons collectés en Mer Méditerranée contiennent des PCB. De 2 à 8 PCB différents ont été détectés, les PCB77 et 157 étant les PCB les plus fréquemment détectés.

D'après les résultats obtenus sur les échantillons collectés dans les quatre zones de la Mer Méditerranée, les teneurs en PCB semblent dépendre des zones de collecte avec des concentrations moyennes comprises entre 112,1 et 276,6 ng/g. Ces concentrations sont bien supérieures à celles déterminées dans des déchets plastique de gyre, mais inférieures voire du même ordre de grandeur à celles déterminées dans des déchets côtiers ou dans des baies (Hirai et al., 2011 ;

Il est à souligner que les concentrations en PCB décroissent dans l'ordre suivant en fonction des zones : Zone 4 > Zone 1 > Zone 3 > Zone 2. De plus, il est possible de noter que la distribution des PCB (fortement chlorés vs faiblement chlorés) fait ressortir un taux de HC-PCB plus important.

Par ailleurs, certains PCB comme le PCB77 et 157 sont souvent mis en évidence mais que les congénères de PCB présents dans les échantillons dépendent de la zone dans laquelle les débris plastique ont été collectés.

De plus, sur les zones 3 et 4, des gradients de concentration en PCB ont été observés le long des transects partant des côtes italiennes. Ce phénomène n'a jamais été décrit pour des déchets plastiques marins,

Enfin, d'une façon générale, les échantillons en PE et PP collectés en mer Méditerranée présentent des niveaux de concentration en PCB assez comparables, avec des valeurs moyennes respectivement égales à 198,9 et 176,5 ng/g et des valeurs minimales et maximales respectivement égales à environ 55,3 et 491,4 et 64,3 et 416,3 ng/g.

VI- ETUDE PRELIMINAIRE SUR LA DISTRIBUTION DES HAP DANS UNE MATRICE POLYMERIQUE

VI.1- Objectif

Les nombreuses études effectuées sur la séquestration des HAP, PCB et autres polluants organiques persistants par les matières plastiques flottant dans le milieu marin, se réfèrent à ce phénomène par l'un des trois termes, *adsorption*, *absorption* ou simplement *sorption*. Les auteurs qui évoquent le terme d'adsorption considèrent vraisemblablement que ce phénomène se limite à la surface du polymère. À l'inverse, ceux qui en parlent comme d'une absorption considèrent, implicitement, que la séquestration ne pouvait se limiter à la surface du plastique et que les polluants imprégnaient tout le volume. Le terme sorption peut désigner l'un ou l'autre, comme il peut signifier l'un et l'autre. Il apparaît donc que la question de la profondeur de pénétration (et subsidiairement du mode de fixation) de ces substances au sein de la matrice plastique soit sujette à débat. Or, la dispersion des polluants au sein de la matrice polymérique pourrait avoir une influence déterminante sur la cinétique et la capacité de fixation des polluants par le plastique. À tout le moins, elle pourrait nous fournir des données utiles sur ces deux aspects.

En conséquence, l'étude par microscopie confocale, présentée ici, a pour objectif de déterminer :

- (i) si les HAP se fixent en surface, selon un processus assimilable à une adsorption, ou s'ils diffusent à l'intérieur, ce qui correspondrait à une absorption ;
- (ii) si la diffusion éventuelle se limite à une profondeur donnée ;
- (iii) si la distribution éventuelle au sein de la matrice est uniforme en termes de concentration (détermination du profil de concentration en fonction de la profondeur).
- (iv) si les molécules se dispersent, formant une solution solide vraie, ou s'ils se regroupent sous forme d'agrégats moléculaires, auquel cas se pose la question de la taille des agrégats.

VI.2- Mise en œuvre des essais sur des granulés de PE

Pour répondre à ces questions d'importance, des granulés de polyéthylène commercial non additivé ont été dopés par des HAP. Le dopage consiste à introduire des granulés de PE, sous la forme approximative de cubes d'environ 3 mm de côté, dans 100 mL d'eau renfermant les 16 HAP de référence, en concentration individuelle égale à 0,1 ng/mL (solution a) et 3

ng/mL (solution b), et à placer l'ensemble sous agitation pendant une semaine sur une table animée d'un mouvement oscillatoire.

Exploitant la fluorescence naturelle des HAP, les granulés de PE dopés aux HAP ont été ensuite examinés par un microscope confocal comme cela a été précédemment décrit dans la littérature pour l'analyse des HAP dans la luzerne (*Medicago sativa*) par Alves et al. (2017) ou encore dans des résidus de combustion de biomasse (Garra et al., 2015). L'analyse a été effectuée sur des sections situées à quatre différentes profondeurs avec une acquisition multidimensionnelle (X ; Y ; Z ; spectrale et temps) et une longueur d'excitation égale à 405 nm et une détection de l'émission de fluorescence entre 405 et 654 nm. Notons que ce mode d'acquisition confère à cette technique la capacité de restituer des images tridimensionnelles.

VI.3. Cliché des granulés de PE dopés aux HAP et Image tridimensionnelle reconstitué

Quelques clichés obtenus par microscopie confocale sont présentés sur la figure III.29 sur différentes plages de longueur d'onde d'émission de fluorescence (405-450 nm, 450-520 nm, 520-600 nm, 600-654 nm) à une profondeur de 30 μm par rapport à la surface. Les points colorés correspondent à l'émission de fluorescence des HAP présents dans la matrice.

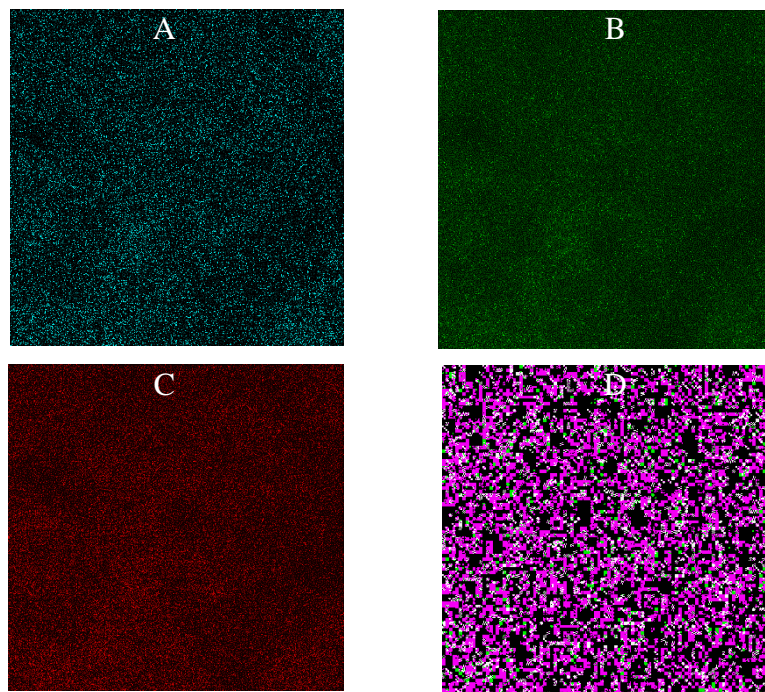


Figure III.29 : Image de microscopie confocale : émission entre 405-450 nm (A), 450-520 nm (B), 520-600 nm (C), 600-654 nm (D). $\lambda_{\text{exc}} = 405$ nm, [HAP] = 0,1 ng/mL, profondeur de 30 μm

D'après la figure III.30, il est possible de noter qu'une émission de fluorescence est observée quelle que soit la plage de longueur d'émission de fluorescence considérée. Néanmoins, on constate une fluorescence plus ou moins marquée dépendante du domaine de longueurs d'onde d'émission. La fluorescence semble être plus intense pour les plages de fluorescence 450-520 nm et 520-600 nm, et un peu moins marquée pour les courtes longueurs d'ondes et surtout très faible pour les grandes longueurs d'onde (600-654 nm). Ce résultat est en accord avec la large plage d'émission de fluorescence des différents HAP et il confirme ainsi l'adsorption de tous les HAP, mais dans une moindre mesure les HAP de faible et grande masse moléculaire. En effet, il a été montré que le domaine d'émission de fluorescence des HAP dépend du nombre de noyaux aromatiques présents : plus ce nombre de noyaux aromatiques est important et plus l'émission de fluorescence est décalée vers les grandes longueurs d'onde. Ce phénomène a été illustré par de nombreuses études (Rivera-Figuero et al., 2004, Alves et al., 2017, Mille et al., 1985). Ces résultats sont en accord avec la distribution des HAP déterminée dans la partie II de ce paragraphe.

Par ailleurs, ces images montrent que les HAP sont regroupés sous la forme d'agrégats de molécules, de taille colloïdale (diamètre de quelques nm).

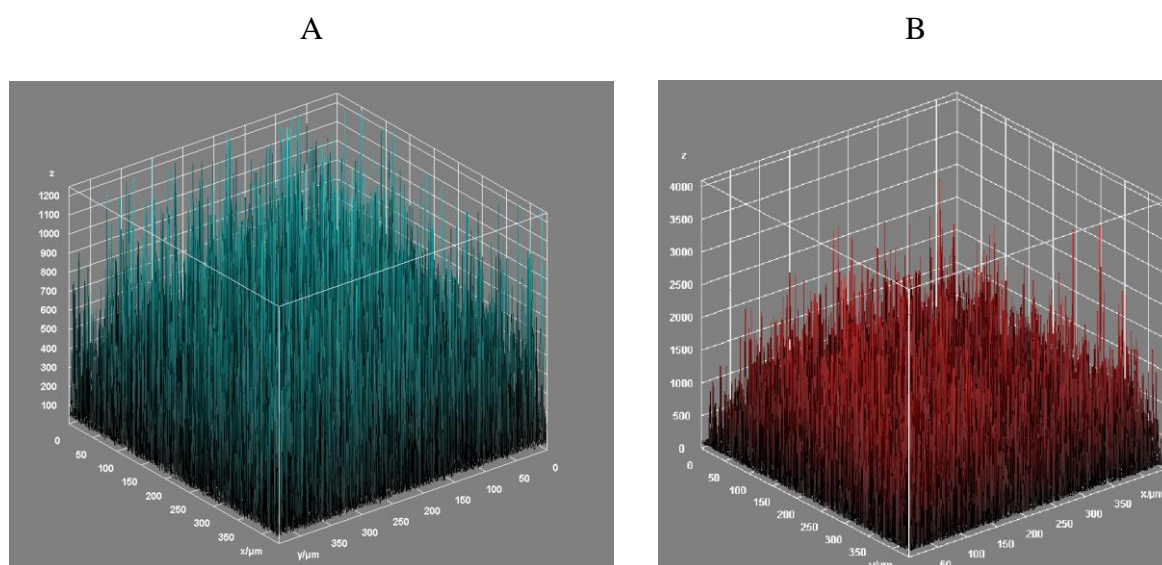


Figure III.30 : Image de microscopie confocale en 3D : émission entre 405-450 nm (A) et 600-654 nm (B). $\lambda_{exc} = 405$ nm, $[HAP] = 0,1$ ng/ml.

La reconstitution des clichés en trois dimensions (3D), obtenus par pas de 20 μ m, tels que ceux présentés sur la figure III.30 suivante mettent en évidence la présence de HAP à la surface du granulé de PE mais aussi dans l'épaisseur du matériau. Néanmoins, il est possible de constater que l'émission de fluorescence dans la zone 405-450 nm se produit à une

profondeur plus importante du matériau que celle dans la zone 600-654 nm. Ces résultats semblent indiquer que la diffusion des molécules de HAP dépend de leur taille : les plus petites migrant plus profondément que les plus grosses. Ceci est en accord avec des études antérieures qui ont montré que le coefficient de diffusion des HAP dans des matrices en PE diminue avec l'augmentation de la masse molaire des HAP (Fries et al., 2011, Rusina et al., 2009).

