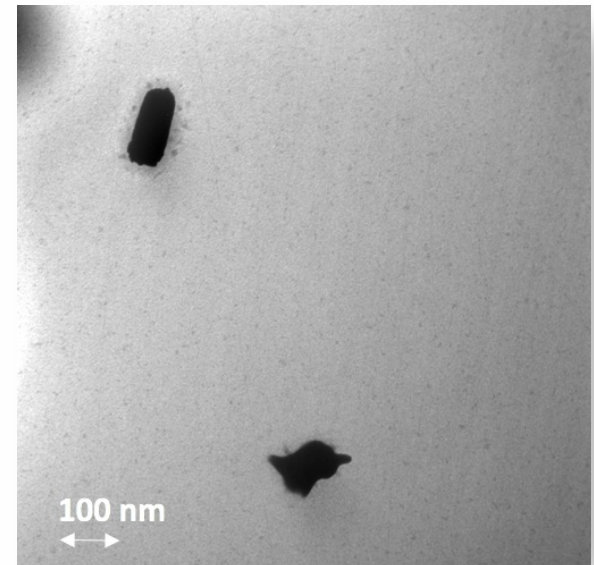


Les nanoplastiques, prochain fléau des océans?

Bruno Grassl (Pr, UPPA)



Institut des sciences analytiques et de physico-chimie pour l'environnement et les matériaux

UMR UPPA-CNRS

Bruno Grassl (Pr, UPPA)



Les nanoplastiques, prochain fléau des océans?

Bruno Grassl (Pr, UPPA)

**1-L'émergence des
plastiques**

**2- Production et déchets
plastiques**

**3-Dégradation, devenir des
déchet plastiques**

4-Les nanoplastiques



1- L'émergence des plastiques



1- L'émergence des plastiques

➤ L'avènement des plastiques



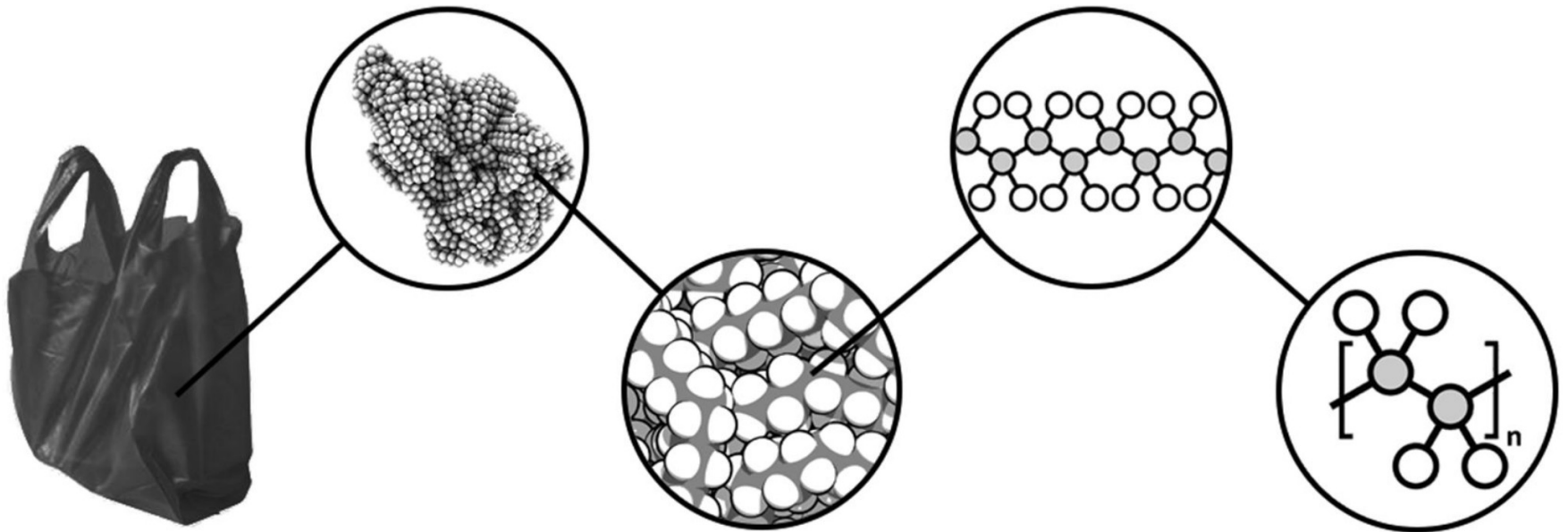
- ❑ **1843**, Thomas Hancock, premier brevet sur la vulcanisation du caoutchouc naturel



- ❑ **1907**, premier plastique 100% synthétique, la Bakelite (Hendrick Baekeland)

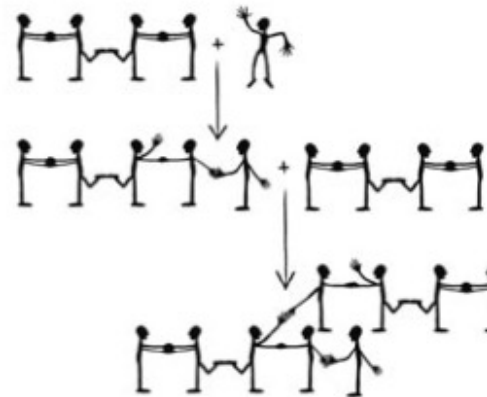
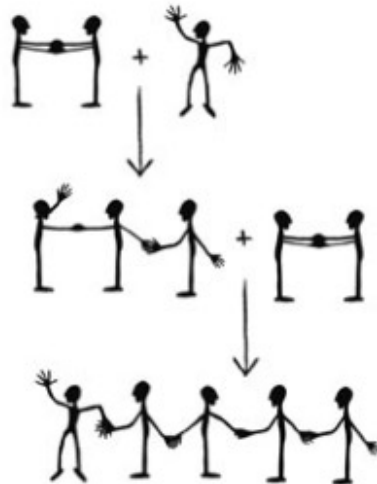
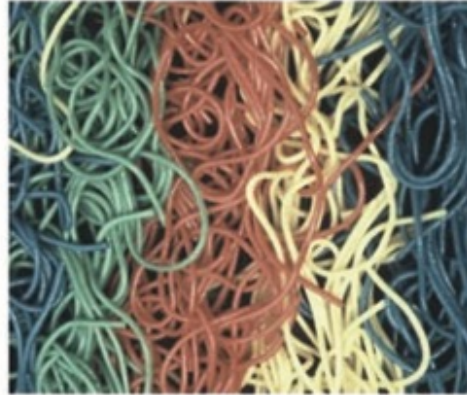
L'émergence des plastiques

Que sont les plastiques ?



Plastikos (grec), plasticus (latin)

➔ substance qui peut être modelé, mise en forme



Macromolécules = résultats d'une réaction chimique entre briques élémentaires (monomère)

➔ polymère : du grec poly (plusieurs) et meros (parties)

1- L'émergence des plastiques

Que sont les plastiques ?



Plastics Europe 2017



1- L'émergence des plastiques

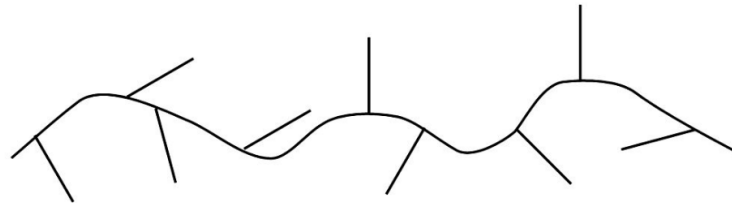
Que sont les plastiques ?

Peu de chaînes courtes



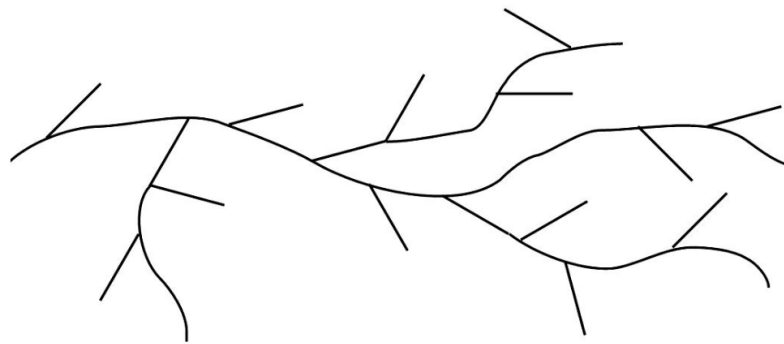
PE-HD
(haute densité)

Beaucoup de chaînes courtes



PE-LLD
(linéaire haute densité)

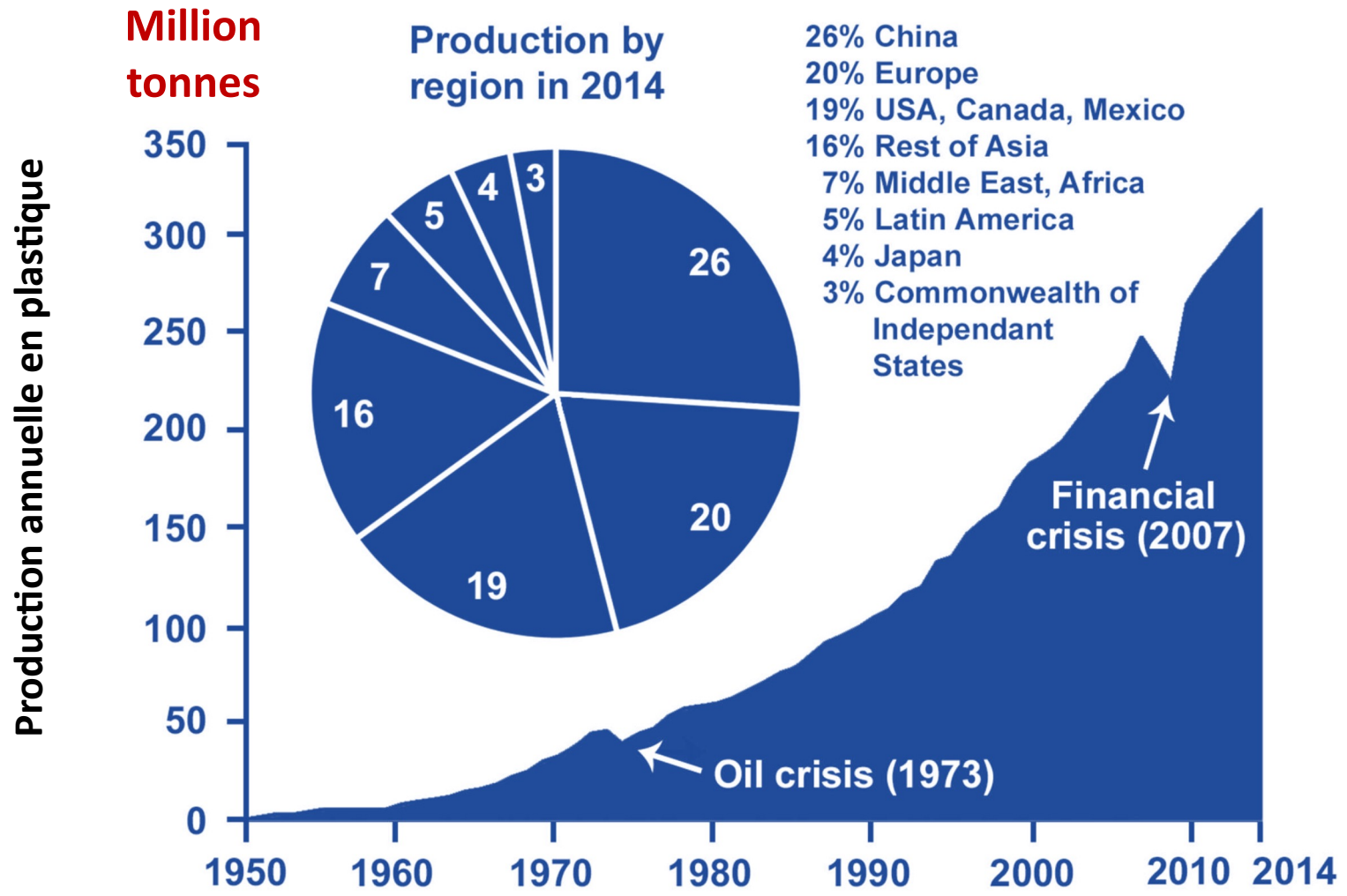
Mélange chaînes longues et courtes



PE-LD
(faible densité)

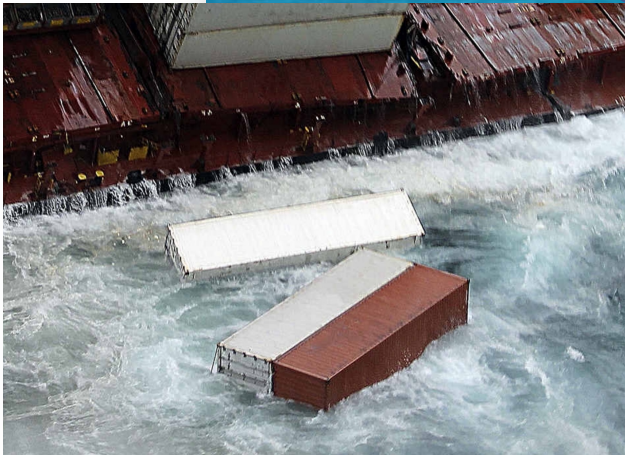
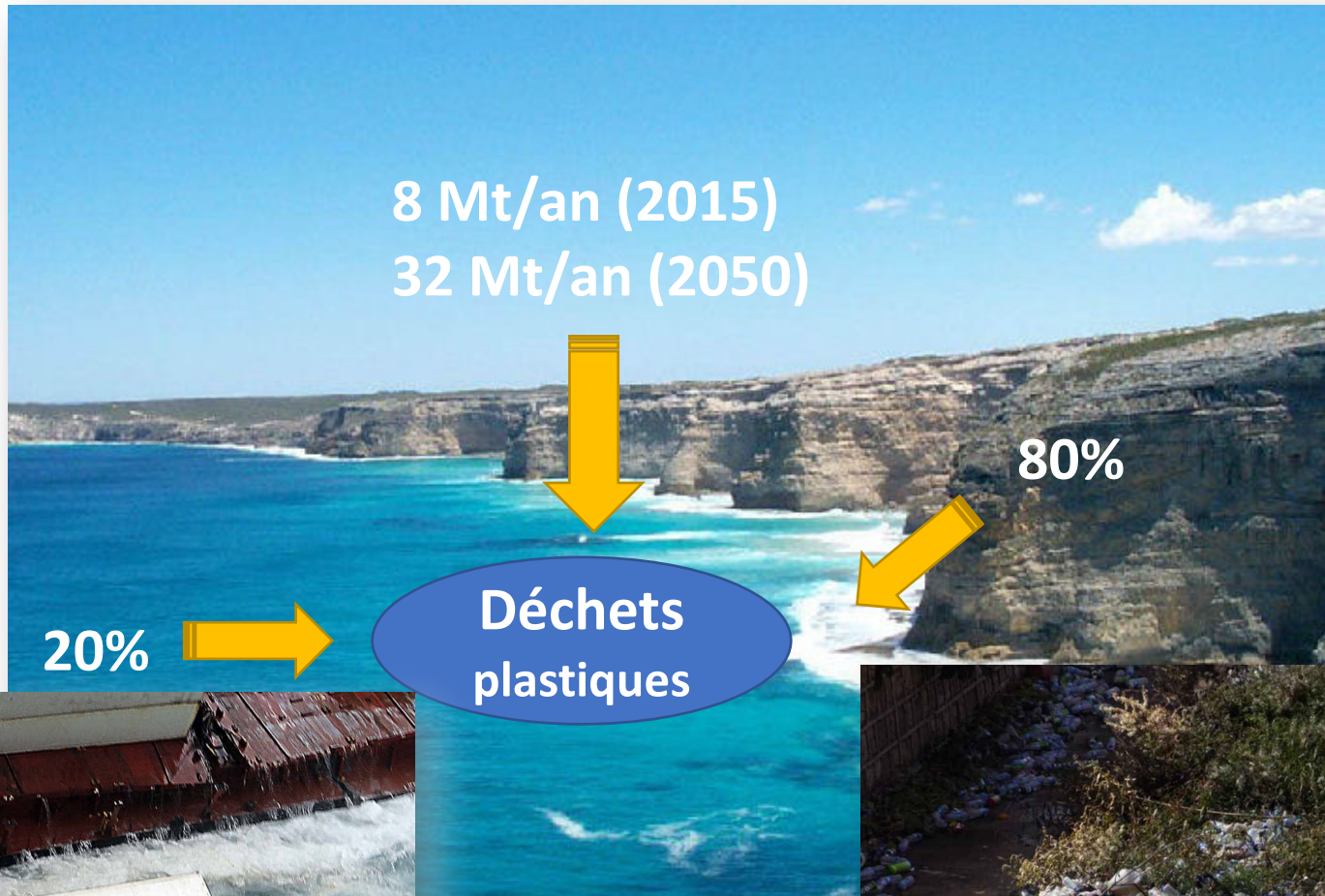
2- Production et déchets plastiques

2- Production et déchets plastiques

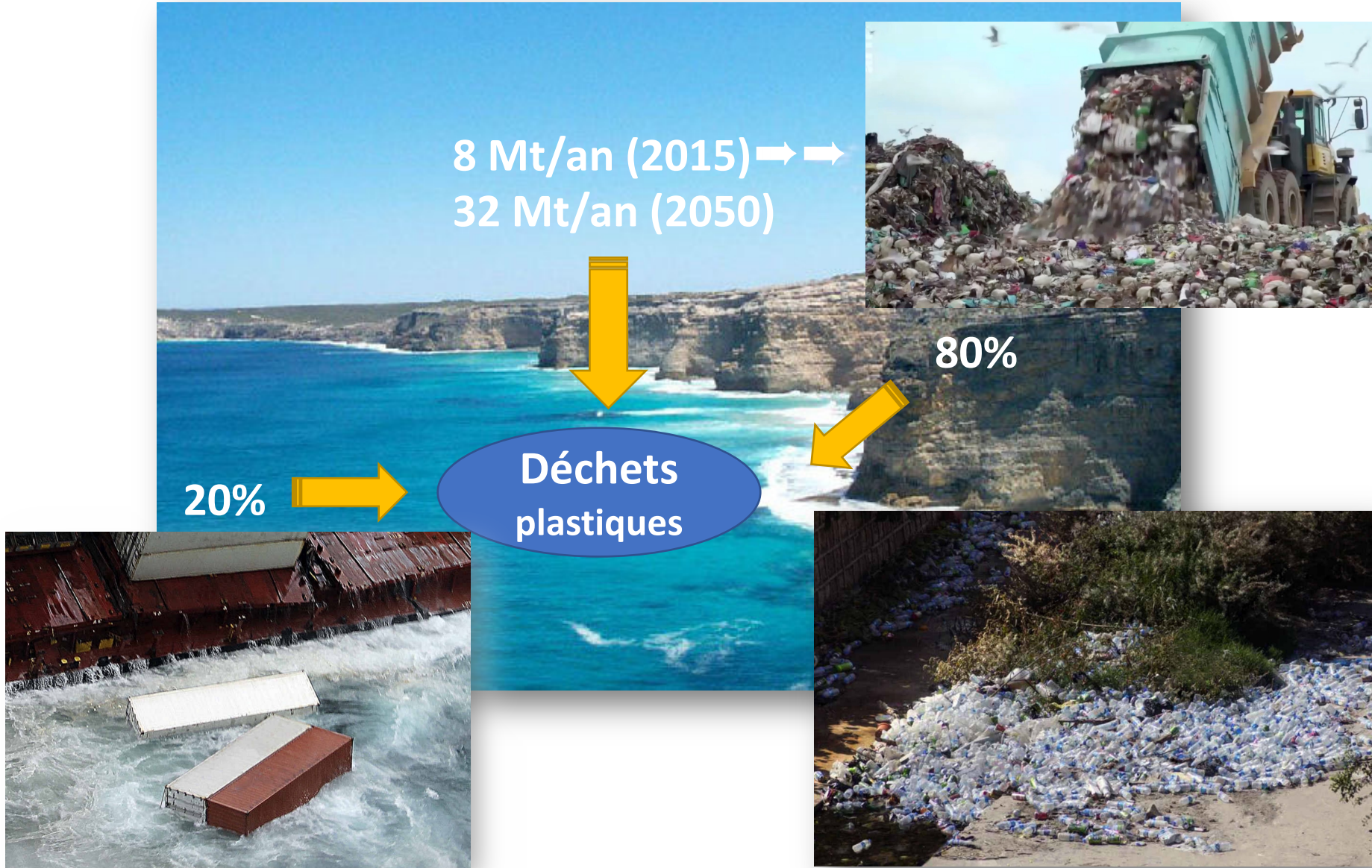


L'histoire contemporaine des plastiques démarre à la fin de la seconde guerre mondiale

