

Laboratoire Phytocontrol

Les microplastiques dans les aliments



Pollution plastique: une prise de conscience générale

Le Monde AVRIL 2016

Pollution marine : les plastiques, « premiers prédateurs » des océans, alerte Surfrider

SCIENCE & VIE

JANVIER 2016

En 2050, il y aura plus de plastique que de poissons dans les océans

nice-matin

AVRIL 2016

Comment endiguer la pollution plastique qui se déverse en mer



FUTURA SCIENCES

JUIN 2016

Pollution : les larves de poissons aiment — trop — le plastique



MARS 2016

« La mer, destination finale » de nos déchets plastiques

ouest france

AVRIL 2016

Pollution marine. Sous les plastiques, la plage



TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR

AVRIL 2016

Pollution des micro-plastiques : quelles solutions ?

LE FIGARO

MAI 2016

L'alerte d'un navigateur sur la prolifération de plastiques dans l'océan

L'EXPRESS

JUIN 2016

Les cinq plaies des océans

Liberation

FEVRIER 2016

La mystérieuse étude de la Fondation Ellen MacArthur sur le plastique et les poissons

SCIENCE & VIE

JUIN 2016

C'est vrai qu'il existe un continent de plastique ?

Le Monde

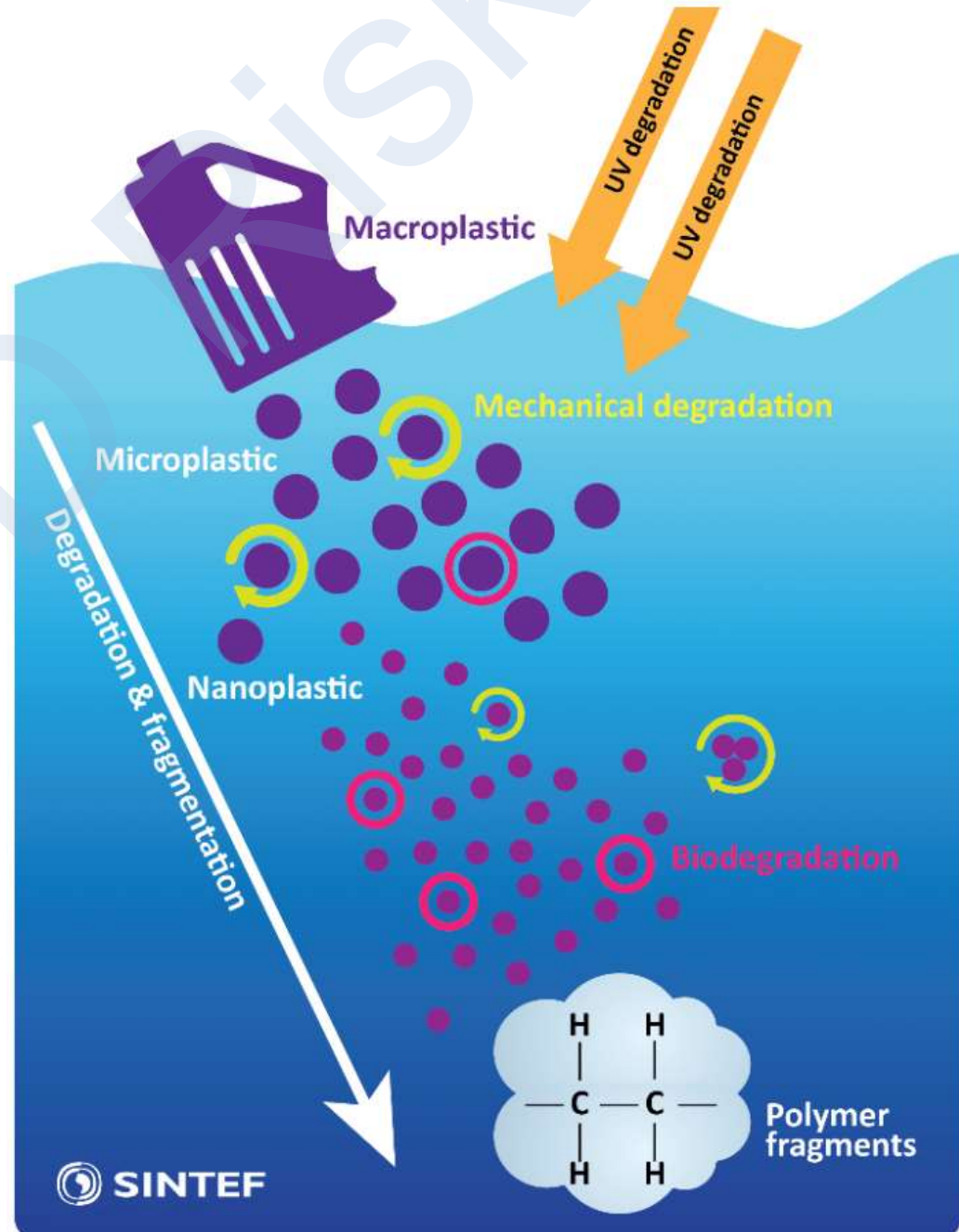
Octobre 2016

Cotons-tiges, bibles et bouteilles plastiques... Sur les traces des déchets présents dans les rivières

Origine des microplastiques et nanoplastiques.

Dégradation des plastiques:

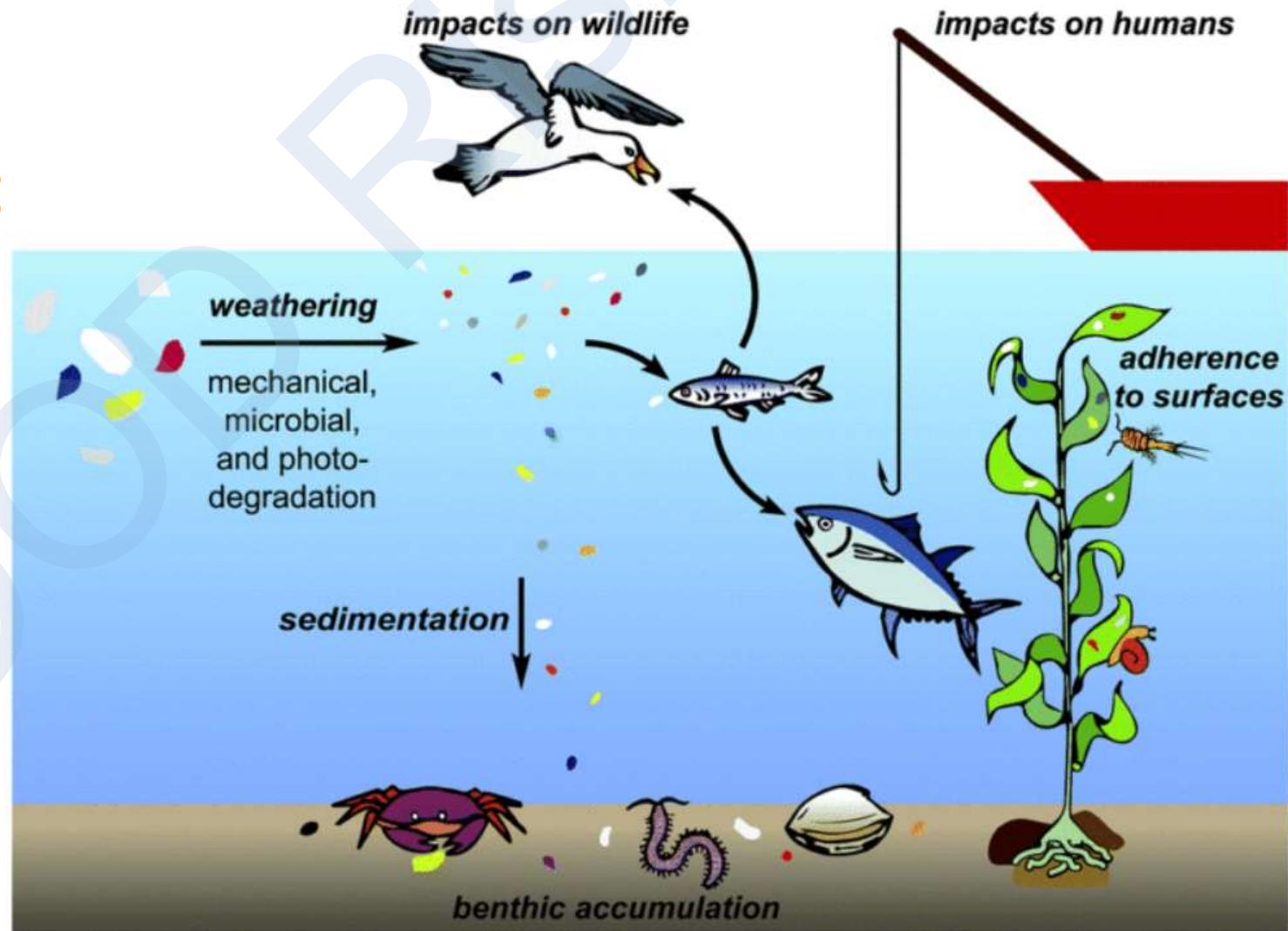
- Rayons UV
- Mécanique
- Chimique
- Biodégradation