Nous en déduisons que :

(i) Les HAP, et possiblement les principales classes de polluants très hydrophobes dont font partie les PCBs, peuvent diffuser au sein de la matrice polymérique. ***Le processus de fixation des HAP et PCB dans le PE peut donc être qualifié d'absorption.***

(ii) Les HAP semblent se stabiliser principalement dans les volumes morts de PE. Les volumes morts peuvent être des espaces dans la matrice polymérique qui sont d'origine vides. Néanmoins, on peut aussi postuler que des poches nanoscopiques d'air, éventuellement emprisonné dans le plastique, soient évacuées par échange de l'air avec les HAP, permettant l'incorporation d'une plus grande partie de ces derniers dans le plastique.

(iii) Plusieurs paramètres influent sur la présence de volumes morts dans un polymère (polyéthylène ou autre). On peut citer le procédé de transformation et le degré de cristallinité. Les volumes morts devraient diminuer avec le degré de cristallinité du polymère et il est attendu que la pénétration des POP au sein de celui-ci diminue avec la cristallinité. De ce fait, les plastiques cristallins et rigides devraient se caractériser par une capacité de rétention des POP plus faible que leurs homologues amorphes.

(iv) Dans le cas des déchets plastiques flottants, en plus de la diffusion de l'air emprisonné hors du plastique, la migration d'additifs (déplacement de l'intérieur du plastique en direction de sa surface) et leur expulsion subséquente hors du plastique est un processus spontané. Lorsqu'il se produit, ce processus serait, lui-aussi, de nature à libérer des espaces dans la structure polymérique, créant des microcavités (à l'intérieur) et/ou des micropores (en surface) capables d'héberger des POP et d'élever leurs concentrations. Comme le processus est généralement très lent, il peut être imperceptible sur une échelle de temps relativement courte, mais devrait prendre de l'ampleur avec le temps de séjour du plastique en mer.

VI.4- Evolution de l'intensité de fluorescence dans les granulés en PE

L'intensité d'émission de fluorescence a été déterminé à l'aide du logiciel ImageJ à partir des clichés enregistrés à quatre profondeurs de pénétration et à quatre intervalles de longueurs d'ondes d'émission. Ce traitement des clichés ne permet qu'une comparaison qualitative des échantillons entre eux. Le résultat est rapporté sur la figure III.31 pour la solution b ainsi que les clichés obtenus en surface, à 30, 100 et 200 μm de profondeur (p). Les résultats de la solution a sont quasi-identiques, ne se distinguant que par une translation des intensités vers des valeurs plus faibles.

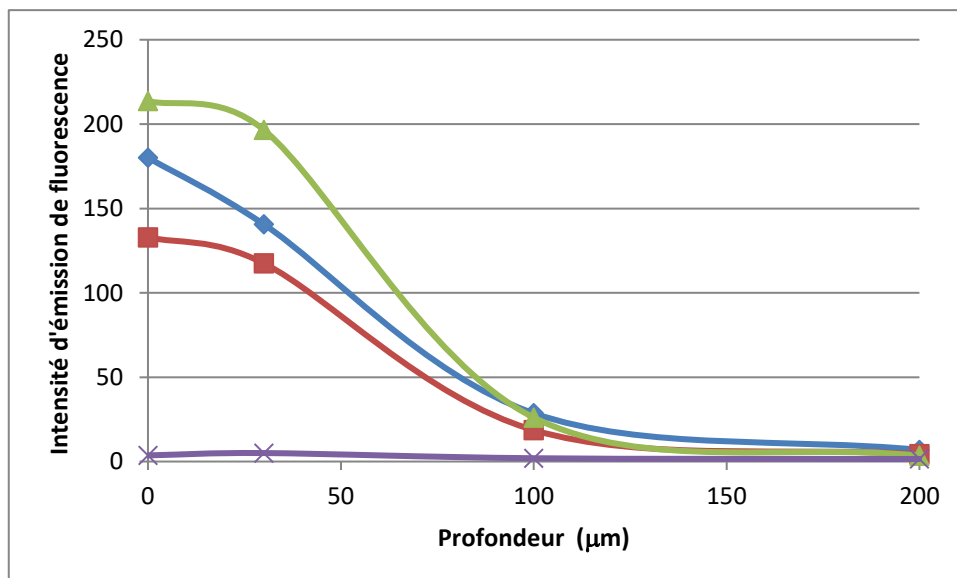
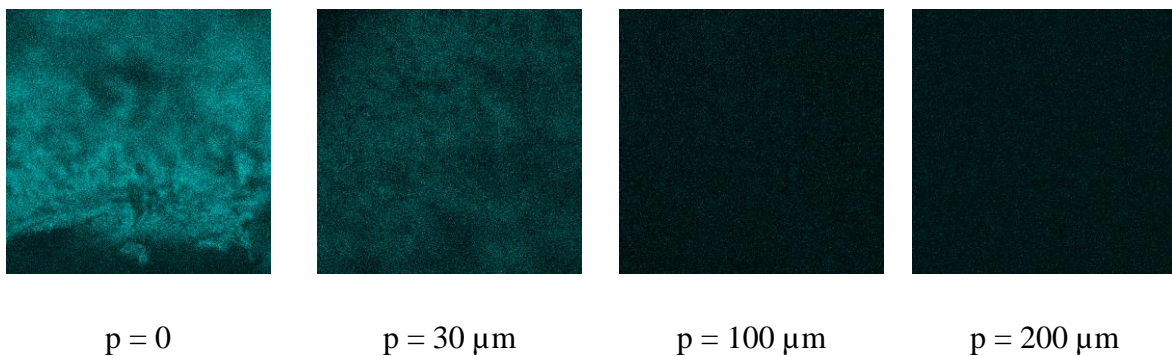


Figure III.31 : Image de microscopie confocale (haut) à différentes profondeurs (émission entre 405-450 nm) et variations de l'intensité de fluorescence des HAP en fonction de la profondeur de pénétration et des longueurs d'ondes d'émission (bas) : entre 405-450 nm (bleu), 450-520 nm (rouge), 520-600 nm (vert), 600-654 nm (violet). $\lambda_{\text{exc}} = 405 \text{ nm}$, $[\text{HAP}] = 3 \text{ ng/mL}$,

La figure III.31 montre que :

1- l'intensité de fluorescence est maximale à la surface de PE. Ce maximum semble indiquer la saturation de la surface par les HAP.

L'intensité diminue ensuite progressivement lorsqu'on s'éloigne de la surface selon un profil vraisemblablement sigmoïde pour s'éteindre en quasi-totalité vers 200 μm . L'allure de la courbe devrait cependant être confirmée par le recueil de quelques points supplémentaires, à des distances intermédiaires. Ce type de profil (décroissant) a aussi été observé par Ahn et al., 2005, Simko et al., 1999, lors de l'étude de l'adsorption de HAP respectivement sur du polyoxométhylène et du PE. Il est aussi intéressant de noter que **90 % des amas se situent en surface** et que la taille des particules semble diminuer également lorsqu'on s'éloigne de celle-ci.

Nous en concluons que les particules se dispersent de manière non-uniforme, leurs concentrations diminuant progressivement au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la surface.

2- La diminution continue de la concentration pourrait s'expliquer par l'une ou l'autre des deux possibilités suivantes :

(i) Elle peut refléter la difficulté croissante, éprouvée par les molécules de HAP, à diffuser au sein de PE. Cette difficulté, qui croît avec la distance, en raison d'obstacles physiques, tel que la présence de cristallites (micro-phases cristallines) compactes, le rétrécissement des canaux de passage (zones amorphes pincées par des zones cristallines) et/ou de la diminution de la taille des cavités. En effet, la diffusion des HAP dans des matrices PE dépend fortement de la nature du PE, leur diffusion étant favorisée dans le PE basse densité (PEBD) par rapport au PE haute densité (PEHD) d'un facteur au maximum égale à environ 24 (Fries et al., 2011) ;

(ii) Le processus de diffusion des HAP dans PE est très lent, comme le suggère l'étude de Fries et collaborateurs (Fries et al. 2011), avec des coefficients de diffusion ($\log D$) de l'ordre de - 9,33 à -11,80 cm^2/s dans le PEBD respectivement pour l'acénaphthylène et le fluoranthène, par exemple. Ceci implique que le temps de sept jours alloué à l'expérience de sorption a été insuffisant pour saturer les granulés PE par les HAP avec des tels que temps d'équilibre d'environ 23 et 6593 jours, respectivement pour l'acénaphthylène et le fluoranthène. Les images obtenues par microscopie confocale seraient donc transitoires. Elles correspondraient à un état de non-équilibre, devant évoluer avec le temps. On peut penser que si du temps suffisant était accordé à l'expérience, la diffusion progresserait continuellement et aboutirait, au bout du processus, à un profil différent. On pourrait, par exemple, assister au relèvement des concentrations jusqu'à des valeurs un peu plus uniformes au même niveau qu'à

la surface. Cette hypothèse est cependant peu probable car elle suppose que les microcavités soient distribuées uniformément au sein de PE et que le mode de fixation des HAP en surface est de même nature qu'à l'intérieur de PE.

(iii) En support à nos hypothèses, nous pouvons citer, parmi les rares travaux effectués sur le sujet, l'étude de Simko et al., 1999. Ces auteurs rapportent que le processus de migration des HAP dans le PEBD est caractérisé par une diffusion unidimensionnelle dans la masse de PE. Ils ont calculé les coefficients de diffusion pour des composés individuels en utilisant la deuxième loi de Fick. Ils en ont conclu que les HAP sont d'abord adsorbés à la surface de PE, puis migrent à l'intérieur du polymère. Ils ont également établi que le transport des HAP à travers la masse peut être décrit de manière satisfaisante par les lois de diffusion de Fick et qu'il est compatible avec l'absorption en profondeur des HAP dans le polyéthylène. Le profil de concentrations qu'ils présentent se rapproche de celui d'une fonction de décroissance exponentielle, donc légèrement différent du nôtre.

VI.5- Analyse de déchets plastiques du GOAN et d'Indonésie

A l'issue de l'étude de granulés en PE dopés en HAP, des analyses de déchets plastiques collectés dans le gyre de l'Atlantique Nord (exemple de NA2) et sur les côtes indonésiennes de la ville de Cilacap (exemple d'un PP) ont été réalisées par microscopie confocale par fluorescence.

Des exemples de clichés obtenus sur ces déchets sont présentés sur la figure III.32 Il est ainsi possible de voir que sur les deux clichés des particules fluorescentes sont détectées mais réparties d'une façon assez hétérogène.

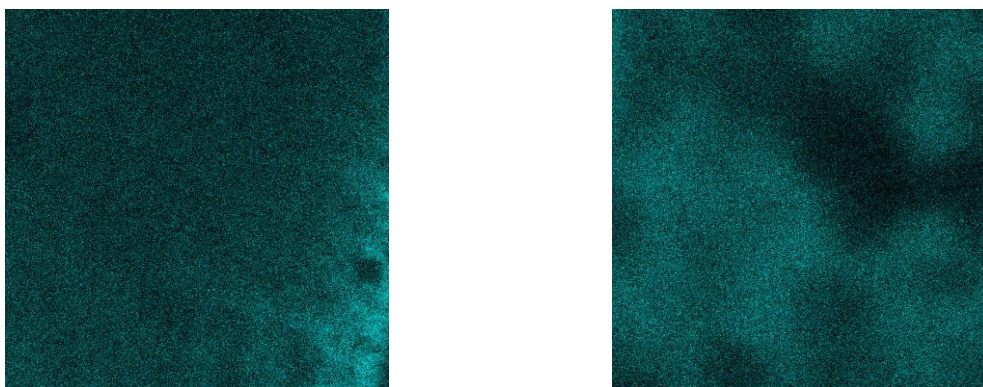


Figure III.32 : Image de microscopie confocale de la surface d'un déchet GOAN (gauche) et indonésien (droite). Emission entre 405-450 nm, $\lambda_{exc} = 405$ nm.

