« Au service
de la sécurité sanitaire
des eaux et des aliments »

Laboratoire Phytocontrol

Les microplastiques dans les aliments

Eric CAPODANNO – Directeur Scientifique Phytocontrol Group

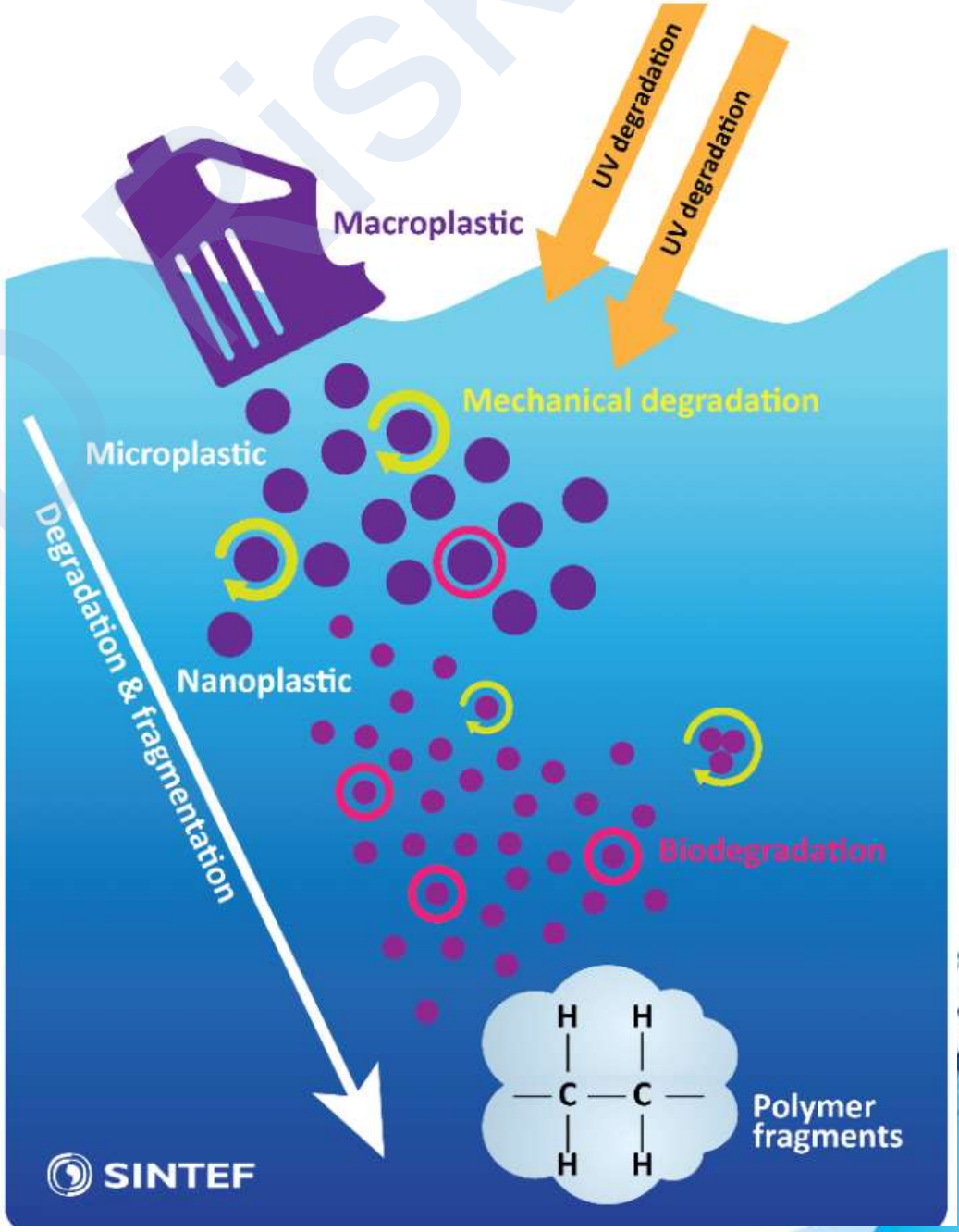
Pollution plastique: une prise de conscience générale

FOOD Risk

Origine des microplastiques et nanoplastiques.

Dégradation des plastiques:

- **Rayons UV**
- **Mécanique**
- **Chimique**
- **Biodégradation**

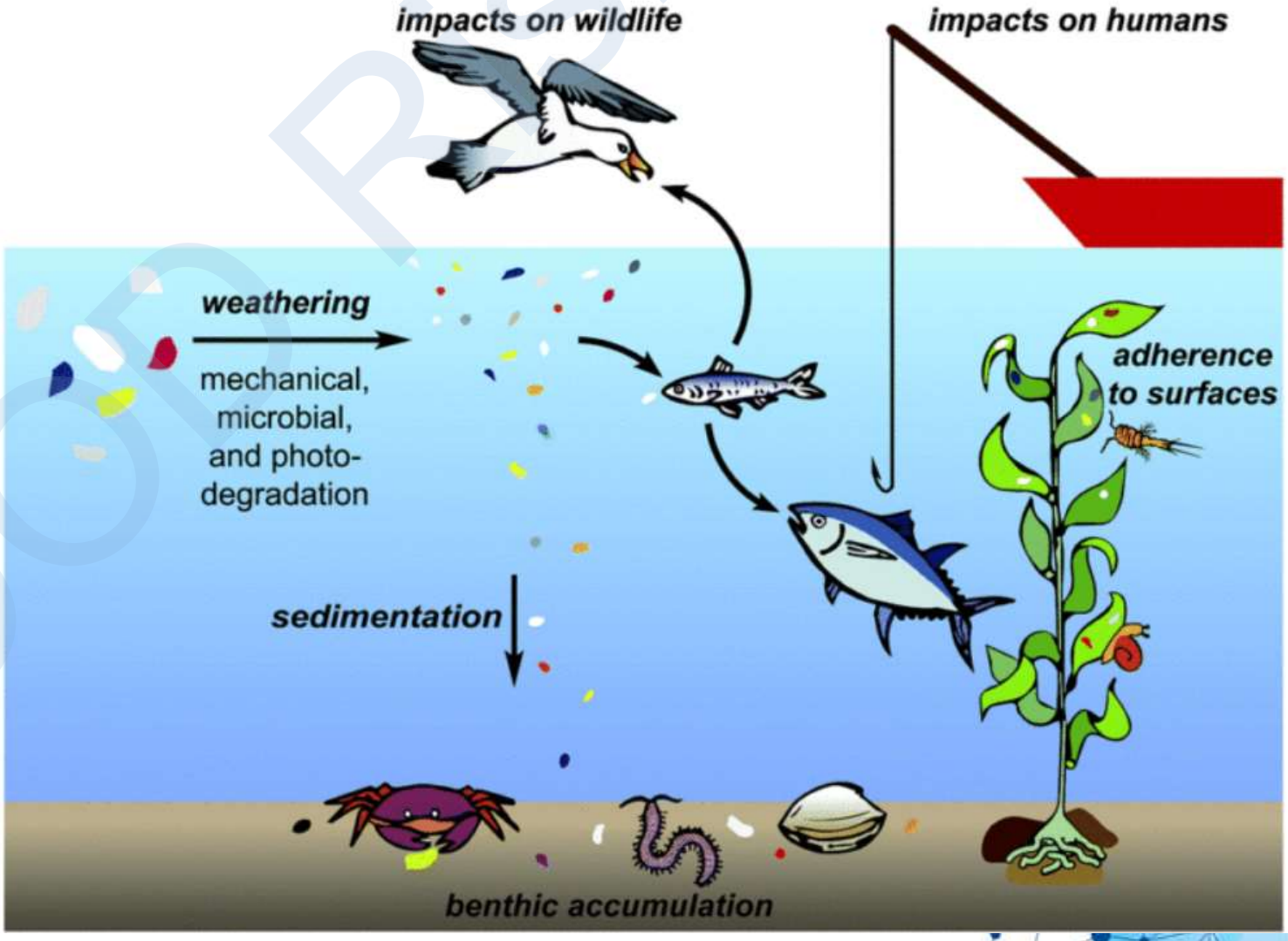


FOOD RISK

Devenir des microplastiques et nanoplastiques.

Accumulations des micro. et nanoplastiques dans les:

- **Eaux**
- **Sédiments**
- **Flore/faune**
- **Humains**



FOOD RISK

Microplastiques, Nanoplastiques: quelle est leur taille ?