Devenir des microplastiques et nanoplastiques.

Accumulations des micro. et nanoplastiques dans les:

- Eaux
- Sédiments
- Flore/faune
- Humains



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).

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 polyéthylène (**PE**)
- Le polypropylène (**PP**)
- Le polystyrène (**PS**).
- Le polyéthylène terephthalate (**PET**).
- Le polychlorure de vinyle (**PVC**).
- Le polyamide (**PA**).
- L'éthylène vinyl acetate (**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.

Dur e de vie: une bouteille plastique met 450 ans pour se d composer.

Estimated decomposition rates of common marine debris items



Paper Towels	2-4 Weeks	Waxed Milk Cartons	3 Months
Newspapers	6 Weeks	Newer Photodegradable Beverage Holders	6 Months
Cotton Ropes	1-5 Months	Plywood	1-3 Years
Apple Cores	2 Months	Wool Socks	1-5 Years
Cardboard Boxes	2 Months		
		Aluminum Cans	200 Years
		Tin Cans & Foamed Plastic Cups	50 years
		Plastic Grocery Bags	1-20 years
		Older Plastic Beverage Holders	400 years
		Disposable Diapers & Plastic Bottles	450 years
		Fishing Line	600 Years

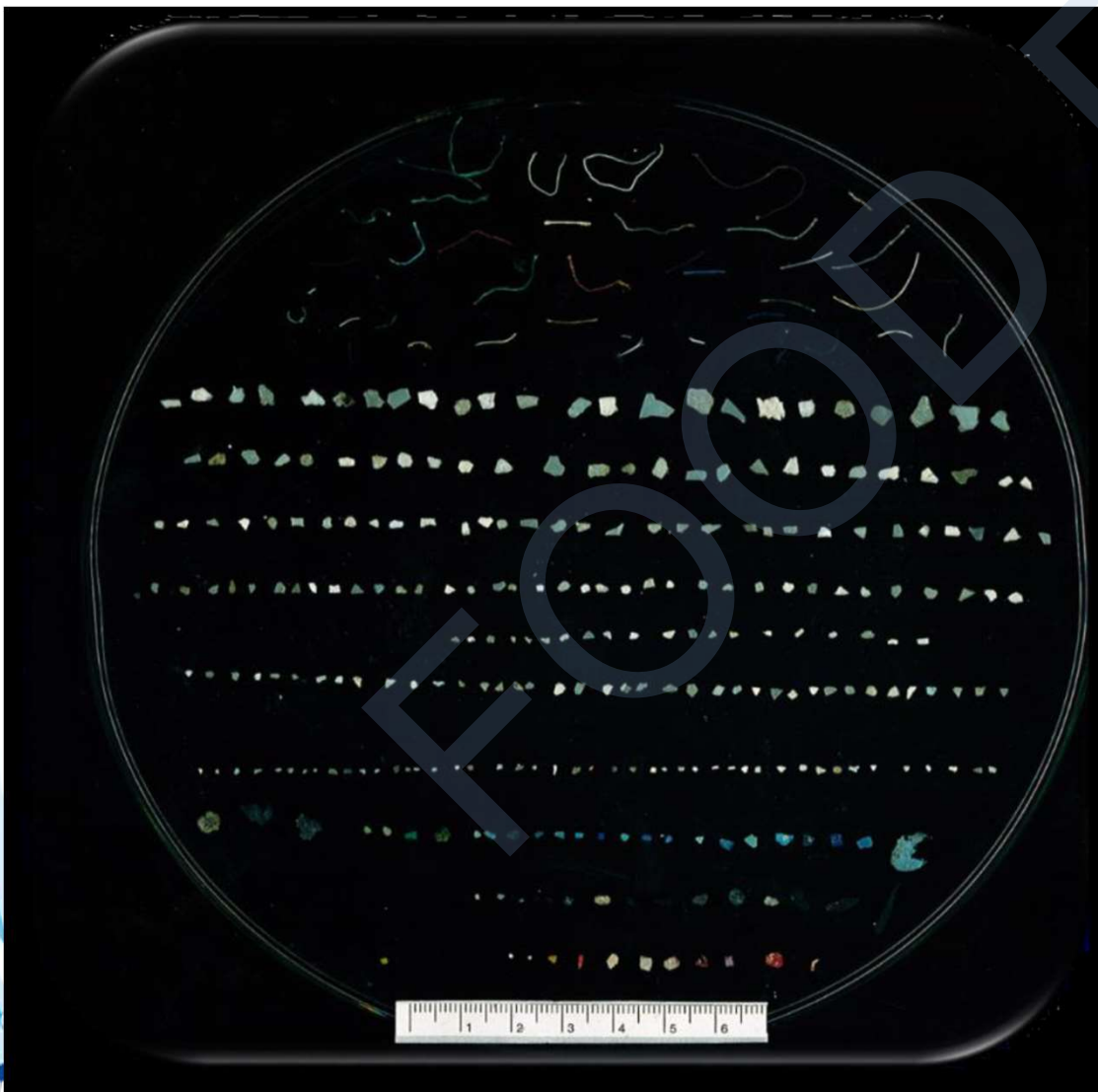
NOTE: Estimated individual item timelines depend on product composition and environmental conditions.

Source: South Carolina Sea Grant Consortium, South Carolina Department of Health & Environmental Control (DEHC)—Ocean and Coastal Resource Management, Centers for Ocean Sciences Education Excellence (COSEE) —Southeast and NOAA 2008.