Par ailleurs, des clichés en 3D de ces mêmes échantillons ont été réalisés et les intensités d'émission de fluorescence ont été déterminés enregistrés à quatre profondeurs de pénétration et à quatre intervalles de longueurs d'ondes d'émission. Les résultats sont rapportés sur la figure III.32. Il est à noter que le traitement des clichés par le logiciel ImageJ ne permet qu'une comparaison qualitative des échantillons entre eux.

Les graphes de la figure III.33 font apparaître dans les deux échantillons, des profils d'émission de fluorescence en fonction de la profondeur assez différents de celui observé dans le cas des granulés de PE dopés en HAP.

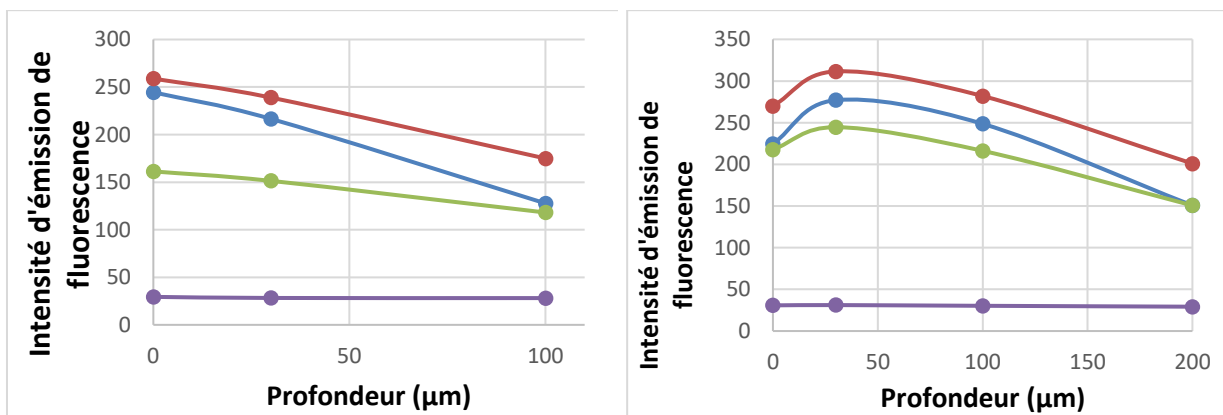


Figure III.33 : Variations de l'intensité de fluorescence en fonction de la profondeur de pénétration et des longueurs d'ondes d'émission pour l'échantillon du GOAN (gauche) et d'Indonésie (droite) : entre 405-450 nm (bleu), 450-520 nm (rouge), 520-600 nm (vert), 600-654 nm (violet), $\lambda_{exc} = 405$ nm.

Tout d'abord, il est possible de noter que l'émission de fluorescence décroît avec la profondeur mais d'une façon beaucoup moins marquée que pour les granulés en PE, suggérant une diffusion plus importante de HAP dans les déchets plastiques. Ceci est en accord avec un plus long temps de résidence dans les compartiments et donc un temps de contact plus conséquent avec les HAP qui permet leur diffusion au cœur de la matrice polymère.

De plus, une évolution de l'émission de fluorescence i.e. de la concentration des HAP très différente en surface est à souligner. Une diminution constante de l'émission de fluorescence est constatée dans l'échantillon du GOAN de la surface vers le cœur du matériau alors que dans l'échantillon Indonésien (voire peut-être dans les granulés de PE), l'intensité de fluorescence passe par un maximum vers 30 μm avant de décroître par la suite. Cette

observation suggère une diffusion des HAP de surface dans le milieu aqueux durant leur transport du fait d'une modification de la surface (présence de fissuration) ou encore une possible érosion de surface (Ter Halle et al., 2017).

Par ailleurs, l'absence totale d'émission de fluorescence sur dans le domaine 600-654 nm est à souligner dans ces échantillons, mais surtout l'intensité de fluorescence sur les différents domaines de longueurs d'onde qui varie à l'opposé de ce qui a été observé avec les granulés de PE. En effet, les intensités de fluorescence décroissent dans l'ordre suivant : 450-520 nm > 405-450 nm > 520-600 nm. Ce résultat semble indiquer que la distribution des HAP présents dans ces échantillons est distincte de celle des granulés en PE, notamment par la présence de HAP émettant une émission de fluorescence à grandes longueurs d'onde tels que les HAP lourds. Ceci est en accord avec les résultats obtenus sur les échantillons en PE du GOAN.

VI.6- Conclusion

Ce premier travail aura permis de montrer que la microscopie confocale de fluorescence est une technique prometteuse pour l'analyse des HAP dans des déchets plastique marins tant au niveau du type de HAP présents (lourds et légers) qu'au niveau de leur distribution dans le polymère. Par ailleurs, à l'aide de cet outil, il aura été possible de mettre en évidence des profils de concentration en HAP variables dépendant de plusieurs paramètres tels que : le temps de résidence du déchet plastique dans l'eau qui influence le temps de contact entre les déchets plastique et les polluants mais aussi l'érosion surfacique du déchet par action mécanique et/ou photochimique et bien entendu la zone de prélèvement des échantillons de déchets plastique.

VII- DISCUSSION GENERALE

VII.1- Observation globale

À l'exception de quelques échantillons de PE du GOAN, tous les débris plastiques marins étudiés contenaient des HAP et des PCB en des concentrations mesurables. Selon la source de collecte, les teneurs des débris variaient plus ou moins fortement par au moins trois aspects : (i) la composition des contaminants, (ii) les concentrations individuelles des contaminants, (iii) les concentrations totales (Σ [HAP] et Σ [PCB]).

Une forte variabilité entre les échantillons de même type et de même origine a également été observée.

Le présent paragraphe constitue une discussion dans laquelle de simples hypothèses sont avancées pour interpréter la variabilité des concentrations. Il est, en effet, impossible d'avancer des réponses formelles, par une simple évaluation des teneurs, à un phénomène faisant intervenir de multiples facteurs et dont l'influence est, pour certains, encore mal établie alors que, pour d'autres, elle est évolutive.

VII.2- Comparaison des teneurs des HAP et PCB des eaux du gyre avec les eaux côtières

VII.2.1- Teneurs, reflet du degré de contamination des eaux

Les concentrations des POP sont très élevées dans les débris côtiers et faibles ou modérées dans les débris du gyre. Cette observation renseigne, en premier lieu, sur le niveau de contamination des eaux par les HAP et les PCB de ces deux zones car il est établi que les plastiques agissent comme échantillonneurs passifs. Le niveau de contamination est donc plus élevé le long des côtes.

Néanmoins, en plus de la différence de "propreté" des eaux, trois paramètres peuvent influencer la teneur des plastiques en HAP et PCB :

- Le temps de résidence des plastiques en mer,
- La taille, structure et l'âge du polymère
- La dégradabilité chimique, photochimique et microbiologique des contaminants,

VII.2.2- Temps de résidence, influence indéterminée sur les échanges et la dégradation

Le temps que les plastiques passent dans l'océan devrait affecter au moins trois processus : capture des polluants, libération subséquente dans l'océan durant le transport (par des processus chimiques et/ou mécaniques) et dégradation (chimique, photochimique ou microbiologique).

Ainsi, dans la première étape, la litière plastique flottant à la surface des eaux côtières de l'océan offre aux HAP et aux PCB hautement hydrophobes l'opportunité d'intégrer une phase lipophile pour laquelle ils éprouvent une forte affinité et qui peut donc les accueillir efficacement. Ces plastiques agissent alors comme une éponge qui absorbe les POP. Lorsque des régions côtières à fortes activités humaines, professionnelles ou de plaisance, sont fortement polluées, ce processus devrait être prédominant, ce qui justifierait les hautes teneurs observées dans les plastiques des côtes de Cilacap.

Les cinq gyres marins du globe se situent aux larges des océans, soit donc en des endroits très éloignés des activités artisanales et/ou industrielles polluantes. Les déchets plastiques qui s'y trouvent proviennent, dans leur ensemble, des côtes plus ou moins lointaines. En effet, entraînés par les courants marins, les plastiques s'éloignent de la côte vers le large de l'Océan pour enfin s'installer dans le vortex. Durant leur long périple et leur séjour généralement prolongé dans ces gyres, les plastiques peuvent subir globalement deux processus.

En premier lieu, ils devraient libérer progressivement leur contenu chimique parce que l'eau devient progressivement plus propre, étant beaucoup moins affectée par la pollution naturelle ou anthropique, ce qui favorise le transfert des POP des plastiques vers l'eau. On peut, dans une certaine mesure, considérer cette libération comme le déplacement de l'équilibre de partage des POP d'un compartiment (le plastique, phase solide) vers un autre compartiment (l'eau, phase liquide). Il nous faut préciser que l'équilibre de partage dont il est question ici constitue une vision simplifiée d'un phénomène qui doit, en réalité, être bien plus complexe. En effet, le processus étant dynamique, il subit de multiples influences qui entraînent des changements perpétuels (variations climatiques, agitation et turbulence, passage d'embarcations pouvant contaminer le milieu, activités naturelles émettrices ponctuelles de POP...).

En deuxième lieu, il est possible qu'une dégradation chimique, photochimique et/ou microbiologique se produisent, diminuant la teneur en polluants organiques persistants dans ces plastiques, comme indiqué au § V.xx suivant.

VII.2.3- Taille des plastiques et capacité de rétention des plastiques

La taille microscopique des débris côtiers fournit une surface spécifique supérieure de quelques ordres de grandeur à celle des débris macroscopiques du gyre, améliorant considérablement leur capacité d'adsorption (fixation à la surface) et d'absorption (pénétration en plus grande profondeur dans les débris plastiques, établie par la microscopie confocale).

VII.3- Comparaison des distributions des PCB

La deuxième différence intéressante, qui a été observée entre les échantillons de polyoléfine côtiers et hauriers, est la distribution inverse des deux fractions de PCB. La fraction fortement chlorée est majoritaire dans les échantillons côtiers de Cilacap (Océan Indien) et de la Mer Méditerranée et la fraction faiblement chlorée dans les échantillons du gyre de l'Océan Atlantique. Cette observation contredit les coefficients de diffusion des PCB dans les polyéthylènes (en particulier le PEBD), car il a été montré que les PCB faiblement chlorés (LC) sont supposés diffuser plus rapidement que ceux fortement chlorés (HC) (Rusina et al., 2009).

VII.3.1- Absence de liens physiques entre plastiques des côtes indonésiennes, méditerranéennes et plastiques du GOAN

Comme il est visible sur la carte des océans (figure III.18), le GOAN, la Mer Méditerranée et Cilacap se trouvent dans des compartiments marins extrêmement éloignés l'un de l'autre et séparés par d'autres gyres. Par conséquent, les échantillons du GOAN ne peuvent pas provenir de la Mer Méditerranée (compartiment quasiment clos), ni de Cilacap et il n'existe vraisemblablement aucune filiation ou autre lien physique entre les uns et les autres. Il n'est donc pas raisonnable de les comparer, de tenter des interprétations ou d'avancer des hypothèses, qui resteront forcément conceptuelles.