- L'EFSA définit les **microplastiques** comme des particules ayant une taille allant de **0,1 à 5000** micromètres (µm), ou 5 millimètres pour donner une idée.
- Les **nanoplastiques** mesurent quant à eux de **0,001 à 0,1 µm** (càd de 1 à 100 nanomètres).

FOOD Risk

Nature des Microplastiques

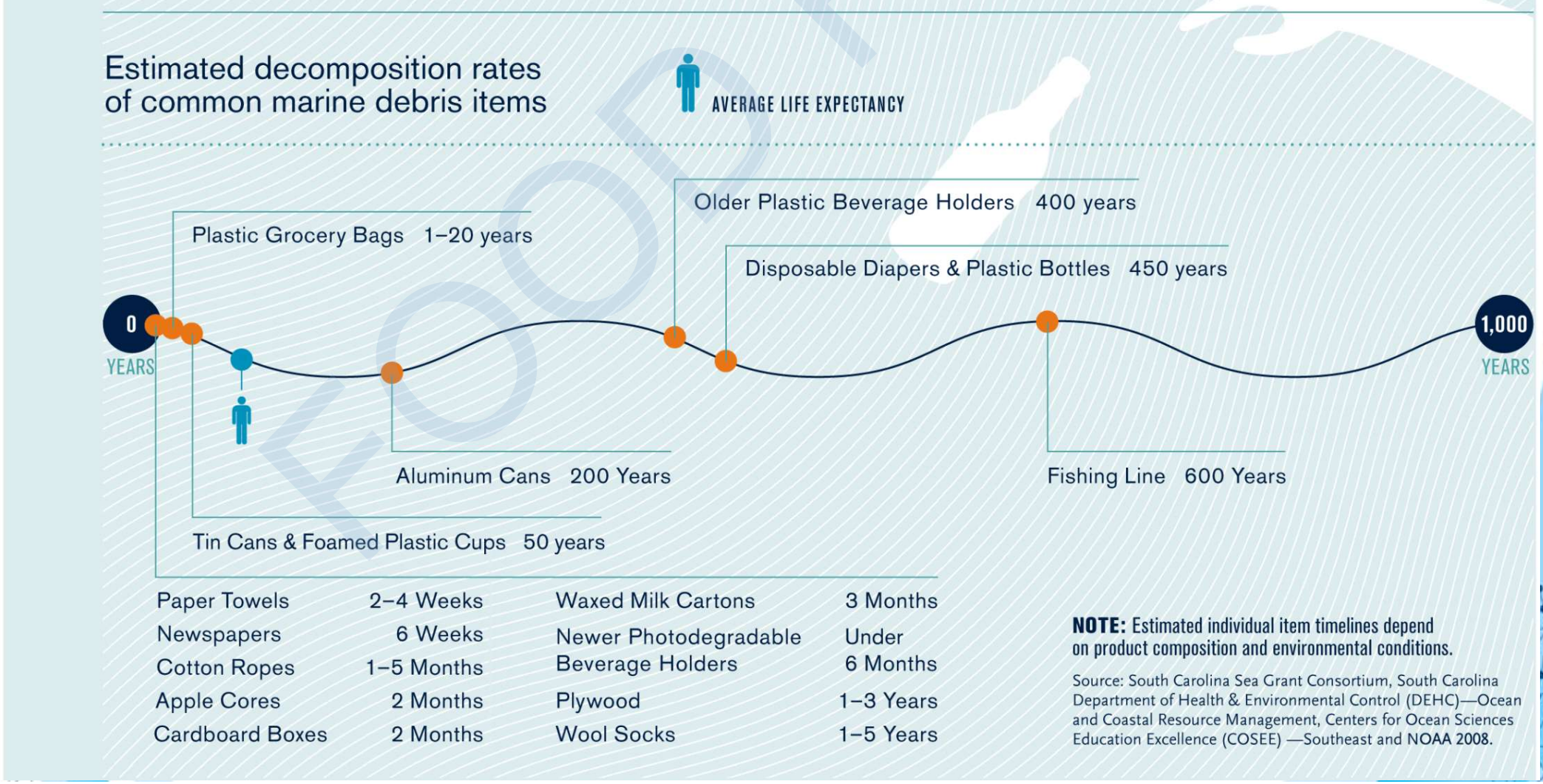
- **Les microplastiques primaires** sont d'origine industrielle et se présentent sous forme de granulés ou pellets destinés à être transformés dans un but spécifique. On trouve essentiellement:
  - Le polyethylène **(PE)**
  - Le polypropylène **(PP)**
  - Le polystyrene **(PS)**.
  - Le polyethylène terephtalate **(PET)**.
  - Le polychlorure de vinyle **(PVC)**.
  - Le polyamide **(PA)**.
  - L'ethylene vinyl actetate **(EVA)**.

- Les microplastiques secondaires viennent de la dégradation chimique et physique des sacs plastiques, bouteilles plastiques, pneus …etc.

Principale source de contamination environnementale à ce jour.

FOOD Risk

Durée de vie: une bouteille plastique met 450 ans pour se décomposer.



562 500

debris par km²

dans le 7ème continent (océan pacifique)

FOOD RISK

Environnement

Entrées supposées:

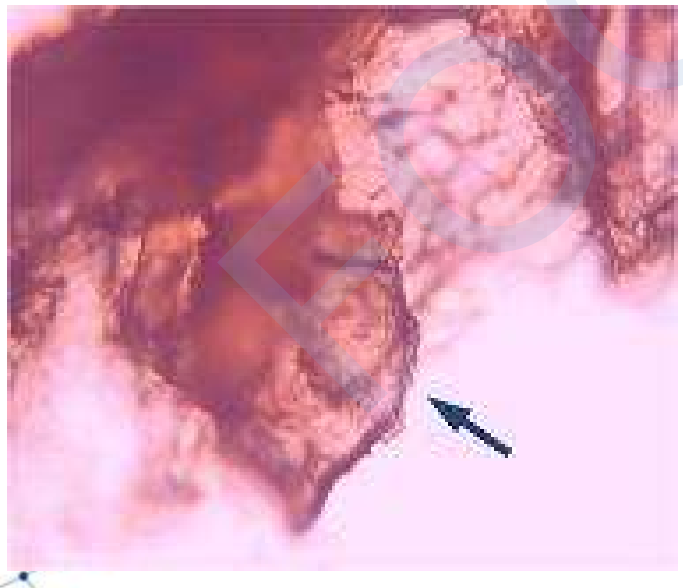
Productions depuis années 50	>5 Mds de tonnes
5% finissent en mer	>250 Mtons
50% coulent 50% flottent	>125 Mtons
60% dans les gyres 40% sur les côtes	>75 Mtons

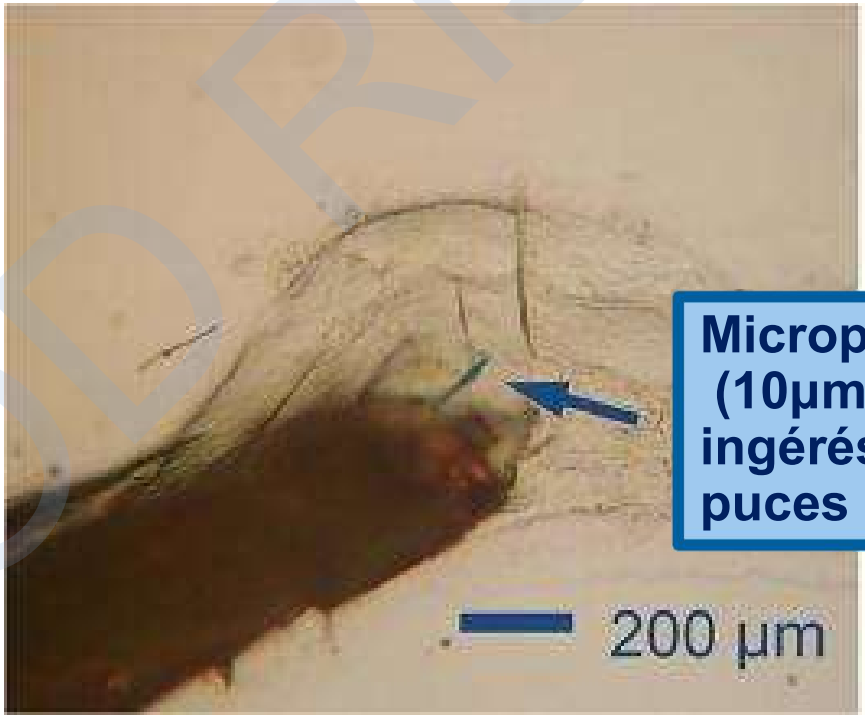
*Jambeck et al. Science, **2015** vol 347 pp 768-771*

Moins de 1% des microplastiques attendus sont observables (300µm –5mm) !