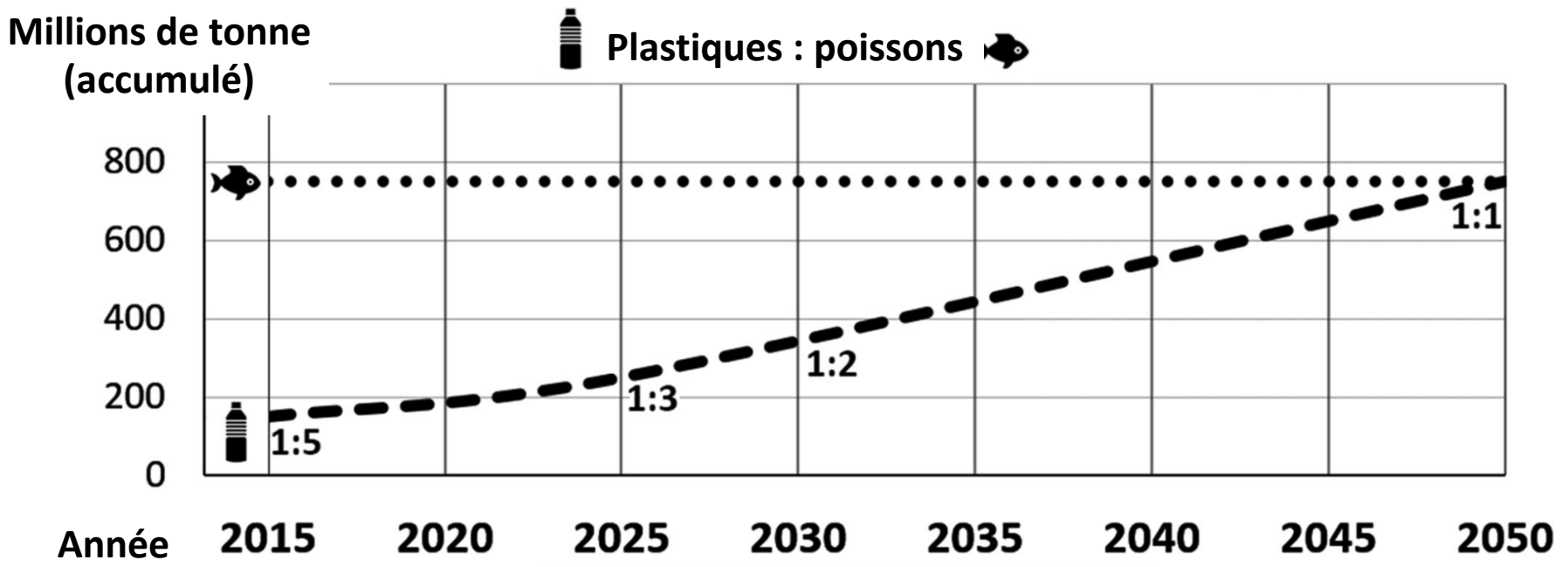
2- Production et déchets plastiques



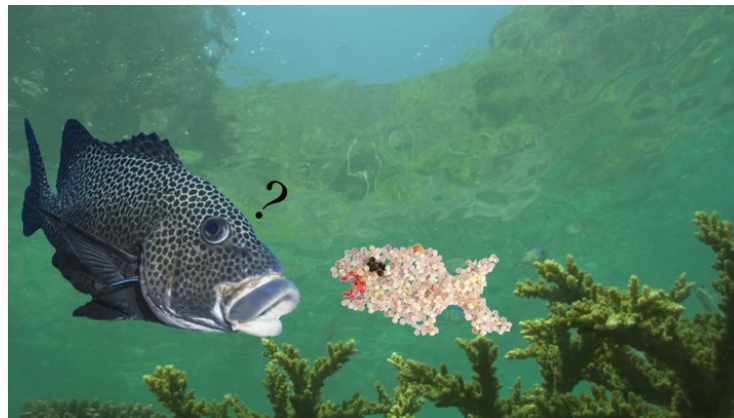
2- Production et déchets plastiques



2- Production et déchets plastiques



2015
1 kg de plastique pour
5 kg de poisson



2050
1 kg de plastique pour
1 kg de poisson

2- Production et déchets plastiques

La classification des déchets plastiques

Macroplastique

« Grand »

> 5 mm

Microplastique

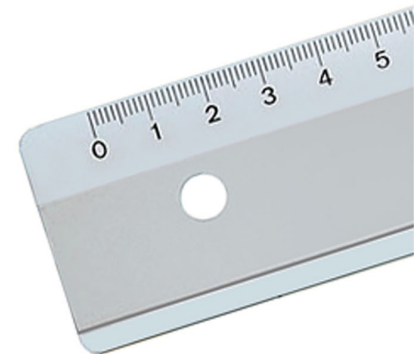
« Petit »

1 μm – 5 mm

Nanoplastique

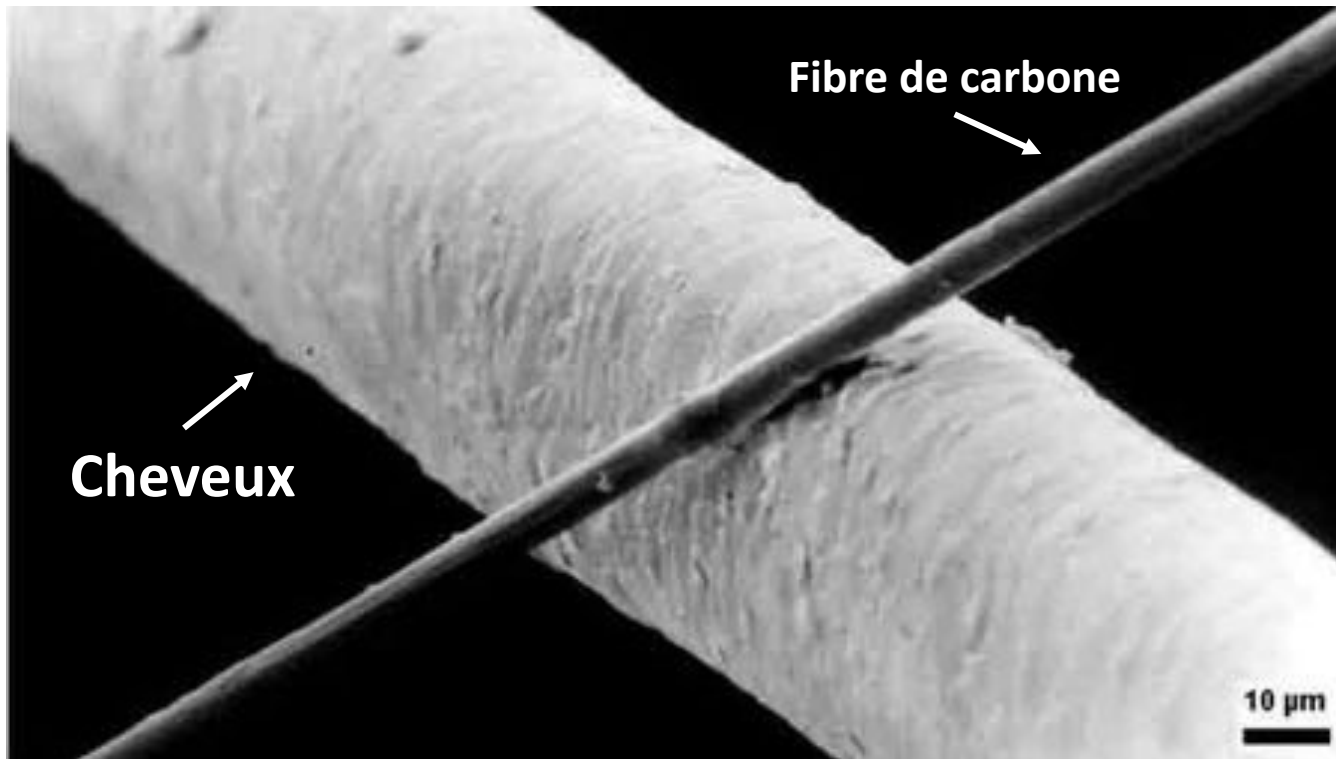
« Nain »

< 1 μm



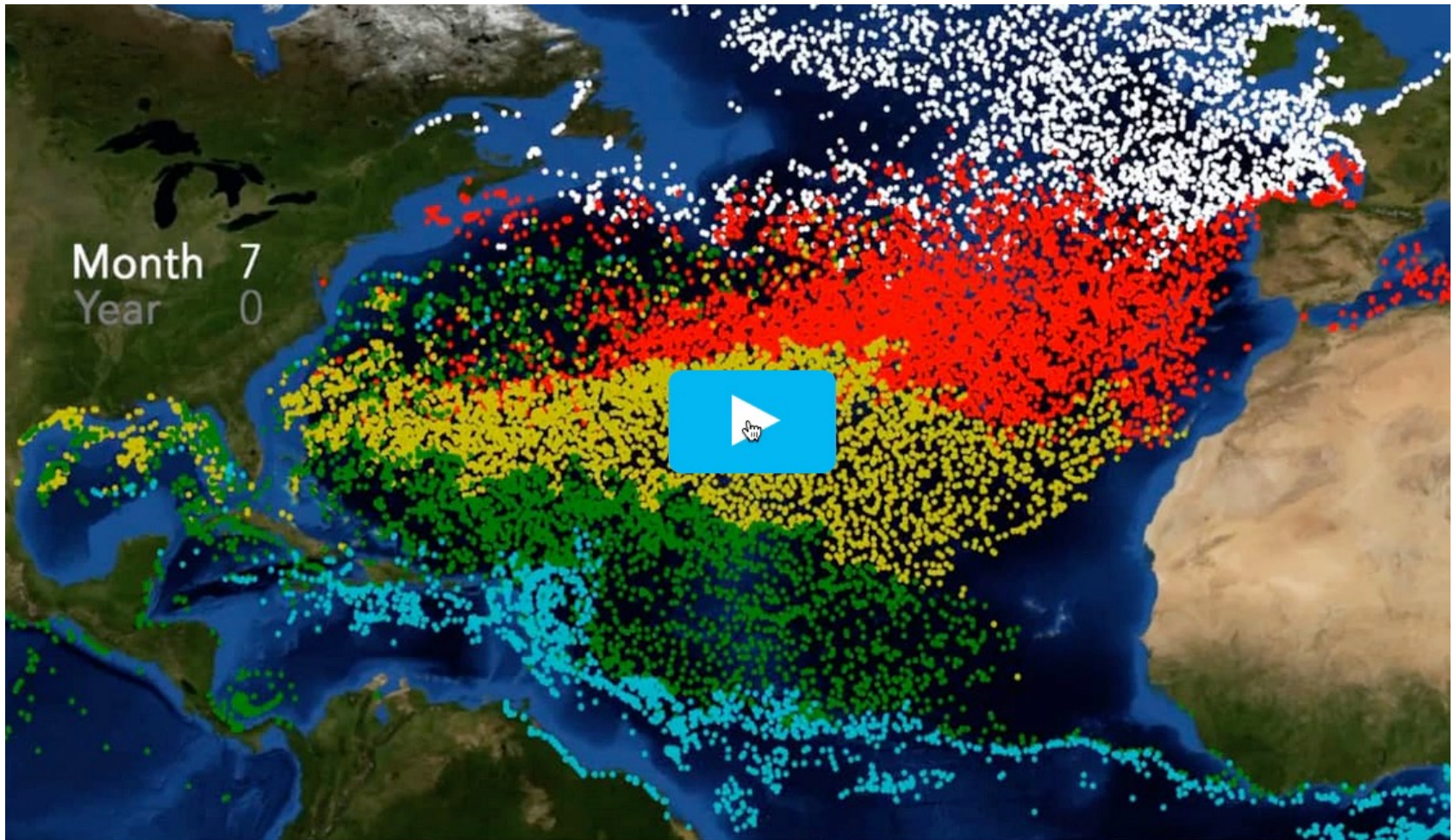
2- Production et déchets plastiques

1 μm c'est 50 à 100 fois plus petit qu'un cheveu



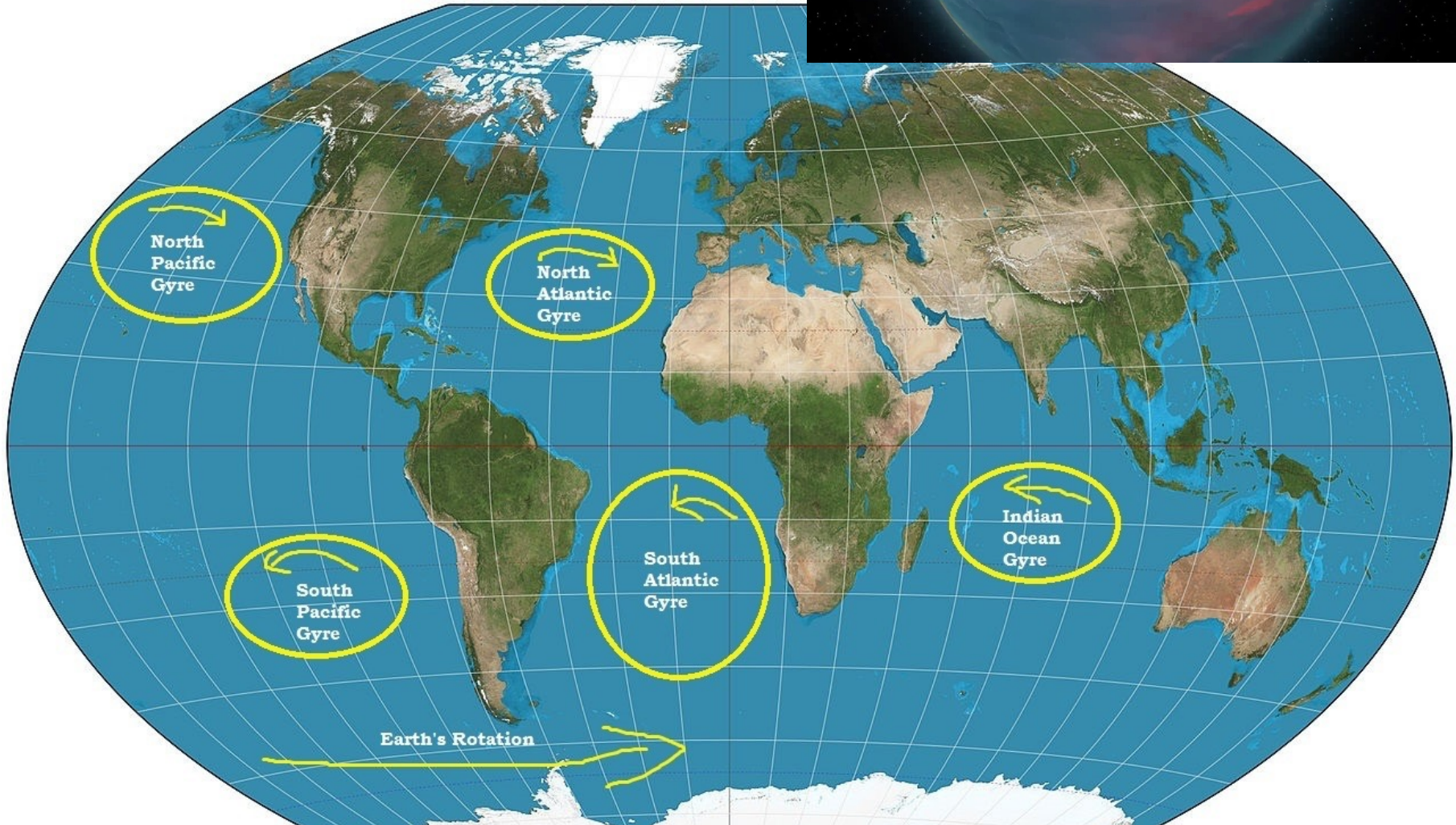
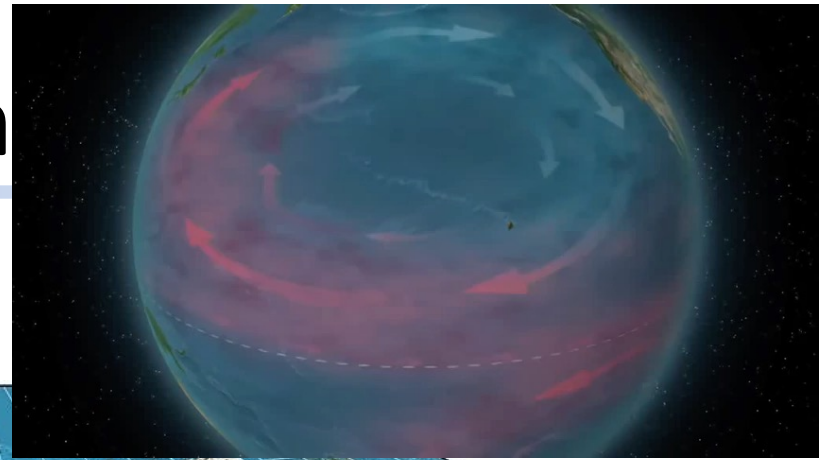
2- Production et déchets plastiques

Où sont nos déchets plastiques ?