VII.3.2- Conversion possible des HC-PCB en LC-PCB

Toutefois, il est utile de mentionner que la dégradation chimique, initiée par la lumière solaire, favorise la conversion des PCB fortement chlorés en congénères moins chlorés pendant leur séjour prolongé dans l'eau de mer, comme décrit dans la littérature (Miao et al., 1999). Si l'on suppose qu'à l'origine, la fraction HC prévalait sur la fraction LC, on peut

concevoir que la photodégradation puisse progressivement diminuer la proportion de la fraction HC au profit de la fraction LC. Sur une échelle de temps qui se compte en termes de mois, et plus probablement en termes d'années, correspondant au temps que certains échantillons plastiques passent dans l'océan, l'inversion des proportions est envisageable et permettrait de justifier l'incohérence vis-à-vis des coefficients de diffusion.

Cette question pourrait être élucidée en analysant des échantillons de plastique semblable, provenant d'une même région, les uns flottant dans les eaux d'une côte et les autres dans le gyre "voisin", celui vers lequel les déchets de ladite côte sont évacués. Pour éviter tout biais, l'analyse doit nécessairement porter sur (i) des plastiques de même type et de tailles comparables, et (ii) un très grand nombre de débris (une "population statistique"). Les résultats devront aussi être corrélés aux indices carbonyle comme indicateur du temps de résidence des plastiques dans l'océan.

En plus, cette étude fournirait des indications intéressantes sur le devenir des PCB fixés sur des débris plastiques et la toxicité des photoproduits résultants.

VII.4 - Comparaison des empreintes des HAP

Une différence de distribution des HAP, semblable à celle des PCB, a été observée entre les polyoléfines des côtes et le PE du gyre. Comme détaillé au § III.3.3, les L-HAP étaient majoritaires dans les eaux côtières et l'empreinte des HAP des côtes était clairement pétrogénique. L'empreinte des HAP dans les eaux du gyre, où, à l'inverse, ce sont les H-HAP qui étaient majoritaires, est moins évidente. Elle est discutée dans ce paragraphe. Pour les échantillons collectés en Mer Méditerranée, la distribution des HAP ne suit pas de tendance générale et elle dépend des zones de collecte. Deux zones ont des distributions comparables à celle des PE du gyre et les deux autres zones à celle des polyoléfines des côtes indonésiennes.

VII.4.1- Au large, l'apport en HAP pyrolytiques prédominant ?

L'origine des HAP dans l'environnement peut être pétrogénique ou pyrolytique. Les sources pyrolytiques peuvent être naturelles ou anthropiques (à l'inverse des PCB qui sont des produits purement synthétiques). Or, les procédés industriels à haute température génèrent généralement des H-HAP, ce qui suggérerait que les HAP du GOAN sont d'origine majoritairement pyrolytique. Ce raisonnement peut s'appliquer aux échantillons

méditerranéens, en particulier pour les échantillons des zones 3 et 4 où l'éloignement des côtes est plus important que pour les zones 1 et 2.

VII.4.2- Fixation des H-HAP sur PE favorisée par une meilleure affinité ?

En plus d'une abondance naturelle des H-HAP, que l'on suppose donc supérieure à celle des L-HAP dans les eaux du GOAN et en Mer Méditerranée, la fixation des H-HAP dans PE pourrait être privilégiée par rapport à celle des L-HAP grâce à la meilleure affinité des H-HAP envers PE. *Choi et al., 2013*, ont, en effet, établi que le coefficient de partage PE-eau augmente avec la masse molaire du HAP. Par conséquent, les échanges perpétuels des HAP, qui a lieu entre l'eau et les plastiques durant le transport de ces derniers (comme le suggère un IC moyen relativement élevé, dont la valeur moyenne a été estimée à 0,7 par *Ter Halle et al., 2017* pour les PE du Gyre), pourraient donc favoriser la fixation des H-HAP et élever leur concentration dans les échantillons de PE. Ce phénomène a certainement lieu avec les déchets plastique méditerranéens. Cette hypothèse est soutenue par les premiers résultats obtenus en microscopie confocale avec des profils de fluorescence modifiés pour des échantillons ayant résidé longtemps dans le milieu à la fois en termes de domaine et de profondeur de fluorescence. Le rapport des teneurs [H-HAP]/[L-HAP] dans les plastiques, comparé au rapport qui prévaut dans l'eau, s'en trouvera alors légèrement amplifié. Cette hypothèse est appuyée par l'observation de Rochman et ses co-auteurs qui ont mis en évidence, dans des expériences de terrain, la libération progressive des L-HAP et l'accumulation continue des H-HAP (Rochman et al., 2013b).

Il est à noter, toutefois, que la sorption des H-HAP ne se fait au détriment des L-HAP. En effet, étant donné que seule une fraction des capacités de sorption des plastiques est exploitée, il ne doit pas y avoir de réelle compétition entre les deux classes de polluants. *L'impact du facteur affinité sur les teneurs devrait donc être limité, l'influence des abondances naturelles restant déterminante.*

VII.4.3- Influence indéterminée de la phototransformation

La photoconversion des H-HAP en L-HAP ne peut pas être avancée comme une autre cause, même mineure, à la distribution contrastante des HAP. En effet, une telle réaction aurait minoré les premiers cités et majoré les seconds, conduisant à une accentuation de la fraction des L-HAP, contrairement à ce qui a été observé. En plus, des études récentes ont montré que

la photodégradation des HAP sur le sol conduisait à des composés oxydés (Marquès et al., 2017) dénaturant aussi bien les H-HAP que les L-HAP.

Toutefois, il est intéressant de noter que les mêmes auteurs rapportent que sur les sols, la phototransformation des L-HAP est plus rapide que celle des H-HAP (Marquès et al., 2016). Mais les deux matrices (sol et plastique marin) ne sont en rien comparables et une extrapolation des résultats de l'un vers l'autre ne serait pas judicieuse. Une étude rigoureuse est nécessaire pour établir l'influence de la photodégradation, et plus largement de tout type de dégradation, sur les deux classes de polluants.

VII.5- Comparaison des échantillons de même origine et de même type

VII.5.1- Cas des échantillons côtiers indonésiens

Bien que de même nature (PE/PP) et de même origine (baie de Cilacap), certains échantillons présentaient des teneurs en POP très différentes. Cela peut s'expliquer en très grande partie par la distance qui sépare les sites d'échantillonnage des activités humaines, ainsi que des intensités relatives de celles-ci. La distance affecte différemment la pollution de l'eau, et par transitivité la pollution des plastiques flottants. Les temps de résidence des plastiques ne devraient pas être significativement différents pour un échantillon aléatoire renfermant un nombre important de débris et ne devrait donc avoir qu'un impact limité sur les teneurs.

VII.5.2- Cas des échantillons côtiers méditerranéens

Bien que de même nature (PE/PP) et de même origine (Mer Méditerranée), certains échantillons présentaient des teneurs en HAP et PCB assez différentes. De la même façon, la proximité entre les sites de prélèvement et les activités humaines justifient de tels écarts. Les échantillons en PP ou en PE des zones 3 et 4 de la région de Naples en sont de parfaits exemples. En effet, il a été possible de noter une diminution de la concentration totale des HAP mais aussi un « enrichissement » en H-HAP sur ces deux transects. Cet effet a aussi été souligné sur les profils de concentration de HAP dans les sédiments marins de surface (Syakti et al., 2013).

Par ailleurs, les concentrations en HAP dans les échantillons méditerranéens indiquent que les échantillons en PP sont davantage pollués que ceux en PE. Cette observation est vraie lorsque l'on considère les concentrations moyennes de HAP mais aussi validée lorsque l'on considère des échantillons en PE et PP, collectés dans des zones très proches. Ce résultat est surprenant

car il va à l'encontre des coefficients de diffusion présentés dans la littérature qui montrent une meilleure diffusion de HAP dans les polymères en PE par rapport à ceux en PP dans l'eau de mer (Lee et al., 2013) validé par des résultats sur des granulés en PE et PP collectés dans différentes baies (Rochman et al., 2013 ; Endo et al., 2005). Ce phénomène peut en partie s'expliquer par des origines variées des polymères ou encore une exposition aux vagues ou au rayonnement solaire qui engendre des variations structurales des matériaux (apparition de fissures), favorisées pour le PE par rapport au PP, comme cela a été démontré par Kelly et al. (1996). Ceci modifierait de ce fait la partition des HAP entre l'eau de mer et le polymère et conduirait à des concentrations en HAP différentes de celles attendues.

VII.6- Comparaison des échantillons de même origine (GOAN), de types différents (PE vs PET)

VII.6.1- Comparaison des teneurs

Les différences des teneurs moyennes entre les échantillons de PE et de PET, tous deux issus du gyre, ne sont pas extrêmement fortes. On pourrait qualifier les teneurs comme étant sensiblement proches pour les PCB et du même ordre de grandeur pour les HAP. En supposant qu'à la source (près des côtes) existaient de fortes différences entre les teneurs moyennes, celles-ci semblent donc s'estomper pour se diriger vers une certaine homogénéité au large de l'océan. Cette observation donne à penser que le séjour prolongé au large de l'océan tend vers l'établissement d'un équilibre de partage des POP entre les débris plastiques et les eaux océaniques. Cependant, il nous faut souligner qu'en raison des nombreux facteurs cités plus hauts, agissant de manière aléatoire, il n'est pas envisageable que les teneurs deviennent uniformes.

Néanmoins, comme cela a été démontré par Hüffer et al., 2016, la nature polymérique des déchets plastiques influence fortement la sorption de HAP avec notamment leur meilleure adsorption sur le polystyrène (PS) que sur le PE. Ce résultat a été expliqué par la possible interventions d'interactions π - π entre HAP et PS qui pourraient aussi intervenir en présence de PET, justifiant ainsi des concentrations plus élevées de HAP dans ces déchets par rapport à ceux en PE.

VII.6.2- Comparaison des empreintes

Les différences qualitatives (distribution entre classes de polluants) entre les échantillons de PE et de PET, tous deux issus du gyre, peuvent être attribuées à la tendance différente de ces polymères à fixer les HAP ou les PCB.

Choi et collaborateurs (Choi et al., 2013) ont démontré la grande affinité des HAP lourds pour PE et Rochman et collaborateurs (Rochman et al., 2013b) ont souligné que des temps de séjour plus longs favorisent la rétention des H-HAP sur PE.

En ce qui concerne les PCB, il a été rapporté que les homologues fortement chlorés ont une grande affinité pour les polymères de type PE (Choi et al., 2013), ce qui est contraire à la présente observation expérimentale. Comme détaillé au § V.3.2, une photoconversion lente des HCP-CB en LC-PCB peut expliquer la prédominance de cette dernière fraction.

VIII- CONCLUSION

La variabilité des teneurs en HAP et PCB des plastiques flottants en mer obéit certainement à plusieurs facteurs. Le degré de contamination du milieu marin, site du prélèvement, en est indiscutablement le premier. L'évolution de la contamination de celui-ci avec le temps, dans le sens d'une augmentation ou d'une diminution, affectera parallèlement les teneurs en HAP et PCB, encore que ces teneurs le soient d'une manière plus ou moins différée. En effet, l'échange sera en toute vraisemblance affecté par le temps de résidence des plastiques, mais de manière indéterminée car il s'effectue à une vitesse incertaine, notamment en raison des énormes volumes d'eau impliqués, de la dispersion aléatoire des déchets plastiques et de la cinétique d'échange propre à chaque composé. L'influence de la nature des polymères et de leur taille est fortement soupçonnée mais non-établie avec certitude. L'influence de certains paramètres non-apparents (comme la présence en mer d'autres polluants non-recherchés ou d'additifs au sein du plastique) peut réduire la fixation des HAP et PCB, par effet de compétitivité.

