

Analyse de déchets plastiques marins: détermination de leur contenu chimique



SOMMAIRE

I) Sujet de l'étude

II) Préparation des échantillons

III) Résultats sur l'analyse des HAP

Conclusion

1) Sujet de l'étude

➔ **Identifier et quantifier des micropolluants organiques persistants présents dans des plastiques collectés en Mer Méditerranée.**

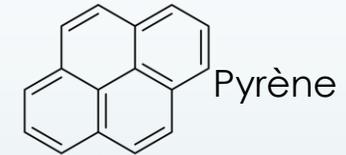
Deux classes de composés :

- Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (15 HAP)

➔ Origines naturelle et anthropique (carburant automobile, pétrole, charbon, feux de forêt..)

- PolyChloroBiphényles (minimum 12 PCB (DCE 2013))

➔ Origine anthropique



Caractéristiques communes:

↯ Très hydrophobes

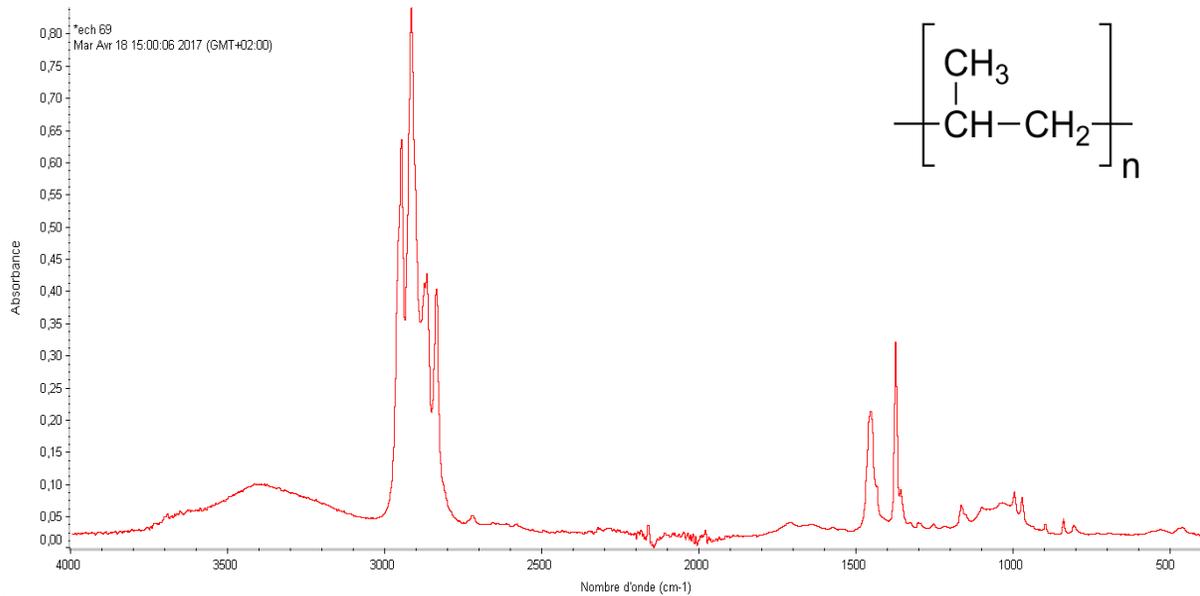
↯ Toxiques (cancérogènes), écotoxiques, reprotoxiques, persistants (100 j à 1000 ans)

II) Sélection des échantillons

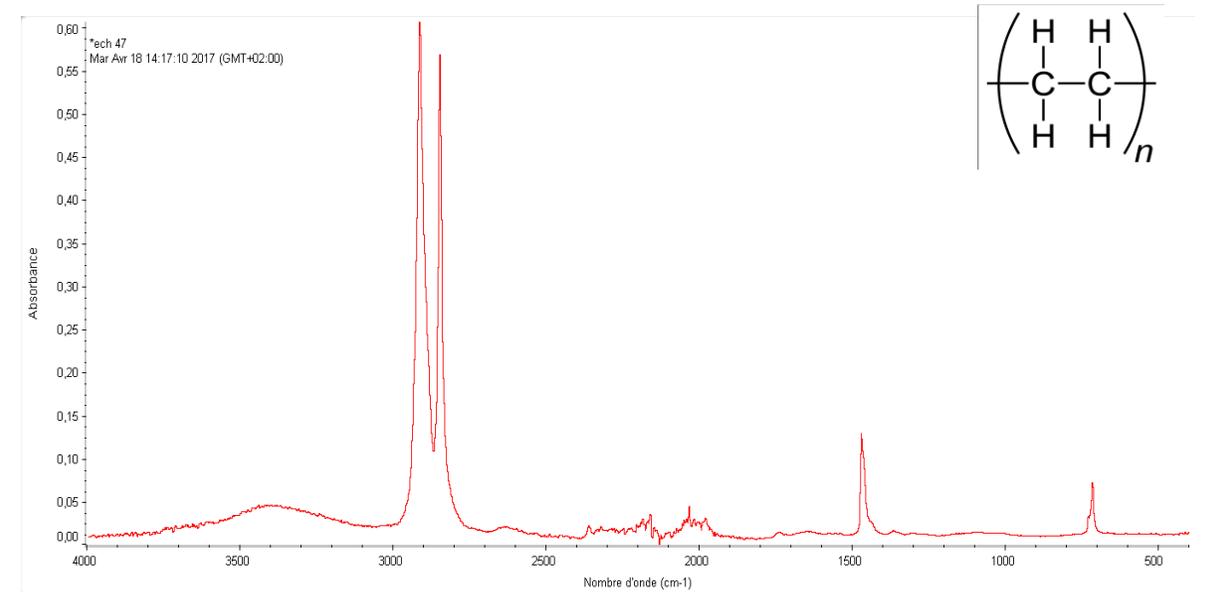
4

- Pesée des 206 échantillons après séchage en dessiccateur
- Sélection des échantillons/ masse > 0,1g soit 47 échantillons
- Analyse par Spectroscopie IR (mode ATR) ➔ déterminer le type de polymère