FOOD Risk

Faune



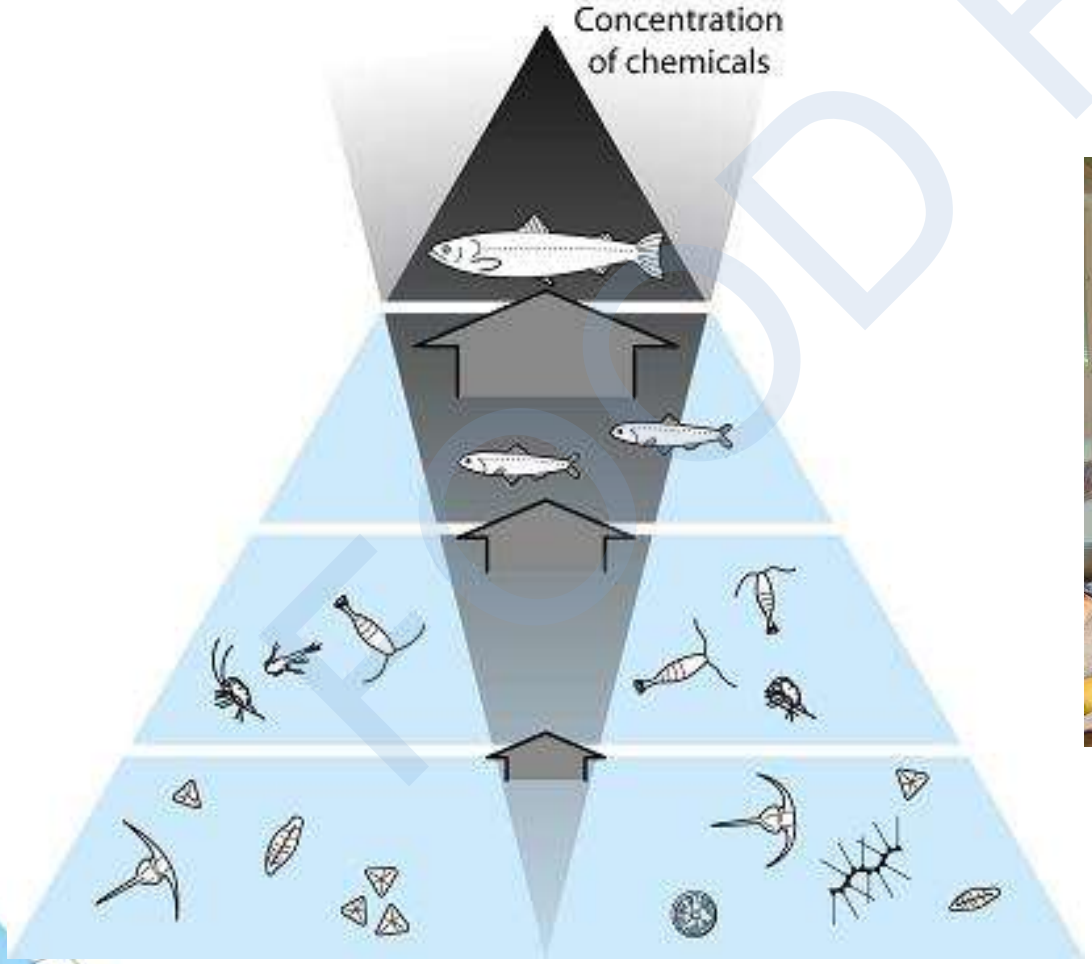


Microplastiques (10µm -750µm) ingérés par des puces de mer

Des microplastiques avec des contaminants chimiques sont ingérés par les petits animaux à la base de la chaine alimentaire.

FOOD RISK

Les produits chimiques (toxiques) se concentrent plus dans les animaux en haut de la chaine alimentaire (humains inclus)



Ingestion estimée chez l'homme

Par semaine

5 g

Par mois

21 g

Par an

250 g

En une vie

20 kg

Principales sources:

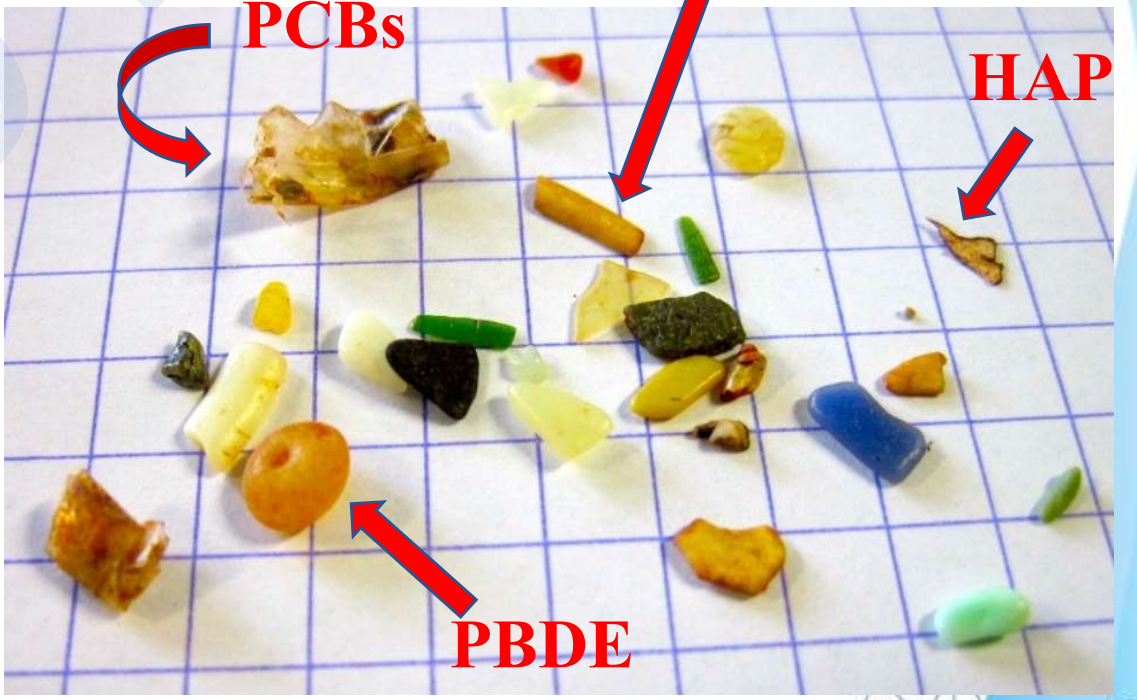
- **Eaux de consommation**
- **Produits de la mer**

FOOD RISK

Sont ils nocifs pour le consommateur ?

- **Peu d'études à ce jour sur la toxicité microplastiques eux-mêmes.**

- **L'accumulation des POPs* à leur surface a par contre été mise en évidence.**



Microplastiques retrouvés dans l'estomac d'un oiseau marin

* Persistents Organic Pollutants

FOOD-RISK

Exemple des *PCB sur fragments plastiques

Concentration of PCBs* in beached plastic resin pellet (ng/g-pellet)

*sum of concentrations of CB#66, 101, 110, 149, 118, 105, 153, 138, 128, 187, 180, 170, 206
Measured by Polaris Q (Thermo Fisher Scientific)