Du fait que ces influences soient diverses et évolutives, l'observation expérimentale devient valable uniquement pour un échantillon x, en un endroit y et à un instant t. Elle n'est pas généralisable à une zone entière ni à tous les moments. Jusqu'à l'accumulation de données plus détaillées et plus complètes, conjuguée à des essais de confirmation rigoureux au laboratoire, la corrélation entre le niveau de la pollution et les teneurs en POPs sera difficile à établir avec exactitude.

Néanmoins, ce travail aura permis de montrer que les échantillons de déchets plastiques collectés dans ces trois zones du monde contiennent des quantités mesurables et non négligeables de polluants organiques persistants. Les déchets plastiques des côtes indonésiennes étant très fortement pollués ([HAP] = 552 ng/g et [PCB] = 14000 ng/g), ceux de la Mer Méditerranée beaucoup moins ([HAP] = 242 ng/g et [PCB] = 191 ng/g), et enfin ceux du GOAN très faiblement pollués ([HAP] = 79 ng/g et [PCB] = 14 ng/g).

Du point de vue environnemental, la présence de nombreux HAP à de très fortes concentrations dans les débris plastiques flottant à la surface des plages urbaines met en évidence les risques associés à cette famille de polluants. La présence d'HAP lourds dans les débris de plastique recueillis dans un océan lointain, tel que BaPyr, doit également être prise en compte en raison de leurs toxicités élevées.

Les concentrations élevées de PCB dans les débris plastiques indonésiens —en particulier ceux des PCB 52 ; 101 et 153, qui appartiennent à la liste des six PCB indicateurs— indiquent un niveau de pollution par les PCB dans cette partie du monde extrêmement préoccupant (Jambeck et al. 2015). Dans les débris de plastique collectés en Mer Méditerranée et dans une moindre mesure dans ceux collectés dans le gyre, la détection des PCB répertoriés dans la Directive Cadre sur l'Eau (2013/39/EU) comme substances prioritaires et considérés comme des composés de type dioxine (DL-PCB) est également très préoccupante. De plus, la présence de PCB-LC tels que PCB52, 105 et/ou 118 dans ces débris est inquiétante en raison de leur accumulation démontrée dans l'organisme marin (Yamashita et al., 2011).

IX- PERSPECTIVES

En conséquence, un travail expérimental serait utile pour établir la validité des hypothèses précédentes. L'étude devrait être menée au laboratoire, à une échelle pilote. Elle devrait porter sur des échantillons de plastique vierge et comparée à des échantillons réels, prélevés des eaux côtières et du large des océans. Les échantillons devraient être soumis, respectivement, à des eaux prélevées des côtes et du large de l'océan associé à ces mêmes côtes, dopés ou pas par des HAP, PCB et autres POP, dans des conditions opératoires simulant au mieux celles qui prévalent dans l'océan (agitation, température...). Cette étude devrait révéler (i) l'influence de la nature et de la taille des polymères, (ii) la cinétique et la thermodynamique de l'échange de polluants entre les deux compartiments en conditions

réelles (vitesses de fixation, vitesse de libération et équilibre de partage), (iii) la photodégradabilité des HAP et PCB, et (iv) l'influence d'autres POPs et des additifs habituels des plastiques.

Conclusion générale

Le travail réalisé au cours de cette thèse s'est fixé pour objectif d'acquérir une connaissance plus approfondie de la répartition spatiale et de la concentration de POP dans les débris plastiques marins. Ceux-ci ont été recueillis à la surface de l'océan Indien (côtes du Cilacap indonésien), du vortex de l'Atlantique nord et la mer Méditerranéen. Les concentrations de 15 HAP et de 61 PCB ont été évaluées en utilisant l'UPLC munie d'un détecteur de fluorescence et la GC-MS, respectivement.

La technique d'analyse par GC-MS avec étalonnage interne des 12 PCB (classés comme étant des substances prioritaires par la Directive-Cadre Européenne sur l'Eau de 2013 (2013/39/CE)) est parfaitement adaptée à l'analyse (Détection et Quantification). Cette méthode d'analyse se caractérise par de bonnes performances : (i) une résolution chromatographique accomplie ; (ii) une linéarité remarquable sur un large intervalle de concentrations ; (iii) une limite de détection instrumentale et une limite de quantification basses ; (iv) ; une répétabilité acceptable, compte tenu des niveaux de concentration.

Les HAP et PCB sont des substances hydrophobes montrant une bonne affinité pour les matières plastiques usuelles (PE, PP...), ce qui explique qu'en milieu marin, ils ont tendance à se fixer sur les déchets plastiques flottants. Une méthode d'extraction adéquate a été validée pour extraire la totalité de quantités adsorbées sur les débris plastiques. L'extraction se fait avec un solvant binaire DCM/Heptane sous l'agitation mécanique sur table, avec mouvements orbitaux.

Notre étude montre que tous les débris de polyéthylène (PE) provenant du vortex contiennent des HAP, avec des concentrations variant dans l'intervalle [0,2 ; 115] (ng par gramme de polymère). Les concentrations dans les débris de la côte indonésienne étaient encore plus alarmantes, étant globalement 17 fois plus élevées que celles du vortex. Des PCB ont été détectés dans 60% des débris du vortex, les concentrations étant comprises entre 0,6 et 59 (ng/g) tandis que les débris côtiers exhibent des concentrations 75 fois plus élevées !

La répartition des HAP et des PCB dans les différents compartiments de l'océan est inhomogène : Les débris du vortex semblent contenir une proportion plus élevée de HAP lourds (maximum de 95%) et de PCB tétrachlorés (LC-PCB, low-chlorinated PCBs). À l'inverse, les débris côtiers contiennent principalement des HAP légers (maximum de 71%) et des PCB à plus haute teneur en chlore (HC-PCB, highly chlorinated PCBs).

L'étude des HAP et des PCB contenus dans les débris de plastique collectés dans différentes zones a clairement montré des différences de concentration et de distribution. Il a été révélé que les débris côtiers contiennent de fortes concentrations de HAP et de BPC, avec une prédominance de HAP de faible poids moléculaire et de PCB fortement chlorés, tandis que les débris de plastique gyre sont des échantillons moins pollués mais contiennent principalement des HAP de haut poids moléculaire et des PCB faiblement chlorés. Ceci suggère la dégradation ou la libération de produits chimiques lors du transport par les courants océaniques et / ou l'air atmosphérique, auxquels peuvent s'ajouter la phototransformation chimique et physique des débris de plastique.

Il convient de rappeler que les microplastiques, et plus encore les nanoplastiques (particules inférieures à 100 nm), peuvent être transportés dans l'air. Ainsi, la présence de composés hydrophobes hautement toxiques a été confirmée dans les débris de plastique marins de la côte indonésienne de Cilacap, en concentrations énormes, et dans le gyre de l'Atlantique Nord, en concentrations assez faibles. En tant que puits de HAP et de PCB, les débris de plastique peuvent constituer une menace pour l'écosystème marin, car ils risquent de libérer ces POP dans des eaux de mer éloignées ou dans des organismes d'animaux aquatiques, après leur ingestion. Cette voie s'ajoute à d'autres voies telles que la ventilation de l'eau et l'ingestion de nourriture.

En particulier, la présence de HAP de haut poids moléculaire dans les débris de plastique collectés dans des océans éloignés, tels que le benzo (a) pyrène cancérigène, mérite une attention sérieuse de la part des scientifiques et des autorités politiques. Les concentrations élevées de BPC dans les débris de plastique indonésiens, en particulier les CB52, 101 et 153, qui figurent sur la liste des six indicateurs européens, sont une source de préoccupation majeure pour les niveaux de pollution causés par les plastiques dans cette partie du monde.

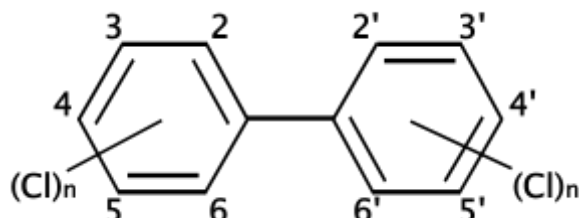
La détection de CB77 et de CB105 dans les débris de plastique collectés dans le gyre est également une source de préoccupation, car ces deux substances sont répertoriées dans la directive-cadre européenne sur l'eau comme substances prioritaires et sont considérées comme des composés apparentés à la dioxine. En outre, la présence de PCB-LC, tels que CB52 et 105, dans les débris du NAG est préoccupante en raison de leur accumulation possible dans les organismes marins.

Annexe

Annexe 1

Liste des congénères du PCB

Cette liste énumère les congénères du polychlorobiphényle (PCB).



Nom <u>IUPAC</u>	Numérotation Ballschmider & Zell (BZ)	N ^o CAS	Descripteurs
<u>Biphényle</u>	0	<u>92-52-4</u>	
2-Chlorobiphényle	1	<u>2051-60-7</u>	CP1
3-Chlorobiphényle	2	<u>2051-61-8</u>	CP0
4-Chlorobiphényle	3	<u>2051-62-9</u>	CP0
2,2'-Dichlorobiphényle	4	<u>13029-08-8</u>	
2,3-Dichlorobiphényle	5	<u>16605-91-7</u>	CP1
2,3'-Dichlorobiphényle	6	<u>25569-80-6</u>	CP1
2,4-Dichlorobiphényle	7	<u>33284-50-3</u>	CP1
2,4'-Dichlorobiphényle	8	<u>34883-43-7</u>	CP1
2,5-Dichlorobiphényle	9	<u>34883-39-1</u>	CP1
2,6-Dichlorobiphényle	10	<u>33146-45-1</u>	
3,3'-Dichlorobiphényle	11	<u>2050-67-1</u>	CP0, 2M
3,4-Dichlorobiphényle	12	<u>2974-92-7</u>	CP0
3,4'-Dichlorobiphényle	13	<u>2974-90-5</u>	CP0
3,5-Dichlorobiphényle	14	<u>34883-41-5</u>	CP0, 2M
4,4'-Dichlorobiphényle	15	<u>2050-68-2</u>	CP0, PP
2,2',3-Trichlorobiphényle	16	<u>38444-78-9</u>	
2,2',4-Trichlorobiphényle	17	<u>37680-66-3</u>	
2,2',5-Trichlorobiphényle	18	<u>37680-65-2</u>	
2,2',6-Trichlorobiphényle	19	<u>38444-73-4</u>	
2,3,3'-Trichlorobiphényle	20	<u>38444-84-7</u>	CP1, 2M
2,3,4-Trichlorobiphényle	21	<u>55702-46-0</u>	CP1
2,3,4'-Trichlorobiphényle	22	<u>38444-85-8</u>	CP1
2,3,5-Trichlorobiphényle	23	<u>55720-44-0</u>	CP1, 2M