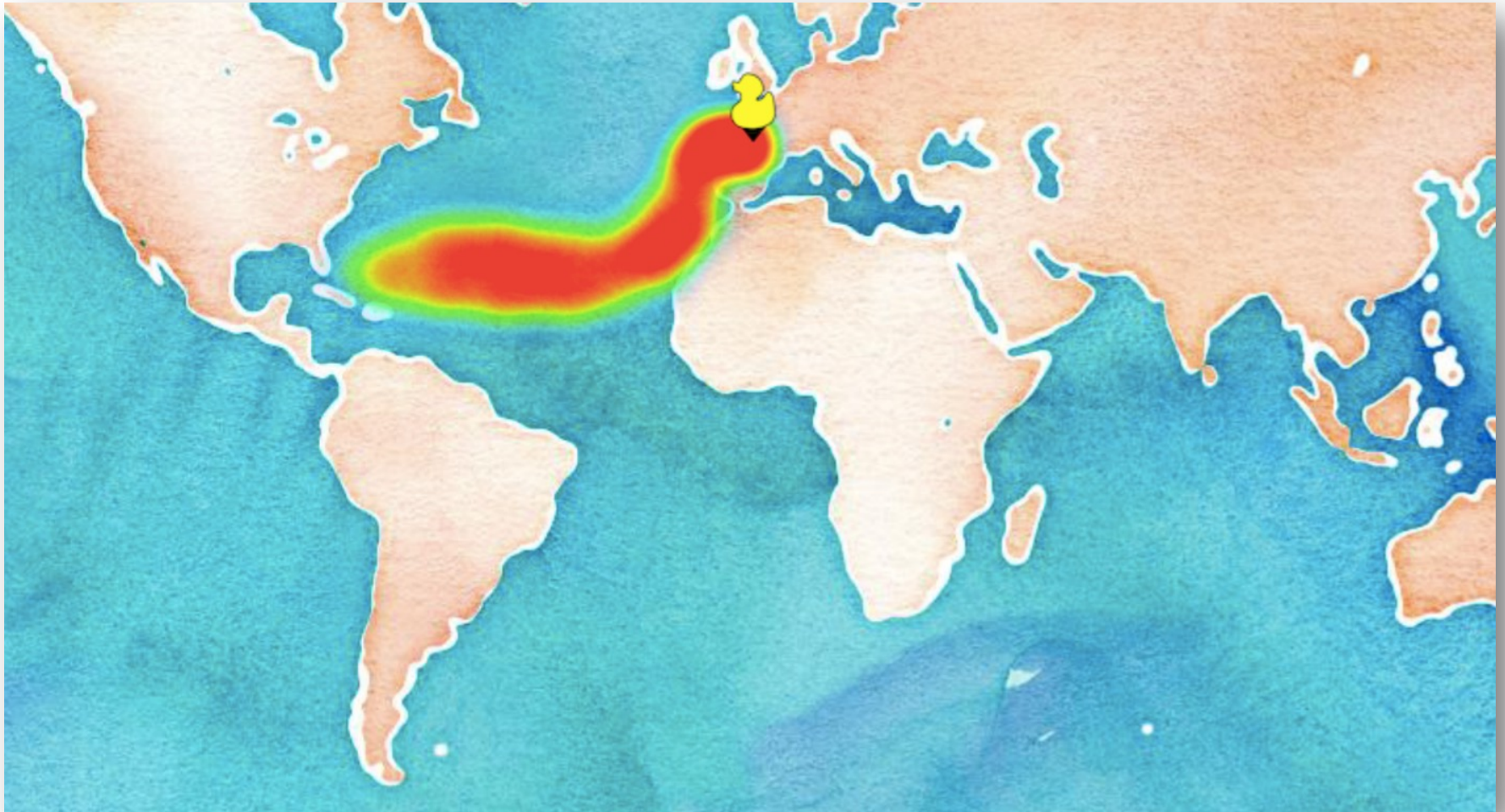
2- Production et déch

Où sont nos déchets plastiques?



2- Production et déchets plastiques

Où sont nos déchets plastiques ?



2- Production et déchets plastiques

Les déchets plastiques sur nos plages

➔ 62-92% des déchets sont des plastiques



Biarritz septembre 2012

2- Production et déchets plastiques

Les déchets plastiques sur nos plages

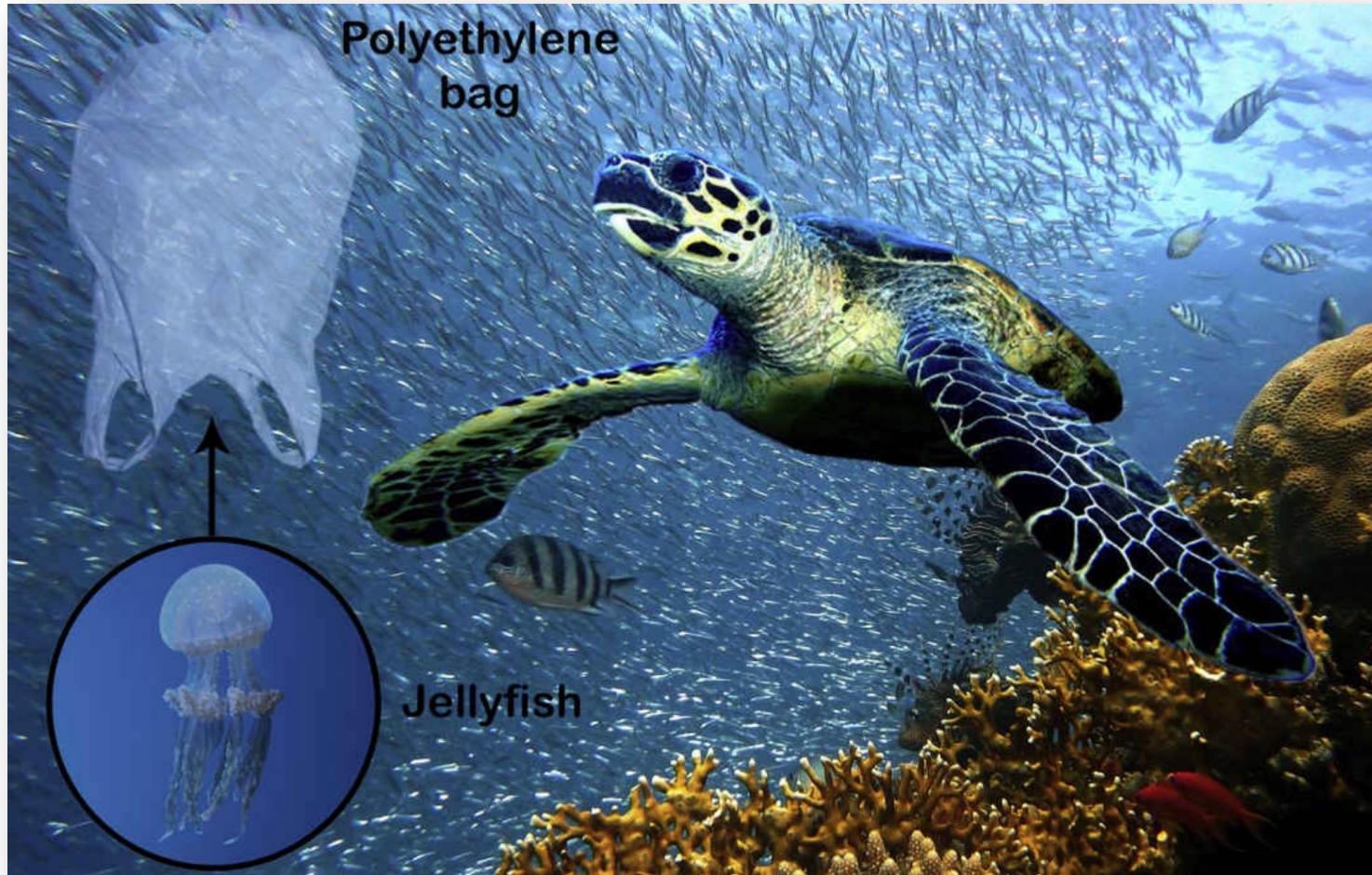
→ 62-92% des déchets sont des plastiques