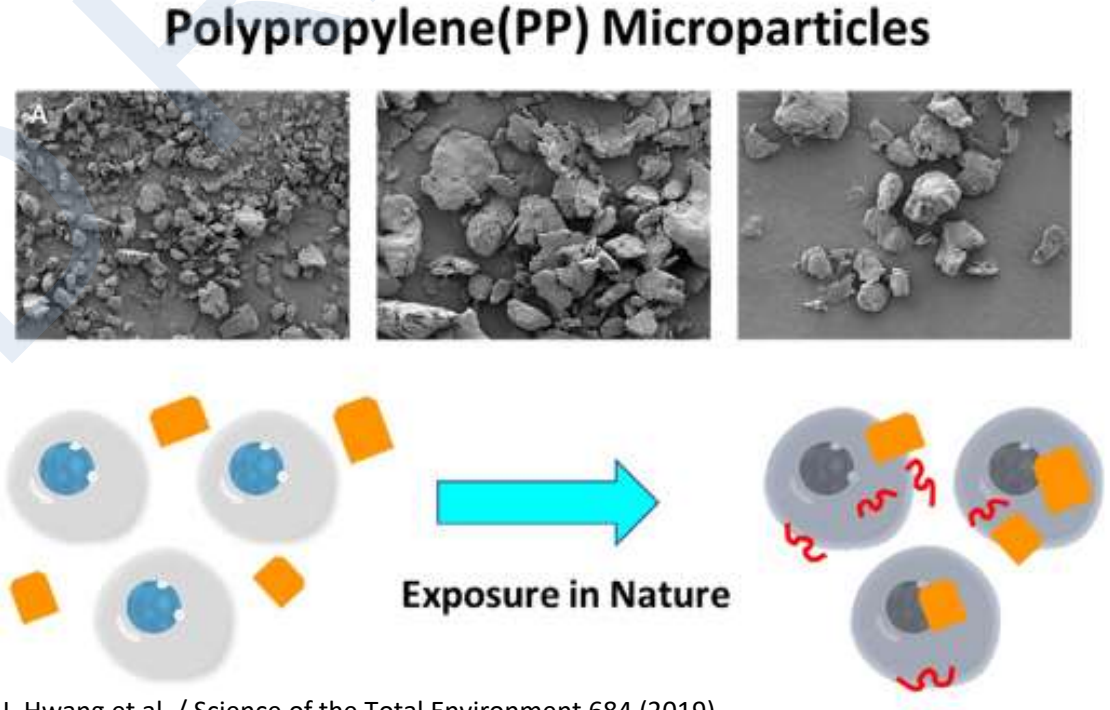
* Polychlorobiphenyls

Figure 1. PCB concentrations in beached plastic resin pellets.

La carte de répartition de ces PCB sur microplastiques montre qu'elle est à peu près similaire à celle qui a été réalisée pour des études sur coquillage.

Cytotoxicité des microplastiques seuls

- PP particles are able to induce pro-inflammatory cytokines such as IL-6, TNF alpha and histamine that cause local immune response.
- PP particles induce pro-inflammatory cytokines in size-dependent and con-centration manner.



J. Hwang et al. / Science of the Total Environment 684 (2019)

La concentration mais aussi la taille ont un impact sur la toxicité. D'autres études doivent être menées en faisant varier la nature des microplastiques, leur concentration et leur tailles, les cellules cibles (+ effets cocktails)

FOOD RISK

Toxicité des contaminants associés aux microplastiques

En plus des dommages physiques, les microplastiques peuvent aussi relarguer des substances toxiques ou se combiner à d'autres polluants environnementaux, causant des pollutions combinées aux microorganismes aquatiques avec des effets toxiques.

Table 2. The compound toxicity of microplastics on aquatic organisms.

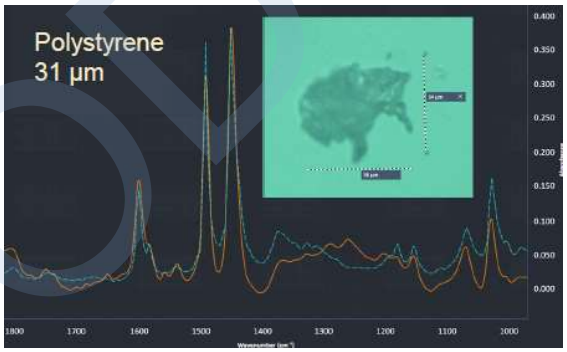
Test organism	Polymer	Exposure method	Time	Concentration	Size	Effect criteria
Dicentrarchus labrax	Microspheres	Combined exposure (mercury)	96 h	0.26 and 0.69 mg/L	1-5 mm	Swimming performance
Clarias gariepinus	LDPE	Combined exposure (phenanthrene)	96 h	50 and 500 mg/L	<60 um	Gene transcription; blood biochemistry; histopathology
Pomatoschistus microps	PE	Combined exposure (pyrene)	96 h	18.4 and 184 ug/L	1-5 um	Mortality; bile pyrene metabolites; acetylcholinesterase activity (AChE); isocitrate dehydrogenase (IDH) activity; glutathione S-transferases (GST) activity
Pomatoschistus microps	PE	Combined exposure (cefalexin)	96 h	0.184 mg/L	1-5 um	Mortality, post-exposure predatory performance(PEPP), acetylcholinesterase activity; lipid peroxidation levels
Mussels	PE PS	Combined exposure (pyrene)	7d	20 g/L	<100 um	Immunological parameters, lysosomal membrane stability, peroxisomal proliferation, antioxidant defences; oxidative stress biomarkers, neurotoxic effects and onset of genotoxicity
Tetraselmis chuii	PE	Combined exposure (copper)	96 h	0.184 mg/L	1-5 um	The population growth of the marine microalgae *T. chuii*
Oryzias latipes	LDPE	Chemical pollutants (environmentally aged)	2 m	10%(w/w)	<0.5 mm	The bioaccumulation of chemicals; histopathological analysis
Oryzias latipes	PE	Chemical pollutants (environmentally aged)	2 m	8 ng/mL	<1 mm	Gene expression; histopathological changes
Daphnia magna	PS	Combined exposure (phenanthrene)	14d	2.5-50 mg/L	50 nm-10 um	Phenanthrene 's long-term accumulation; effects on dissipation and degradation of phenanthrene
Pomatoschistus microps	PE	Combined exposure (chromium)	96 h	0.184 mg/L	1-5 um	Acetylcholinesterase activity; ethoxyresorufin-O-deethylase (EROD) activity; glutathione S-transferases activity; lipid peroxidation levels (LPO)

LDPE, low-density polyethylene.

ENVIRONMENTAL POLLUTANTS AND BIOAVAILABILITY
2019, VOL. 31, NO. 1, 131–137

Analyse des microplastiques : Technologies des équipements analytiques et protocoles expérimentaux