Polypropylène (ech 69)



Polyéthylène (ech 47)



➔ 40 des 47 échantillons sont des PP ou des PE

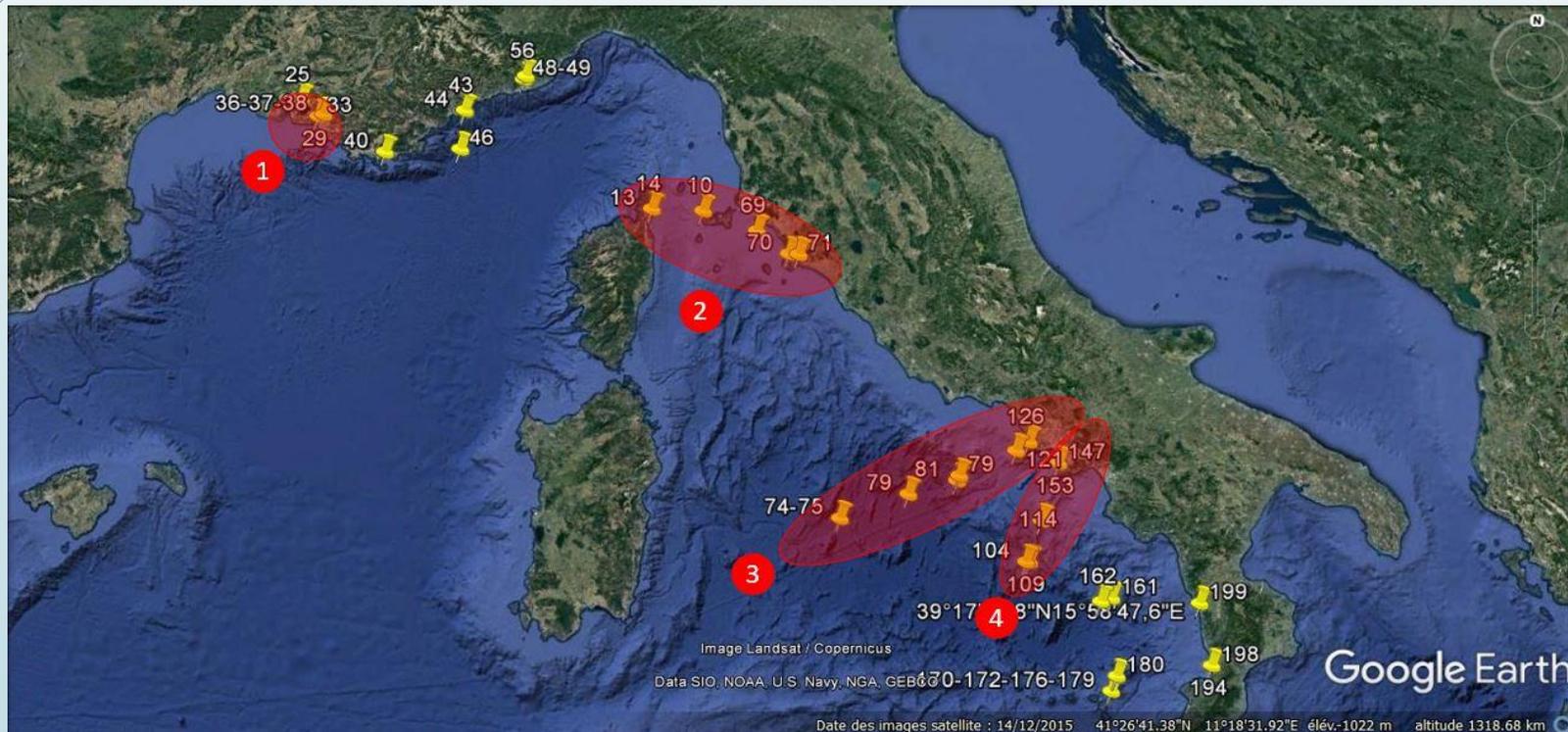
5

- Détermination de l'indice carbonyle des PE et PP étudiés :

$$IC_{PE} = \frac{A_{1710}(cm^{-1})}{A_{2914}(cm^{-1})}$$

$$IC_{PP} = \frac{A_{1775}(cm^{-1})}{A_{2870}(cm^{-1})}$$

- Localisation des 40 échantillons de PE et PP (Google Earth)
- Sélection de 4 zones d'études → 25 échantillons (≈ 6 par zone)



6

- Extraction par solvant (2x) des HAP et PCB potentiellement présents:
Solvant : 10 mL de Dichlorométhane/Heptane (1:1; v:v) et agitation 2 x 24 h
- Évaporation douce ➡ Redissolution dans 200 µL pour analyse