Biarritz septembre 2012

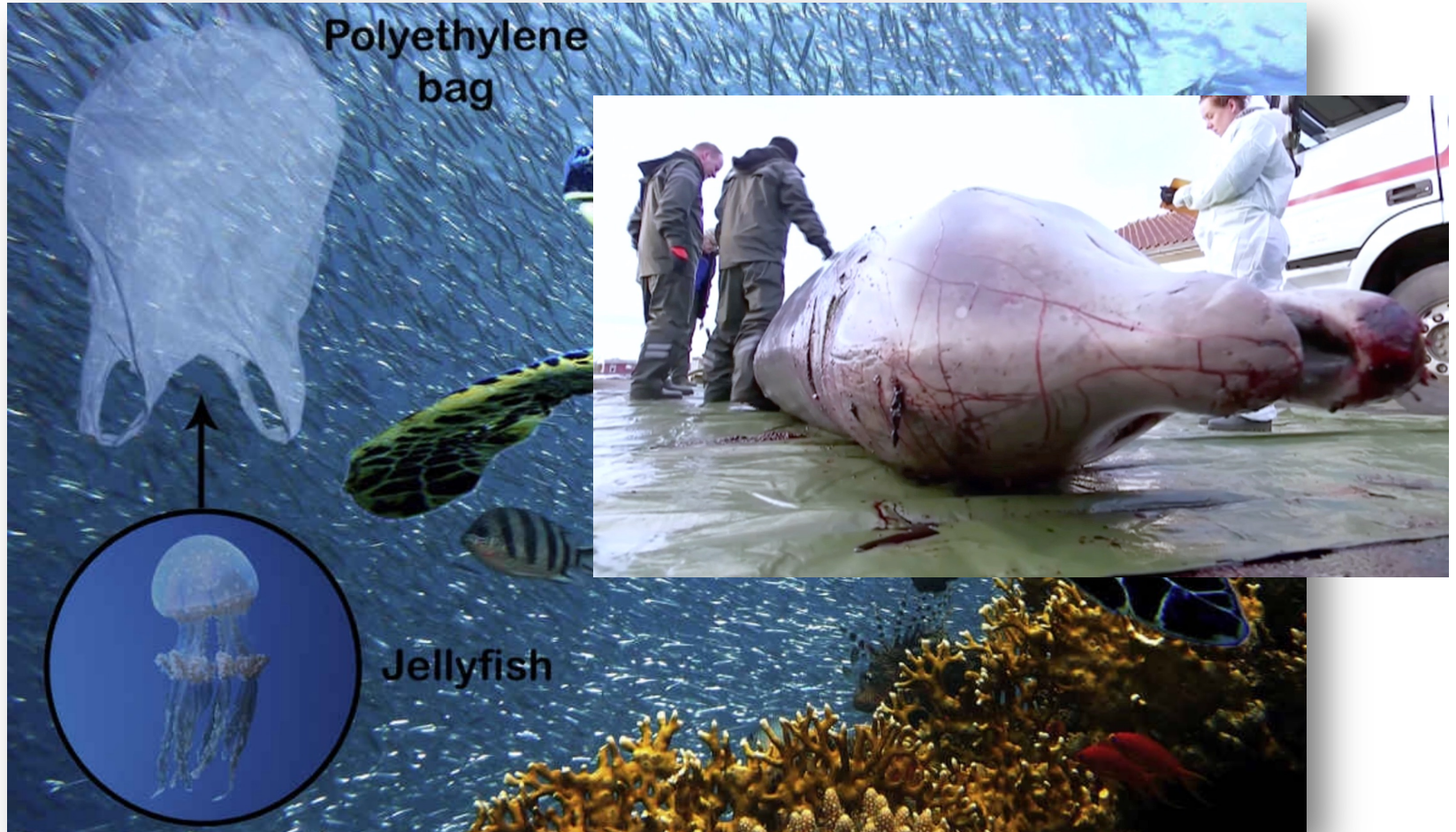
2- Production et déchets plastiques

Les déchets plastiques immergés



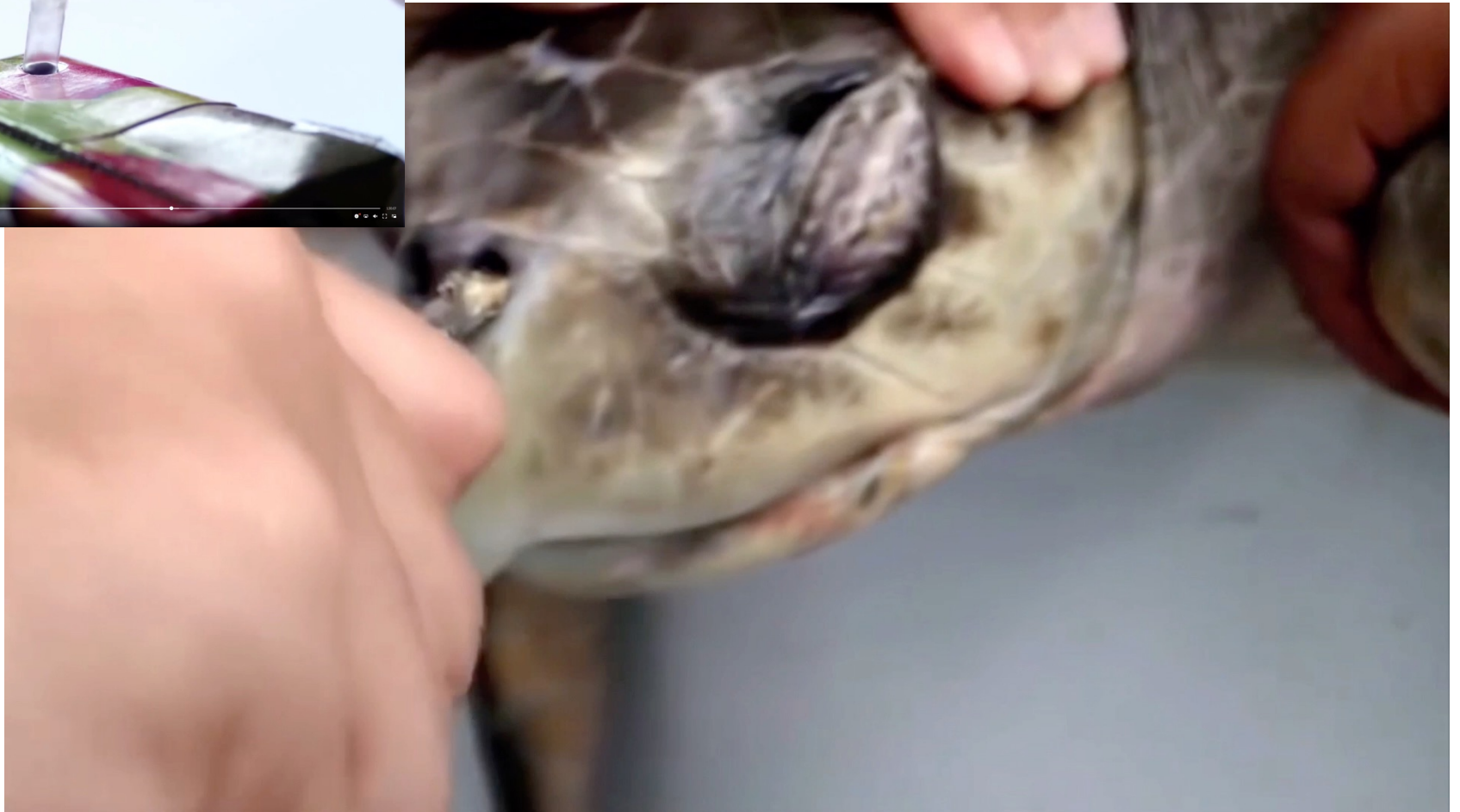
2- Production et déchets plastiques

Les déchets plastiques immergés

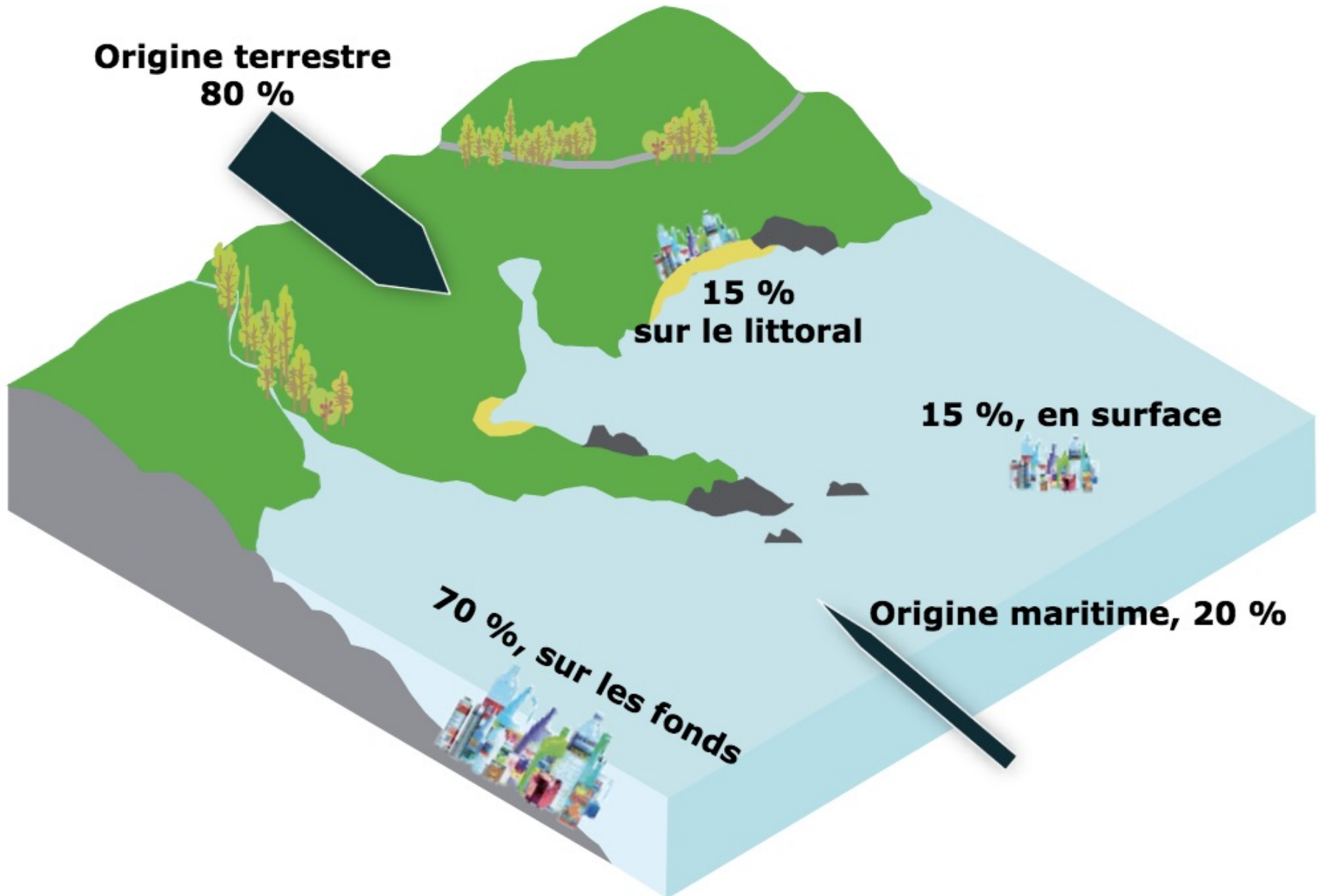


2- Production et déchets plastiques

Les déchets plastiques immergés

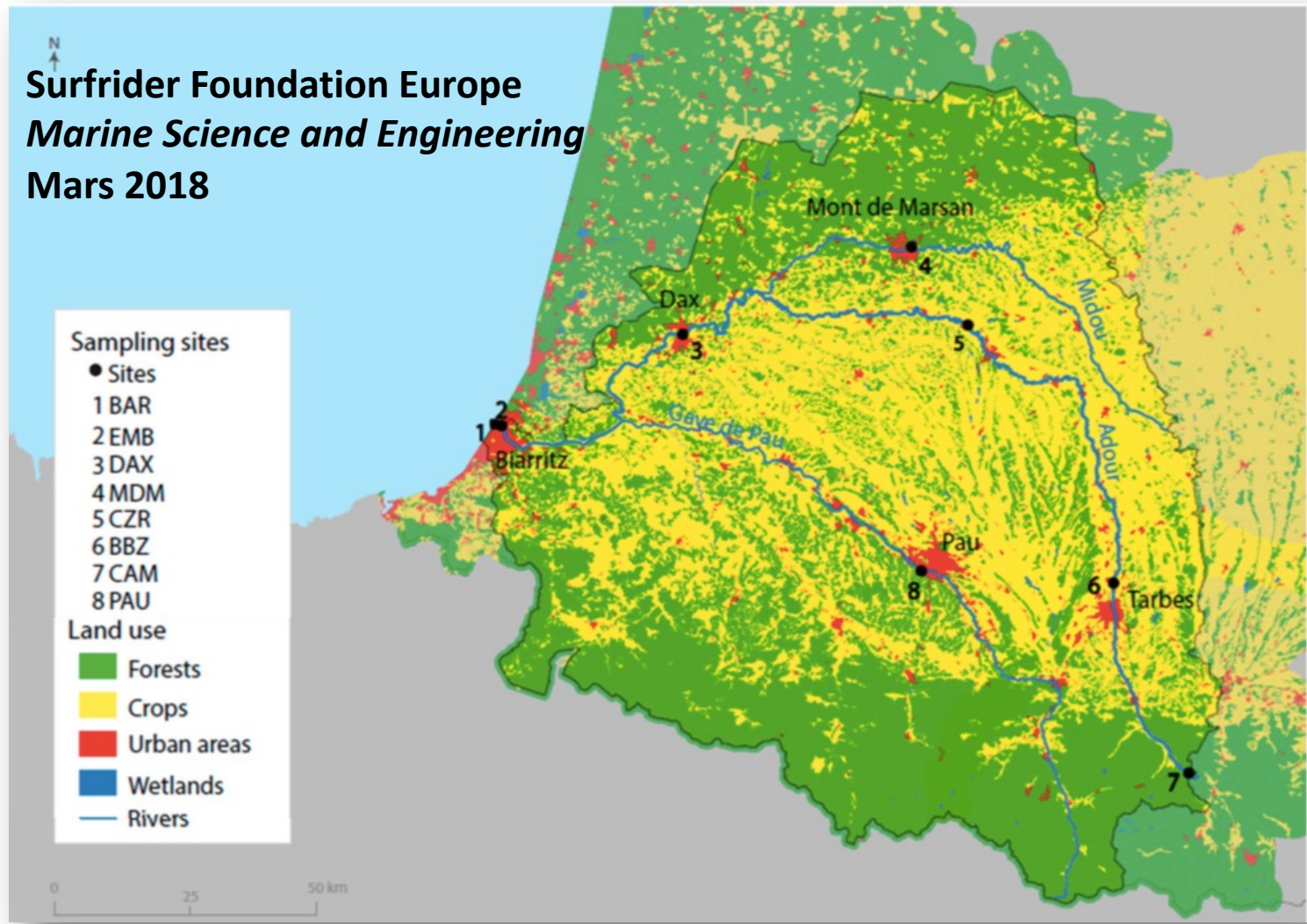


2- Production et déchets plastiques



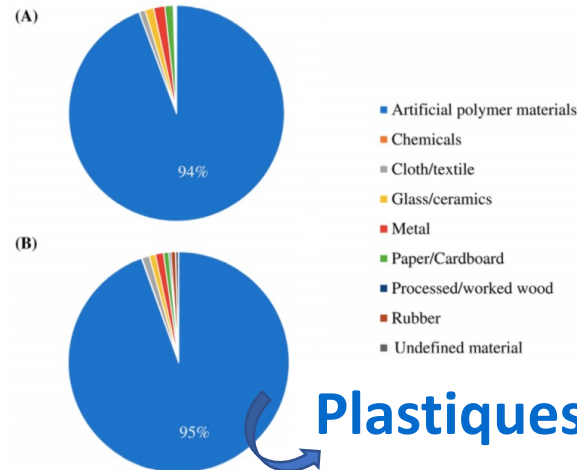
2- Production et déchets plastiques

Focus sur le gave de Pau



2- Production et déchets plastiques

Focus sur le gave de Pau



Plastiques > 94%

Figure 2. (A) Inland litter composition by material, (B) Beached litter composition by material.

Berges du Gave de Pau: 1-4 déchets plastiques/m²

2- Production et déchets plastiques

Focus sur le gave de Pau

Échantillonnage des microplastiques

Surfrider-UPPA

Loic Veron (M1 UPPA)
Marius Dhamelincourt (M1 UPPA)

pH (7,97); σ
(0,1992ms/cm); θ (11,2°C)
Vitesse du flux d'eau
(0,95 m/s)
Filet Manta maille 300
 μm

2- Production et déchets plastiques

Focus sur le gave de Pau

Échantillonnage des microplastiques

3-4 microplastiques /m³

Par an: 5-6x10¹¹

pH (7,97); σ
(0,1992ms/cm); θ (11,2°C)
Vitesse du flux d'eau
(0,95 m/s)
Filet Manta maille 300
 μm

Loic Veron (M1 UPPA)

Marius Dhamelincourt (M1 UPPA)

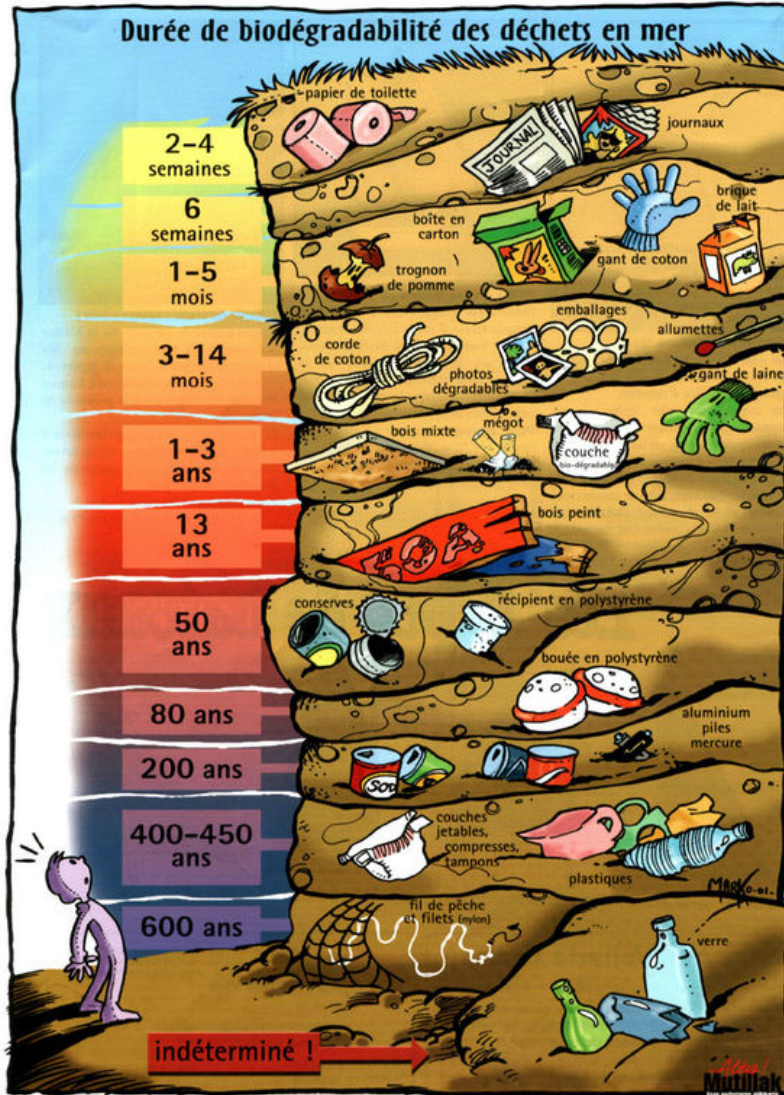
2- Production et déchets plastiques



**Filet de prélèvement des
plastiques:
Filet manta**

3- Dégradation, devenir des déchets plastiques

3- Dégradation, devenir des déchets plastiques

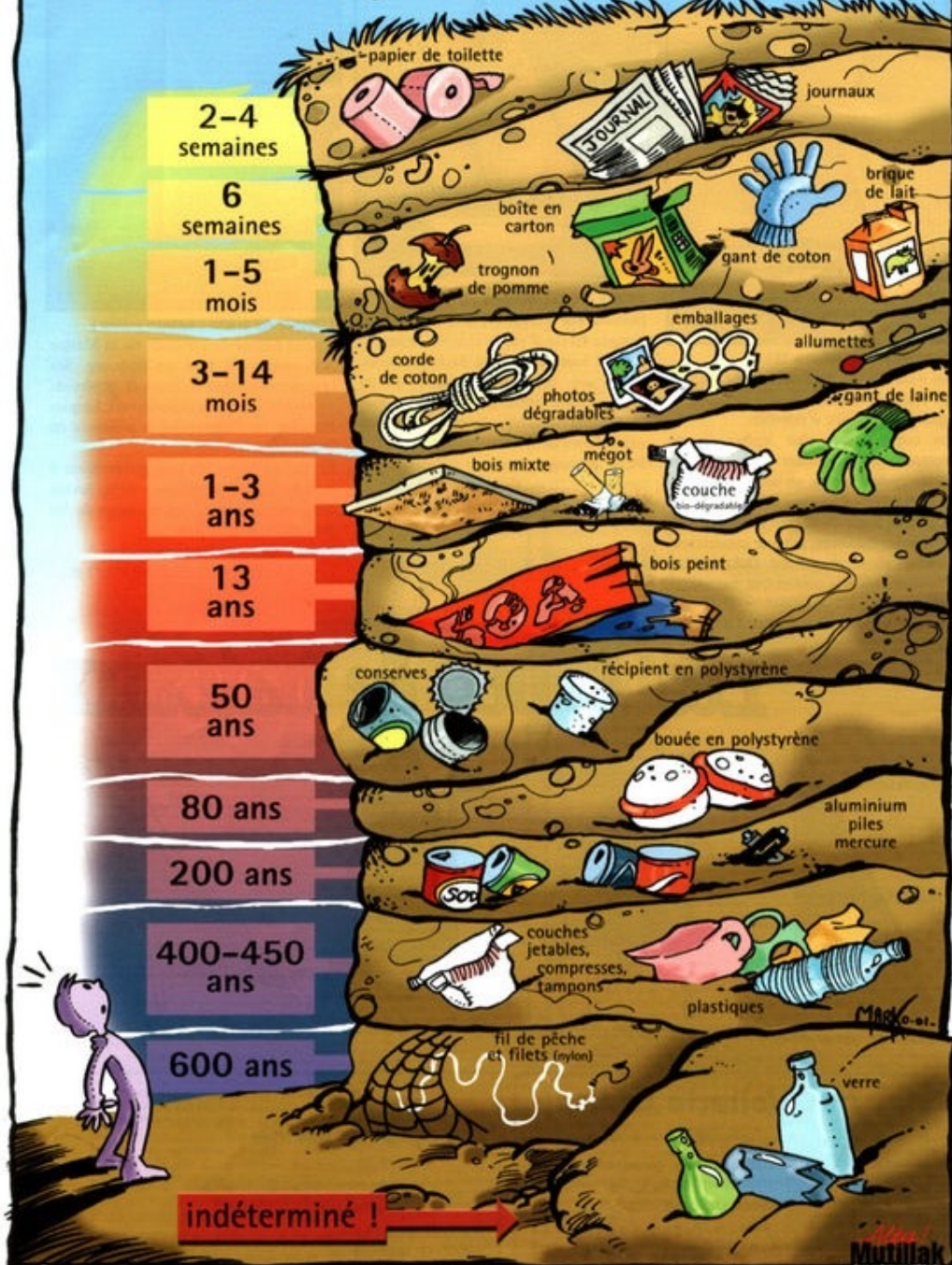


De 1 an à plus de 600 ans

- Dégradation
- Biodégradation



Durée de biodégradabilité des déchets en mer



De 1 an à plus de 600 ans

- Dégradation
- Biodégradation



3- Dégradation, devenir des déchets plastiques

Etape 1:

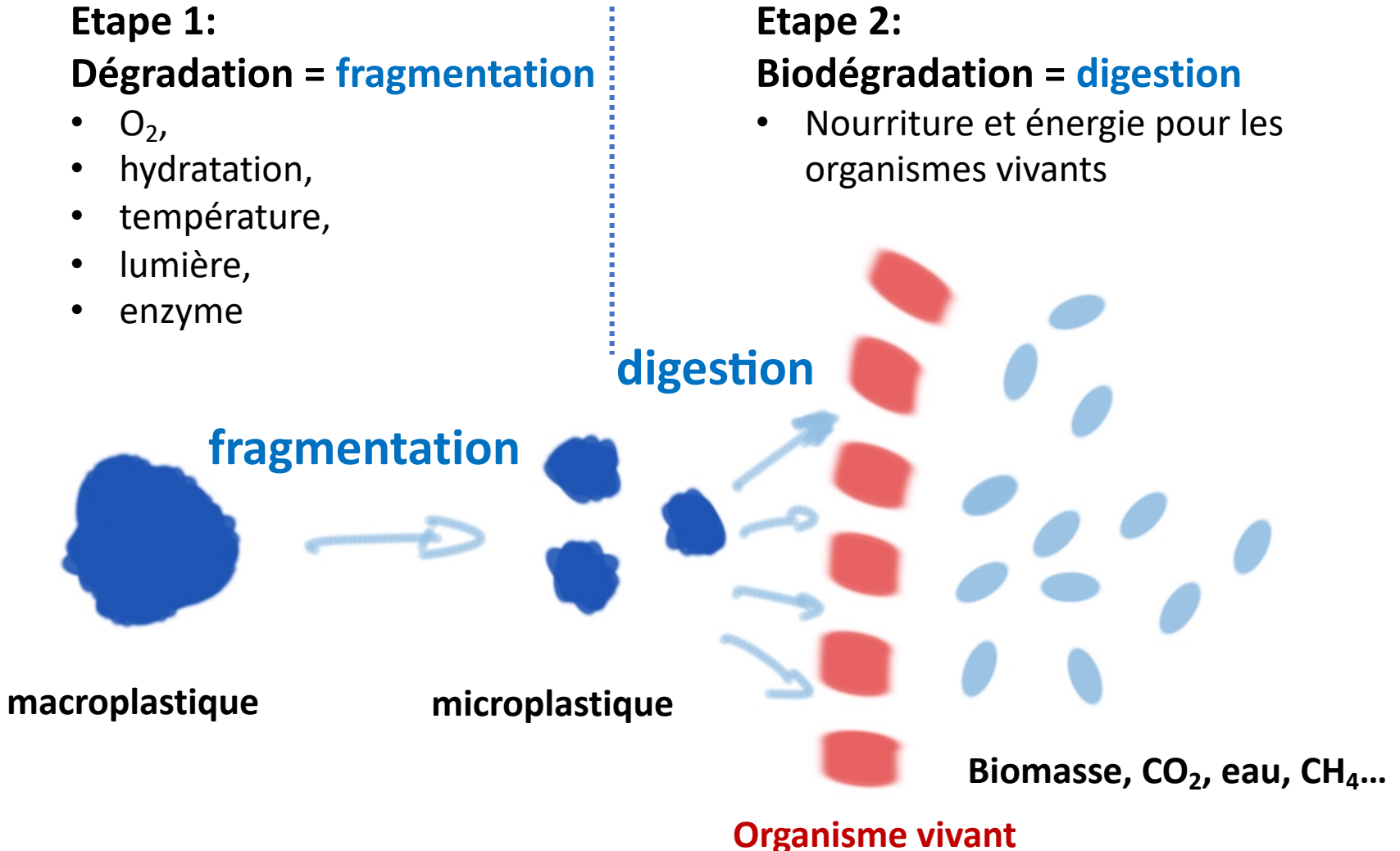
Dégradation = **fragmentation**

- O₂,
- hydratation,
- température,
- lumière,
- enzyme

Etape 2:

Biodégradation = **digestion**

- Nourriture et énergie pour les organismes vivants



3- Dégradation, devenir des déchets plastiques

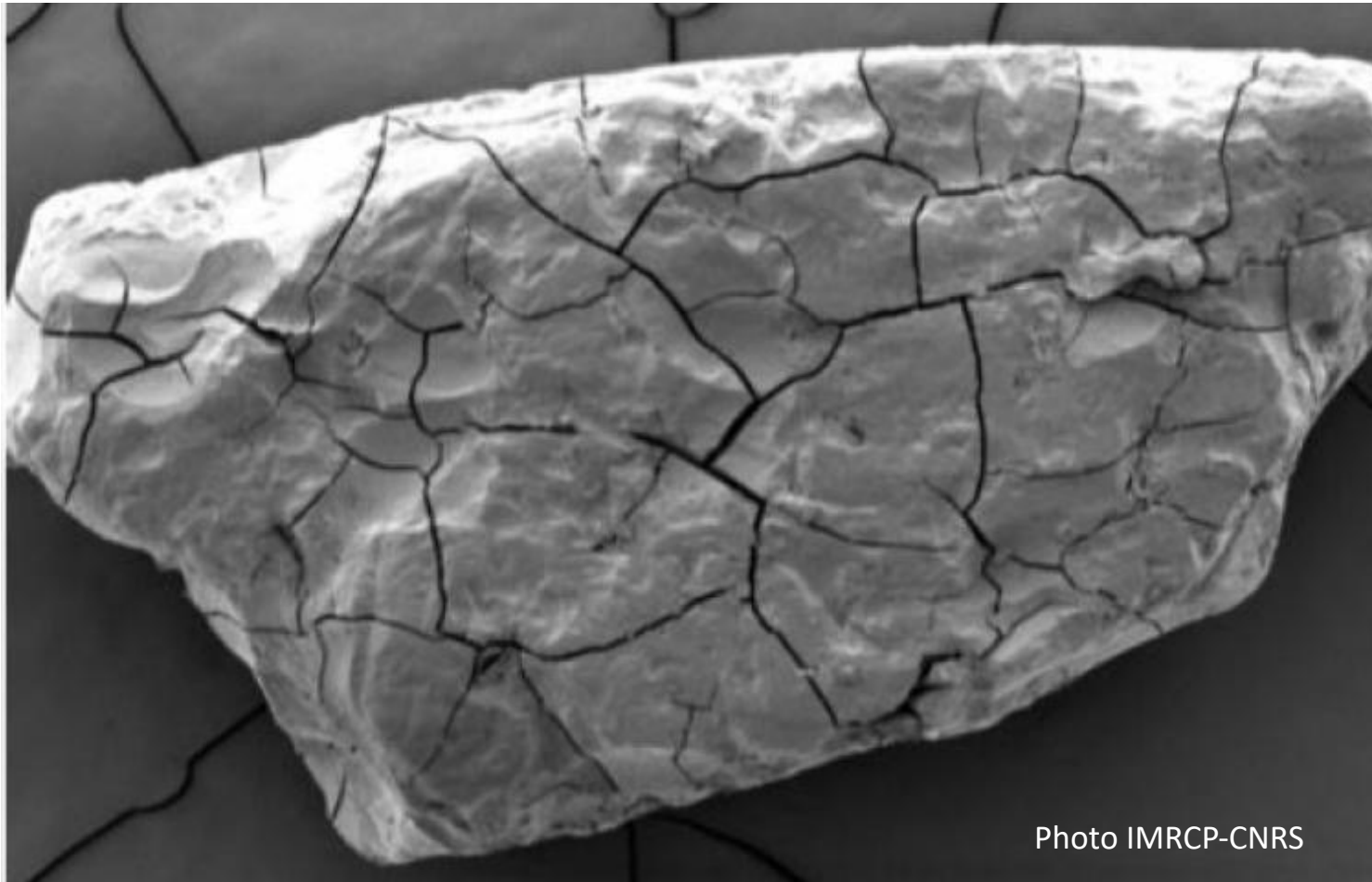
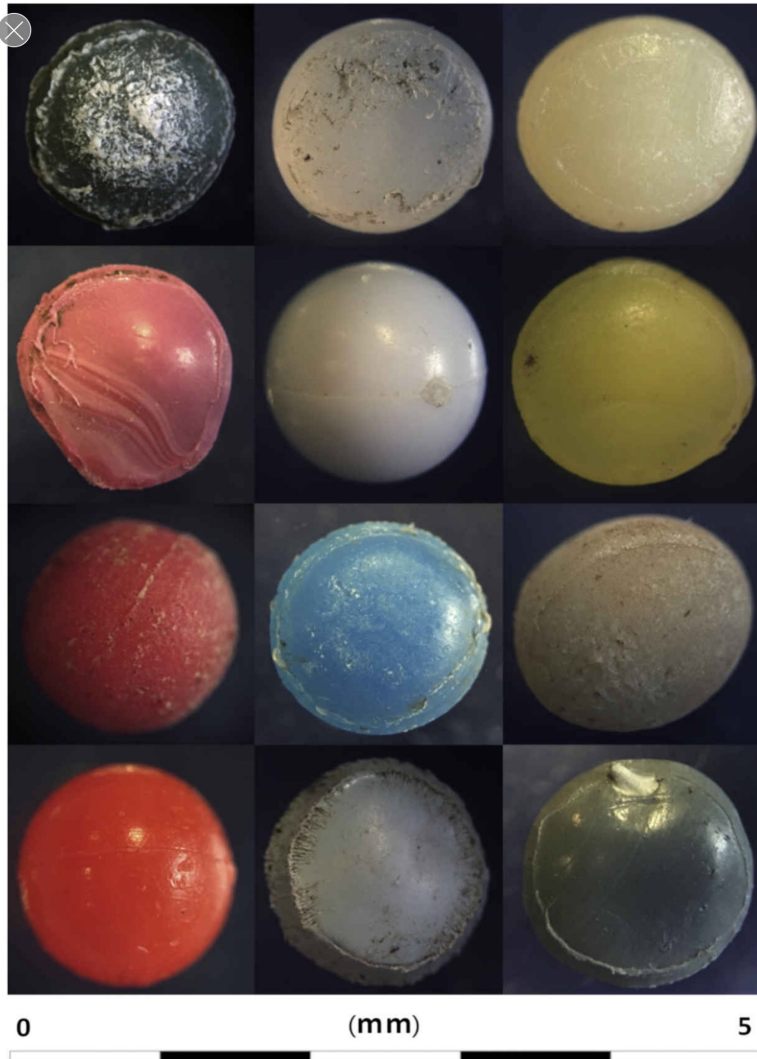


Photo IMRCP-CNRS

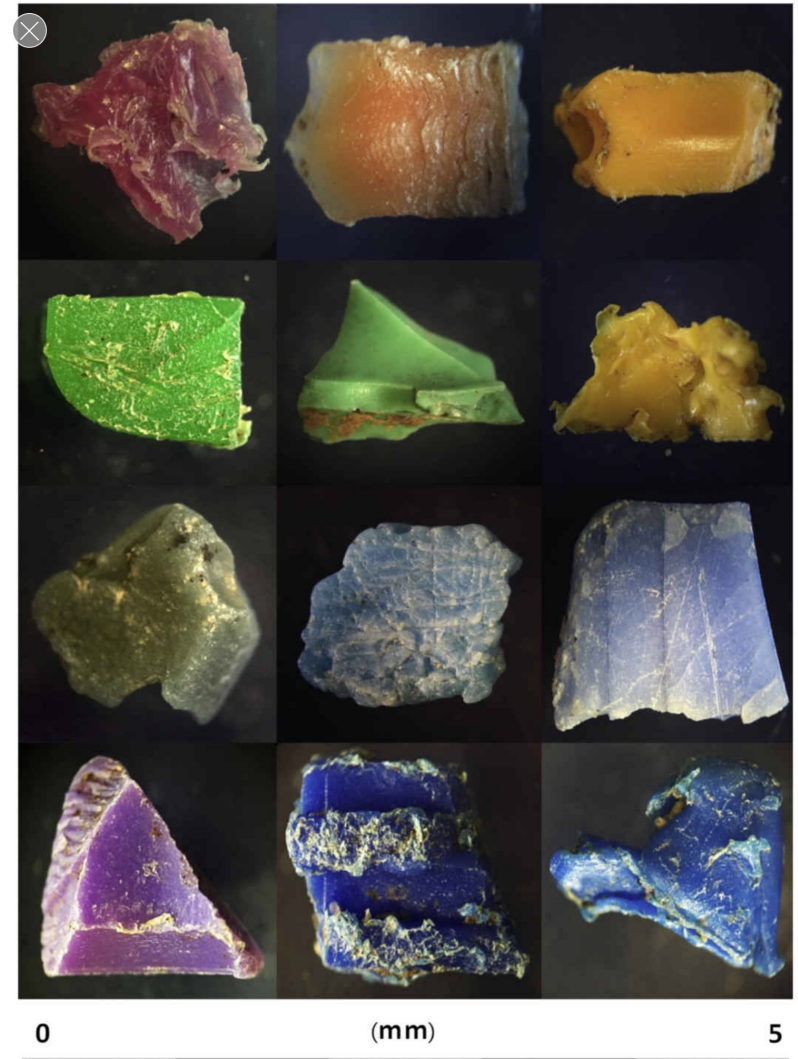
Une particules de plastiques (env. 3 mm de long) observée au microscope électronique. Les craquelures favorisent la fragmentation du débris en particules plus petites.

3- Dégradation, devenir des déchets plastiques

Primaires: issus de la fabrication

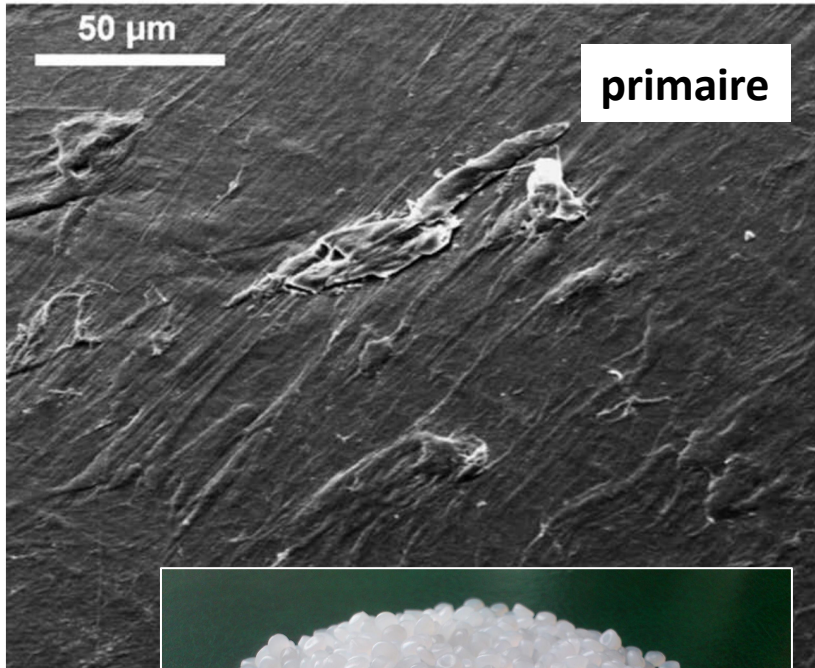


Secondaires: issus de la fragmentation

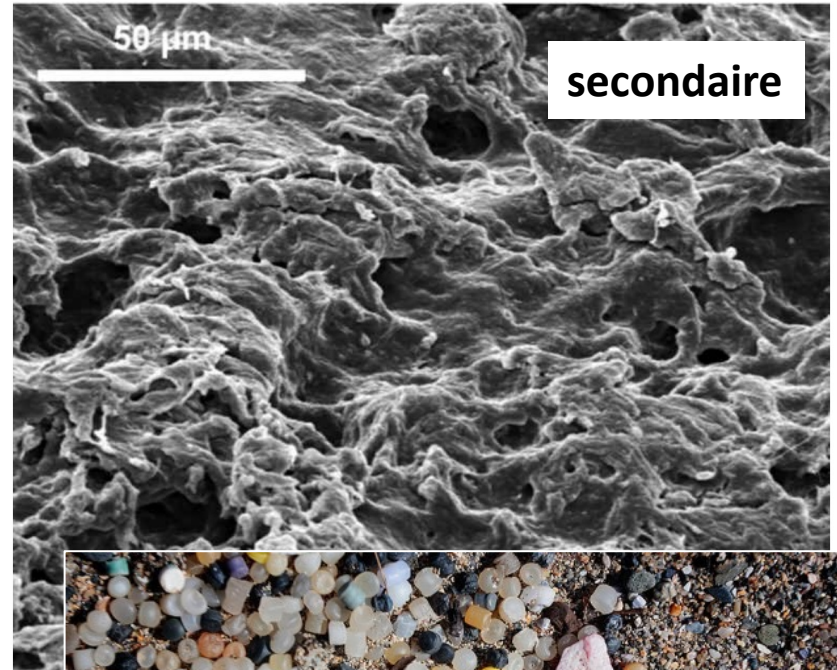


3- Dégradation, devenir des déchets plastiques

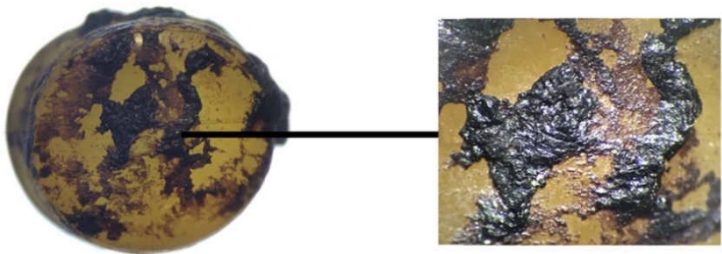
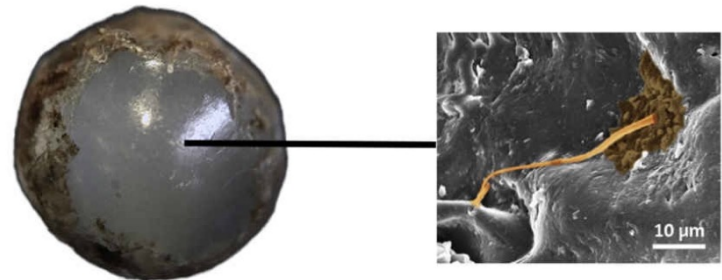
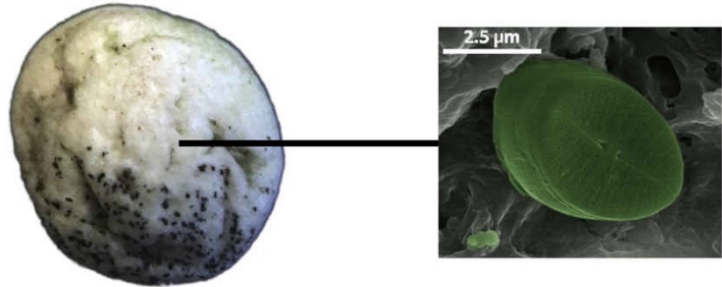
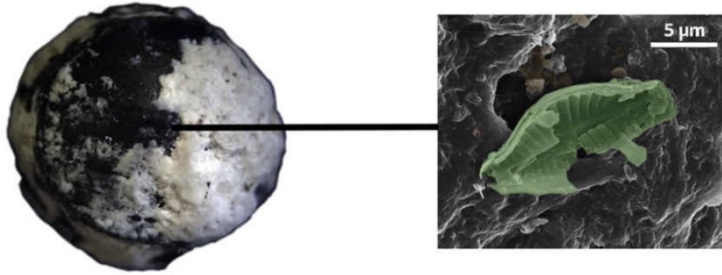
Virgin 3.8 mm polyethylene microplastic (pellet) (500x)



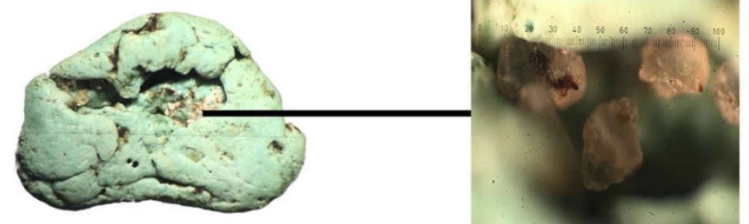
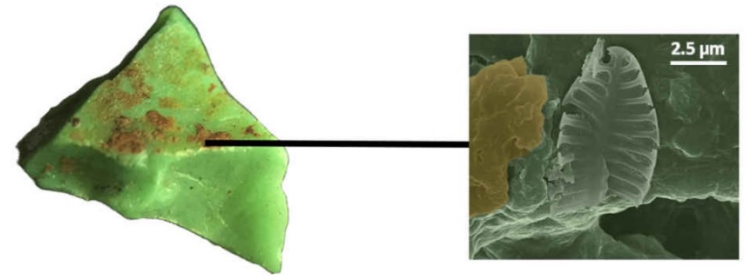
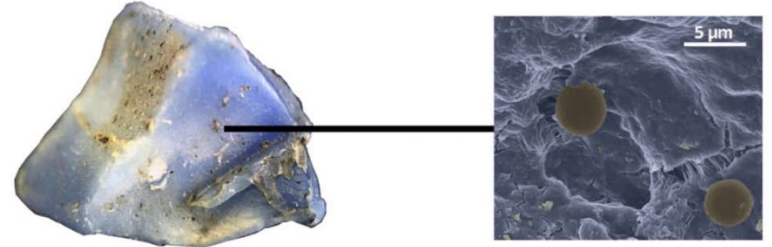
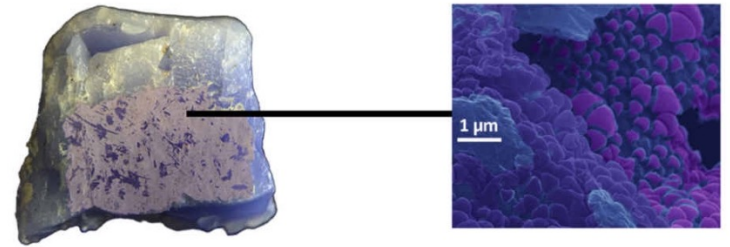
Weathered 3.8 mm polyethylene microplastic (pellet) (700x)



Microplastiques primaires



Microplastiques secondaire



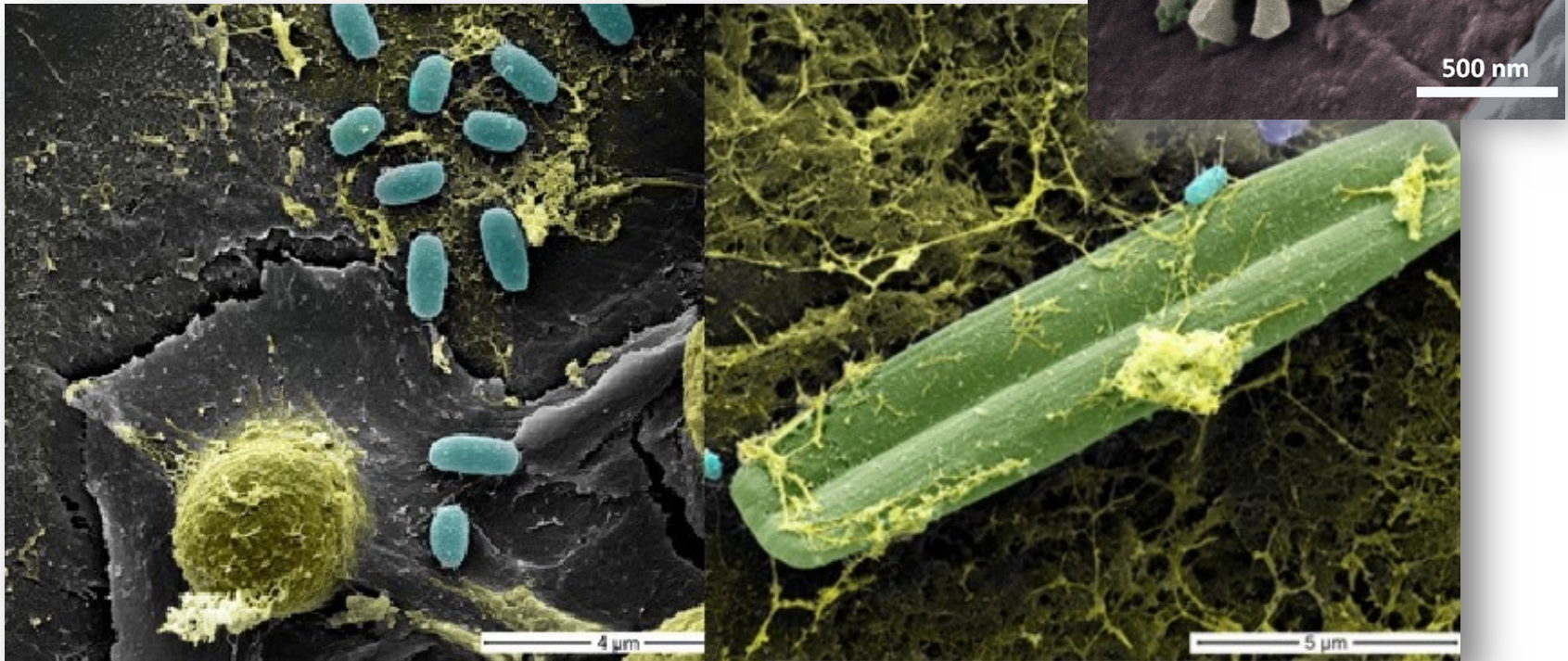
0 (5mm) 5

0 (mm) 5

bactéries, champignons et diatomées

3- Dégradation, devenir des déchets plastiques

La plastisphère



développement de bactéries, champignons et diatomées sur le plastique qui ne sont pas naturelles au milieu marin