562 500 
debris par km²
dans le 7^{ème} continent (océan pacifique)

Environnement



Entrées supposées:

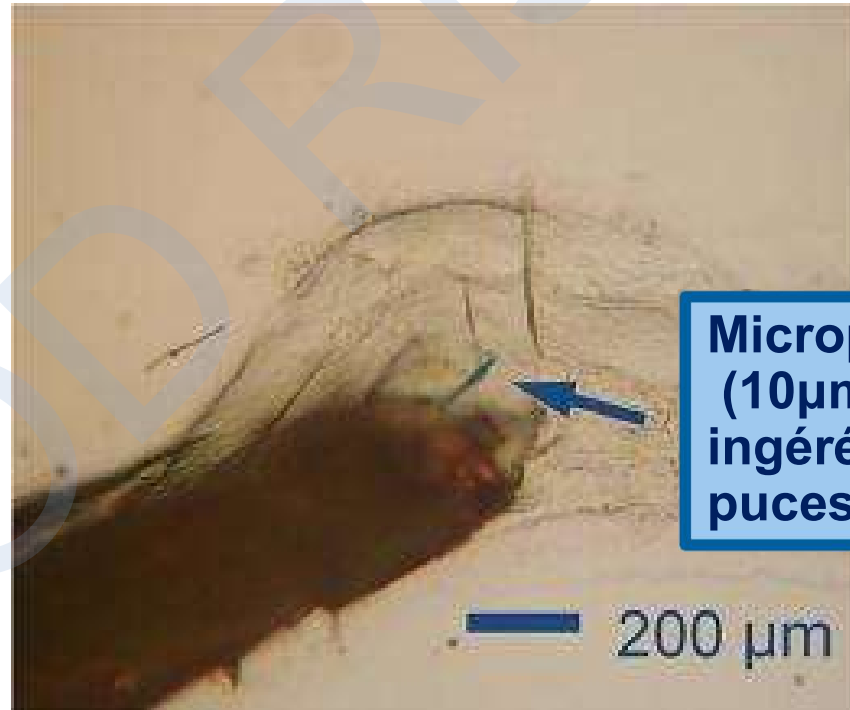
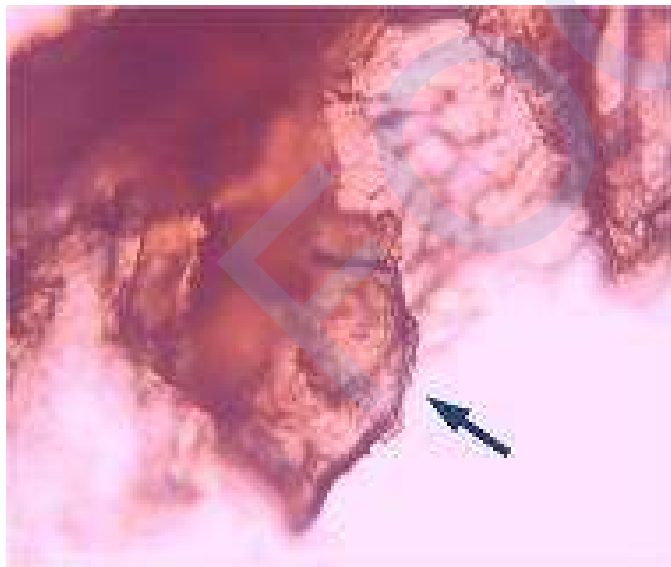
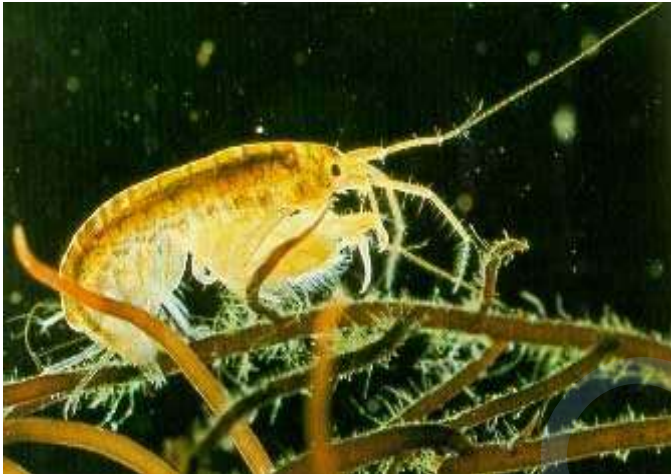
Productions depuis années 50	>5 Mds de tonnes
5% finissent en mer	>250 Mtons
50% coulent 50% flottent	>125 Mtons
60% dans les gyres 40% sur les côtes	>75 Mtons