III) Résultats sur l'analyse des HAP



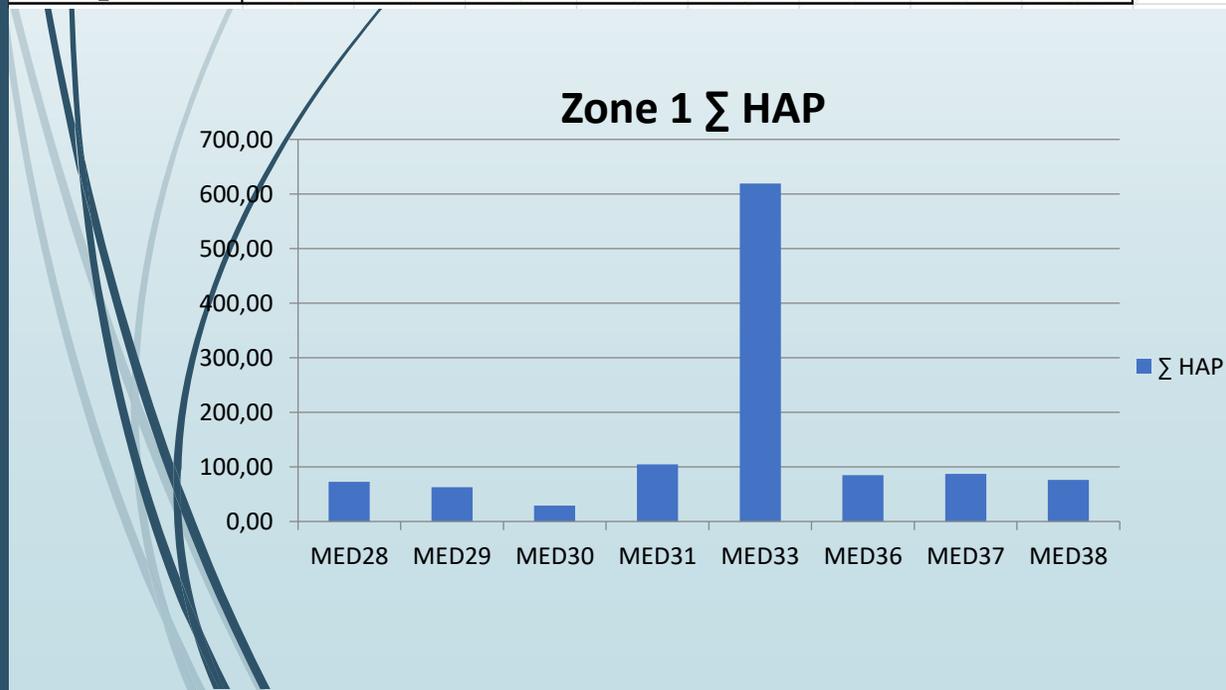
- UPLC: Ultra Performance Liquid Chromatography
 - Détection par fluorescence (LOQ de l'ordre du ng/mL)
 - Logiciel Waters Empower® : Identification des composés et mesure des aires de pics

- Détermination des concentrations en HAP en ng par gramme de polymère :

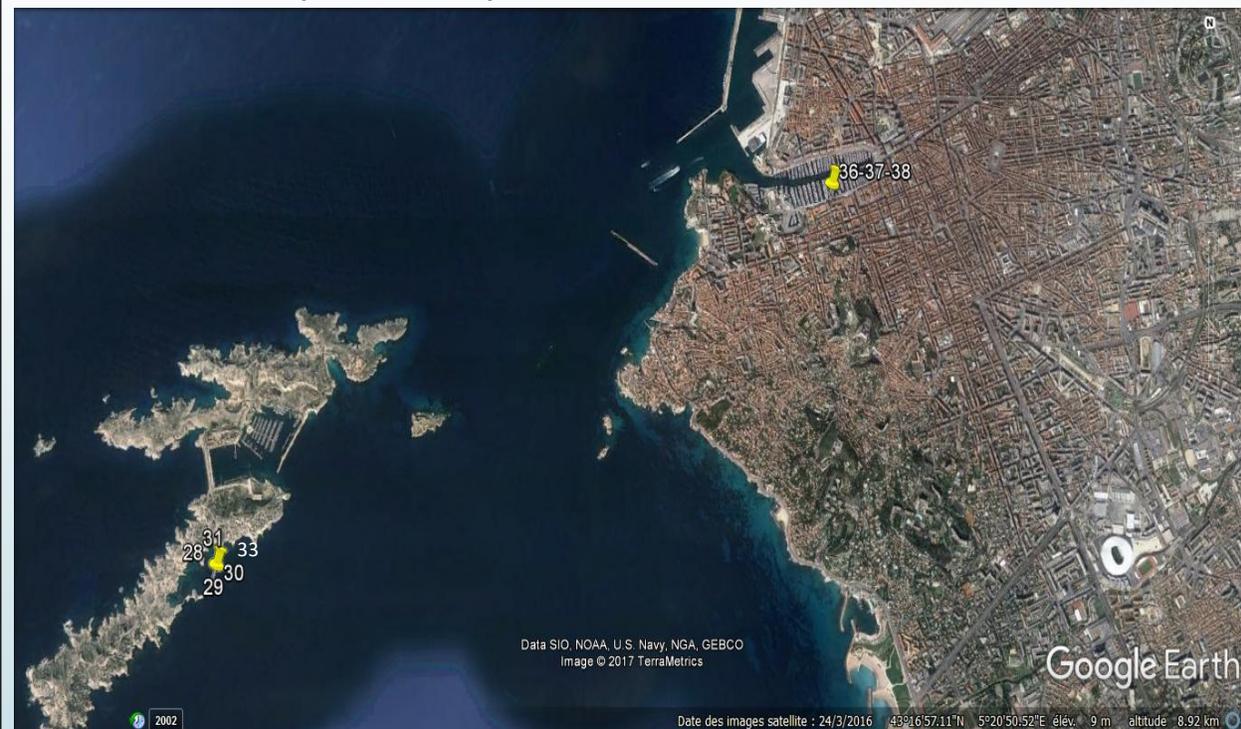
$$C(\text{ng/mL}) = (\text{Aire} \cdot a) + b \quad \rightarrow \quad C(\text{ng/g}) = f(\text{masse de l'échantillon})$$

Zone 1

| HAP | MED28 | MED29 | MED30 | MED31 | MED33 | MED36 | MED37 | MED38 | Somme |
|------------------------|--------------|--------------|--------------|---------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------|
| naphtalene | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 0,00 | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 0,00 |
| acenaphtene | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 0,00 |
| Fluorene | 2,21 | 2,89 | 3,82 | 2,49 | 13,10 | 9,69 | 13,58 | 7,35 | 55,13 |
| Phenanthrene | 12,44 | 13,29 | 15,82 | 11,79 | 81,62 | 39,88 | 50,45 | 23,69 | 248,99 |
| Anthracene | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 0,00 |
| Fluoranthene | 7,93 | 8,53 | < LOQ | 7,19 | 56,13 | 14,87 | 11,70 | 18,38 | 124,74 |
| Pyrene | 10,01 | 10,62 | 9,56 | 9,28 | 97,79 | 14,71 | 9,23 | 18,32 | 179,52 |
| Benzo(a)Anthracene | 0,00 | 0,00 | < LOQ | < LOQ | 155,02 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 155,02 |
| Chrysene | 2,93 | 0,00 | 0,00 | < LOQ | 74,06 | 5,78 | 2,68 | 8,83 | 94,27 |
| Benzo(b)Fluoranthene | 0,00 | 0,00 | < LOQ | < LOQ | 74,44 | 0,00 | < LOQ | < LOQ | 74,44 |
| Benzo(k)Fluoranthene | 0,00 | 0,00 | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 0,00 | < LOQ | < LOQ | 0,00 |
| Benzo(a)Pyrene | | | | | | | | | |
| diBenzo(ah)Anthracene | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 0,00 |
| Benzo(ghi)Perylene | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 31,67 | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 31,67 |
| Indeno(1,2,3-cd)Pyrene | 37,49 | 27,57 | < LOQ | 74,38 | 35,66 | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 175,10 |
| Σ HAP | 73,01 | 62,91 | 29,20 | 105,13 | 619,50 | 84,93 | 87,64 | 76,57 | |