2,3,6-Trichlorobiphényle	24	<u>55702-45-9</u>	
2,3',4-Trichlorobiphényle	25	<u>55712-37-3</u>	CP1
2,3',5-Trichlorobiphényle	26	<u>38444-81-4</u>	CP1, 2M
2,3',6-Trichlorobiphényle	27	<u>38444-76-7</u>	
2,4,4'-Trichlorobiphényle	28	<u>7012-37-5</u>	CP1, PP
2,4,5-Trichlorobiphényle	29	<u>15862-07-4</u>	CP1
2,4,6-Trichlorobiphényle	30	<u>35693-92-6</u>	
2,4',5-Trichlorobiphényle	31	<u>16606-02-3</u>	CP1
2,4',6-Trichlorobiphényle	32	<u>38444-77-8</u>	
2,3',4'-Trichlorobiphényle	33	<u>38444-86-9</u>	CP1
2,3',5'-Trichlorobiphényle	34	<u>37680-68-5</u>	CP1, 2M
3,3',4-Trichlorobiphényle	35	<u>37680-69-6</u>	CP0, 2M
3,3',5-Trichlorobiphényle	36	<u>38444-87-0</u>	CP0, 2M
3,4,4'-Trichlorobiphényle	37	<u>38444-90-5</u>	CP0, PP
3,4,5-Trichlorobiphényle	38	<u>53555-66-1</u>	CP0, 2M
3,4',5-Trichlorobiphényle	39	<u>38444-88-1</u>	CP0, 2M
2,2',3,3'-Tétrachlorobiphényle	40	<u>38444-93-8</u>	4CL, 2M
2,2',3,4-Tétrachlorobiphényle	41	<u>52663-59-9</u>	4CL
2,2',3,4'-Tétrachlorobiphényle	42	<u>36559-22-5</u>	4CL
2,2',3,5-Tétrachlorobiphényle	43	<u>70362-46-8</u>	4CL, 2M
2,2',3,5'-Tétrachlorobiphényle	44	<u>41464-39-5</u>	4CL, 2M
2,2',3,6-Tétrachlorobiphényle	45	<u>70362-45-7</u>	4CL
2,2',3,6'-Tétrachlorobiphényle	46	<u>41464-47-5</u>	4CL
2,2',4,4'-Tétrachlorobiphényle	47	<u>2437-79-8</u>	4CL, PP
2,2',4,5-Tétrachlorobiphényle	48	<u>70362-47-9</u>	4CL
2,2',4,5'-Tétrachlorobiphényle	49	<u>41464-40-8</u>	4CL
2,2',4,6-Tétrachlorobiphényle	50	<u>62796-65-0</u>	4CL
2,2',4,6'-Tétrachlorobiphényle	51	<u>68194-04-7</u>	4CL
2,2',5,5'-Tétrachlorobiphényle	52	<u>35693-99-3</u>	4CL, 2M
2,2',5,6'-Tétrachlorobiphényle	53	<u>41464-41-9</u>	4CL
2,2',6,6'-Tétrachlorobiphényle	54	<u>15968-05-5</u>	4CL
2,3,3',4-Tétrachlorobiphényle	55	<u>74338-24-2</u>	CP1, 4CL, 2M
2,3,3',4'-Tétrachlorobiphényle	56	<u>41464-43-1</u>	CP1, 4CL, 2M
2,3,3',5-Tétrachlorobiphényle	57	<u>70424-67-8</u>	CP1, 4CL, 2M
2,3,3',5'-Tétrachlorobiphényle	58	<u>41464-49-7</u>	CP1, 4CL, 2M
2,3,3',6-Tétrachlorobiphényle	59	<u>74472-33-6</u>	4CL, 2M
2,3,4,4'-Tétrachlorobiphényle	60	<u>33025-41-1</u>	CP1, 4CL, PP
2,3,4,5-Tétrachlorobiphényle	61	<u>33284-53-6</u>	CP1, 4CL, 2M

2,3,4,6-Tétrachlorobiphényle	62	<u>54230-22-7</u>	4CL
2,3,4',5-Tétrachlorobiphényle	63	<u>74472-34-7</u>	CP1, 4CL, 2M
2,3,4',6-Tétrachlorobiphényle	64	<u>52663-58-8</u>	4CL
2,3,5,6-Tétrachlorobiphényle	65	<u>33284-54-7</u>	4CL, 2M
2,3',4,4'-Tétrachlorobiphényle	66	<u>32598-10-0</u>	CP1, 4CL, PP
2,3',4,5-Tétrachlorobiphényle	67	<u>73575-53-8</u>	CP1, 4CL, 2M
2,3',4,5'-Tétrachlorobiphényle	68	<u>73575-52-7</u>	CP1, 4CL, 2M
2,3',4,6-Tétrachlorobiphényle	69	<u>60233-24-1</u>	4CL
2,3',4',5-Tétrachlorobiphényle	70	<u>32598-11-1</u>	CP1, 4CL, 2M
2,3',4',6-Tétrachlorobiphényle	71	<u>41464-46-4</u>	4CL
2,3',5,5'-Tétrachlorobiphényle	72	<u>41464-42-0</u>	CP1, 4CL, 2M
2,3',5',6-Tétrachlorobiphényle	73	<u>74338-23-1</u>	4CL, 2M
2,4,4',5-Tétrachlorobiphényle	74	<u>32690-93-0</u>	CP1, 4CL, PP
2,4,4',6-Tétrachlorobiphényle	75	<u>32598-12-2</u>	4CL, PP
2,3',4',5'-Tétrachlorobiphényle	76	<u>70362-48-0</u>	CP1, 4CL, 2M
3,3',4,4'-Tétrachlorobiphényle	77	<u>32598-13-3</u>	CP0, 4CL, PP, 2M
3,3',4,5-Tétrachlorobiphényle	78	<u>70362-49-1</u>	CP0, 4CL, 2M
3,3',4,5'-Tétrachlorobiphényle	79	<u>41464-48-6</u>	CP0, 4CL, 2M
3,3',5,5'-Tétrachlorobiphényle	80	<u>33284-52-5</u>	CP0, 4CL, 2M
3,4,4',5-Tétrachlorobiphényle	81	<u>70362-50-4</u>	CP0, 4CL, PP, 2M
2,2',3,3',4-Pentachlorobiphényle	82	<u>52663-62-4</u>	4CL, 2M
2,2',3,3',5-Pentachlorobiphényle	83	<u>60145-20-2</u>	4CL, 2M
2,2',3,3',6-Pentachlorobiphényle	84	<u>52663-60-2</u>	4CL, 2M
2,2',3,4,4'-Pentachlorobiphényle	85	<u>65510-45-4</u>	4CL, PP
2,2',3,4,5-Pentachlorobiphényle	86	<u>55312-69-1</u>	4CL, 2M
2,2',3,4,5'-Pentachlorobiphényle	87	<u>38380-02-8</u>	4CL, 2M
2,2',3,4,6-Pentachlorobiphényle	88	<u>55215-17-3</u>	4CL
2,2',3,4,6'-Pentachlorobiphényle	89	<u>73575-57-2</u>	4CL
2,2',3,4',5-Pentachlorobiphényle	90	<u>68194-07-0</u>	4CL, 2M
2,2',3,4',6-Pentachlorobiphényle	91	<u>68194-05-8</u>	4CL
2,2',3,5,5'-Pentachlorobiphényle	92	<u>52663-61-3</u>	4CL, 2M
2,2',3,5,6-Pentachlorobiphényle	93	<u>73575-56-1</u>	4CL, 2M
2,2',3,5,6'-Pentachlorobiphényle	94	<u>73575-55-0</u>	4CL, 2M
2,2',3,5',6-Pentachlorobiphényle	95	<u>38379-99-6</u>	4CL, 2M
2,2',3,6,6'-Pentachlorobiphényle	96	<u>73575-54-9</u>	4CL
2,2',3,4',5'-Pentachlorobiphényle	97	<u>41464-51-1</u>	4CL, 2M
2,2',3,4',6'-Pentachlorobiphényle	98	<u>60233-25-2</u>	4CL
2,2',4,4',5-Pentachlorobiphényle	99	<u>38380-01-7</u>	4CL, PP

2,2',4,4',6-Pentachlorobiphényle	100	39485-83-1	4CL, PP
2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphényle	101	37680-73-2	4CL, 2M
2,2',4,5,6'-Pentachlorobiphényle	102	68194-06-9	4CL
2,2',4,5',6-Pentachlorobiphényle	103	60145-21-3	4CL
2,2',4,6,6'-Pentachlorobiphényle	104	56558-16-8	4CL
2,3,3',4,4'-Pentachlorobiphényle	105	32598-14-4	CP1, 4CL, PP, 2M
2,3,3',4,5-Pentachlorobiphényle	106	70424-69-0	CP1, 4CL, 2M
2,3,3',4',5-Pentachlorobiphényle	107	70424-68-9	CP1, 4CL, 2M
2,3,3',4,5'-Pentachlorobiphényle	108	70362-41-3	CP1, 4CL, 2M
2,3,3',4,6-Pentachlorobiphényle	109	74472-35-8	4CL, 2M
2,3,3',4',6-Pentachlorobiphényle	110	38380-03-9	4CL, 2M
2,3,3',5,5'-Pentachlorobiphényle	111	39635-32-0	CP1, 4CL, 2M
2,3,3',5,6-Pentachlorobiphényle	112	74472-36-9	4CL, 2M
2,3,3',5',6-Pentachlorobiphényle	113	68194-10-5	4CL, 2M
2,3,4,4',5-Pentachlorobiphényle	114	74472-37-0	CP1, 4CL, PP, 2M
2,3,4,4',6-Pentachlorobiphényle	115	74472-38-1	4CL, PP
2,3,4,5,6-Pentachlorobiphényle	116	18259-05-7	4CL, 2M
2,3,4',5,6-Pentachlorobiphényle	117	68194-11-6	4CL, 2M
2,3',4,4',5-Pentachlorobiphényle	118	31508-00-6	CP1, 4CL, PP, 2M
2,3',4,4',6-Pentachlorobiphényle	119	56558-17-9	4CL, PP
2,3',4,5,5'-Pentachlorobiphényle	120	68194-12-7	CP1, 4CL, 2M
2,3',4,5',6-Pentachlorobiphényle	121	56558-18-0	4CL, 2M
2,3,3',4',5'-Pentachlorobiphényle	122	76842-07-4	CP1, 4CL, 2M
2,3',4,4',5'-Pentachlorobiphényle	123	65510-44-3	CP1, 4CL, PP, 2M
2,3',4',5,5'-Pentachlorobiphényle	124	70424-70-3	CP1, 4CL, 2M
2,3',4',5',6-Pentachlorobiphényle	125	74472-39-2	4CL, 2M
3,3',4,4',5-Pentachlorobiphényle	126	57465-28-8	CP0, 4CL, PP, 2M
3,3',4,5,5'-Pentachlorobiphényle	127	39635-33-1	CP0, 4CL, 2M
2,2',3,3',4,4'-Hexachlorobiphényle	128	38380-07-3	4CL, PP, 2M
2,2',3,3',4,5-Hexachlorobiphényle	129	55215-18-4	4CL, 2M
2,2',3,3',4,5'-Hexachlorobiphényle	130	52663-66-8	4CL, 2M
2,2',3,3',4,6-Hexachlorobiphényle	131	61798-70-7	4CL, 2M
2,2',3,3',4,6'-Hexachlorobiphényle	132	38380-05-1	4CL, 2M
2,2',3,3',5,5'-Hexachlorobiphényle	133	35694-04-3	4CL, 2M
2,2',3,3',5,6-Hexachlorobiphényle	134	52704-70-8	4CL, 2M
2,2',3,3',5,6'-Hexachlorobiphényle	135	52744-13-5	4CL, 2M
2,2',3,3',6,6'-Hexachlorobiphényle	136	38411-22-2	4CL, 2M
2,2',3,4,4',5-Hexachlorobiphényle	137	35694-06-5	4CL, PP, 2M