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

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



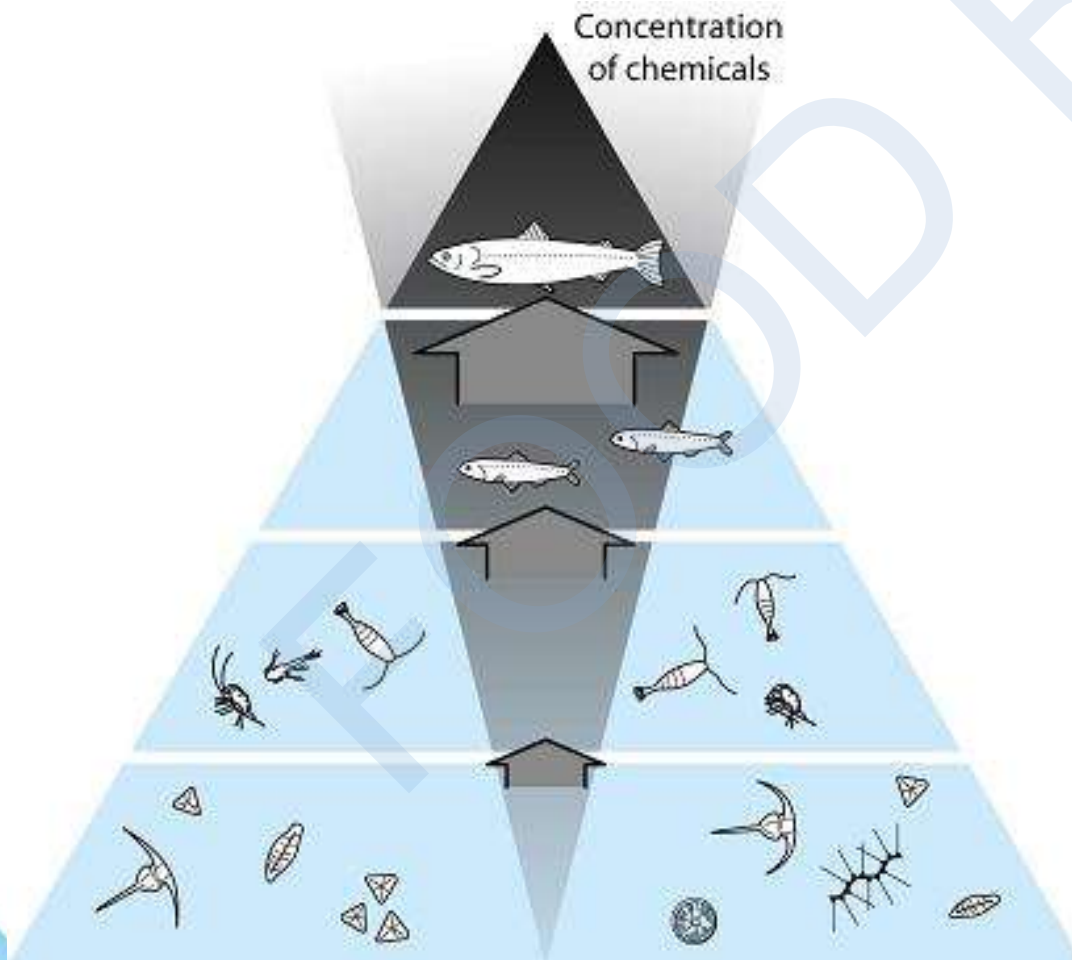
Faune



**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 chaîne alimentaire.

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



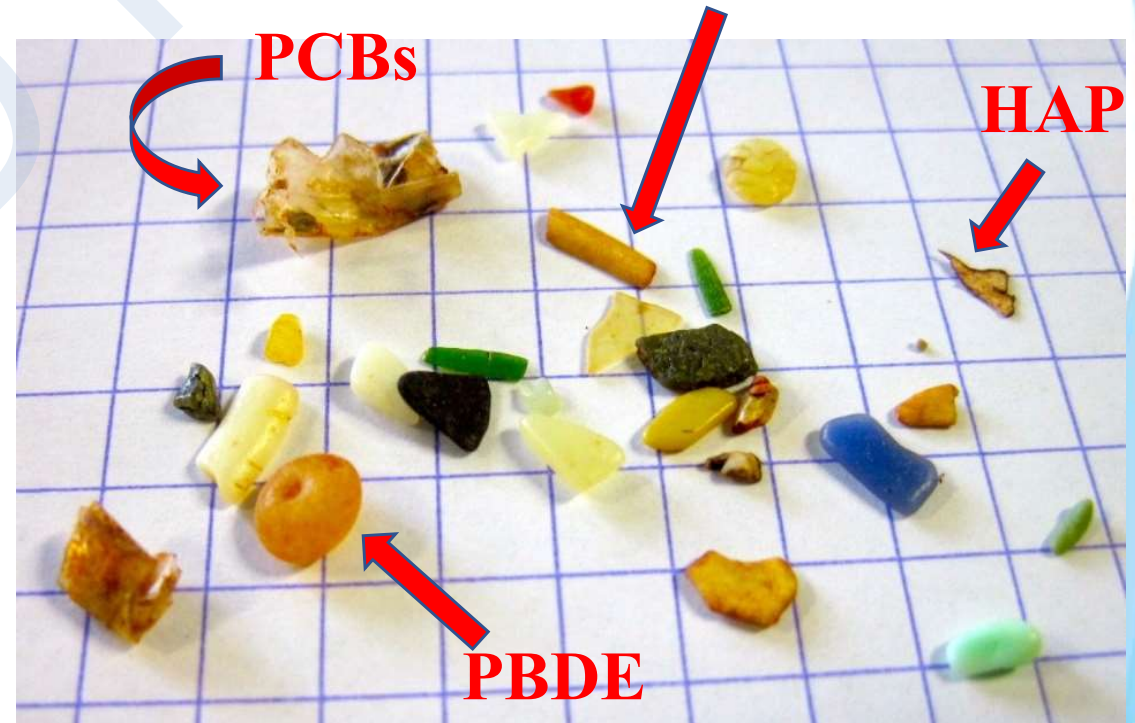
Principales sources:

- Eaux de consommation
- Produits de la mer

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.

* Persistent Organic Pollutants



Microplastiques retrouvés dans l'estomac d'un oiseau marin

Exemple des *PCB sur fragments plastiques



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.

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

* Polychlorobiphenyls

*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)

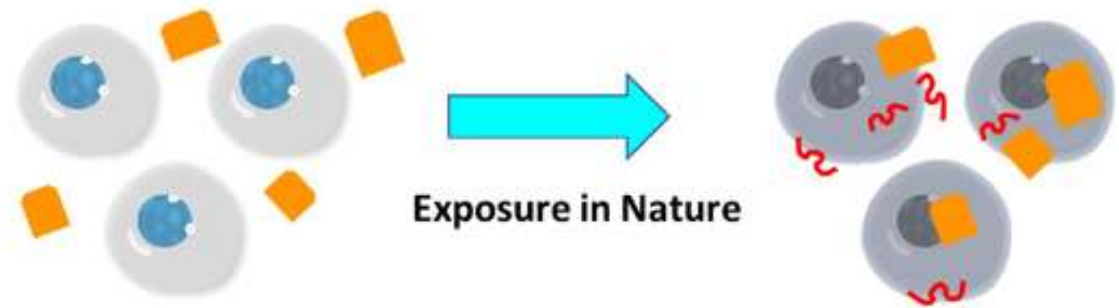
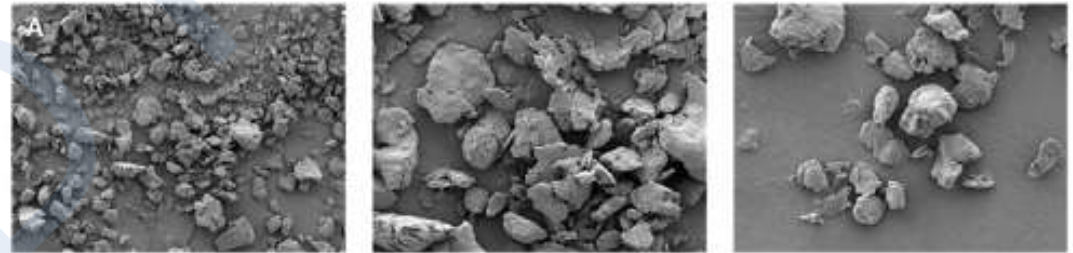
Figure 1. PCB concentrations in beached plastic resin pellets.



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 concentration manner.

Polypropylene(PP) Microparticles



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)

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

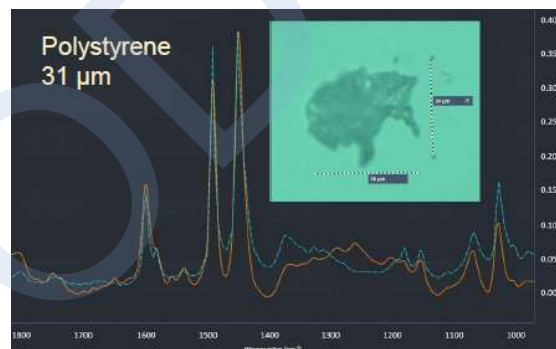
LDPE, low-density polyethylene.



Analyse des microplastiques : Technologies des équipements analytiques et protocoles expérimentaux