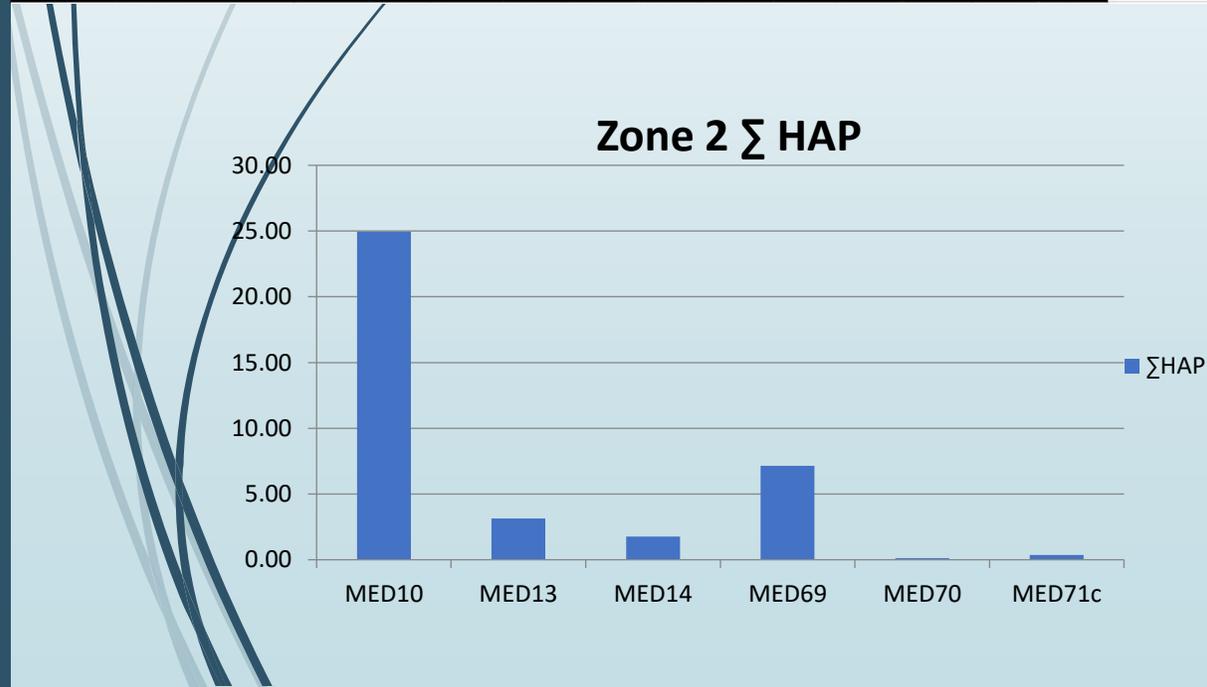
- Présence de HAP dans tous les échantillons PE (10-13)
- Quantification possible de 4 à 9 HAP
- Fluorène, phénanthrène, fluoranthène, pyrène toujours détectés (C > LOQ)



- $2,2 < [\text{HAP}] < 155 \text{ ng/g}$
- $29,2 < [\Sigma\text{HAP}] < 619,5 \text{ ng/g}$
- 7 échantillons/ $[\Sigma\text{HAP}] < 100 \text{ ng/g}$

Zone 2

| $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ | MED10 | MED13 | MED14 | MED69 | MED70 | MED71c | Somme |
|-------------------------------|----------------|---------------|---------------|---------------|--------------|--------------|--------|
| naphtalene | 0,00 | < LOQ | < LOQ | 685,21 | < LOQ | < LOQ | 685,21 |
| acenaphtene | 0,00 | < LOQ | < LOQ | 0,00 | < LOQ | < LOQ | 0,00 |
| Fluorene | 562,94 | 5,90 | 3,99 | 3,96 | < LOQ | 4,72 | 581,51 |
| Phenanthrene | 34,58 | 124,77 | 47,82 | 21,98 | 10,86 | 18,05 | 258,06 |
| Anthracene | 4,56 | < LOQ | 0,00 | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 4,56 |
| Fluoranthene | 223,23 | 18,30 | 11,09 | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 252,63 |
| Pyrene | 559,79 | 51,77 | 34,23 | 2,85 | < LOQ | < LOQ | 648,65 |
| Benzo(a)Anthracene | 23,52 | 97,88 | 78,98 | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 200,38 |
| Chrysene | 12,26 | 0,00 | 0,00 | 1,29 | < LOQ | < LOQ | 13,54 |
| Benzo(b)Fluoranthene | 66,48 | < LOQ | < LOQ | 0,00 | < LOQ | < LOQ | 66,48 |
| Benzo(k)Fluoranthene | 18,90 | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 18,90 |
| Benzo(a)Pyrene | | | | | | | |
| diBenzo(ah)Anthracene | 0,00 | 0,00 | < LOQ | 0,00 | < LOQ | < LOQ | 0,00 |
| Benzo(ghi)Perylene | 688,42 | 11,35 | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 699,76 |
| Indeno(1,2,3-cd)Pyrene | 300,84 | 3,78 | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 13,92 | 318,54 |
| ΣHAP | 2495,52 | 313,76 | 176,11 | 715,28 | 10,86 | 36,69 | |