3- Dégradation, devenir des déchets plastiques

En un seul cycle de lavage de textiles synthétiques → plus de 100 000 microfibrilles

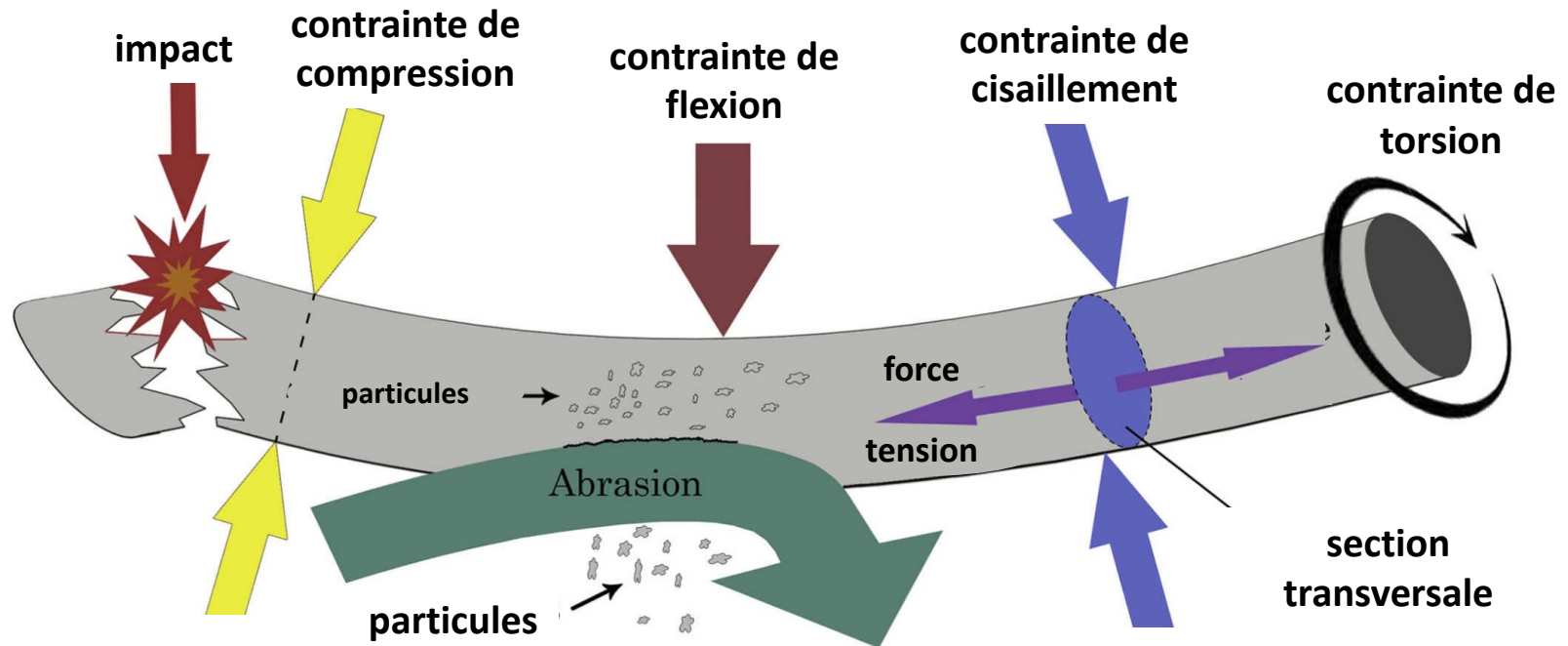


3- Dégradation, devenir des déchets plastiques



3- Dégradation, devenir des déchets plastiques

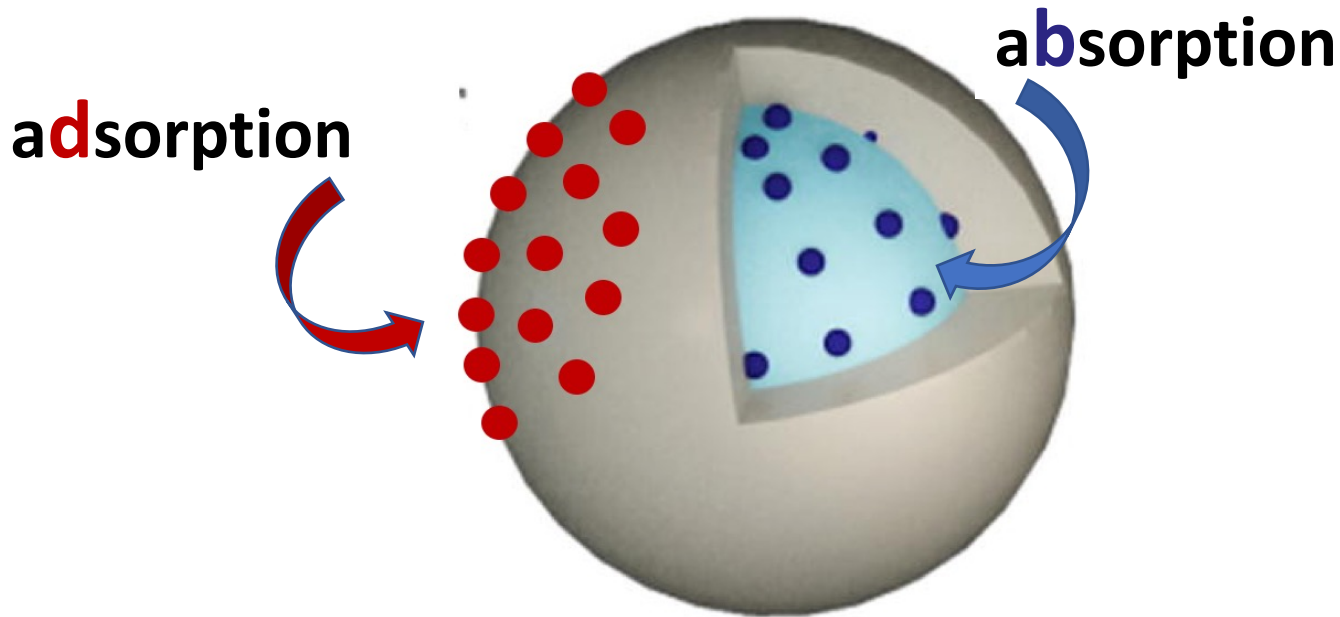
Les additifs dans les plastiques renforcent leurs propriétés d'usage → augmentent leurs persistances dans l'environnement



... charges et renforts, pigments et colorants, solvants et résidus de synthèse, ignifugeants, antioxydants, lubrifiants, anti-statistiques, fongicides, porogènes...

3- Dégradation, devenir des déchets plastiques

- Relargage des additifs du plastique
- Vecteur de polluant organique persistant (POP) et métaux lourds
 - ❑ par absorption
 - ❑ par adsorption



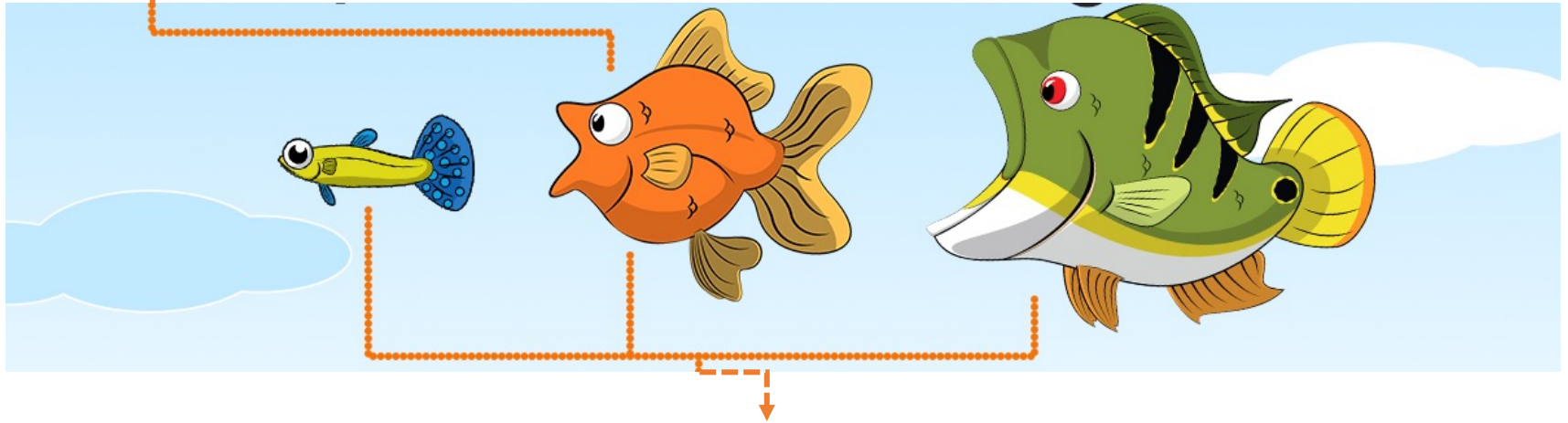
3- Dégradation, devenir des déchets plastiques

- Relargage des additifs du plastique
- Vecteur de polluant organique persistant (POP) et métaux lourds

➔ **bioaccumulation**

➔ **biomagnification**

bioaccumulation : augmentation des concentrations dans l'organisme



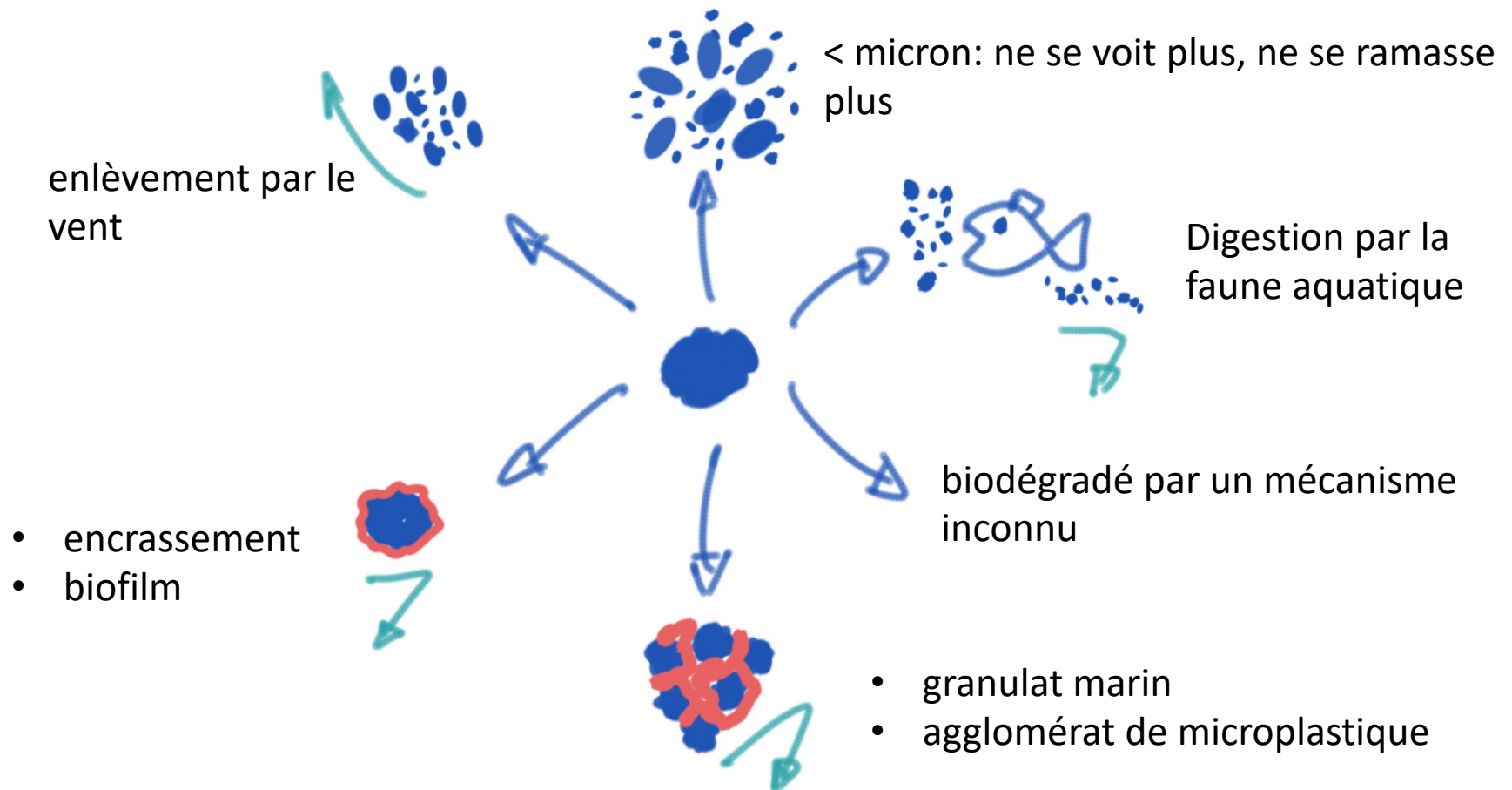
biomagnification : augmentation des concentrations dans la chaîne alimentaire

4- Les nanoplastiques

4- Les nanoplastiques

Le mystère des plastiques perdus ?

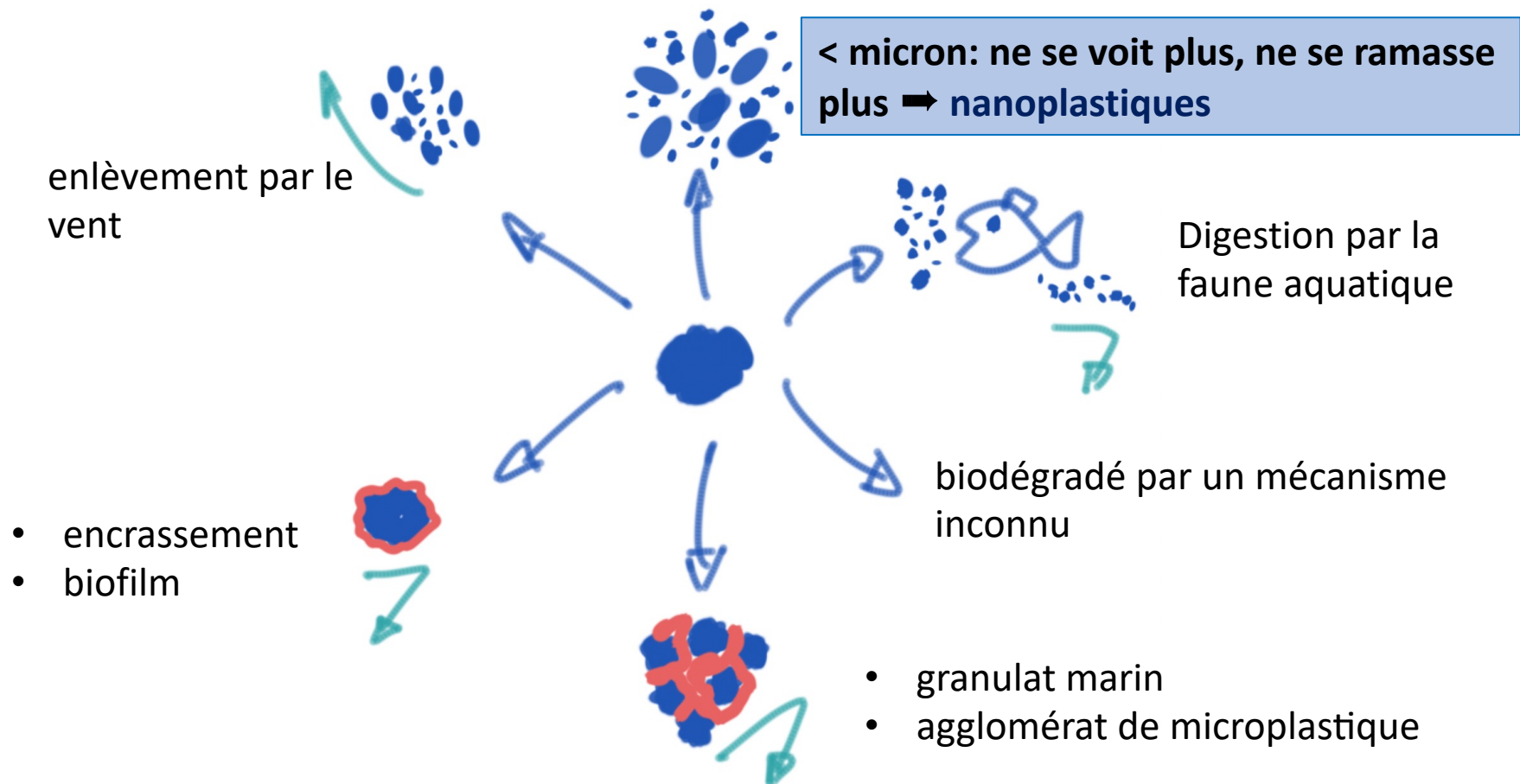
- ❑ 95-99% manque à l'appel
- ❑ quantité de microplastique \ll quantité de macroplastiques



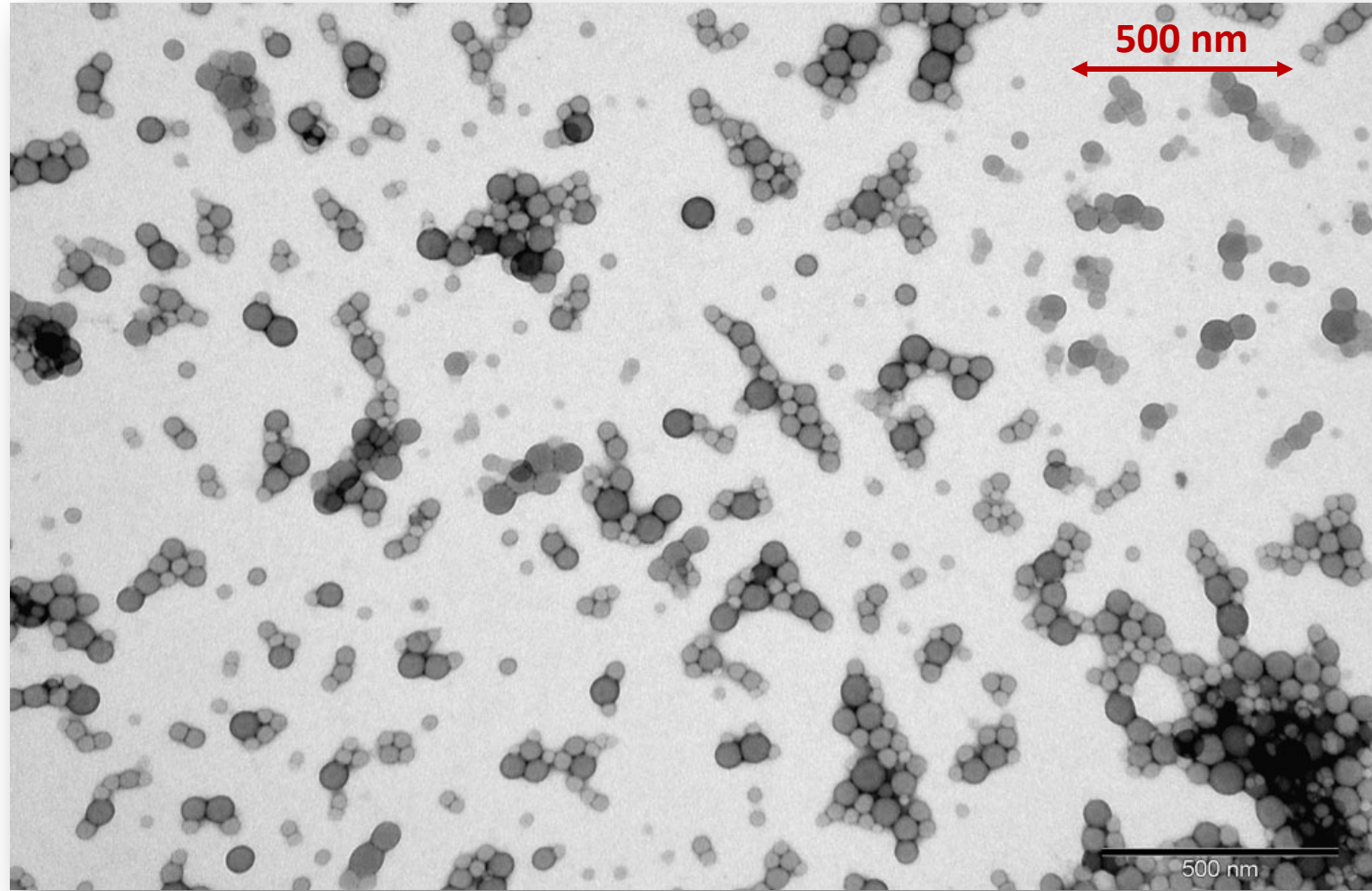
4- Les nanoplastiques

Le mystère des plastiques perdus ?