FTIR



LDIR



RAMAN



Pyrolyse GC/MS



Principes de préparation des échantillons

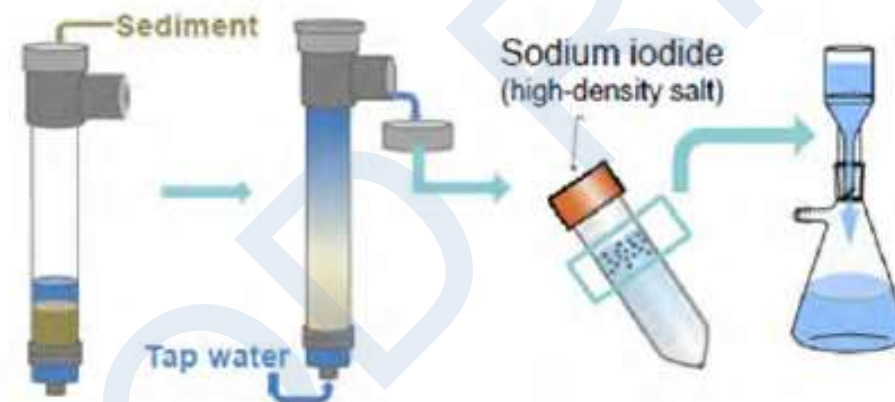


Figure 3 *Extracting microplastics from environmental media (31).*

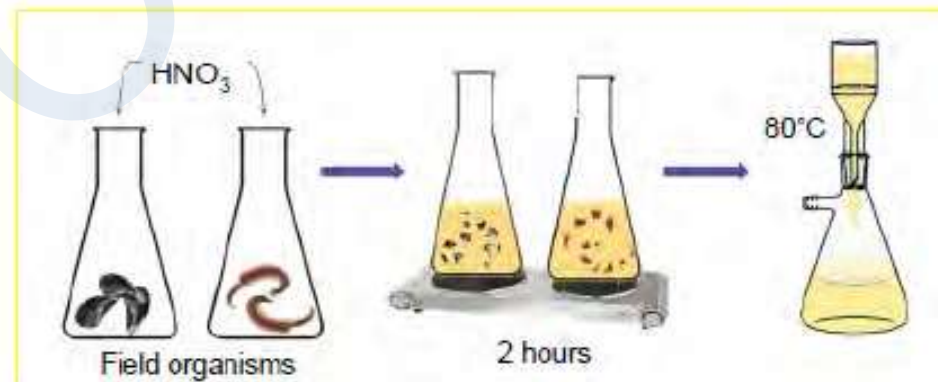


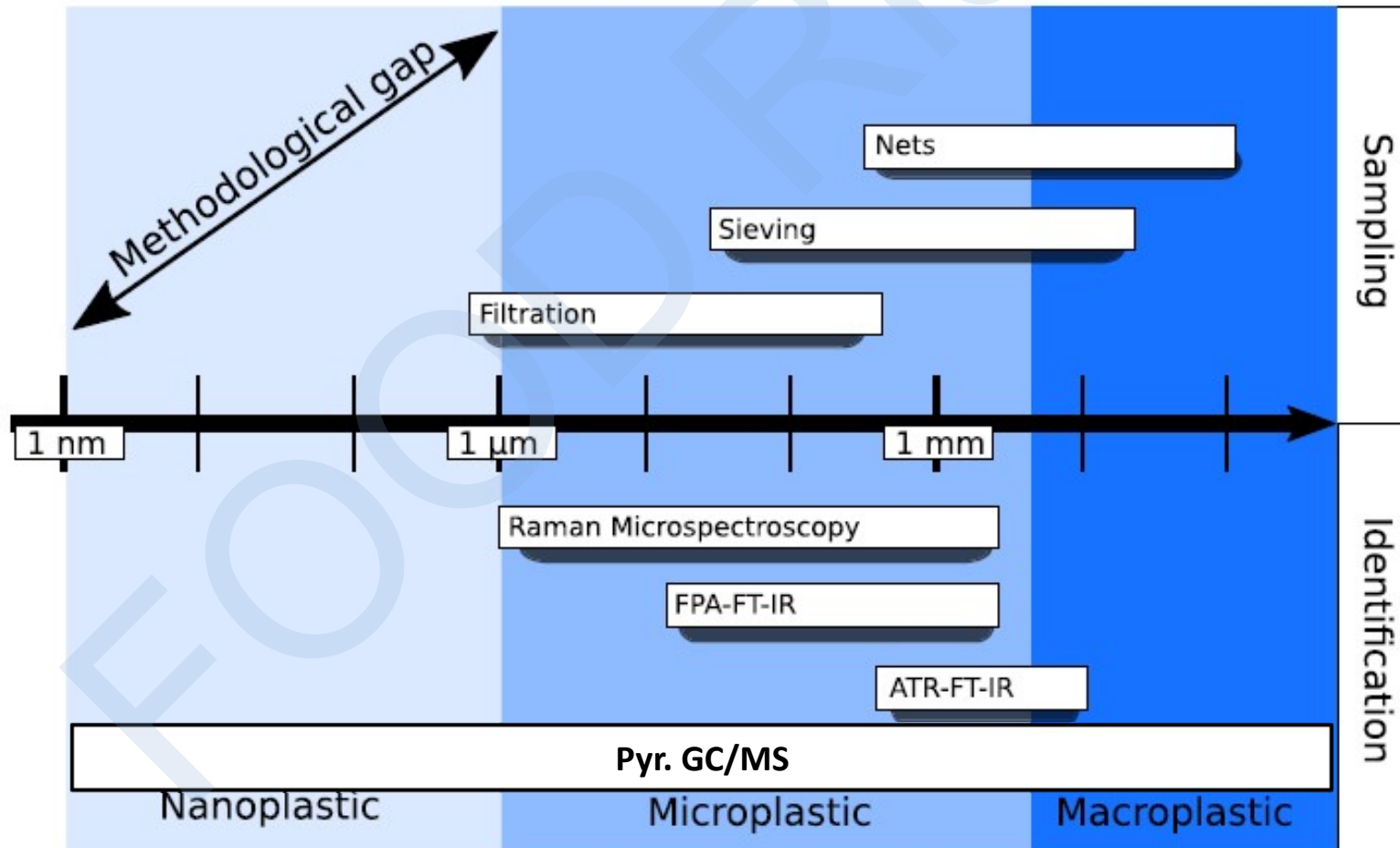


Figure 4 *Extraction of microplastics from organisms (31).*

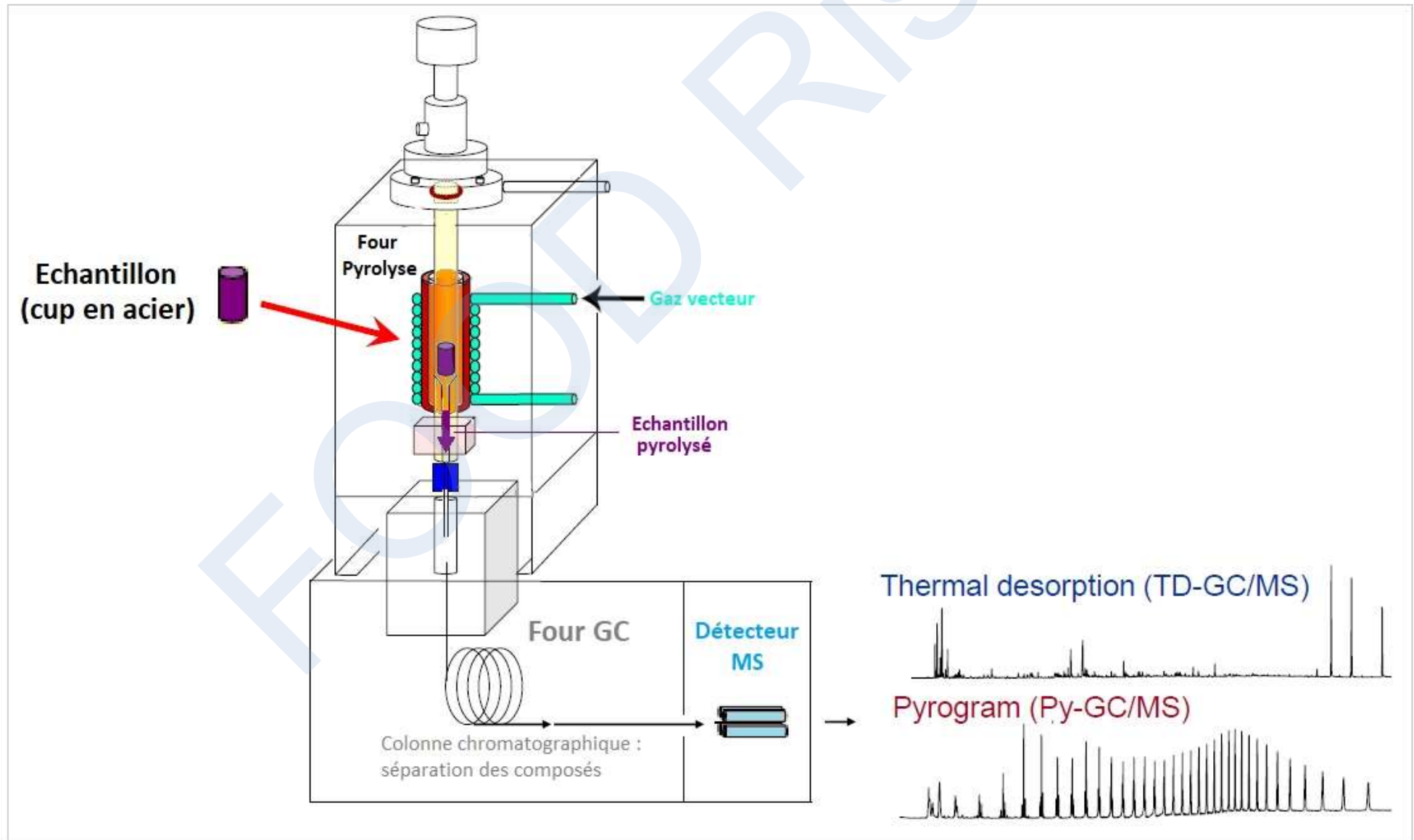
Avantages et limites de ces techniques

Méthode de préparation	Avantages 	Risques 
Filtration	<ul style="list-style-type: none"> - Simple - Cout faible - Tri des particules par tailles - Convient à l'eau et boisson non visqueuses 	<ul style="list-style-type: none"> - 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	<ul style="list-style-type: none"> - Simple - Cout faible - Sépare les microplastiques de la matière inorganique 	<ul style="list-style-type: none"> - Choix critique sur le gradient - Adsorption particules - matériaux (pertes) - Elimination des sel contaminés
Digestion matricielle		
<i>Alcaline</i>	- Biofilm/tissus animaux/organes	<ul style="list-style-type: none"> - Optimisation du process de digestion - Peut endommager/modifier les particules