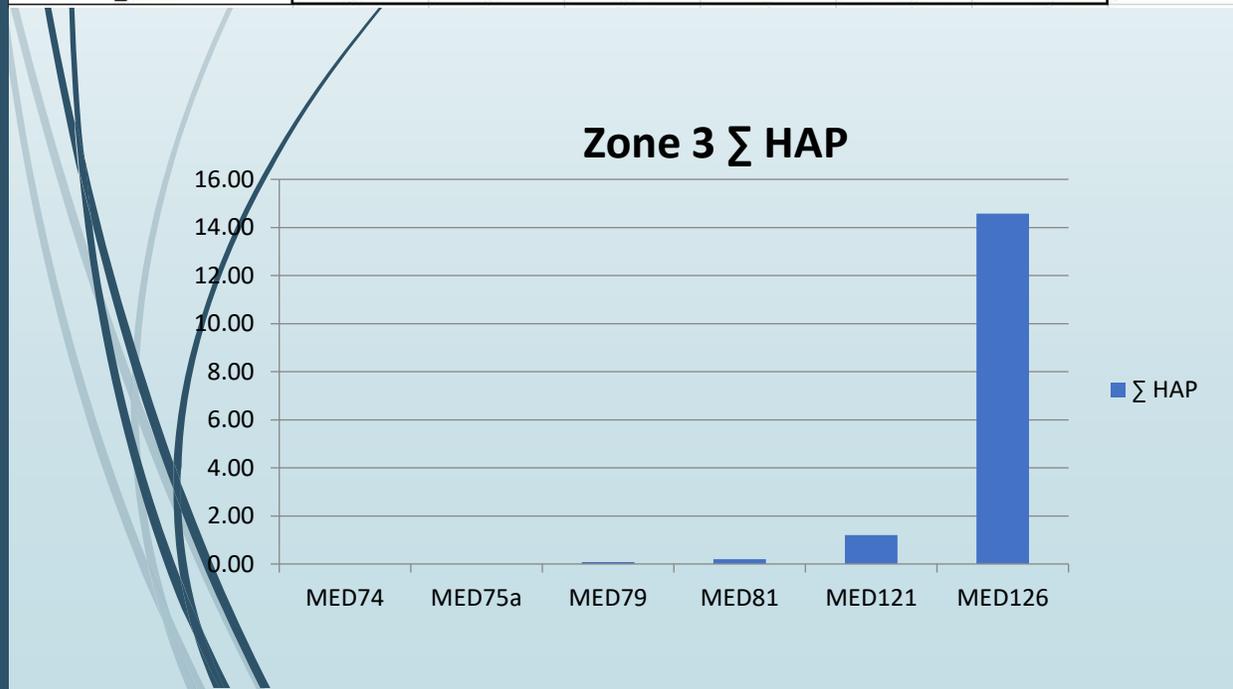
- Présence de HAP dans tous les échantillons (11-14)
- Quantification possible de 1 à 11 HAP
- Phénanthrène toujours détecté



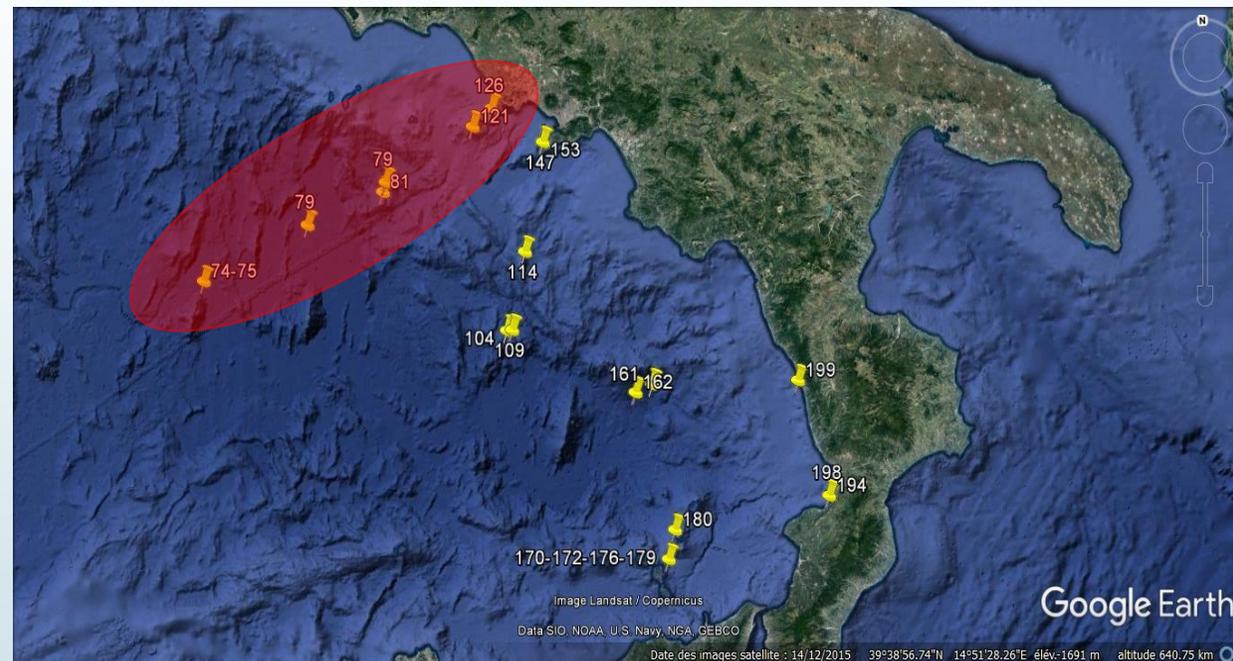
- $2,8 < [\text{HAP}] < 688 \text{ ng/g}$
- $10,9 < [\Sigma\text{HAP}] < 2495,5 \text{ ng/g}$
- 2 PE / $[\Sigma\text{HAP}] < 100 \text{ ng/g}$ dont 1 très peu pollué
- 4 échantillons/ $[\Sigma\text{HAP}] > 100 \text{ ng/g}$ dont 2 très pollués (PP)