FTIR



LDIR

RAMAN

Pyrolyse GC/MS

FOOD RISK

Principes de préparation des échantillons

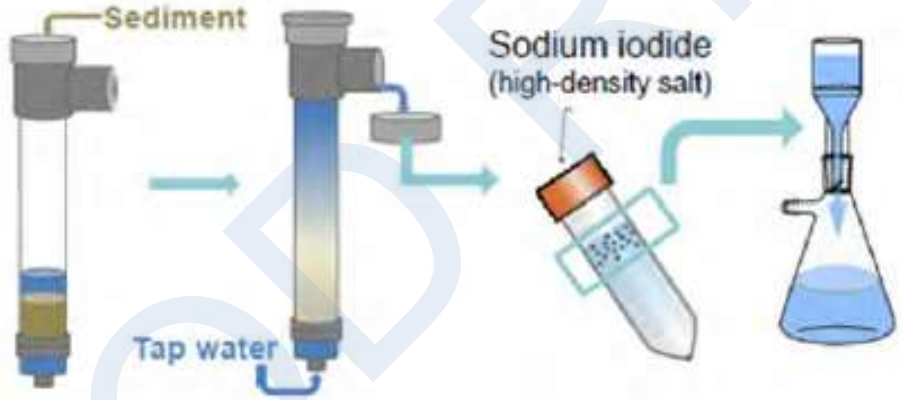


Figure 3 *Extracting microplastics from environmental media (31).*

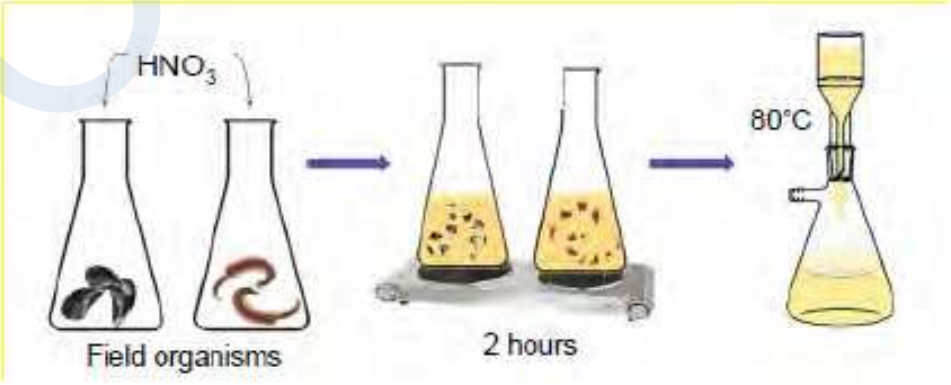


Figure 4 *Extraction of microplastics from organisms (31).*

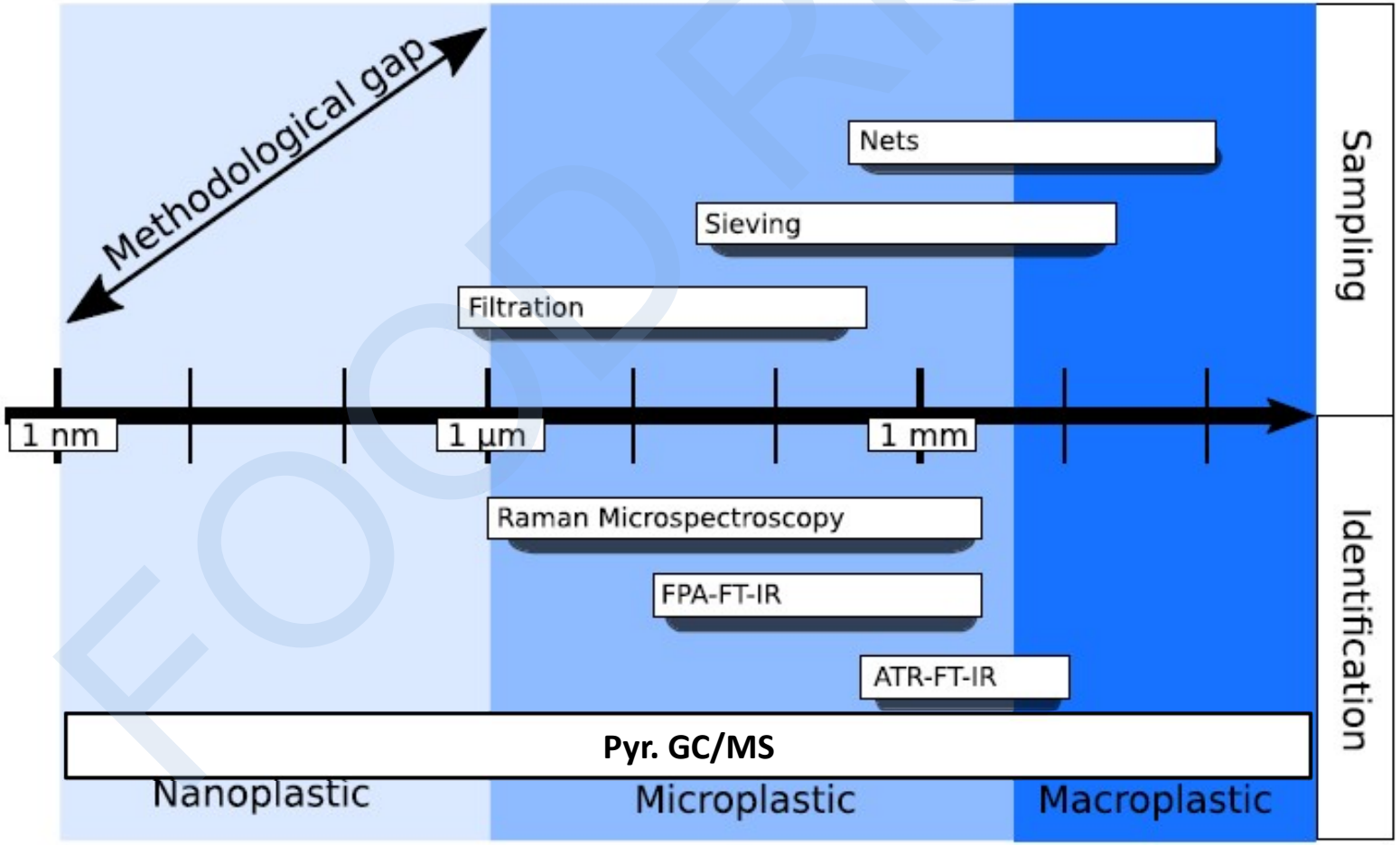
FOOD RISK

Avantages et limites de ces techniques

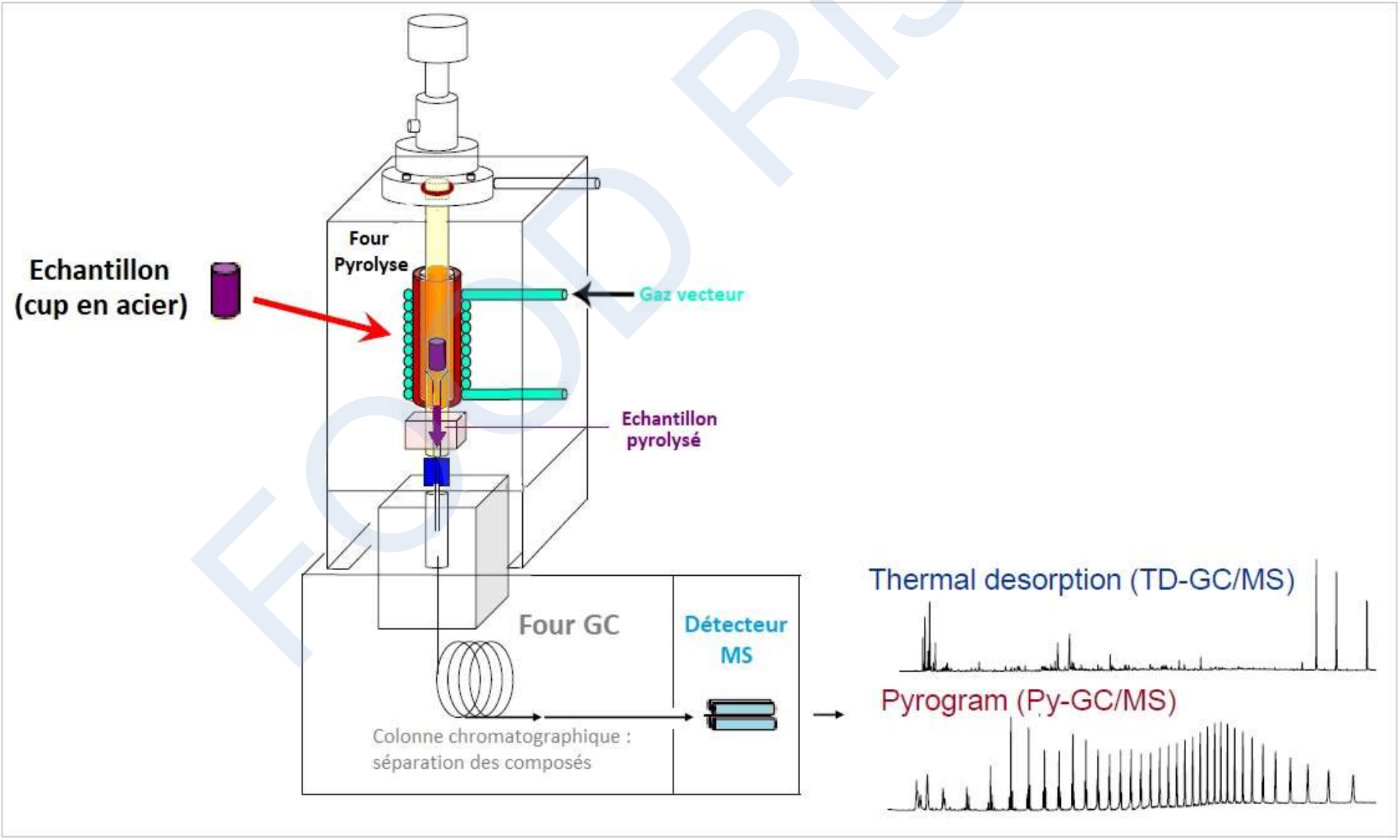
Méthode de préparation	Avantages	Risques
Filtration	- Simple - Cout faible - Tri des particules par tailles - Convient à l'eau et boisson non visqueuses	- Colmate le filtre selon taille des pores - Pertes de particules si taille de pores trop grandes - Contamination selon nature du filtre - Possible écart entre le seuil théorique et réel du filtre
Flotation/ Sédimentation	- Simple - Cout faible - Sépare les microplastiques de la matière inorganique	- Choix critique sur le gradient - Adsorption particules - matériaux (pertes) - Elimination des sel contaminés
Digestion matricielle		
Alcaline	- Biofilm/tissus animaux/organes	- Optimisation du process de digestion - Peut endommager/modifier les particules
Acide	- Biofilm/tissus animaux/organes	- Optimisation du process de digestion - Peut endommager/modifier les particules
Enzymatique	- Matrices biologiques - Dégrade peu les polymères	- Optimisation délicate - Peut nécessiter de nombreuses étapes - Cout élevé - Variabilité selon la matrice
Extraction à l'huile	- Matrices aqueuses - Sépare les microplastiques de la matière inorganique - Compatible FT-IR	- Dégradation de certains polymères - Applicables aux polymères suffisament hydrophobes