<i>Acide</i>	- Biofilm/tissus animaux/organes	<ul style="list-style-type: none"> - Optimisation du process de digestion - Peut endommager/modifier les particules
<i>Enzymatique</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Matrices biologiques - Dégrade peu les polymères 	<ul style="list-style-type: none"> - Optimisation délicate - Peut nécessiter de nombreuses étapes - Cout élevé - Variabilité selon la matrice
Extraction à l'huile	<ul style="list-style-type: none"> - Matrices aqueuses - Sépare les microplastiques de la matière inorganique - Compatible FT-IR 	<ul style="list-style-type: none"> - Dégradation de certains polymères - Applicables aux polymères suffisamment hydrophobes

Techniques analytiques

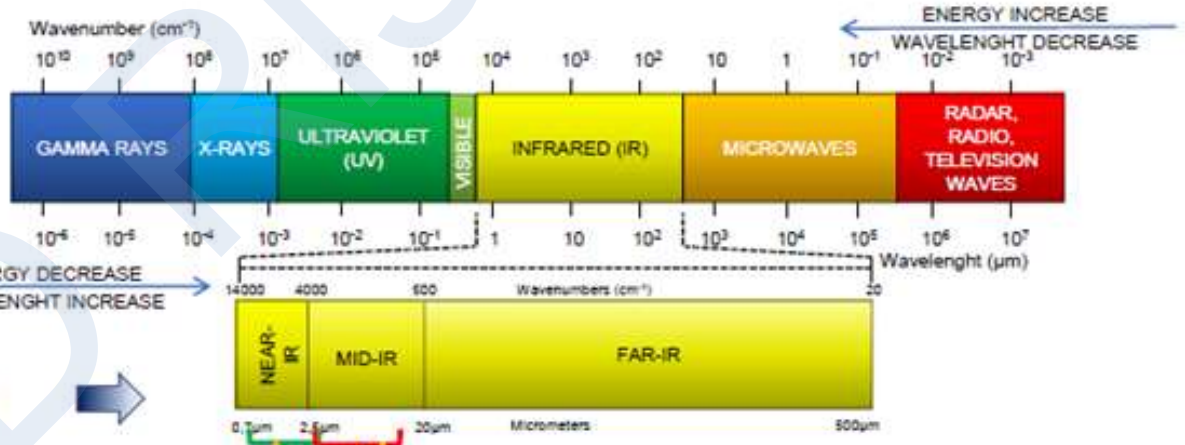


Pyrolyse GC/MS

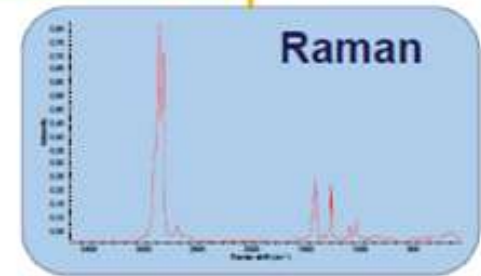
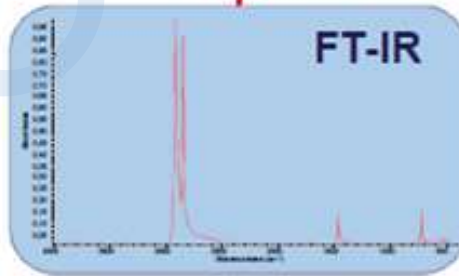
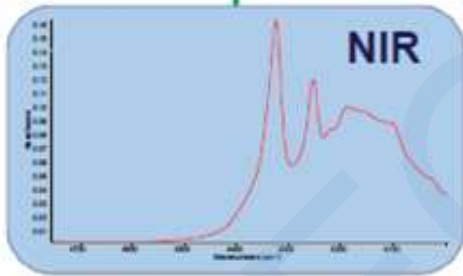


Spectroscopie IR (750 – 1400 nm)

Electromagnetic spectrum



IR region



Résultats en IR sur eau en bouteille

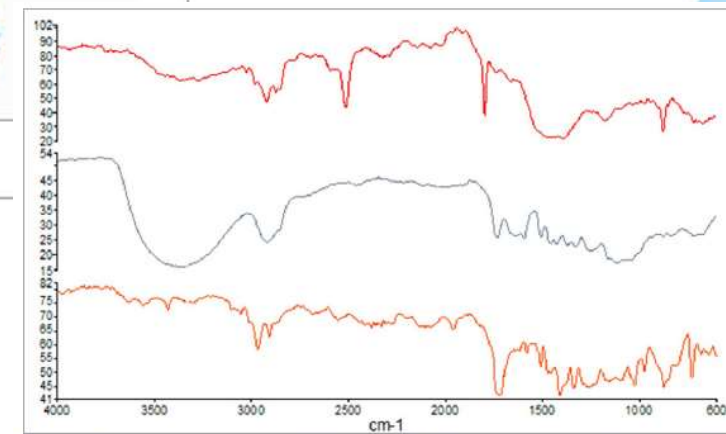
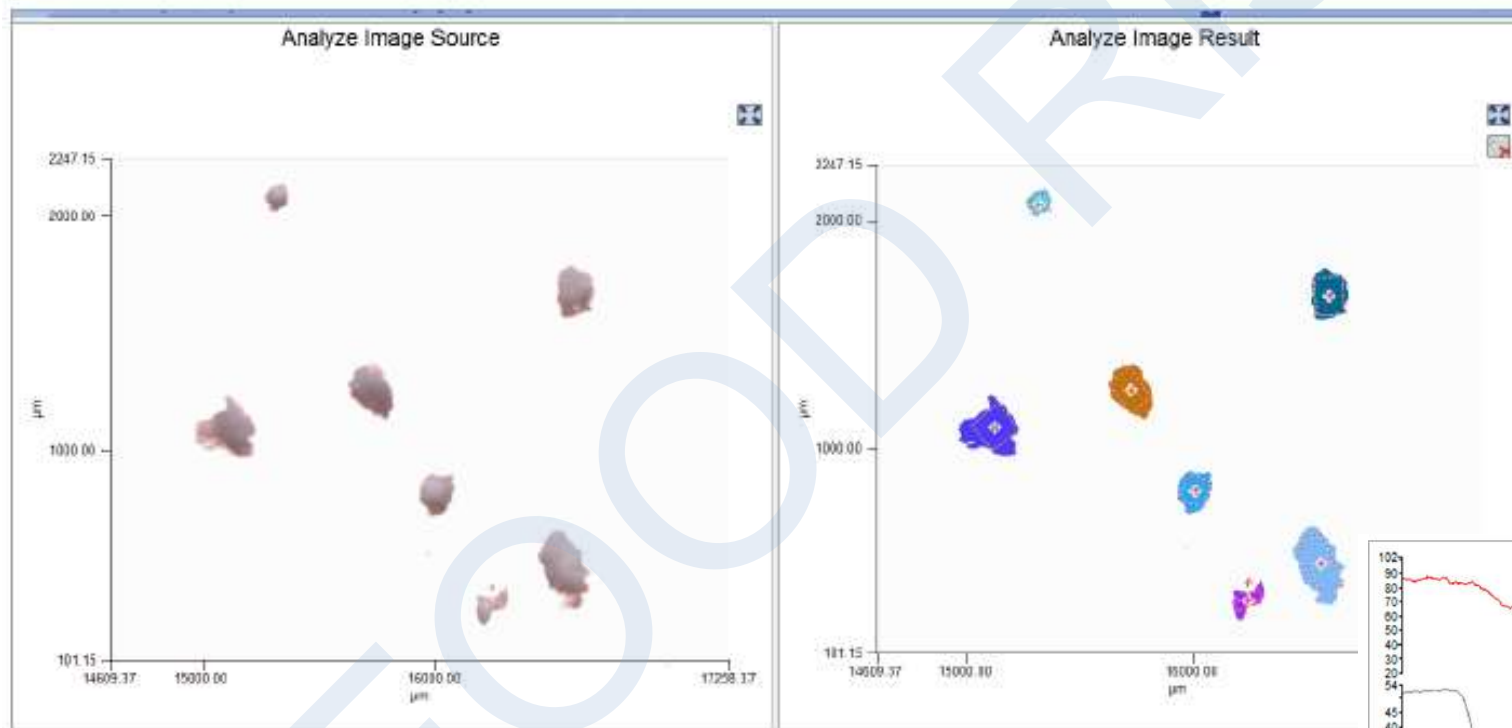