Zone 3

| HAP | MED74 | MED75a | MED79 | MED81 | MED121 | MED126 | Somme |
|------------------------|-------|--------|-------|-------|--------|---------|--------|
| naphtalene | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 11,28 | 96,01 | 107,29 |
| acenaphtene | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 0,00 | 0,00 | 36,25 | 36,25 |
| Fluorene | < LOQ | < LOQ | 1,05 | 4,04 | 7,19 | 213,32 | 225,61 |
| Phenanthrene | < LOQ | < LOQ | 5,16 | 15,84 | 43,86 | 835,67 | 900,53 |
| Anthracene | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 0,00 |
| Fluoranthene | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 9,86 | 111,91 | 121,77 |
| Pyrene | < LOQ | < LOQ | 1,69 | < LOQ | 13,31 | 97,95 | 112,94 |
| Benzo(a)Anthracene | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 23,58 | 45,12 | 68,70 |
| Chrysene | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 10,95 | 21,06 | 32,01 |
| Benzo(b)Fluoranthene | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 0,00 |
| Benzo(k)Fluoranthene | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 0,00 |
| Benzo(a)Pyrene | | | | | | | |
| diBenzo(ah)Anthracene | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 0,00 |
| Benzo(ghi)Perylene | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 0,00 |
| Indeno(1,2,3-cd)Pyrene | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 0,00 |
| Σ HAP | 0,00 | 0,00 | 7,90 | 19,88 | 120,03 | 1457,29 | |



- Présence de HAP dans tous les échantillons PP (10-13)
- Quantification possible de 2 à 8 HAP
- Aucun HAP toujours détecté

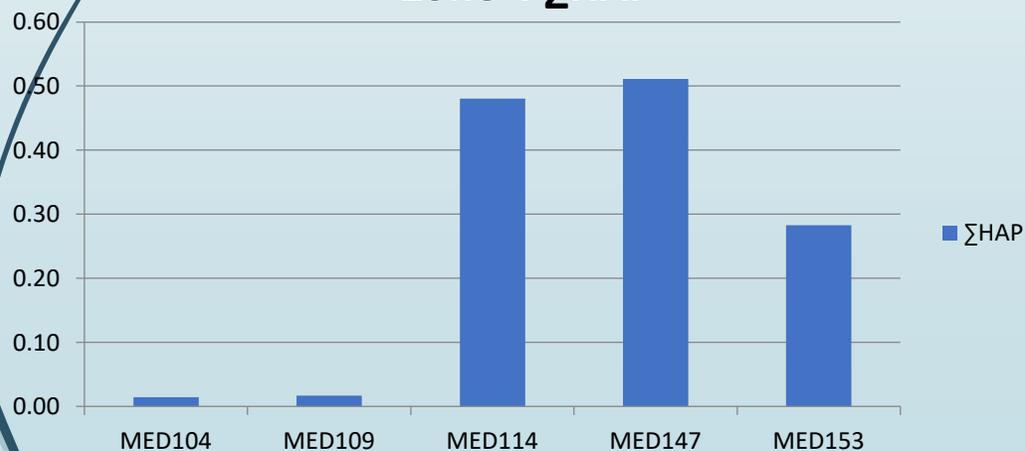


- $1 < [\text{HAP}] < 826 \text{ ng/g}$
- $0 < [\Sigma\text{HAP}] < 1457,3 \text{ ng/g}$
- 2 échantillons/ aucun HAP et 2/ $[\Sigma\text{HAP}] < 20 \text{ ng/g}$
- 1 échantillon fortement pollué
- Pollution diminue de la côte vers le large