2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphényle	138	35065-28-2	4CL, PP, 2M
2,2',3,4,4',6-Hexachlorobiphényle	139	56030-56-9	4CL, PP
2,2',3,4,4',6'-Hexachlorobiphényle	140	59291-64-4	4CL, PP
2,2',3,4,5,5'-Hexachlorobiphényle	141	52712-04-6	4CL, 2M
2,2',3,4,5,6-Hexachlorobiphényle	142	41411-61-4	4CL, 2M
2,2',3,4,5,6'-Hexachlorobiphényle	143	68194-15-0	4CL, 2M
2,2',3,4,5',6-Hexachlorobiphényle	144	68194-14-9	4CL, 2M
2,2',3,4,6,6'-Hexachlorobiphényle	145	74472-40-5	4CL
2,2',3,4',5,5'-Hexachlorobiphényle	146	51908-16-8	4CL, 2M
2,2',3,4',5,6-Hexachlorobiphényle	147	68194-13-8	4CL, 2M
2,2',3,4',5,6'-Hexachlorobiphényle	148	74472-41-6	4CL, 2M
2,2',3,4',5',6-Hexachlorobiphényle	149	38380-04-0	4CL, 2M
2,2',3,4',6,6'-Hexachlorobiphényle	150	68194-08-1	4CL
2,2',3,5,5',6-Hexachlorobiphényle	151	52663-63-5	4CL, 2M
2,2',3,5,6,6'-Hexachlorobiphényle	152	68194-09-2	4CL, 2M
2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphényle	153	35065-27-1	4CL, PP, 2M
2,2',4,4',5,6'-Hexachlorobiphényle	154	60145-22-4	4CL, PP
2,2',4,4',6,6'-Hexachlorobiphényle	155	33979-03-2	4CL, PP
2,3,3',4,4',5-Hexachlorobiphényle	156	38380-08-4	CP1, 4CL, PP, 2M
2,3,3',4,4',5'-Hexachlorobiphényle	157	69782-90-7	CP1, 4CL, PP, 2M
2,3,3',4,4',6-Hexachlorobiphényle	158	74472-42-7	4CL, PP, 2M
2,3,3',4,5,5'-Hexachlorobiphényle	159	39635-35-3	CP1, 4CL, 2M
2,3,3',4,5,6-Hexachlorobiphényle	160	41411-62-5	4CL, 2M
2,3,3',4,5',6-Hexachlorobiphényle	161	74472-43-8	4CL, 2M
2,3,3',4',5,5'-Hexachlorobiphényle	162	39635-34-2	CP1, 4CL, 2M
2,3,3',4',5,6-Hexachlorobiphényle	163	74472-44-9	4CL, 2M
2,3,3',4',5',6-Hexachlorobiphényle	164	74472-45-0	4CL, 2M
2,3,3',5,5',6-Hexachlorobiphényle	165	74472-46-1	4CL, 2M
2,3,4,4',5,6-Hexachlorobiphényle	166	41411-63-6	4CL, PP, 2M
2,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphényle	167	52663-72-6	CP1, 4CL, PP, 2M
2,3',4,4',5',6-Hexachlorobiphényle	168	59291-65-5	4CL, PP, 2M
3,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphényle	169	32774-16-6	CP0, 4CL, PP, 2M
2,2',3,3',4,4',5-Heptachlorobiphényle	170	35065-30-6	4CL, PP, 2M
2,2',3,3',4,4',6-Heptachlorobiphényle	171	52663-71-5	4CL, PP, 2M
2,2',3,3',4,5,5'-Heptachlorobiphényle	172	52663-74-8	4CL, 2M
2,2',3,3',4,5,6-Heptachlorobiphényle	173	68194-16-1	4CL, 2M
2,2',3,3',4,5,6'-Heptachlorobiphényle	174	38411-25-5	4CL, 2M
2,2',3,3',4,5',6-Heptachlorobiphényle	175	40186-70-7	4CL, 2M

2,2',3,3',4,6,6'-Heptachlorobiphényle	176	52663-65-7	4CL, 2M
2,2',3,3',4,5',6'-Heptachlorobiphényle	177	52663-70-4	4CL, 2M
2,2',3,3',5,5',6'-Heptachlorobiphényle	178	52663-67-9	4CL, 2M
2,2',3,3',5,6,6'-Heptachlorobiphényle	179	52663-64-6	4CL, 2M
2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphényle	180	35065-29-3	4CL, PP, 2M
2,2',3,4,4',5,6'-Heptachlorobiphényle	181	74472-47-2	4CL, PP, 2M
2,2',3,4,4',5,6'-Heptachlorobiphényle	182	60145-23-5	4CL, PP, 2M
2,2',3,4,4',5',6'-Heptachlorobiphényle	183	52663-69-1	4CL, PP, 2M
2,2',3,4,4',6,6'-Heptachlorobiphényle	184	74472-48-3	4CL, PP
2,2',3,4,5,5',6'-Heptachlorobiphényle	185	52712-05-7	4CL, 2M
2,2',3,4,5,6,6'-Heptachlorobiphényle	186	74472-49-4	4CL, 2M
2,2',3,4',5,5',6'-Heptachlorobiphényle	187	52663-68-0	4CL, 2M
2,2',3,4',5,6,6'-Heptachlorobiphényle	188	74487-85-7	4CL, 2M
2,3,3',4,4',5,5'-Heptachlorobiphényle	189	39635-31-9	CP1, 4CL, PP, 2M
2,3,3',4,4',5,6'-Heptachlorobiphényle	190	41411-64-7	4CL, PP, 2M
2,3,3',4,4',5',6'-Heptachlorobiphényle	191	74472-50-7	4CL, PP, 2M
2,3,3',4,5,5',6'-Heptachlorobiphényle	192	74472-51-8	4CL, 2M
2,3,3',4',5,5',6'-Heptachlorobiphényle	193	69782-91-8	4CL, 2M
2,2',3,3',4,4',5,5'-Octachlorobiphényle	194	35694-08-7	4CL, PP, 2M
2,2',3,3',4,4',5,6'-Octachlorobiphényle	195	52663-78-2	4CL, PP, 2M
2,2',3,3',4,4',5,6'-Octachlorobiphényle	196	42740-50-1	4CL, PP, 2M
2,2',3,3',4,4',6,6'-Octachlorobiphényle	197	33091-17-7	4CL, PP, 2M
2,2',3,3',4,5,5',6'-Octachlorobiphényle	198	68194-17-2	4CL, 2M
2,2',3,3',4,5,5',6'-Octachlorobiphényle	199	52663-75-9	4CL, 2M
2,2',3,3',4,5,6,6'-Octachlorobiphényle	200	52663-73-7	4CL, 2M
2,2',3,3',4,5',6,6'-Octachlorobiphényle	201	40186-71-8	4CL, 2M
2,2',3,3',5,5',6,6'-Octachlorobiphényle	202	2136-99-4	4CL, 2M
2,2',3,4,4',5,5',6'-Octachlorobiphényle	203	52663-76-0	4CL, PP, 2M
2,2',3,4,4',5,6,6'-Octachlorobiphényle	204	74472-52-9	4CL, PP, 2M
2,3,3',4,4',5,5',6'-Octachlorobiphényle	205	74472-53-0	4CL, PP, 2M
2,2',3,3',4,4',5,5',6'- Nonachlorobiphényle	206	40186-72-9	4CL, PP, 2M
2,2',3,3',4,4',5,6,6'- Nonachlorobiphényle	207	52663-79-3	4CL, PP, 2M
2,2',3,3',4,5,5',6,6'- Nonachlorobiphényle	208	52663-77-1	4CL, 2M
Décachlorobiphényle	209	2051-24-3	4CL, PP, 2M

Annexe II

Tableau des ions quantifiants et qualifiants de Mix 1 (39 PCB)

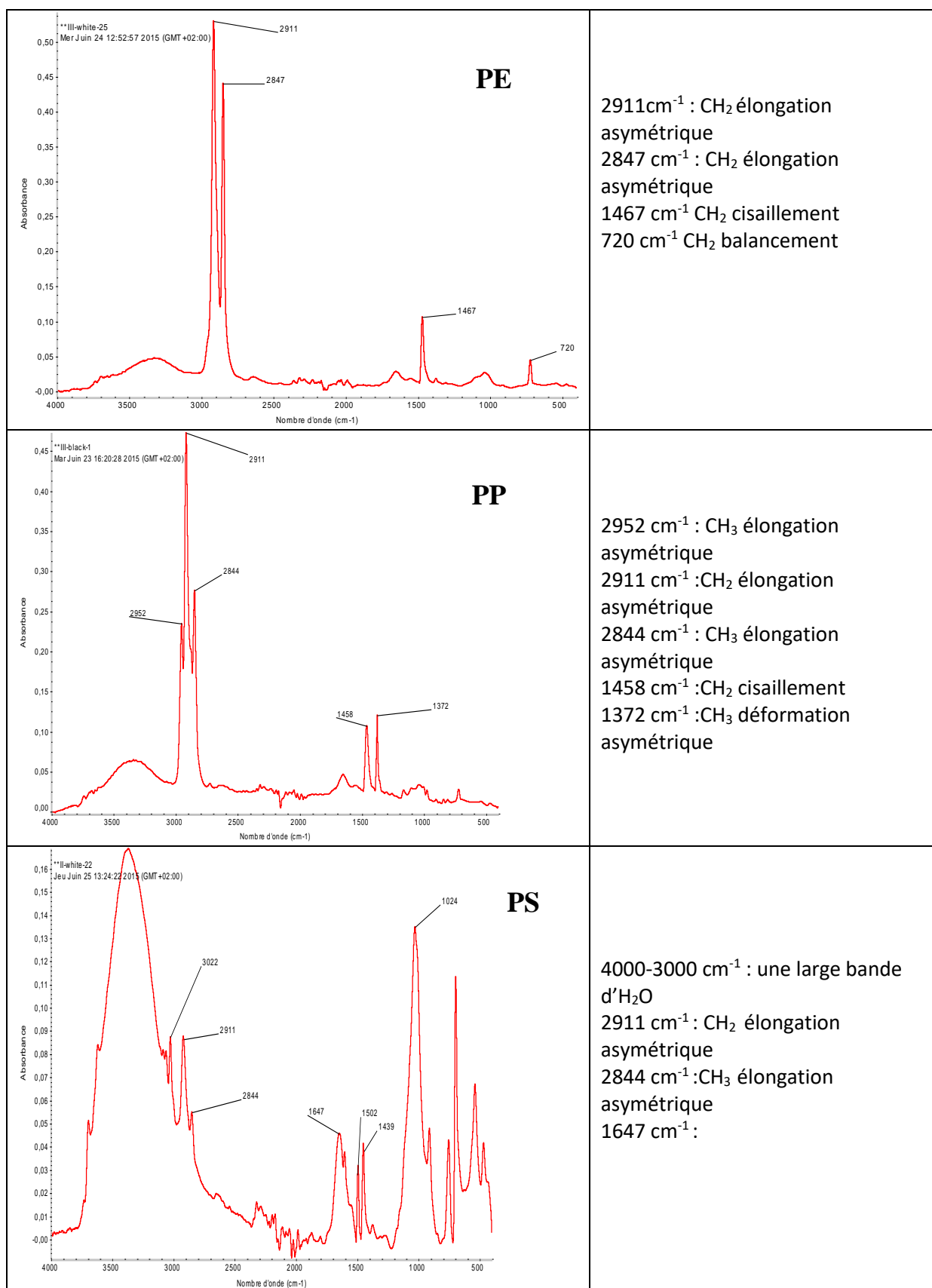
SIR	Tr	PCB n°	Quant	Qual 1	Qual 2
SIM 2	7,188	1	188	152	76
	8,069	2	188	152	76
	8,183	3	188	152	76
	8,594	4	152	222	187
	9,257	9	152	222	224
	9,52	6	152	222	224
	9,714	8	152	222	224
SIM 3	10,174	19	186	256	258
	10,821	18	186	256	258
	11,33	16	186	256	258
	11,964	25	256	258	186
	12,187	28	256	258	186
	12,647	22	256	258	186
	13,156	52	220	292	290
	13,716	44	220	292	222
	14,001	71	292	290	220
	14,499	67	292	290	220
	14,797	74	292	290	220
	14,996	66	292	290	220
	15,456	56	292	290	220
SIM 4	15,791	99	326	254	256
	16,425	87	254	326	256
	16,686	110	326	254	256
	16,997	82	254	326	256
	17,233	147	360	290	288
SIR 5	17,929	146	360	290	288
	18,116	153	290	360	288
	18,464	179	394	396	324
	18,886	138	360	290	288
	19,309	187	396	394	324
SIR 6	19,981	174	324	394	396
	20,117	177	324	394	396
	20,419	173	324	294	396
	20,816	180	324	394	396
SIR 7	21,91	Mierx	272	274	270
	21,816	199	428	430	358
	21,977	203	358	430	428
	22,795	195	358	430	428
	23,4	194	358	430	428
	24,366	206	394	464	392