Figure 4. Spectra of typical materials found in bottled water, calcium carbonate (top), cellulose (middle), PET (bottom).

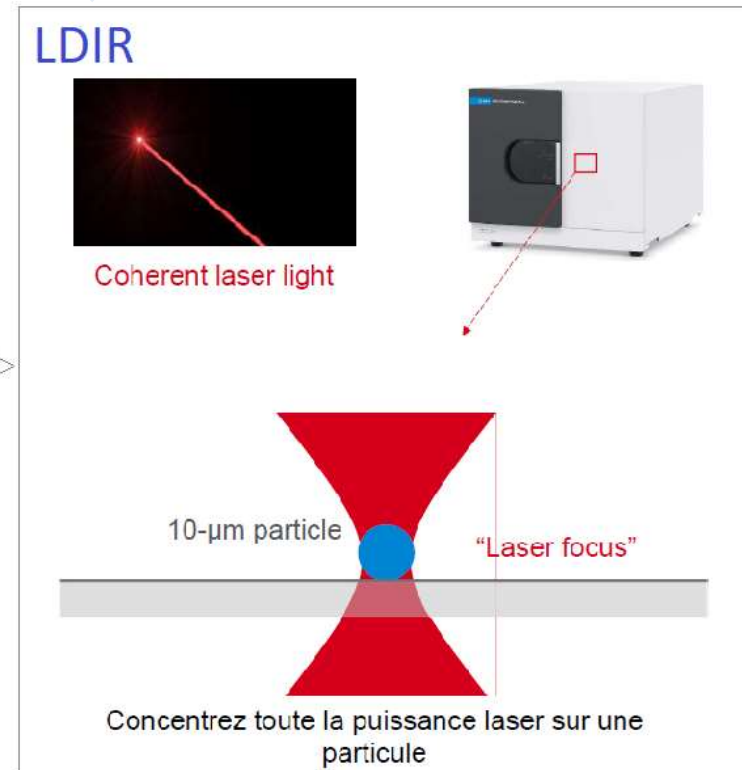
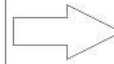
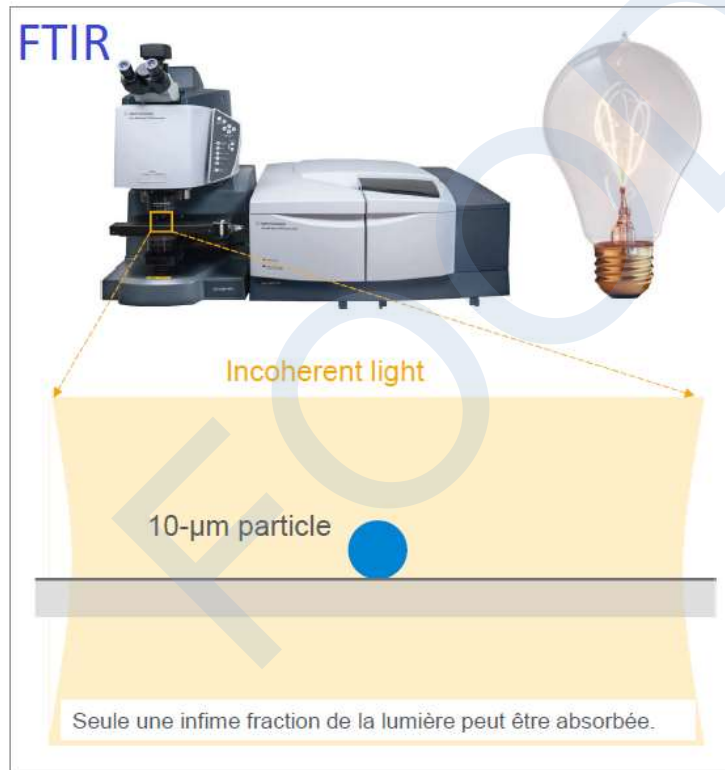
Quelles infos pour quelle technologie ?

<u>Caractéristiques</u>	<u>(Microscopie) Infrarouge/Raman</u>	<u>Pyrolyse-GCMS</u>
Cartographie d'échantillon	✓	✗
Identification μ pl	✓ Spectre IR	✓ Spectre MS
Infos sur taille/forme de particules	✓	✗
Dénombrement + dispersion en taille	✓	✗
Semi-quantification	✗	✓
Recherche d'additifs de fabrication	✗	✓



Agilent – LDIR 8700

Comparaison par rapport à FTIR classique



Résultats accessibles

3 mm × 3 mm; 39 particles; 5 minutes

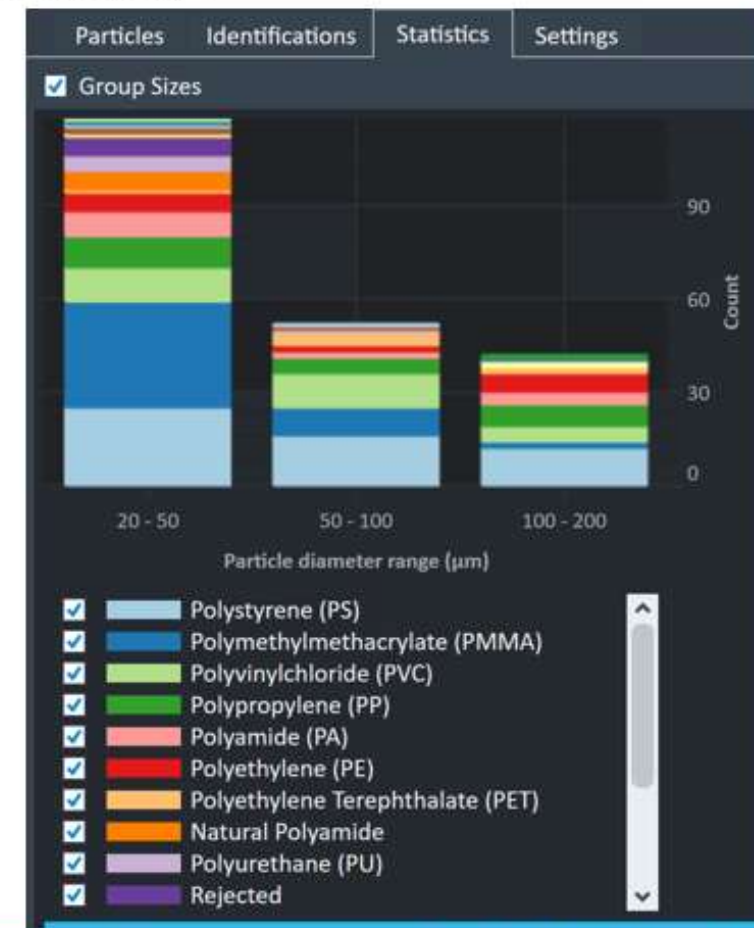
Répartition des particules et analyse statistique - simple export .csv ou :



les détails de chaque particule.