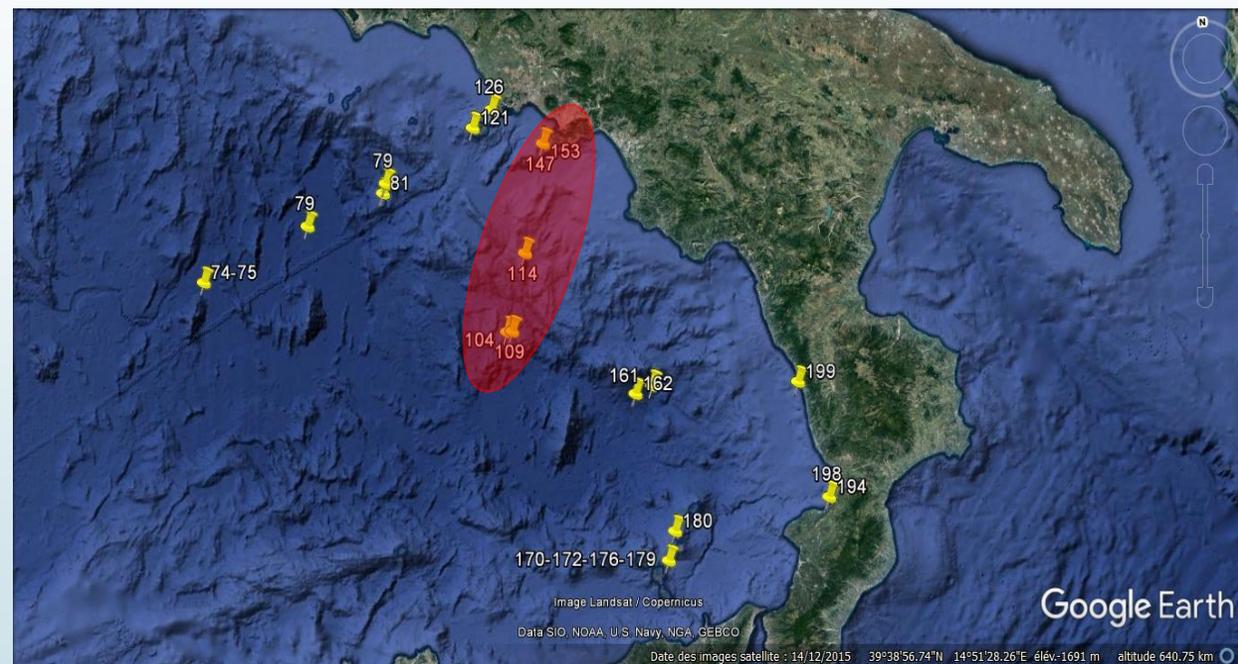
Zone 4

| HAP | MED104 | MED109 | MED114 | MED147 | MED153 | Somme |
|------------------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|-------|
| naphtalene | < LOQ | < LOQ | 9,48 | < LOQ | 6,94 | 16,42 |
| acenaphtene | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 0,00 |
| Fluorene | < LOQ | < LOQ | 4,08 | 8,18 | 2,41 | 14,67 |
| Phenanthrene | 1,47 | 1,69 | 21,31 | 35,08 | 18,94 | 78,49 |
| Anthracene | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 0,00 |
| Fluoranthene | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 0,00 |
| Pyrene | < LOQ | < LOQ | 4,10 | < LOQ | < LOQ | 4,10 |
| Benzo(a)Anthracene | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 0,00 |
| Chrysene | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 7,86 | < LOQ | 7,86 |
| Benzo(b)Fluoranthene | < LOQ | < LOQ | 0,00 | < LOQ | < LOQ | 0,00 |
| Benzo(k)Fluoranthene | < LOQ | < LOQ | 0,00 | < LOQ | < LOQ | 0,00 |
| Benzo(a)Pyrene | | | | | | |
| diBenzo(ah)Anthracene | < LOQ | < LOQ | 0,00 | < LOQ | < LOQ | 0,00 |
| Benzo(ghi)Perylene | < LOQ | < LOQ | 0,00 | < LOQ | < LOQ | 0,00 |
| Indeno(1,2,3-cd)Pyrene | < LOQ | < LOQ | 9,05 | < LOQ | < LOQ | 9,05 |
| ΣHAP | 1,47 | 1,69 | 48,02 | 51,12 | 28,29 | |