FOOD RISK

Techniques analytiques

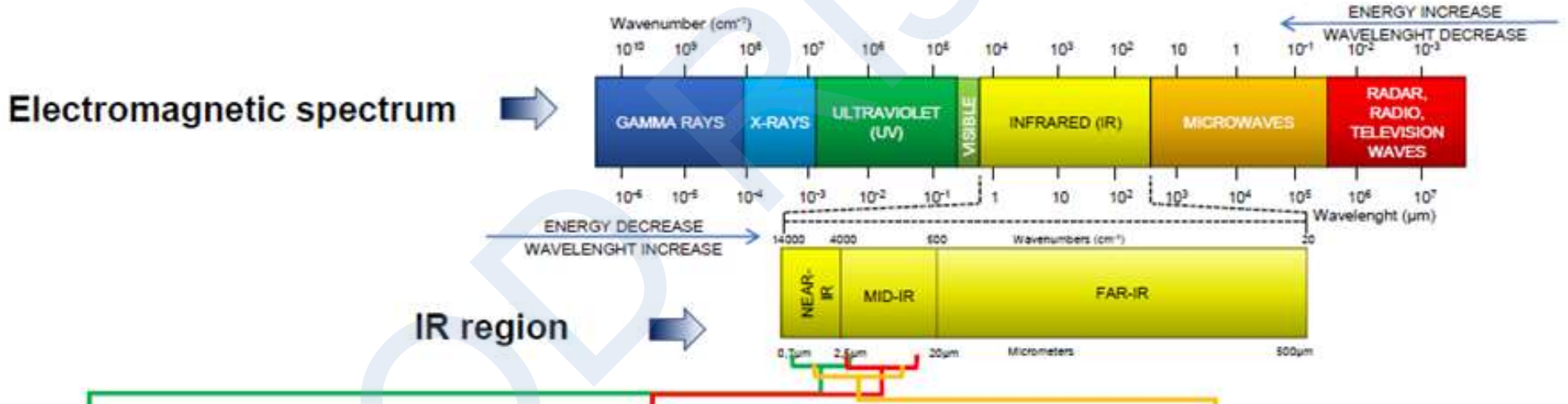


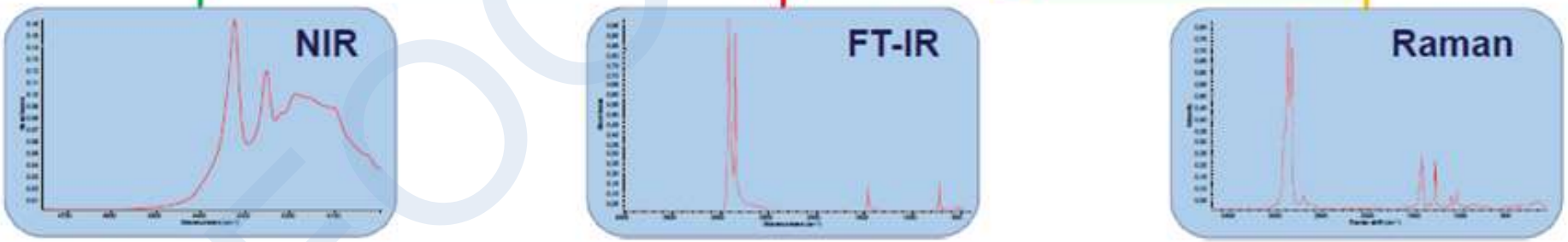
Pyrolyse GC/MS



FOOD Risk

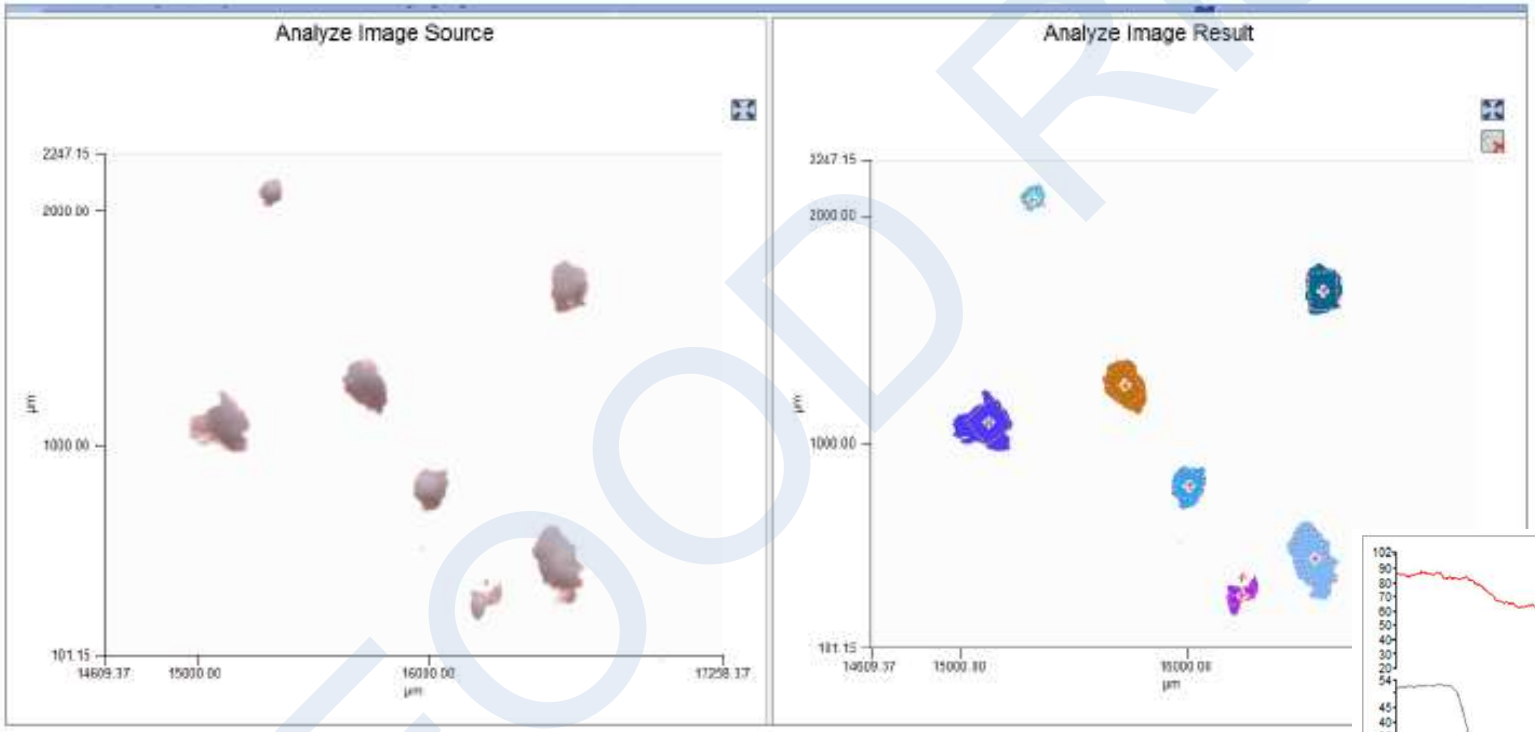
Spectroscopie IR (750 – 1400 nm)





FOOD RISK

Résultats en IR sur eau en bouteille



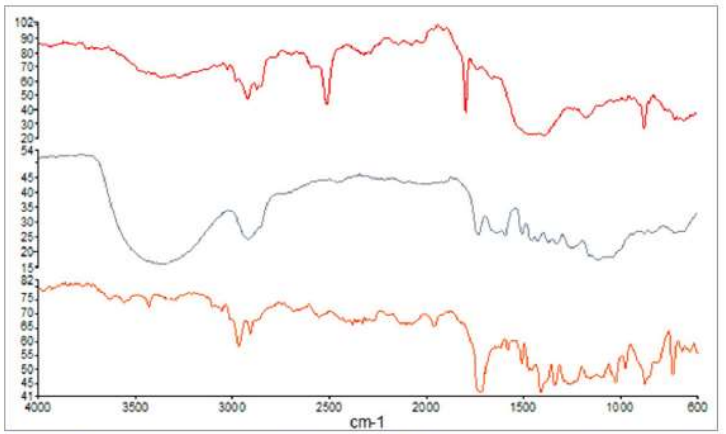


Figure 4. Spectra of typical materials found in bottled water, calcium carbonate (top), cellulose (middle), PET (bottom).