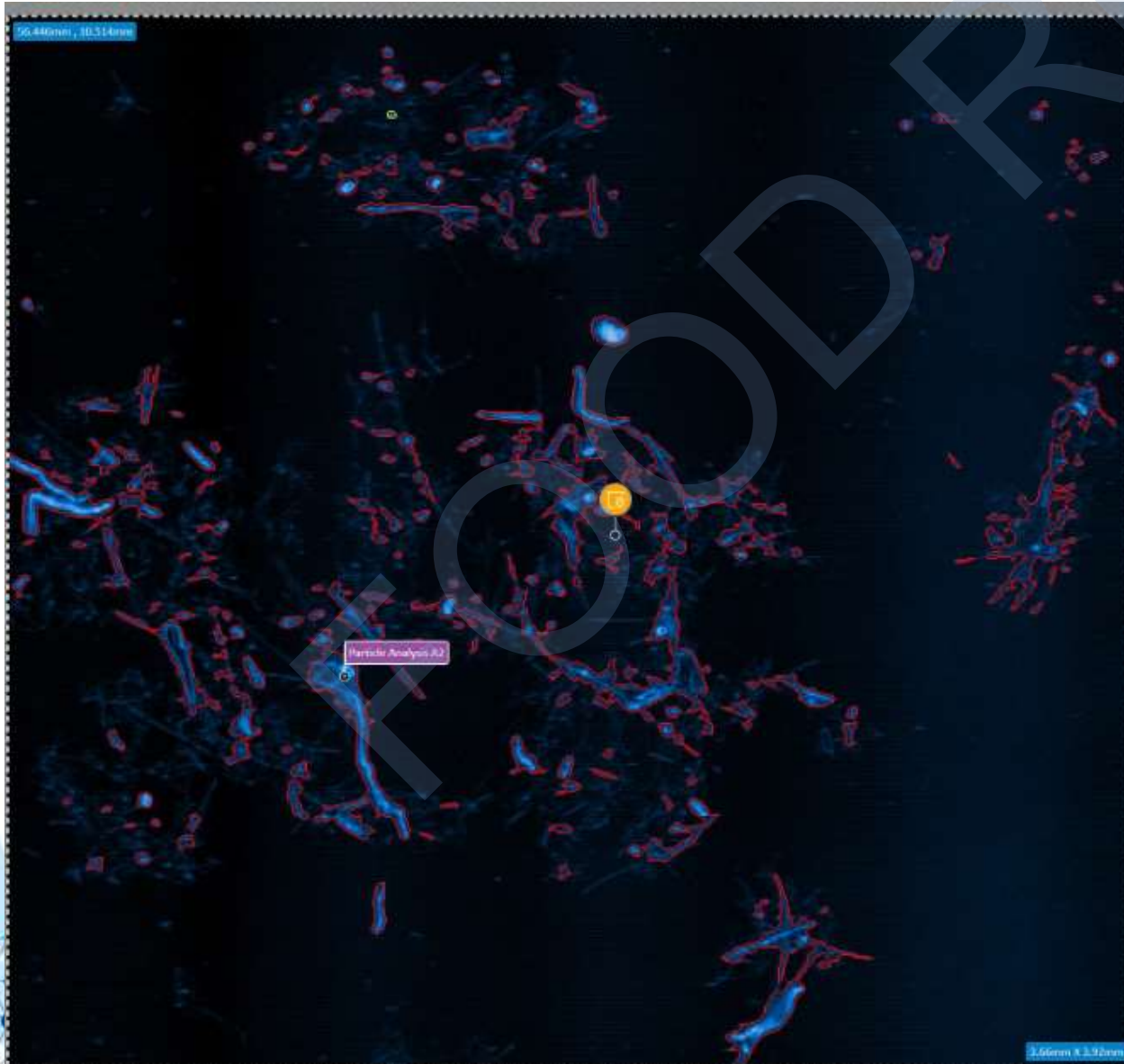
Résultats avec les polymères identifiés et un pourcentage (répartition)



Histogramme montrant la distribution granulométrique par polymère

Agilent – LDIR 8700

Détection d'une particule de polystyrène



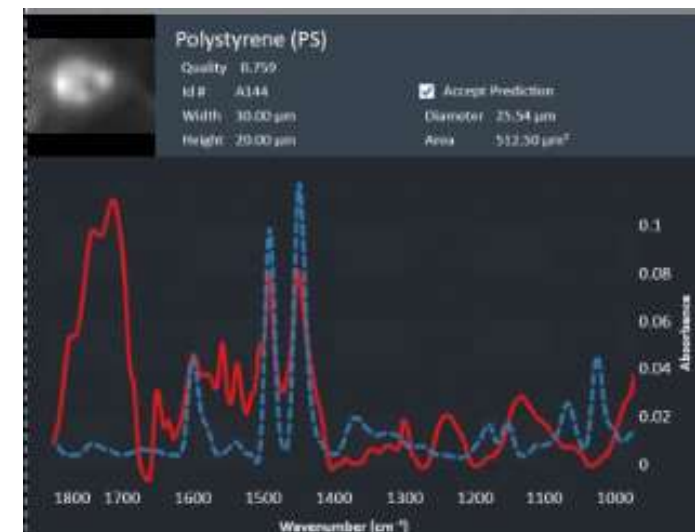
Particle Analysis

Library: Microplastics Starter 1.0

Particles | Identifications | Statistics | Settings

Highlight particles on image

<input checked="" type="checkbox"/> Particle Analysis A1	20.8%	(102)
<input checked="" type="checkbox"/> Polystyrene (PS)	12.5%	(18)
<input checked="" type="checkbox"/> Polyethylene Terephthalate (PET)	4.2%	(6)
<input checked="" type="checkbox"/> Unknown	3.5%	(5)
<input checked="" type="checkbox"/> Acrylonitrile Butadiene	2.8%	(4)
<input checked="" type="checkbox"/> Polycetal	2.1%	(3)
<input checked="" type="checkbox"/> Polybutadiene	1.4%	(2)
<input checked="" type="checkbox"/> Cellulose	0.7%	(1)
<input checked="" type="checkbox"/> Polyurethane (PU)	0.7%	(1)
<input checked="" type="checkbox"/> Polyvinyl alcohol	0.7%	(1)
<input checked="" type="checkbox"/> Polypropylene (PP)	0.7%	(1)



Pas de réglementation 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.

- 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.

Projet de Norme



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

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**.

En Résumé....

- Les microplastiques: un problème environnemental mais qui touche également toute la chaîne 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 !!**

Merci de votre attention !



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

ENCORE UNE RUMEUR

LES MICROPLASTIQUES,

PARAÎT
EN AVALE
QU'EN RES-

GENRE...

QU'ON
RIEN
PIRANT!