Zone 4 ΣHAP

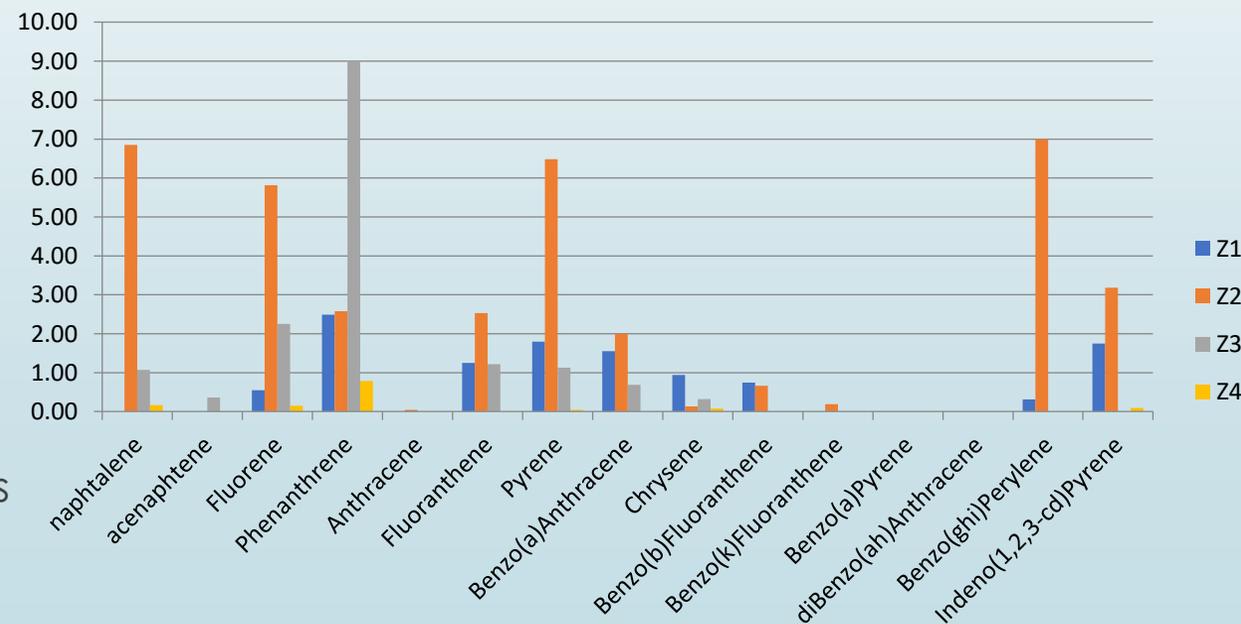
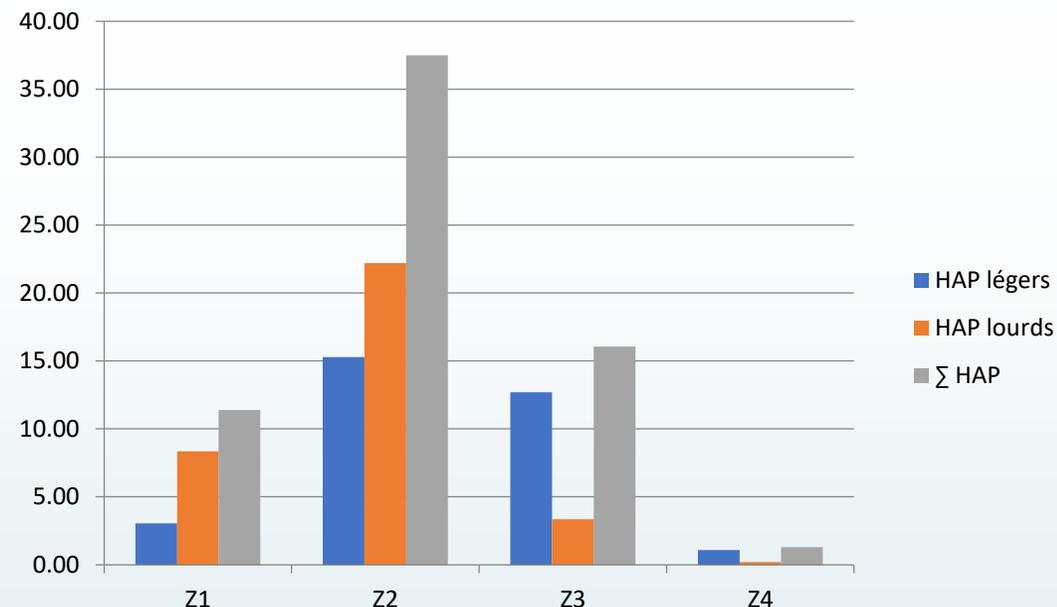
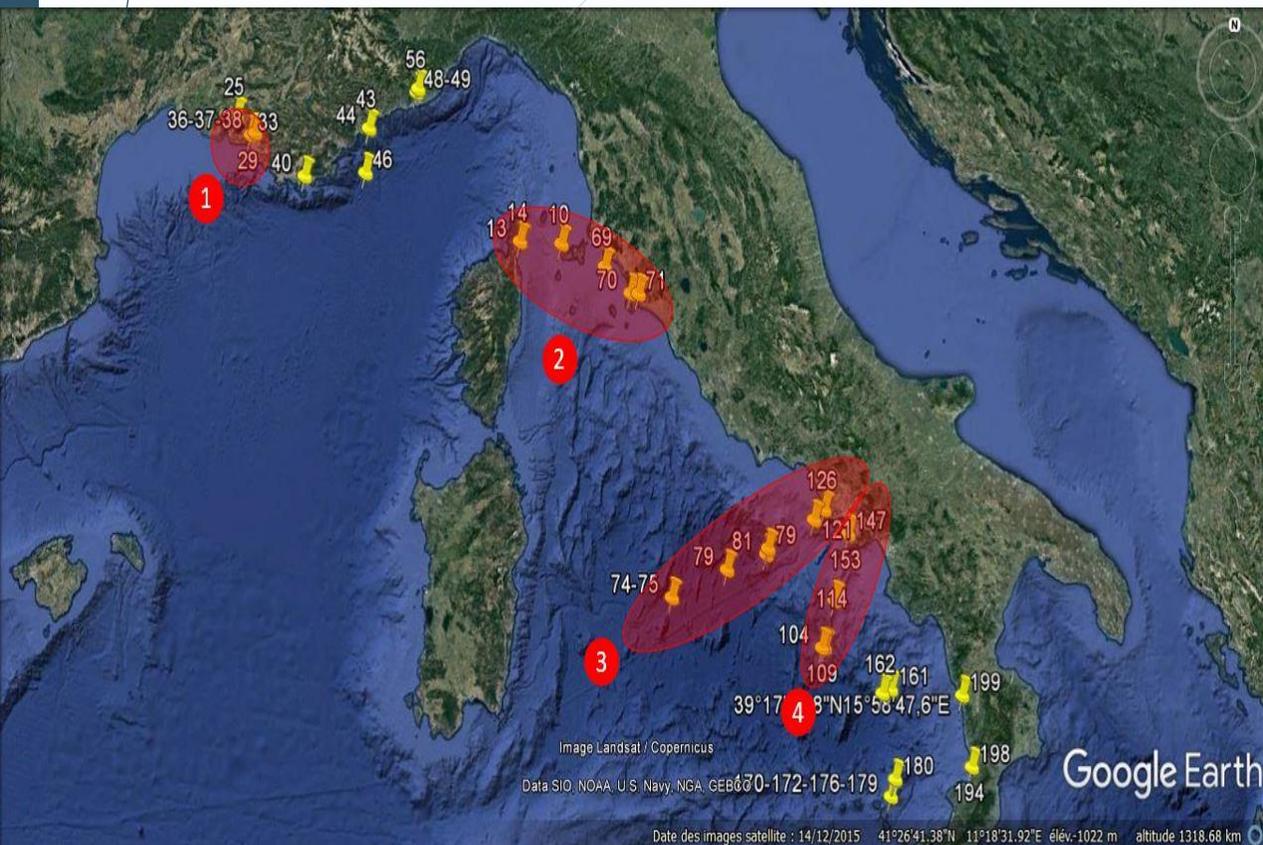


- Présence de HAP dans tous les échantillons (10-13)
- Quantification possible de 1 à 5 HAP
- Phénanthrène toujours détecté



- $1,5 < [\text{HAP}] < 35 \text{ ng/g}$
- $1,5 < [\Sigma\text{HAP}] < 51,1 \text{ ng/g}$
- 2 échantillons/ $[\Sigma\text{HAP}] < 2 \text{ ng/g}$
- 3 échantillons (PP)/ $2 < [\Sigma\text{HAP}] < 51 \text{ ng/g}$

- Présence de HAP = f(zone)
- Z2 > Z3 > Z1 > Z4
- HAP lourds (Z1 et Z2) et HAP légers (Z3 et Z4)



- Phénanthrène et fluorène toujours détectés
- Naphtalène, fluoranthène, pyrène, benzo(a)anthracène et chrysène souvent détectés

Conclusions

- Présence de HAP dans les échantillons
- Teneurs variables en fonction des zones: $Z2 > Z3 > Z1 > Z4$
- HAP lourds (Z1 et Z2) et HAP légers (Z3 et Z4)
- Zone 3 intéressante car gradient de pollution (côte vers le large)
- Echantillons en PP souvent plus pollués que ceux en PE
- Teneurs en HAP très variables (0-2500 ng/g)
 - \geq teneurs dans les déchets de gyres (qq 10 ng/g)
 - \leq teneurs dans les déchets côtiers (qq 1000 ng/g)
 - \geq teneurs dans des baies ou océans (Seal Beach (USA), Tonkin Bay (Vietnam)...) (qq 100 ng/g)

En cours

- ▶ Origine HAP (anthropique ou naturelle)/ zone
- ▶ Dosage PCB
- ▶ Lien nature du polymère, indice carbonyle et niveau de pollution en HAP et PCB
- ▶ Comparaison avec des déchets côtiers méditerranéens