FOOD Risk

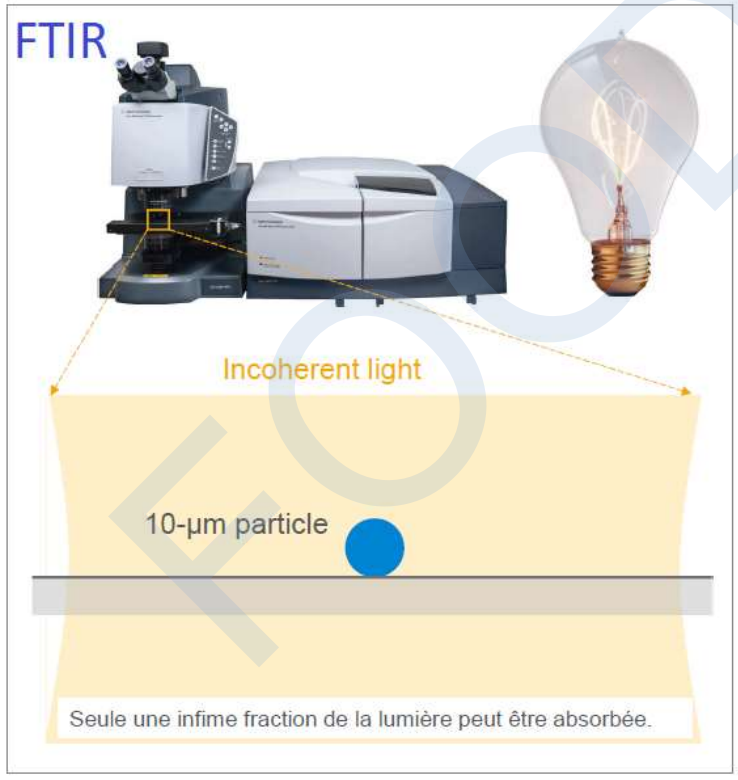
Quelles infos pour quelle technologie ?

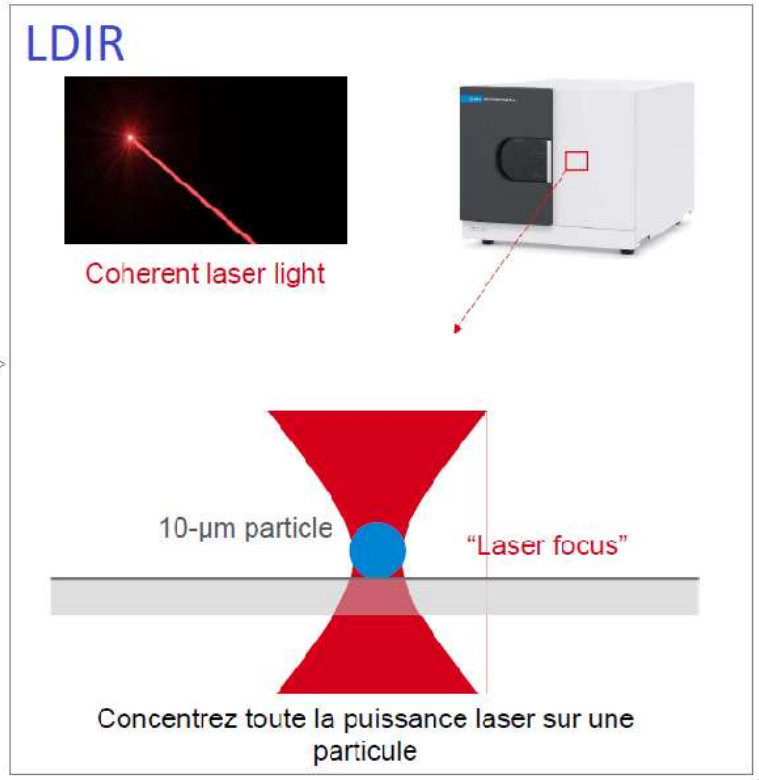
Caractéristiques	(Microscopie) Infrarouge/Raman	Pyrolyse-GCMS
Cartographie d'échantillon	✔	X
Identification µpl	✔ Spectre IR	✔ Spectre MS
Infos sur taille/forme de particules	✔	X
Dénombrement + dispersion en taille	✔	X
Semi-quantification	X	✔
Recherche d'additifs de fabrication	X	✔

FOOD RISK

Agilent – LDIR 8700

Comparaison par rapport à FTIR classique





FOOD RISK

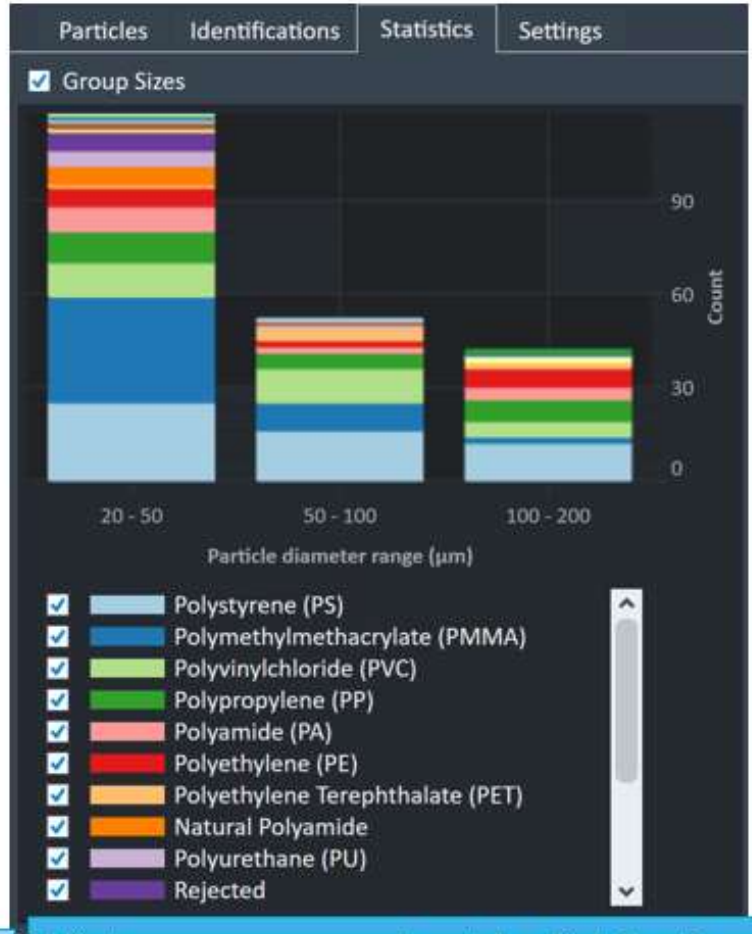
Résultats accessibles

3 mm × 3 mm; 39 particles; 5 minutes

Répartition des particules et analyse statistique - simple export .csv ou :

les détails de chaque particule.

Résultats avec les polymères identifiés et un pourcentage (répartititon)