Annexe III

Tableau des ions quantifiant et qualifiants de Mix 20 (20 PCB)

Sir	Tr min	PCB	Quant	Qual 1	Qual 2
SIR 2	8,539	10	152	222	224
	9,487	14	152	222	224
	10,354	30	256	258	186
	10,766	18	186	256	258
	11,668	29	256	258	186
	12,113	28+31	256	258	186
SIR 3	13,1	52	220	290	222
	13,489	104	326	254	256
	15,289	155	326	362	290
	15,625	101	360	254	256
SIR 4	16,168	78	292	290	220
	16,327	145	360	290	362
	16,75	77	292	290	220
SIR 5	17,335	149	290	360	362
	17,461	118	326	324	256
	18,09	153	290	360	362
	18,193	105	326	324	256
SIR 6	18,859	138	290	360	288
	19,197	126	326	328	256
	19,613	128	290	360	288
	20,339	156	360	362	290
SIR 7	20,481	204	430	358	428
	20,792	180	324	394	396
SIR 8	21,439	169	360	362	290
	21,586	170	324	394	396
SIR9	25,17	209	498	500	428

Annexe IV



Résumés

Abstract

As they are persistent and bioaccumulative, PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) and PCBs (Polychlorinated Biphenyls), reported to be toxic or to have a chronic effect in marine organisms, are likely to (i) disrupt the marine ecosystem balance, and (ii) be transmitted from one species to another through the food chain.

In this study, the individual concentrations of PAHs and PCBs retained in plastic debris floating in marine waters were determined. Two hitherto unexplored ocean regions were examined. One is near-coastal (Java Island, Indian Ocean) while the other is in the open sea (Gyre of the North Atlantic Ocean).

Analyses revealed that all collected plastic samples contained PAHs and PCBs, which indicates the contamination of both regions. A total of 15 PAHs and 39 PCBs were detected and quantified. Some are highly toxic, such as Benzo [a] pyrene, PCB77 and PCB105 (dioxin-like PCBs, priority substances).

Significant differences between the two regions samples, relating to the nature of the components and their concentrations, were revealed.

Thus, the mean of the cumulative PAHs' concentrations in the Gyre Polyethylene debris reached 57.7 ng/g, while their Javanese counterparts (Polyethylene and Polypropylene) had an average content 9 times higher. Cumulative PCBs' concentrations observed in debris from the open ocean waters averaged 18.6 ng/g, while coastal debris showed an average concentration 550 times higher, raising much concern. The difference in concentrations of both PAHs and PCBs observed between coastal debris and gyre debris is interpreted by the degradation and/or release of these compounds by ocean currents, during their transport from the coasts (from where they originate), to distant waters (where they migrate).

From the qualitative point of view, gyre's Polyethylene debris were chiefly characterized by heavy PAHs and low-chlorinated PCBs, whereas the coastal polyolefin debris predominantly displayed light PAHs and high-chlorinated PCBs.

The pollutant distribution heterogeneity, in samples collected from the same region (Java), but at five different sampling sites, is mainly explained by the different distances separating these sites from human activities, the latter being the main expected source of contamination. Polymer size, its residence time in the marine environment and its age also affect contaminants' adsorption on this polymer.

The significant qualitative and quantitative difference of contents between polyethylene samples and polyethylene terephthalate samples, both from the gyre, cannot be fully explained by the difference in the affinity of these polymers for PAHs and PCBs.

Key words: PAHs, PCBs, POPs, plastic debris, sea, ocean

ملخص

نظرًا لأنها ثابتة ومترابطة، الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات (HAP) وثنائي الفينيل متعدد الكلور (PCB) من المحتمل أن تؤدي إلى (1)، تعطيل توازن النظام الإيكولوجي البحري (2) تنتقل من نوع إلى آخر من خلال السلسلة الغذائية.

في هذه الدراسة، تحديد التركيزات الفردية لل (HAP) و (PCB) في الحطام البلاستيكي العائم في المياه البحرية. تم بفحص منطقتين محيطيتين غير مستكشفتين حتى الآن، أحدهما قريب من الساحل (جزيرة جافا (Java) ، المحيط الهندي) بينما الأخرى في البحر المفتوح جبر (Gyre) في شمال المحيط الأطلسي) بينما الثالثة تقع في منطقة فرنسية-إيطالية في البحر الأبيض المتوسط.

كشفت التحليلات أن جميع العينات البلاستيكية التي تم جمعها أنها تحتوي على HAP و PCB. مما يدل على تلوث المناطق الثلاثة المدروسة، حيث تم تحديد HAP 15 و PCB 39 نوعياً و كميًا. بعضها شديد السمية، مثل البنزو(أ)بيرين، PCB77 و PCB105 (مركبات ثنائي الفينيل متعدد الكلور شبيهة بالديوكسين والمواد ذات الأولوية).

تم الكشف عن فروق ذات دلالة إحصائية بين عينات الثلاث المناطق، فيما يتعلق بطبيعة المكونات وتركيزاتها.

وهكذا، فإن متوسط تركيزات HAP التراكمية في حطام البولي إيثيلين في Gyre وصل إلى 57.7 نانوغرام/ غرام، 126 نانوغرام/ غرام في البولي إيثيلين حوض البحر الأبيض المتوسط (المنطقة 1)، بينما كان لدى نظرائهم الجافيين (البولي إيثيلين والبولي بروبيلين) ، متوسط محتوى أعلى 9 مرات. وبلغ متوسط تركيزات مركبات ثنائي الفينيل متعدد الكلور التراكمية التي لوحظت في الحطام من مياه المحيطات المفتوحة 18.6 نانوغرام / غرام، بينما أظهر الحطام الساحلي تركيز أعلى بمعدل 550 مرة ،

يتم تفسير الفرق في تركيزات كل من إطلاق هذه المركبات عن طريق التيارات المحيطية ، أثناء نقلها من السواحل (من حيث تنشأ) ، إلى المياه البعيدة (حيث يهاجرون).

على المستوى النوعي ، اتسمت حطام البولي إيثيلين في الغالب بمعدلات HAP ثقيلة الوزن و PCB بمستويات منخفضة من الكلور، بينما على النقيض من ذلك، فإن حطام البولي أوليفين الساحلي كان يحتوي في الغالب على HAP الخفيفة و PCB عالية الكلور.

إن عدم تجانس توزيع الملوثات، الموجودة في عينات تم جمعها في نفس المنطقة (Java) ولكن في خمسة مواقع مختلفة، يفسر بشكل رئيسي بالفرق في المسافات التي تفصل هذه المواقع عن الأنشطة البشرية، وربما تكون هذه الأخيرة هي المصدر الرئيسي للتلوث. يؤثر حجم البوليمر وفترة بقائه في البيئة البحرية وعمره أيضاً على ادمصاص الملوثات عليه.

لا يمكن تفسير الاختلاف النوعي والكمي الكبير في محتويات عينات البولي إيثيلين والبولي إيثيلين تيريفثاللات من PAH و PCB، القادمين من نفس المنطقة (Gyre) ، إلا باختلاف التقارب بين هاته البوليمرات و PAH و PCB.

كلمات مفتاحية: ، الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات، ثنائي الفينيل متعدد الكلور ،الملوثات العضوية الثابتة ، الحطام البلاستيكي، البحر، المحيط.

Résumé

Singulièrement hydrophobes, les HAPs (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) et les PCBs (PolyChloroBiphényles) qui atteignent les mers et les océans se fixent sur les débris plastiques flottants, d'où ils sont ingérés par la faune marine. Étant persistants et bioaccumulables, ces POPs sont susceptibles de se transmettre d'une espèce à une autre par la voie de la chaîne alimentaire.

Dans cette étude, les concentrations individuelles des HAPs et PCBs retenus dans des débris plastiques flottant dans des eaux marines de trois régions du globe, jusque-là inexplorées, ont été déterminées.

Les analyses ont révélé que tous les échantillons de plastiques collectés contenaient des HAPs et des PCBs, attestant ainsi de la contamination des trois régions examinées. Au total, 15 HAPs et 39 PCBs ont été détectés et quantifiés. Certains sont hautement toxiques, comme le Benzo[a]pyrene, PCB77 et PCB105 (PCBs de type dioxine, substances classées prioritaires).

Des différences importantes entre les trois régions ont été constatées, tant sur la nature des polluants que sur leur concentration.

Ainsi, les concentrations moyennes des HAPs-totaux atteignaient 57,7 ng/g dans les débris de Polyéthylène (PE) du Gyre de l'Océan Atlantique Nord (GOAN), 184 ng/g dans le PE de la Mer Méditerranée (MM) et 552 ng/g dans les polyoléfines (PE + Polypropylène) de l'île de Java (Indonésie, Océan Indien). Les concentrations cumulées des PCBs étaient en moyenne de 18,6 ng/g dans les débris du GOAN, ~10 fois plus élevées en MM et 550 fois plus élevées à Java (un niveau de pollution alarmant). La forte différence de concentrations des HAPs et des PCBs observées entre les débris de Java et ceux du GOAN est interprétée par la dégradation et/ou l'expulsion de ces composés hors du polymère, et ce pendant la lente et longue migration de ces derniers depuis la côte où ils ont été déversés jusqu'au gyre où ils sont entraînés par les courants marins. La taille du polymère, son temps de séjour dans le milieu marin et les altérations de structures physiques et chimiques devraient également affecter le degré de fixation des contaminants sur ces polymères.

Une distribution hétérogène a également été notée sur le plan qualitatif. Les débris de PE du GOAN se caractérisaient principalement par des HAP lourds et des PCBs à faibles teneurs en chlore, alors qu'à l'opposé, les débris de Polyoléfines de Java affichaient majoritairement des HAP légers et des PCBs fortement chlorés. La distribution variait considérablement d'un site à l'autre de MM.

Les forts écarts de concentrations des polluants, présents dans des échantillons recueillis dans la même région (Java) mais sur cinq sites de prélèvement différents, semblent être liés aux distances séparant ces sites des activités humaines, de pêche et de plaisance. La dégressivité des concentrations le long de lignes de transects, partant de la côte italienne et se dirigeant vers le large, appuie cette hypothèse.

La différence des charges, qualitativement et quantitativement significative, entre les échantillons de Polyéthylène et de Polyéthylène téréphtalate, tous deux issus du gyre, peut être expliquée en partie par la différence d'affinité de ces polymères envers les HAP et les PCB.

Mots clés : HAPs, PCBs, POPs, débris plastiques, mer, océan.