- ❑ 99% manque à l'appel
- ❑ quantité de microplastique \ll quantité de macroplastiques



4- Les nanoplastiques



1000 fois plus petit que l'épaisseur d'un cheveu

Du microplastique au nanoplastique...

“The increasing production of plastic, combined with present waste-disposal practices, will probably lead to greater concentrations on the sea surface...At present, the only known biological effect of these particles is that they act as a surface for the growth of hydroids, diatoms, and probably bacteria “, *Carpenter et al*

Table 1. Neuston tow data.

Tow number	Date (October 1971)	Towing time (hours)	Location at start	Number collected	Weight collected (g)	Concentration	
						Number/km ²	g/km ²
1	12	2.25	30° 10.5'N 60° 02.5'W	5	0.31	601	37.7
2	12	2.66	30° 19.4'N 60° 00.9'W	48	2.48	4,877	251.9
3	12	4.08	30° 55.6'N 59° 57.1'W	22	1.06	1,457	70.2
4	13	1.00	31° 51.7'N 60° 37.8'W	4	0.22	1,081	60.0
5	13	0.50	32° 25.2'N 61° 14.6'W	8	0.73	4,324	395.1
6	14	6.50	33° 32.5'N 62° 30.9'W	62	2.48	2,579	103.3
7	14	0.85	34° 21.8'N 62° 53.0'W	38	5.57	12,080	1,770.7
8	15	1.00	35° 15.4'N 63° 46.3'W	17	0.96	4,595	258.9
9	15	0.85	35° 37.4'N 64° 20.8'W	22	0.64	6,994	201.9
10	16	1.00	37° 02.0'N 65° 41.0'W	1	0.22	270	4.9
11	16	5.75	37° 00.5'N 65° 34.8'W	1	0.08	47	0.6
Mean						3,537	286.8

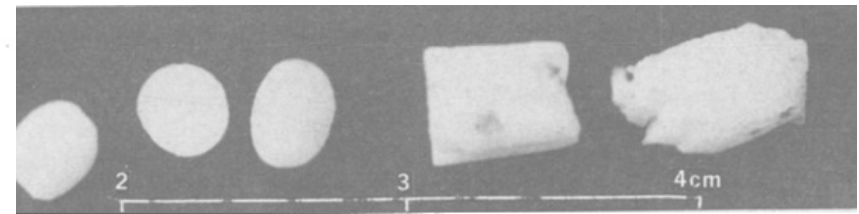


Fig. 1. Typical plastic particles from tow 2. White pellets are on the left.

MicroPlastics in the marine environment (*Sciences 1972*)

Carpenter, E. J.; Smith, K. L. Plastics on the Sargasso Sea Surface. *Science* **1972**, *175* (4027), 1240–1241.

Carpenter, E. J.; Anderson, S. J.; Harvey, G. R.; Miklas, H. P.; Peck, B. B. Polystyrene Spherules in Coastal Waters. *Science* **1972**, *178* (4062), 749–750.

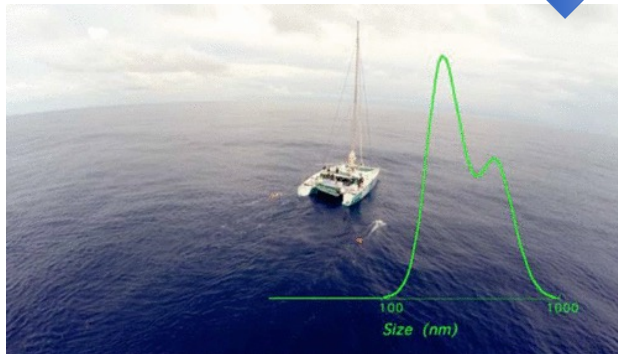
Du microplastique au nanoplastique...



Microplastic Ingestion by Zooplankton

Environ. Sci. Technol. **2013**

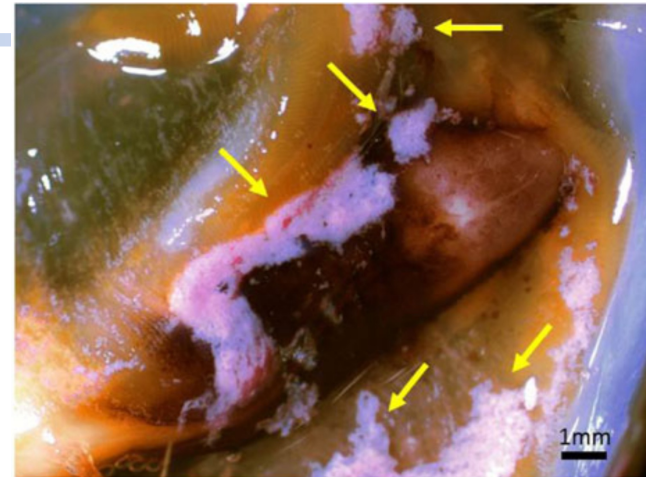
Matthew Cole et al.



Nanoplastic in the North Atlantic Subtropical Gyre

Environ. Sci. Technol. **2017**

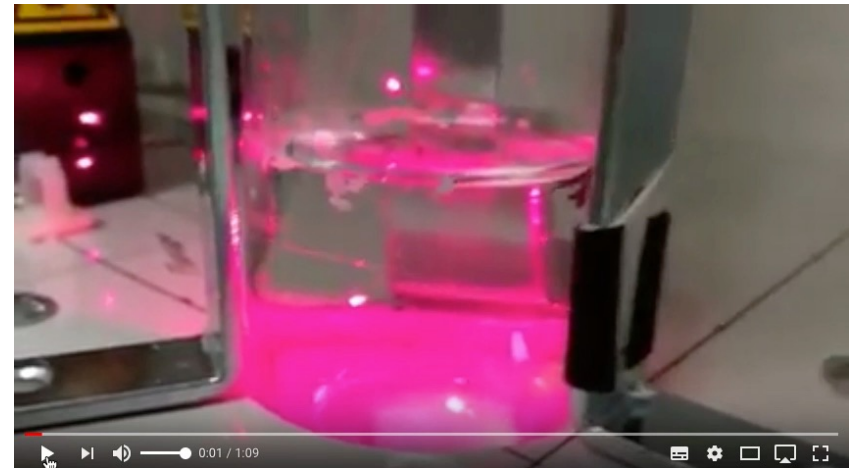
A. Ter Halle et al.



Effect of nanopolystyrene on the feeding behavior of the blue mussel

Environmental Toxicology and Chemistry **2013**

A. Wegner et al.



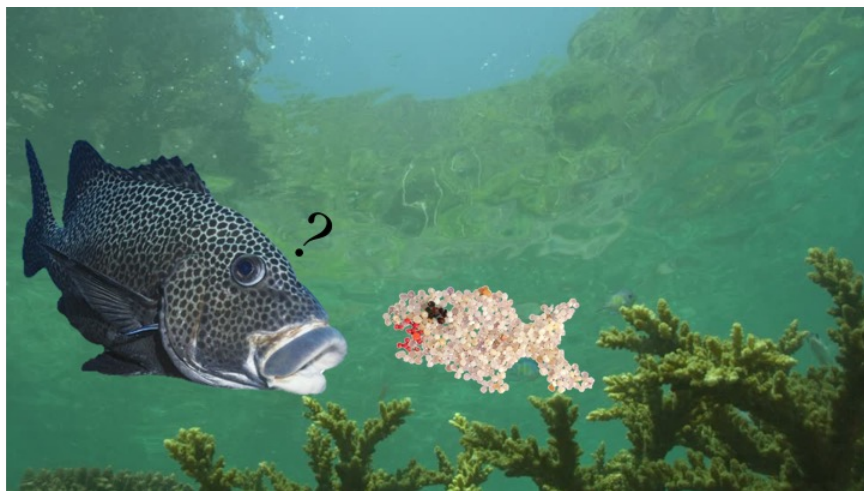
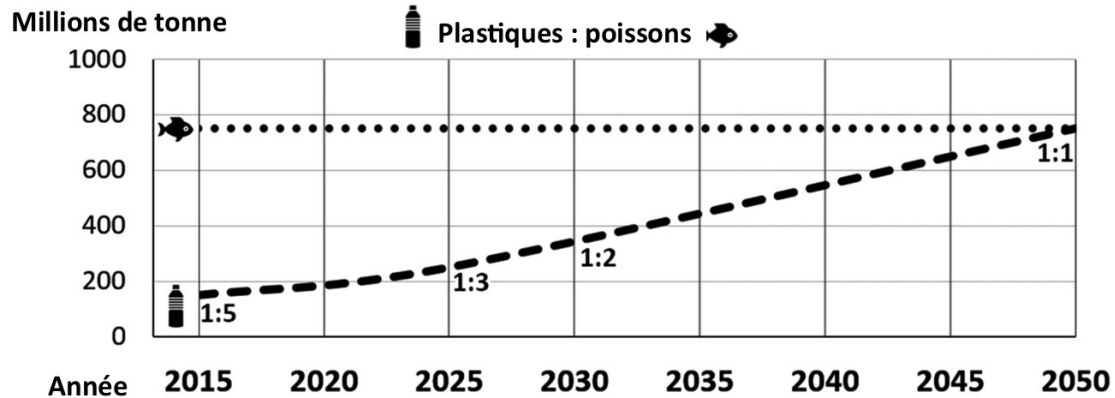
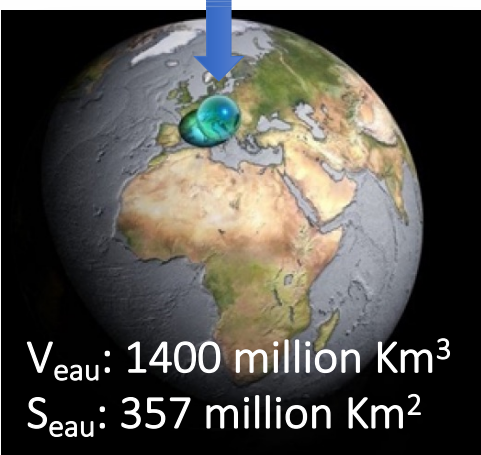
Marine plastic litter: the unanalyzed nanofraction

Environ. Sci.: Nano, **2016**

J. Gigault et al.

4- Les nanoplastiques

200 Mt de déchets
plastiques accumulés



4- Les nanoplastiques

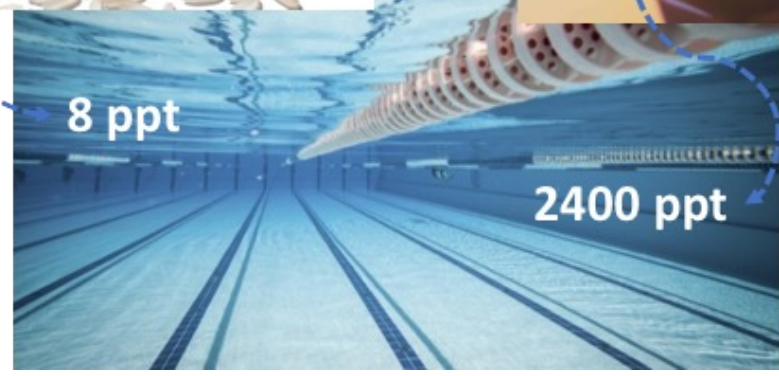
200 Mt de déchets
plastiques accumulés



140 ppt

Si 3% sous forme de
nanoplastiques (NP)

= 4 ppt,



→ ½ grain de riz dans une piscine olympique

4- Les nanoplastiques

200 Mt de déchets
plastiques accumulés



140 ppt

Si 3% sous forme de
nanoplastiques (NP)
= 4 ppt,

à 10, 100 ou 1000 nanomètres

La surface des nanoplastiques

Sphère de **diamètre d**

Volume V proportionnel à $d \times d \times d = d^3$

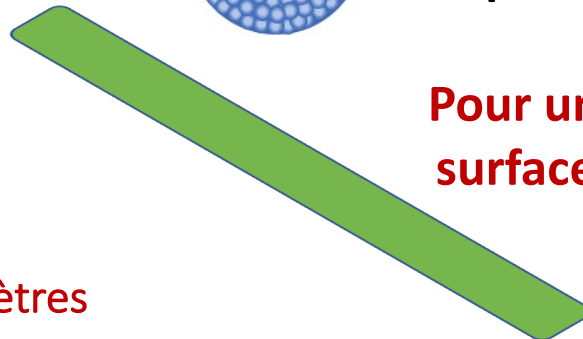
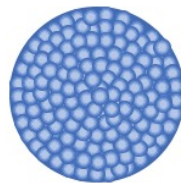
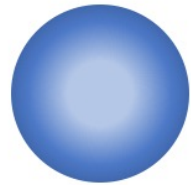
Surface S proportionnel à $d \times d = d^2$

Volume / surface proportionnel à **d**

$V/S = d$ ou bien $S = V / d$

Pour un même **volume**, la **surface**
augmente d'autant plus que le **diamètre**
est petit

**Pour un même volume de plastique, sa
surface augmente d'autant plus que le
plastique est petit**





La surface des épluchures est plus grande que la surface du filet à patate



La surface est d'autant plus grand que les patates sont petites

4- Les nanoplastiques

200 Mt de déchets
plastiques accumulés

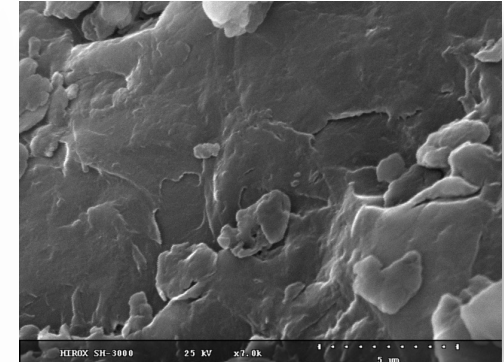
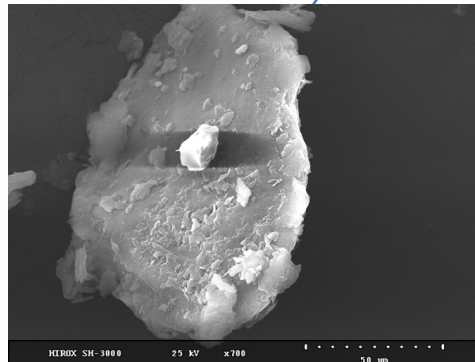
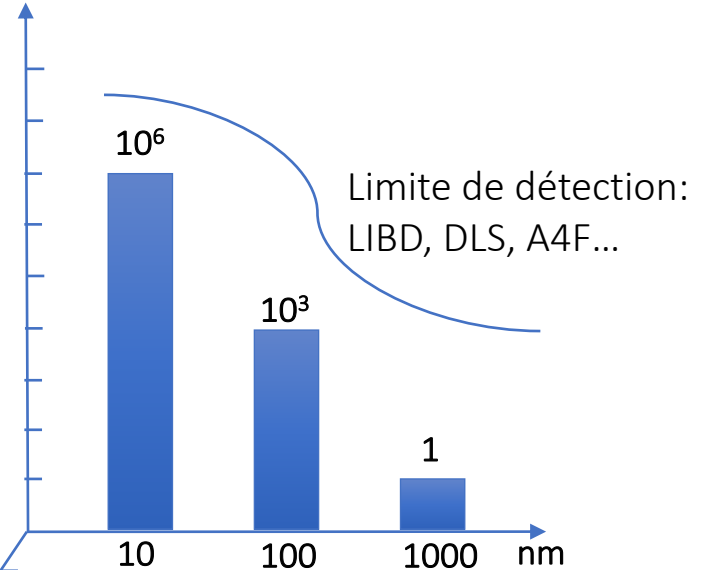


140 ppt

Si 3% sous forme de
nanoplastiques (NP)
= 4 ppt,

à 10, 100 ou 1000 nanomètres

NP/mL



Sorption des polluants à la surface rugueuse des
nanoplastiques: effet cheval de Troie

4- Les nanoplastiques

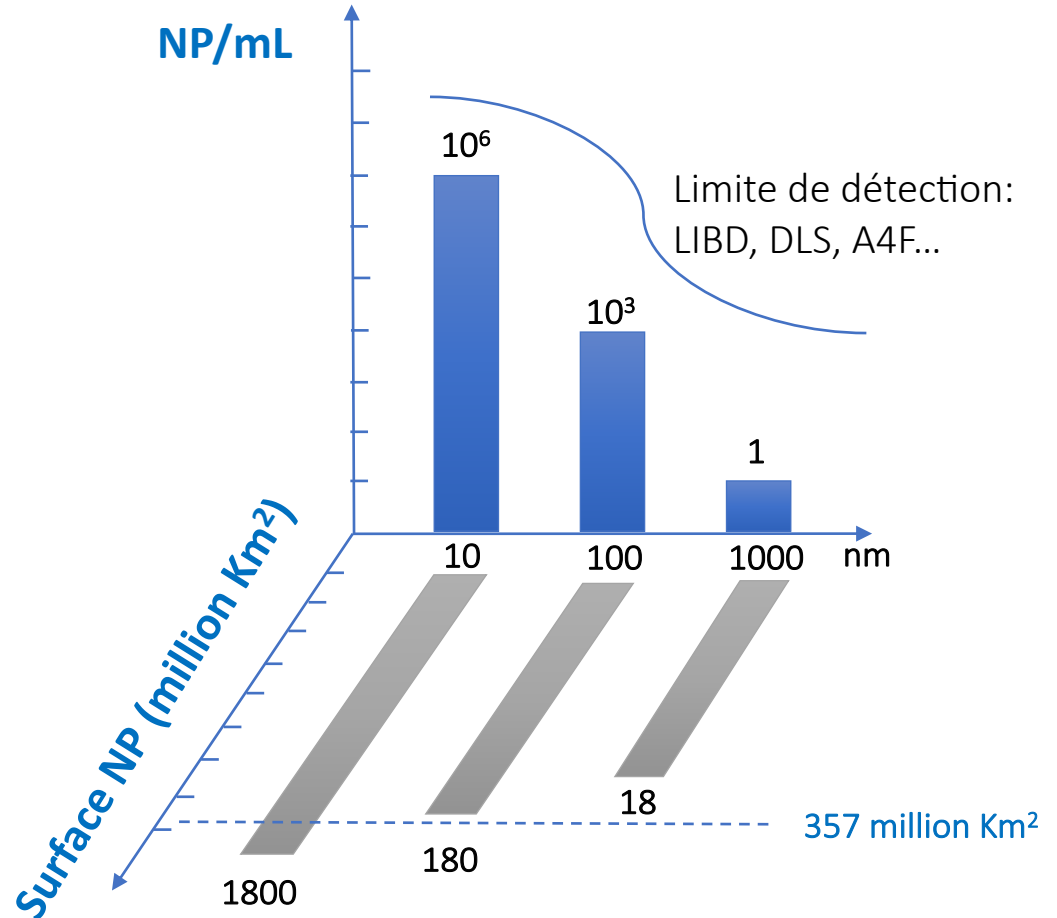
200 Mt de déchets
plastiques accumulés



140 ppt

Si 3% sous forme de
nanoplastiques (NP)
= 4 ppt,

à 10, 100 ou 1000 nanomètres



5- Conclusion: Les nanoplastiques: prochain fléau des océans ?