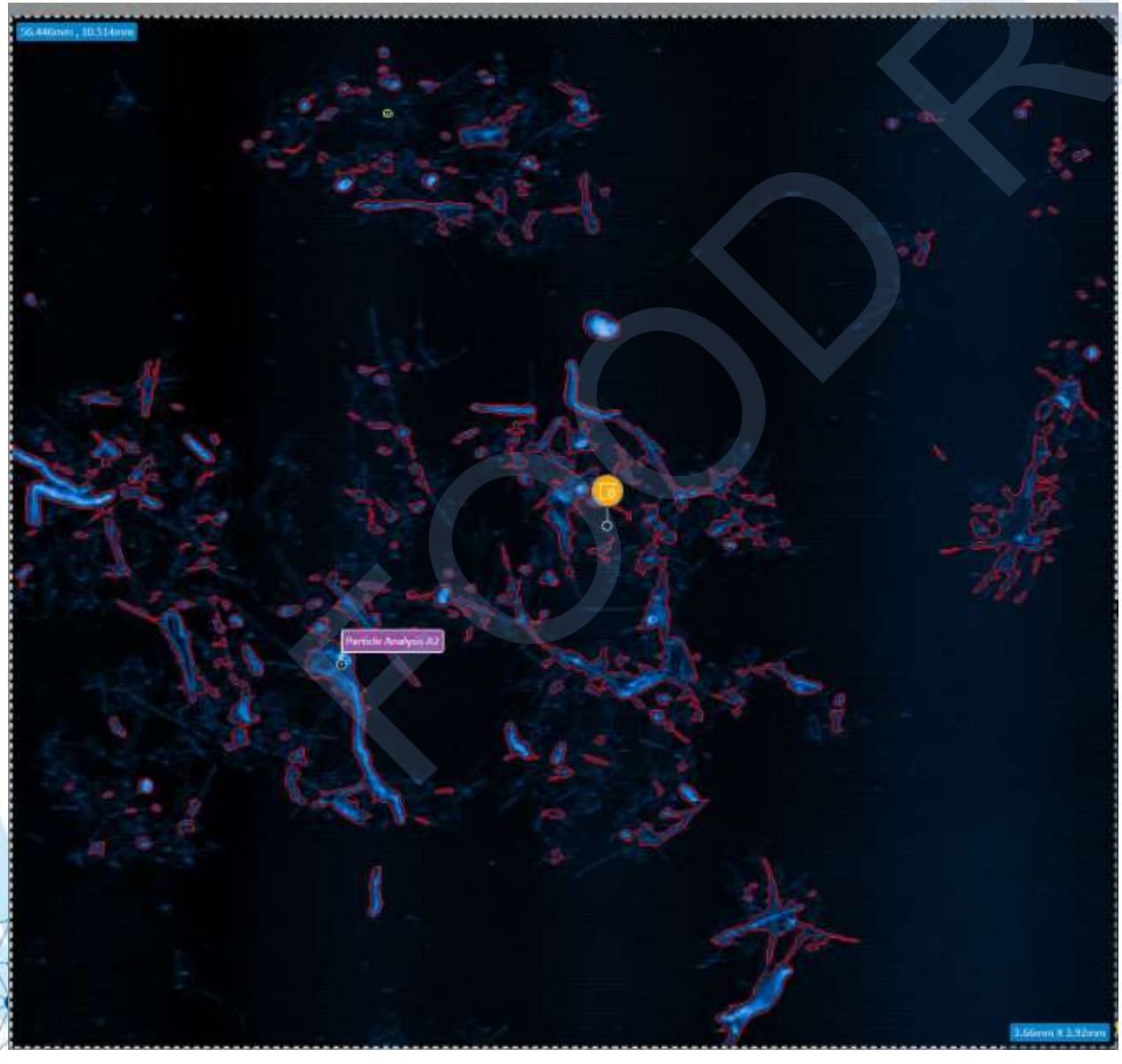


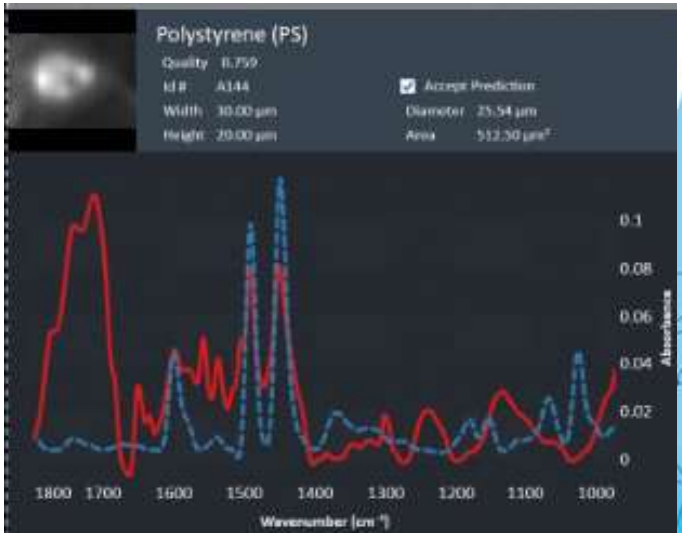
Histogramme montrant la distribution granulométrique par polymère

FOOD RISK

Agilent – LDIR 8700

Détection d'une particule de polystyrène





FOOD RISK

Pas de règlementation en UE

EFSA CONTAM Panel 2016 Statement

- **Microplastics**
  - heterogeneous mixture, 0.1 to 5000 µm.
  - primary microplastics (originally manufactured to be that size); secondary microplastics (originating from fragmentation of primary microplastics).
  - 3 main polymer types: polyethylene, polypropylene and polystyrene.
  - on average 4% of the weight of plastics are additives (e.g. phthalates, alkylphenols and bisphenol A. Persistent organic pollutants (PCBs, PAHs) and metals can adsorb to the surface of microplastics. Substrate for microbial communities.
- **Microplastic occurrence data**
  - reported for seafood (fish, shrimp and bivalves); digestive tract of marine organisms contains the largest quantities of microplastics ; an average portion of mussels would contain 7 µg of plastic.
  - Occurrence in honey, beer and table salt reported.
- **Nanoplastics**
  - approximately 0.001 to 0.1 µm.
  - produced during fragmentation of microplastic debris or can originate from engineered material (e.g. during industrial processes).
- **Possible effects on human health**:
  - After oral ingestion >90% of ingested micro/nanoplastics excreted.
  - Plastic particles of >150 µm are not absorbed and could cause only local effects on immune system and gut inflammation.
  - Plastic particles of < 150 µm could translocate across gut epithelium, causing systemic exposure and those <1.5 µm could penetrate organs.

FOOD Risk

Une agence de l'Union européenne

- À partir de janvier 2018, l'ECHA a examiné la nécessité d'une restriction à l'échelle de l'UE en ce qui concerne la mise sur le marché ou l'utilisation de particules microplastiques ajoutées intentionnellement.
- En janvier 2019, l'ECHA a proposé **une action de grande ampleur** pour les utilisations intentionnelles de microplastiques dans les produits mis sur le marché de l'UE/EEE afin d'éviter ou de réduire leur rejet dans l'environnement. Selon les estimations, la proposition devrait permettre de réduire les émissions d'**au moins 85 %** et d'éviter le rejet de **400 000** tonnes de microplastiques au cours de la période de 20 ans suivant son introduction.
- L'avis du CER (Comité d'Evaluation des Risques) sur la restriction proposée concernant les microplastiques ajoutés intentionnellement est attendue pour juin 2020.

FOOD RISK

Projet de Norme

AFNOR NORMALISATION

AFNOR NORMALISATION
« Micro-polluants organiques » GE T91M

Consultation – Vote ISO/NP 24606-1
Qualité de l'eau -- Analyse des microplastiques dans les eaux de consommation humaine et les eaux souterraines --

- **Partie 1 - Qualité de l'eau- analyse de microplastiques – méthode spectroscopie vibrationnelles**
- **Partie 2 - Qualité de l'eau- analyse de microplastiques – méthode par PY/GC/MS après microscopie**

FOOD Risk

Projet de Norme

Objectif visé:

- Déterminer **le nombre**, **la taille** de microplastiques [1 à 5000 µm], et de **les classer** par gamme de tailles
- **D'identifier** la composition chimique de microplastiques de polymère PE, PP, PET, PC, PS, PTFE, PVC, PA, PMMA…sauf???
- Déterminer **leur forme** ?
- Applicable aux **eaux** ultrapures, eaux destinées à la consommation humaine, eaux souterraines brutes.
- Avec les techniques **IR, FT-IR, RAMAN, Pyr/GC/MS**.

FOOD Risk

En Résumé….

- Les microplastiques: un problème environnemental mais qui touche également toute la chaine alimentaire.
- Ils présentent un risque toxicologique encore mal connu, notamment les nanoplastiques, de par leur structure mais également de par les contaminants qu'ils véhiculent.
- Point critique de l'analyse: prélèvement/échantillonnage et contamination des blancs.
- Pas de méthode officielle d'analyse pour l'eau ou les denrées alimentaires.
- A ce jour il est nécessaire d'utiliser plusieurs techniques analytiques pour avoir accès à l'ensemble des informations qualitatives et quantitatives.

Un challenge analytique plus complexe que pour les contaminants organiques habituels !!

FOOD Risk

Phytocontrol Group

Merci de votre attention !

100% Analyses Françaises

Retrouvez-nous sur

www.phytocontrol.com

Laboratoire Phytocontrol
Parc Scientifique Georges Besse II
180 rue Philippe Maupas
30035 Nîmes
France

+33 4 34 14 70 00
contact@phytocontrol.com

Proximité · Expertise · Réactivité · Fiabilité

FOOD Risk