Nanoplastics: From model materials to colloidal fate

Stephanie Reynaud², Antoine Aynard², Bruno Grassl² and
Julien Gigault¹



Abstract

Nanoplastics are pieces of plastic debris of mixed shape and chemical composition, which can be present in the air, soil, freshwater bodies, seas, biota, and our diet. We know little about the prevalence of nanoplastics and the risks they pose to the health of living organisms; recent studies of plastics in the environment have not significantly contributed information about this crucial topic. In this article, nanoplastics are presented as colloids. Analysing their colloidal properties shows that their fate is governed by interfacial properties, Trojan horse properties, and their stability in aqueous media. Their hazards, however, are as yet unknown.

Due to the intrinsic properties of nanoplastics, especially in the aqueous phase where they behave as a colloid, research strategies (analytical methods, risk assessment, and sampling) need to be developed differently than for macroplastics and microplastics. The challenges increase as particle size decreases: nanoplastics interact more, or differently, with biological systems, and multiple research gaps must be adequately addressed to build a sustainable future.

Weathered macroplastics and microplastics from mismanaged waste are undoubtedly the most common source of nanoplastics, but material wear, such as of



Nanoplastics are neither microplastics nor engineered nanoparticles

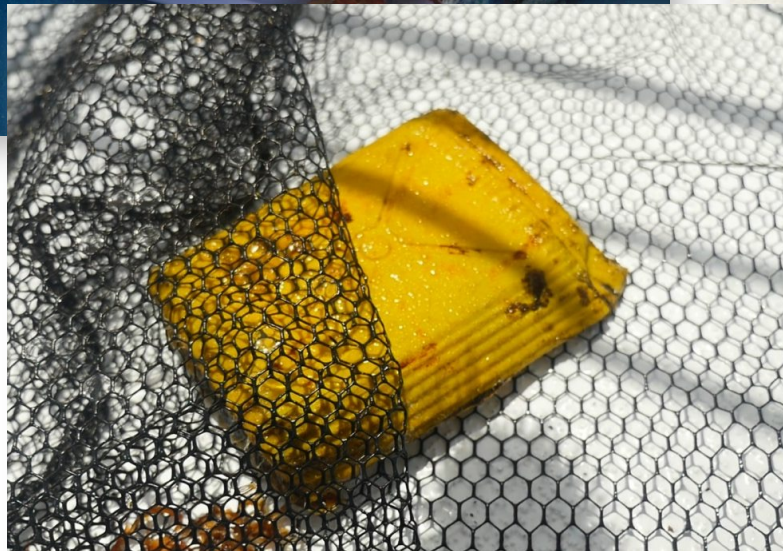
Julien Gigault ¹✉, Hind El Hadri², Brian Nguyen ³, Bruno Grassl ², Laura Roweczyk ³,
Nathalie Tufenkji ³✉, Siyuan Feng⁴ and Mark Wiesner⁴

Increasing concern and research on the subject of plastic pollution has engaged the community of scientists working on the environmental health and safety of nanomaterials. While many of the methods developed in nano environment, health and safety work have general applicability to the study of particulate plastics, the nanometric size range has important consequences for both the analytical challenges of studying nanoscale plastics and the environmental implications of these incidental nanomaterials. Related to their size, nanoplastics are distinguished from microplastics with respect to their transport properties, interactions with light and natural colloids, a high fraction of particle molecules on the surface, bioavailability and diffusion times for the release of plastic additives. Moreover, they are distinguished from engineered nanomaterials because of their high particle heterogeneity and their potential for rapid further fragmentation in the environment. These characteristics impact environmental fate, potential effects on biota and human health, sampling and analysis. Like microplastics, incidentally produced nanoplastics exhibit a diversity of compositions and morphologies and a heterogeneity that is typically absent from engineered nanomaterials. Therefore, nanoscale plastics must be considered as distinct from both microplastics and engineered nanomaterials.

• **FIN**

2- Production et déchets plastiques

Que sont les macroplastiques ? : déchet > 5 mm



➤ Collecte expédition septieme continent (Gyre Atlantic Nord)

2- Production et déchets plastiques

Que sont les macroplastiques ?



3- Dégradation, devenir des macroplastiques

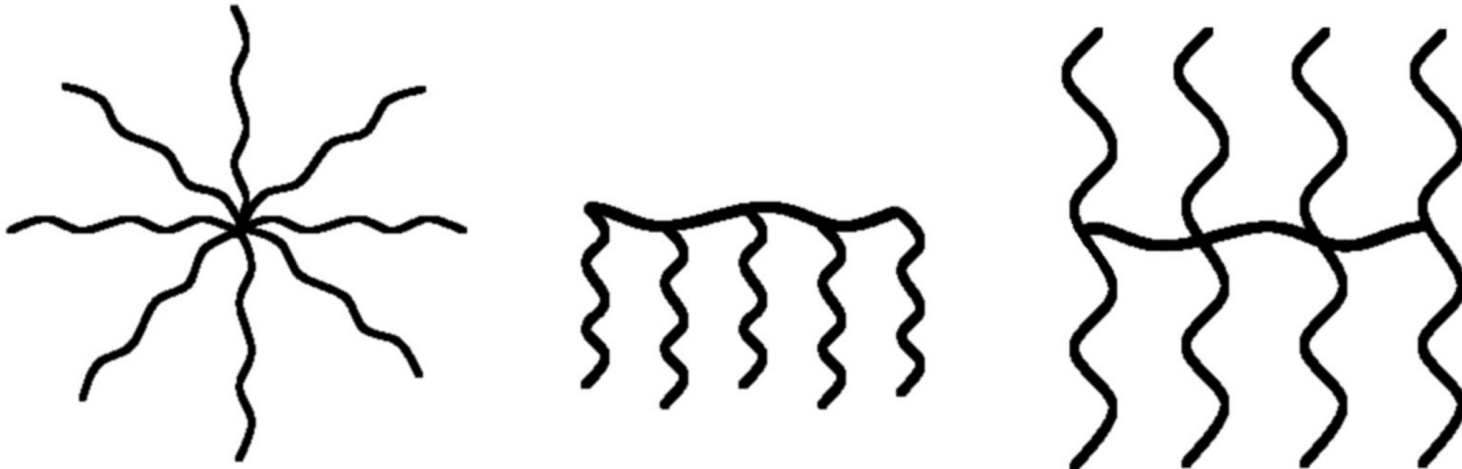
Les plastiques biodégradable: PHB, PCL, PLA...



**Leurs défauts p/r au plastique courant:
cout, polyvalence, propriétés chimiques et physiques**

1- L'émergence des plastiques

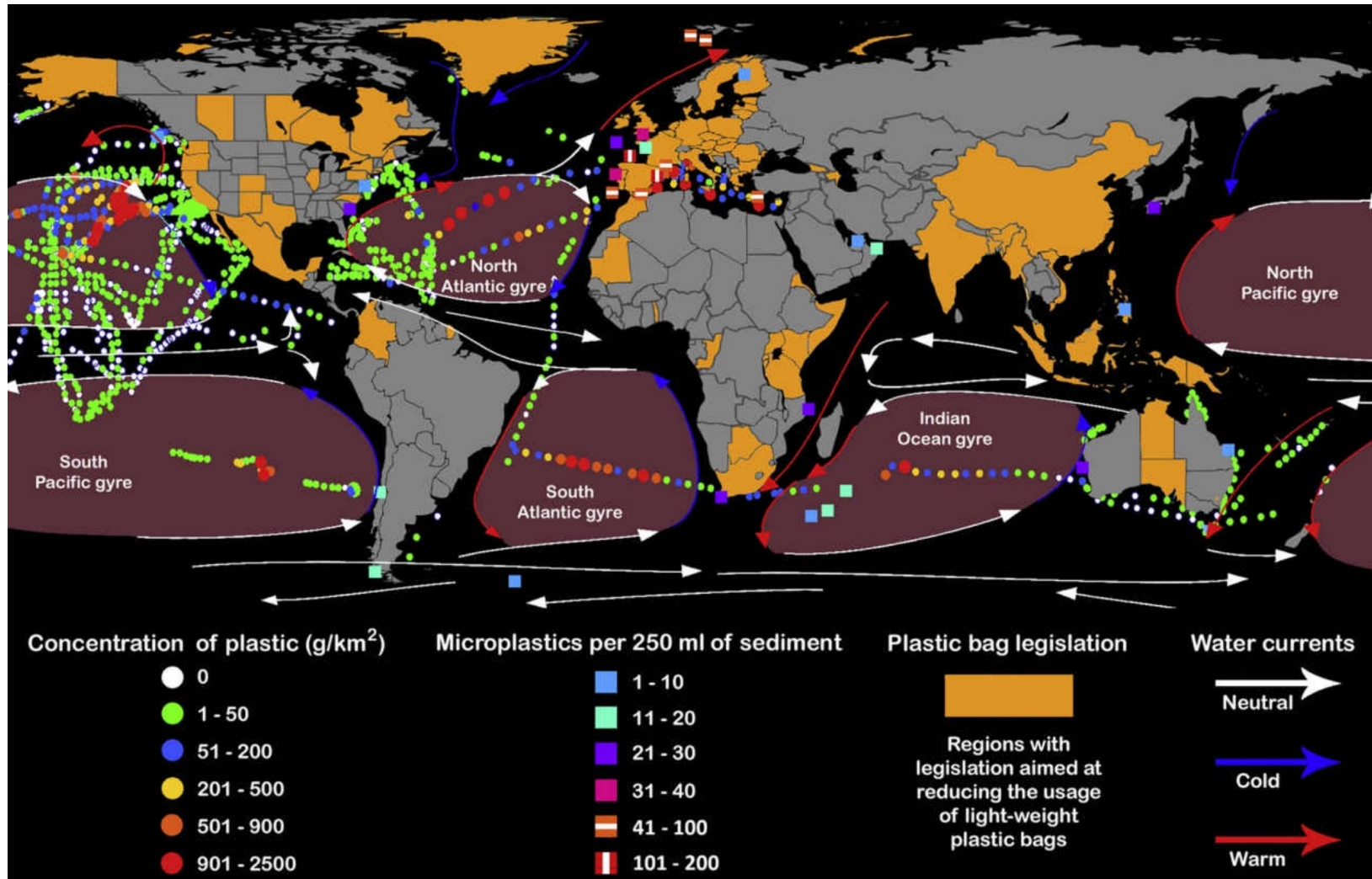
Que sont les plastiques ?



Architectures en étoile, en peigne, en brosse...

2- Production et déchet plastiques

Où sont les macroplastiques ?



4- Les nanoplastiques

200 Mt de déchets
plastiques accumulés

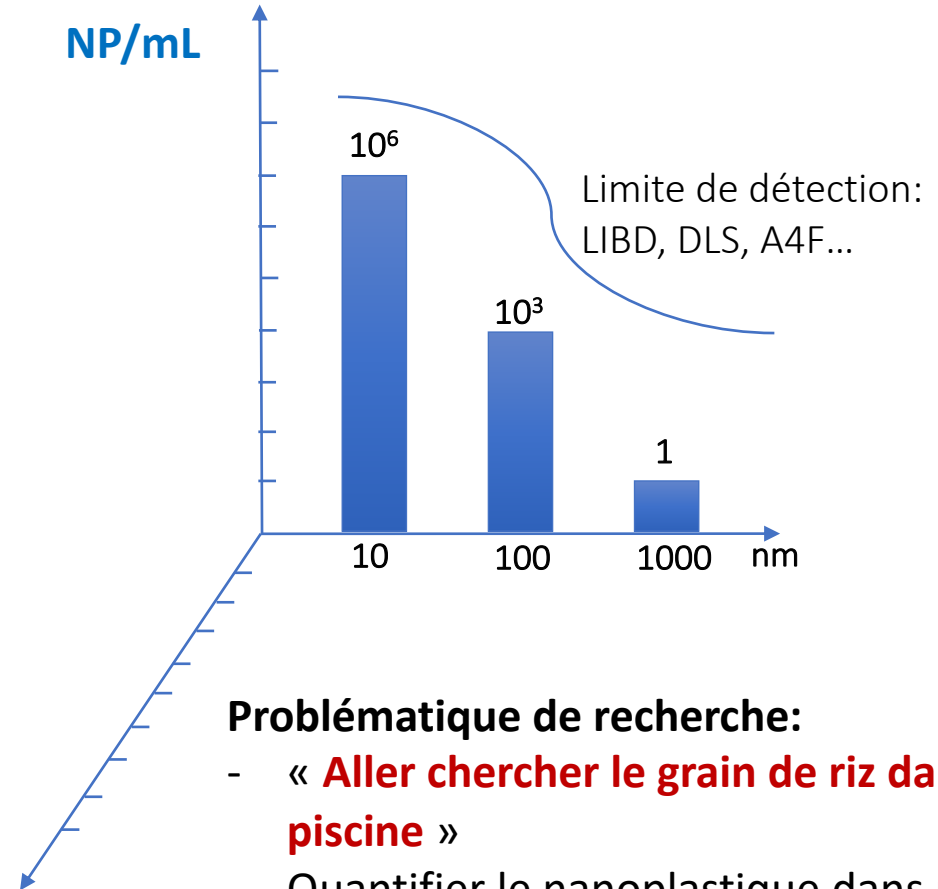


140 ppt

Si 3% sous forme de
nanoplastiques (NP)
= 4 ppt,

à 10, 100 ou 1000 nanomètres

NP/mL

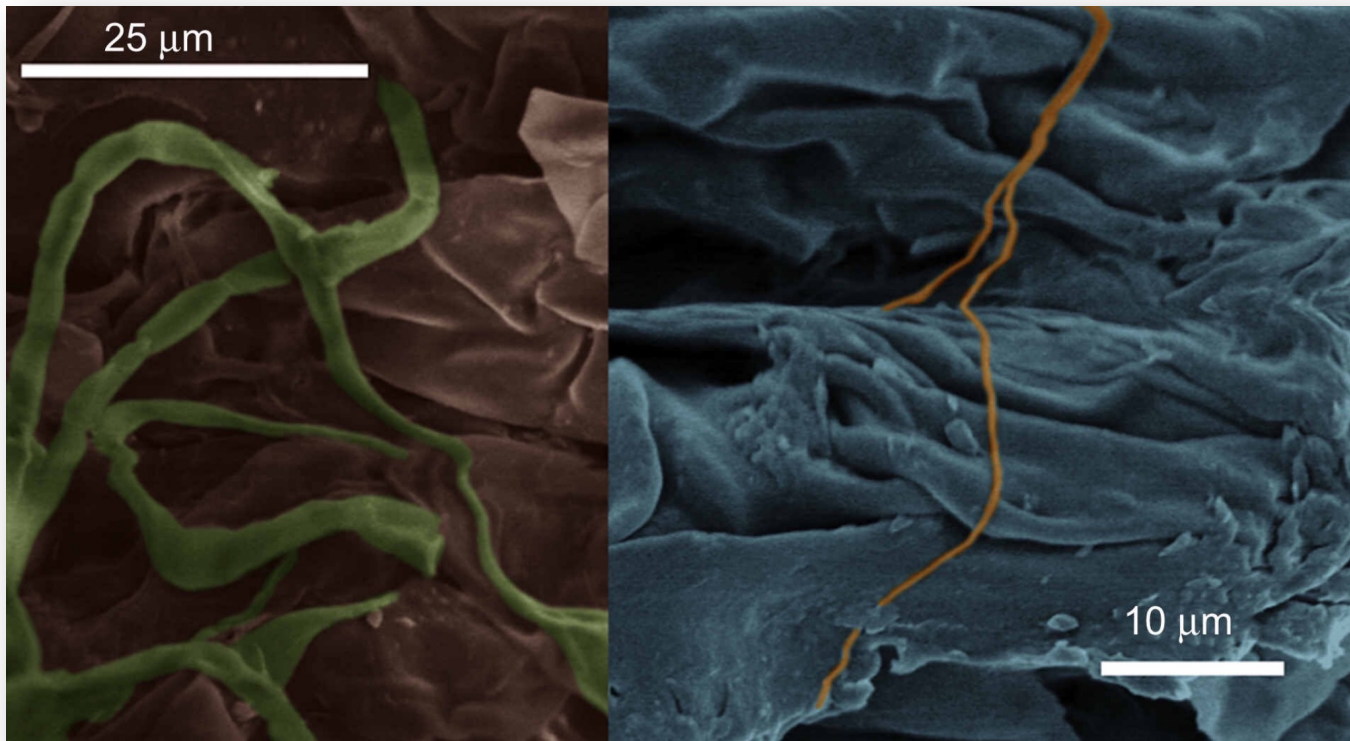


Problématique de recherche:

- « **Aller chercher le grain de riz dans la piscine** »
- Quantifier le nanoplastique dans un milieu complexe
 - Milieu marin
 - Rivière
 - Sable et sédiment...

3- Dégradation, devenir des déchets plastiques

Dégradation des plastiques par les microorganismes et les champignons



De nombreux plastiques sont intrinsèquement résistants aux attaques biologiques

- ❑ 200-220 personnes
- ❑ développement de connaissances fondamentales en
 - **physico-chimie,**
 - **chimie analytique**
 - **microbiologie,**
- ❑ en relation avec des applications concernant
 - **la structure du vivant,**
 - **la gestion de l'environnement**
 - **les propriétés fonctionnelles de différentes classes de matériaux.**
- ❑ compétences basées autour
 - **de stratégies analytiques,**
 - **de la modélisation,**
 - **d'approches physico-chimiques,**
 - **d'études fines de structures et de réactivité,**
 - **d'élaboration, caractérisation et mise en œuvre à différentes échelles.**



Institut pluridisciplinaire et multi-sites: technopôle Helioparc¹, côte Basque à Anglet², l'IBEAS sur le campus de l'UPPA³ et Mont de Marsan⁴.

